

## ФОРМИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Индыгашева Е.В., Митянина О.Е.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: [katya19900406@mail.ru](mailto:katya19900406@mail.ru)

Управление, моделирование и анализ совмещенных процессов осложнены наличием нескольких стационарных состояний. Существующие методы анализа множественности стационарных состояний основаны на математических моделях процесса. В статье сформирована фундаментальная неравновесная модель реакционно-ректификационного процесса, предназначенная для оптимизации, анализа, проектирования совмещенных процессов. Был проведен расчет изменения количества вещества за счет массопереноса, рассчитаны коэффициенты массопереноса, удельная поверхность контакта фаз и движущая сила процесса реакционной ректификации. Было проведено сравнение полученной неравновесной модели с данными расчета [8] и равновесной моделью. Отклонение результата расчета по неравновесной модели от равновесной модели незначительно, поэтому для проектирования и моделирования совмещенных процессов рекомендовано использовать равновесную модель.

**Ключевые слова:** реакционная ректификация, неравновесная модель, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), массоперенос

## NON-EQUILIBRIUM MODEL OF REACTIVE DESTILLATION

Indygasheva E.V., Mityanina O.E.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: [katya19900406@mail.ru](mailto:katya19900406@mail.ru)

Reactive distillation control, design and analysis are complicated by multiple steady states. All modern methods of multiplicity analysis are based on mathematical model of the process. Fundamental non-equilibrium model for optimization, analysis and design of reactive distillation process is formed. Rate of appearance of the substance due to mass transfer, mass transfer coefficients, the specific surface area and the driving force of the process of reactive distillation are calculated. Non-equilibrium model is compared with experimental data and equilibrium model of the column. The deviation from the equilibrium model is negligible. It is recommended to use equilibrium model for combined processes design and modeling.

**Keywords:** reactive rectification, non-equilibrium model, methyl tert-butyl ether (MTBE), mass transfer

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретает такой технологический вариант процесса, как совместное проведение химической реакции с разделением реакционной смеси в одном и том же аппарате. Рациональное использование явления переноса массы в момент протекания химической реакции обеспечивает дополнительные преимущества как в кинетическом, так и в термодинамическом аспектах [1].

На сегодняшний день реакционно-ректификационные процессы приобретают все большую актуальность в силу того, что они имеют ряд технологических и экономических преимуществ перед стандартными схемами разделения. Таким образом, проектирование, исследование и внедрение данных процессов в производство является актуальной задачей для российской экономики. С целью создания более экономичной технологии, а также технологии безотходных производств очень часто выгодно проводить несколько процессов в одном аппарате.

В настоящее время опубликовано большое количество научных работ, посвященных моделированию и анализу динамического поведения процесса получения МТБЭ

в колонне реакционной ректификации, в которых отмечается наличие множественных стационарных состояний с сильно различающимися выходами целевых продуктов, а также неидеальность парожидкостного равновесия [4, 7]. Поэтому качественное проектирование, исследование и оптимизация реакционной ректификации является актуальной научной и технологической задачей, для решения которой можно использовать популярное специализированное программное обеспечение на основе математических моделей.

Существует несколько основных типов моделей реакционной ректификации. Наиболее распространенной является равновесная модель, основным допущением которой является равновесие между жидкостью и паром. Подобные модели разрабатывались как за рубежом – в работах [8], так и в нашей стране [2]. Равновесные стационарная и динамическая модели, благодаря своей наглядности и простоте, успешно используются при проектировании, различных исследованиях и управлении реакционно-ректификационными аппаратами [10], авторы которых полагают, что для качественного исследования динамики реакци-

онно-ректификационной колонны необходимо использовать модели, учитывающие неидеальность парожидкостного равновесия, то есть учитывающие массо- и теплоперенос в аппарате.

Задачами данной работы является формирование неравновесной математической модели реакционной ректификации, а также сравнение результатов расчета материального баланса колонны по равновесной и неравновесной модели.

На кафедре ХТТ и ХК ИПР ТПУ исследовалась равновесная модель реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ[3].

При расчете по неравновесной модели необходимо рассчитать изменение количества вещества на каждой из тарелок колонны за счет массопереноса [6].

$$\begin{aligned} N_i^L &= K_i^L \cdot A \cdot (x_i^* - x_i); \\ N_i^V &= K_i^V \cdot A \cdot (y_i - y_i^*), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $N_i$  – изменение количества вещества за счет массопереноса;  $K_i$  – коэффициент массопереноса, м/с;  $A$  – удельная поверх-

ность контакта фаз, отнесенная к единице массы, м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>;  $x_i, y_i$  – средние составы жидкости и паров, поднимающиеся с  $i$ -й тарелки и поступающие на нее;  $x_i^*, y_i^*$  – равновесный состав жидкости и пара  $i$ -ю тарелку.

Таким образом, для формирования неравновесной модели реакционной ректификации необходимо:

- определить коэффициенты диффузии;
- рассчитать коэффициент массопереноса;
- рассчитать площадь поверхности контакта фаз;
- рассчитать градиент концентрации.

#### Определение удельной поверхности контакта фаз на тарелках ректификационной колонны

Поверхность контакта фаз на тарелках ректификационной колонны трудно поддается определению. Тем не менее разработаны методы и выполнены измерения поверхности. Ниже представлена формула, позволяющая рассчитать удельную поверхность, отнесенную к единице активной площади, для ситчатых тарелок [5].

$$A = 22,1 \cdot \left( \frac{\varphi_r}{1 - \varphi_r} \right)^{0,49} \left( \frac{h_0 \Delta P_{\text{ст}}}{\omega_k \mu_r} \right)^{-0,2} \left( \frac{\sigma}{\rho_{\text{ж}} g h_0^2} \right)^{-0,6}, \quad (2)$$

где  $A$  – удельная поверхность контакта фаз, отнесенная к единице площади тарелки, м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>;  $\varphi_r$  – газосодержание, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $\Delta P_{\text{ст}}$  – сопротивление столба жидкости, Н/м<sup>2</sup>;

$\Delta P_{\text{ст}} = h_0 \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot g$ ;  $h_0$  – высота слоя жидкости, м;  $w_k$  – скорость газа в сечении колонны, м/с.

Высота запаса жидкости ( $h_0$ ) для ситчатых тарелок определяется по уравнению:

$$\begin{aligned} h_0 &= 1,14 \cdot \left( \frac{3600 V_{\text{ж}}}{l_{\text{ж}}} \right)^{0,21} h_{\omega}^{0,56} \omega_k^m (\sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{в}})^{0,09} \cdot (1 - 0,31 \exp(-110 \mu_{\text{ж}})); \\ m &= 0,05446, \quad h_{\omega} \end{aligned} \quad (3)$$

где  $V_{\text{ж}}$  – объемный расход жидкости, м<sup>3</sup>/с;  $l_{\text{ж}}$  – длина сливной перегородки, м;  $\sigma_{\text{ж}}, \sigma_{\text{в}}$  – поверхностное натяжение жидкости и воды;  $h_{\omega}$  – высота сливной перегородки, м;  $h_f$  – высота пены, м;  $f_c$  – доля свободного сечения тарелки [5].

$$\varphi_r = \frac{0,21}{f_c^{0,5}} \cdot \left( \frac{\omega_k^2}{f_c^2 g h_f} \right)^{-0,2}; \quad (4)$$

$$h_f = 4d_3 \cdot \left( \frac{\omega_k^2}{f_c^2 g d_3} \right)^{0,2}. \quad (5)$$

В колоннах реакционной ректификации часто используется ситчатый тип тарелок.

Данные о характеристике ситчатых тарелок взяты из [5].

Таблица 1

Исходные данные

Температура, °С	Молярная масса, г/моль	Вязкость, Па·с	Поверхностное натяжение, Н/м	Диаметр колонны, м	$d_3 = d_0$ , м	$\rho_{\text{ж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\omega_k$ , м/с
46,85	32	0,4077	26,126	1,4	0,04	0,78	6695

Пользуясь формулами (2)–(5), рассчитали удельную поверхность контакта фаз.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные данные удельной поверхности

Высота пены, м	Запас жидкости на тарелках, м	Газосодержание, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Сопrotивление столба жидкости, Н/м <sup>2</sup>	Удельная поверхность контакта фаз, м <sup>2</sup> /м <sup>2</sup>
16,434	16,081	0,022	122,97	9,204

После проведенных расчетов, получили удельную поверхность контакта фаз, отнесенной к единице площади тарелки, равной 9,204 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>.

### Расчет коэффициента массопереноса

Производительность массопереноса на тарелке часто выражается путем безразмерной группы, называемой числом единиц переноса [6].

Эти безразмерные числа определяются с помощью уравнений:

$$N^V = k^V a' t_V = \frac{k^V a h_f}{u_s^V};$$

$$N^L = k^L \bar{a} t_L = \frac{k^L a h_f Z}{Q/W},$$
(6)

где  $h_f$  – высота пены, м;  $Z$  – длина пути потока жидкости, м;  $Q_L = L/c_t^L$  – объемная скорость потока жидкости, м<sup>3</sup>/с;  $u_s = V/u_s^L A_{bub}$  – поверхностная скорость пара, м/с;  $A_{bub}$  – кипящий слой на тарелке,

$$N^V = \frac{0,776 + 4,57 h_w - 0,238 F_s + 104,8 Q_L / W}{\sqrt{Sc^V}};$$

$$N^L = 19,700 \sqrt{D_L} (0,4 F_s + 0,17 t_L),$$
(10)

где  $h_w$  – высота перегородки, м;  $Sc^V$  – число Шмидта, равное  $Sc^V = \mu^V / (\rho^V D^V)$ ;  $F_s$  – фактор, кг/мс;  $F_s = u_s^V (\rho^V)^{0,5}$ ;  $Q_L$  – объемная скорость потока жидкости, м<sup>3</sup>/с,  $Q_L = L/c_t^L$  [6].

Ниже представлена таблица с данными для расчета коэффициентов массопереноса.

Таблица 3  
Данные для расчета коэффициента массопереноса

Величина	Обозначение	Значение
Длина пути потока жидкости	$Z$ , м	0,4835
Длина перегородки	$W$ , м	1,2
Высота жидкости на тарелке	$h_L$ , м	0,079
Высота пены	$h_p$ , м	0,0715
Высота сливной перегородки	$h_w$ , м	0,05
Площадь поперечного сечения колонны	$A_c$ , м <sup>2</sup>	1,538

м<sup>2</sup>;  $h_f$  – высота жидкости на тарелке, м;  $a'$  – межфазная поверхность на единицу поверхности пара, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $\bar{a}$  – межфазная поверхность на единицу поверхности жидкости, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Эти межфазные поверхности связаны с межфазной поверхностью на единицу объема пены следующим образом:

$$a' = \frac{1}{1-a}; \quad \bar{a} = \frac{a}{\alpha},$$
(7)

где  $a = h_L/h_f$  – относительная плотность пены на тарелке. Также  $t_L$  и  $t_V$  время пребывания в паровой и жидкой фазах, определяются:

$$t_V = (1-\alpha) / h_f u_s;$$
(8)

$$t_L = \frac{Z}{u_L} = \frac{h_L Z W}{Q_L}.$$
(9)

Для определения числа единиц переноса мы используем корреляционную модель AIChE. В этой модели выражение для определения числа единиц переноса выглядит следующим образом:

Данные для расчетов по тарелкам взяты из справочника программы Хайсис. Пользуясь формулами (6)–(11), рассчитали поэтапно коэффициенты массопереноса, средние значения коэффициентов массопереноса по тарелкам:  $k_V = 0,491$ ,  $k_L = 147$  м/с.

### Определение движущей силы процесса

Движущую силу процесса рассчитываем, учитывая эффективность контактного устройства, используя закон Мерффри [9]:

$$E = (y_k - y_{k-1}) / (y_k^* - y_{k-1});$$
(11)

$$E = (x_{k-1} - x_k) / (x_{k-1} - x_k^*),$$

где  $y_k$ ,  $y_{k-1}$  – средние составы паров, поднимающиеся с  $k$ -й тарелки и поступающие на нее;  $y_k^*$  – состав пара, равновесный с составом жидкости, покидающей  $k$ -ю тарелку;  $x_k$ ,  $x_{k-1}$  – средние составы жидкости, покидающие  $k$ -ю тарелку;  $x_k^*$  – состав жид-

кости, равновесный с составом пара, поднимающегося на  $k$ -ю тарелку.

После преобразований получили уравнение для расчета рабочей концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$\begin{aligned} y_k &= E \cdot (y_k^* - y_{k-1}) + y_{k-1}; \\ x_k &= x_{k-1} - E \cdot (x_{k-1} - x_k^*). \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= V_i \cdot y_{i,j} - V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} - F_{i,j} \cdot \epsilon \cdot y_{i,j}^F + N_{i,j}^V + U_i \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} + K_i^V \cdot A \cdot (y_i - y_i^*); \\ \frac{dx}{dt} &= L_i \cdot x_{i,j} - L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} - F_{i,j} \cdot (\epsilon - 1) \cdot x_{i,j}^F - N_{i,j}^L + U_i \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} + K_i^L \cdot A \cdot (x_i^* - x_i), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $i$  – индекс компонента;  $j$  – индекс номера тарелки;  $x, y$  – мольная доля в жидкой и паровой фазах соответственно;  $V, L, F$  – расход пара, расход жидкости, расход орошающей жидкости соответственно, моль/с;  $U$  – удержание жидкости на тарелке, м/с;  $v_{i,\rho}$  – стехиометрический коэффициент  $j$ -го вещества

Эффективность контактного устройства приняты среднее для ситчатых тарелок:  $E = 0,8$ ;

При расчете движущей силы процесса использовались равновесные концентрации на тарелках колонны синтеза МТБЭ, представленные в [7].

### Расчет массопереноса

Сформированная неравновесная модель представлена ниже:

в реакции с номером  $\rho$ ;  $r_{i,\rho}$  – скорость химической реакции, моль/(м<sup>3</sup>·с).

Результаты расчета по неравновесной модели в сравнении с данными, представленными в [7] и с результатами расчета по равновесной модели для жидкой и паровой фазы, приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

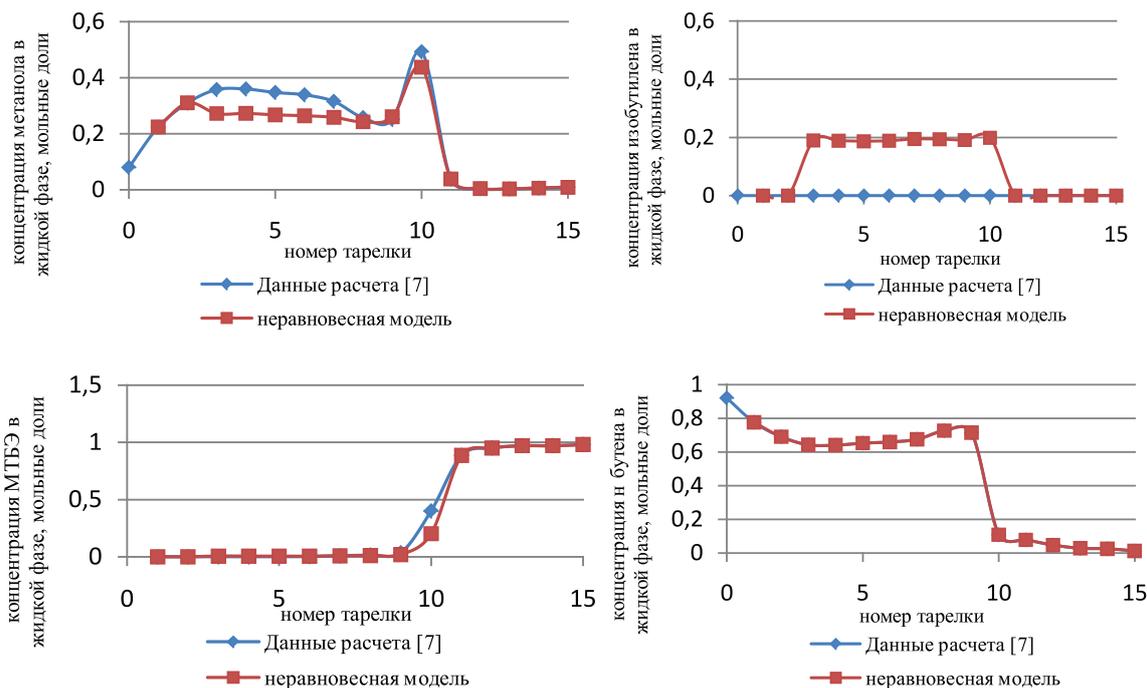


Рис. 1. Сравнение неравновесной модели с экспериментальными данными в жидкой фазе

Как видно из рис. 1, среднее отклонение расчетов в жидкой фазе по неравновесной модели от данных расчета [7] не превышает 3%.

Как видно из рис. 2, отклонение расчета неравновесной модели от данных расчета [7] в паровой фазе превышает откло-

нение от данных расчета [7] в жидкой фазе, и можно сделать вывод, что неравновесная модель адекватно описывает процесс.

Сравнение результатов расчета неравновесной модели с результатами расчета по равновесной модели для жидкой и паровой фазы приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

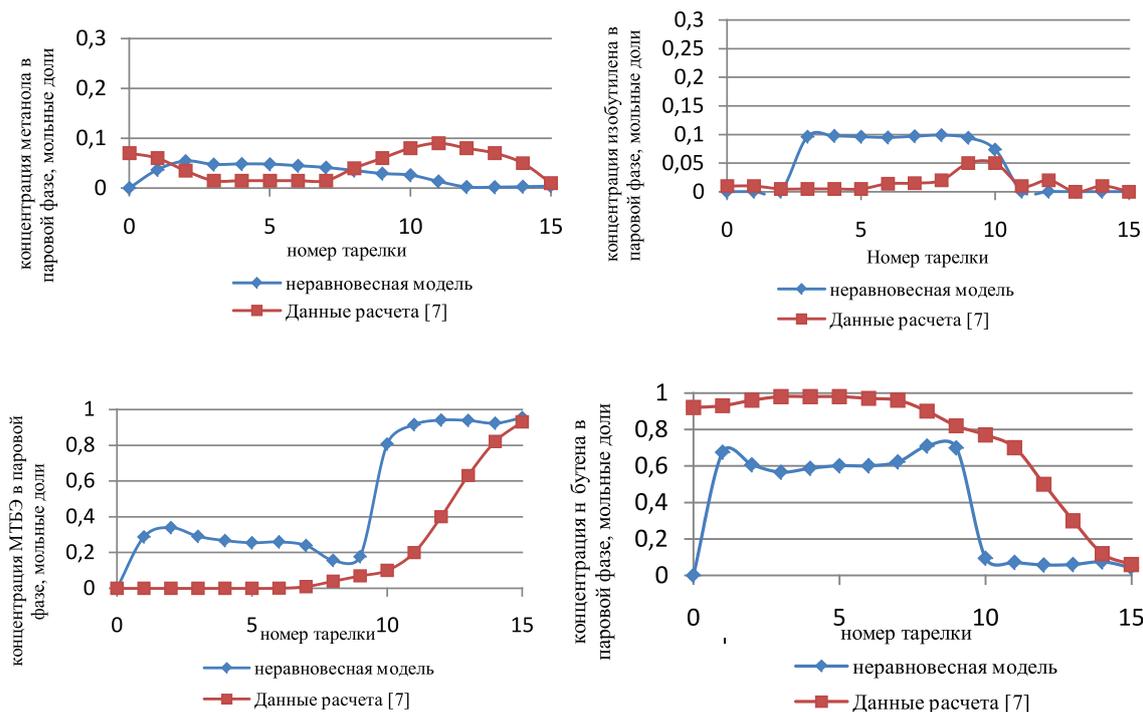


Рис. 2. Сравнение неравновесной модели с экспериментальными данными в паровой фазе

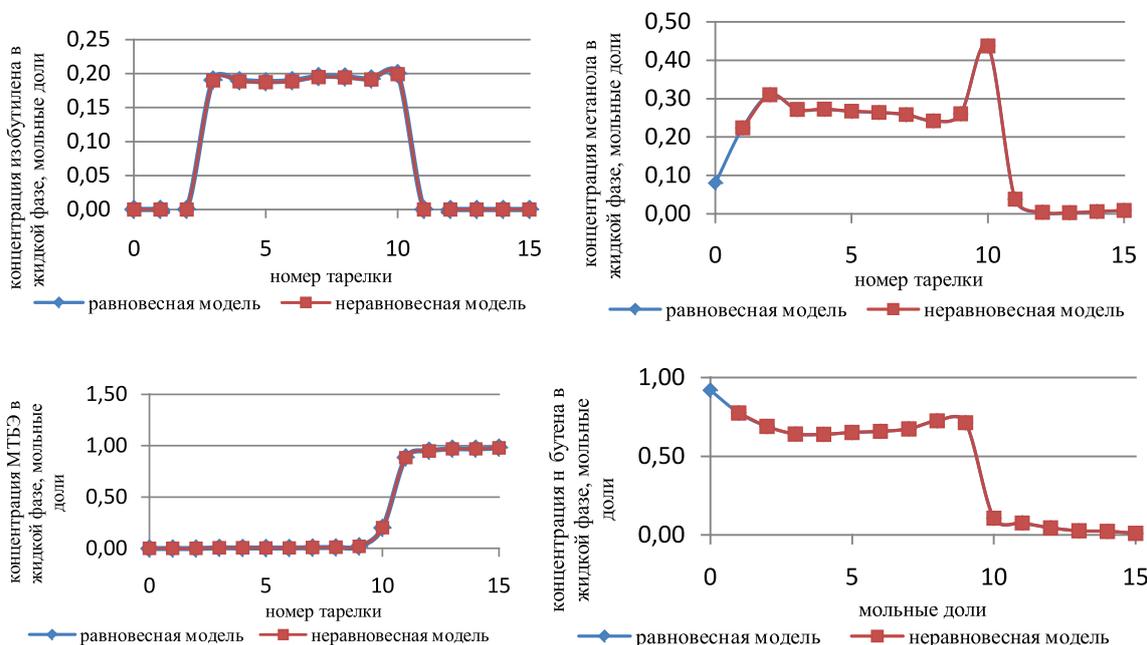


Рис. 3. Сравнение неравновесной и равновесной модели в жидкой фазе

Как видно из рис. 3 и 4, неравновесная модель практически не отличается от значений равновесной модели. Отклонения от значений равновесной модели составили не более чем 4%, поэтому це-

лесообразно использовать для расчетов, моделирования, проектирования, анализа множественности стационарных состояний и оптимизации равновесную модель.

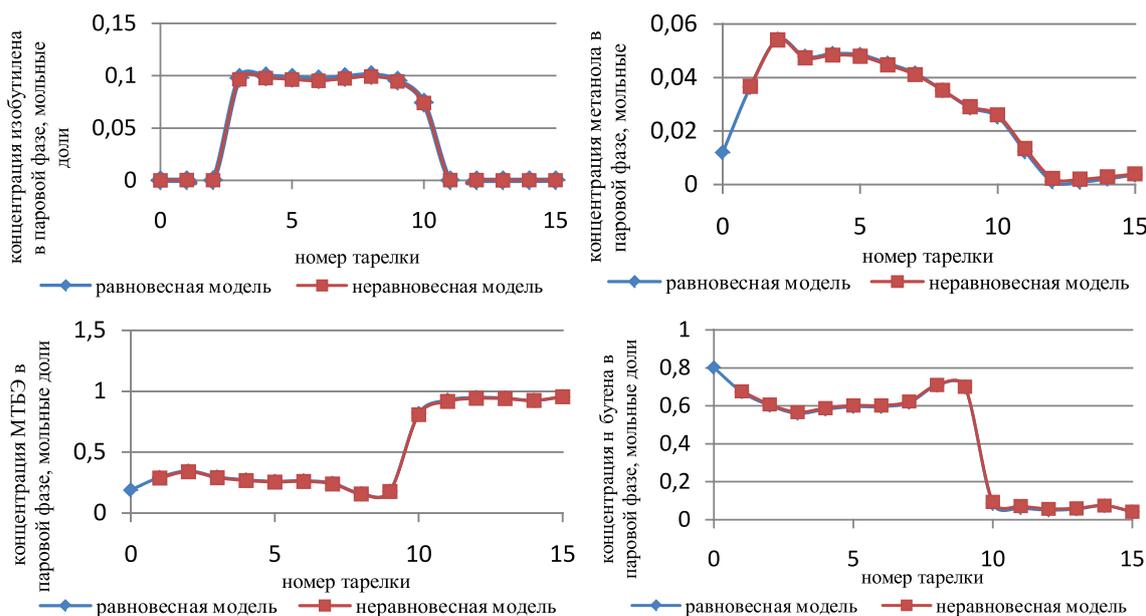


Рис. 4. Сравнение неравновесной и равновесной модели в паровой фазе

### Список литературы

1. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
2. Динамика нестационарной ректификации, совмещенной с реакцией перэтерификации в жидкой фазе / В.В. Дильман, В.А. Лотхов, А.А. Глаголева, Н.Н. Кулов, С.Я. Квашнин // Теоретические основы химической технологии. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 248.
3. Анализ равновесной и неравновесной моделей реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ / М.А. Самборская, О.Е. Митянина, А.В. Кравцов, К.В. Дерина // Нефтегазопереработка: тезисы докл. междунар. научно-практической конф. (Уфа, 24–27 Мая 2011 г.). – Уфа, 2011 – С. 200–201.
4. Серафимов Л.А. Технология основного органического синтеза. Совмещённые процессы. – М.: Химия, 1993. – 410 с.
5. Ульянов Б.А., Бадеников В.Я., Ликучев В.Г. Процессы а аппараты химической технологии в примерах и задачах. – Ангарск, 2006. – С. 275–285.
6. Doherty M.F., Fidkowski Z.T., Malone M.F., Taylor R. Pery's chemical engineers handbook, 8th edition, section 13, Distillation. – USA, The McGraw-Hill Companies, 2008. – P. 50–51.
7. Hauan S., Hertzberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions – Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, no. 34(3).
8. Huss R.S., Chen F., Malone, Doherty M.F. Reactive distillation for methyl acetate production // Computers and Chemical Engineering. – 2003. – № 27. – P. 1855–1866.
9. Murphree E.V. Reactive Column Calculations // Ind. Eng. Chem. – 1925. – № 17. – P. 747–750.
10. Wang, S.J., Wang D.S.H., Lee E.K. Effect of Interaction Multiplicity on Control System Design for a MTBE Reactive Distillation Column // J. Proc. Contr. – 2003. – № 13. – P. 503–515.

### References

1. Astarita Dzh. Massoperedacha s himicheskoj reakciej. M.: Himija, 1974. 224 p.
2. Dil'man V.V., Lothov V.A., Glagoleva A.A., Kulov N.N., Kvashnin S.Ja. Dinamika nestacionarnoj rektifikacii, совмеш-

hennoj s reakciej perejeterifikacii v zhidkoj faze // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. 2002. T. 36, no. 3. pp. 248.

3. Samborskaja M.A., Mitjanina O.E., Kravcov A.V., Derina K.V. Analiz ravnovesnoj i neravnovesnoj modelej reakcionno-rektifikacionnoj kolonny sinteza MTBE // Neftegazopererabotka: tezisy dokl. mezhdunar. nauchno-prakticheskaja konf. (Ufa, 24-27 Maja 2011 g.). Ufa, 2011 pp. 200–201.

4. Serafimov L.A. Tehnologija osnovnogo organicheskogo sinteza. Sovmeshhjonnye processy. M.: Himija, 1993. 410 p.

5. Ul'janov B.A., Badenikov V.Ja., Likuchev V.G. Processy a apparaty himicheskoj tehnologii v primerah i zadachah. Angarsk, 2006. pp. 275–285.

6. Doherty M.F., Fidkowski Z.T., Malone M.F., Taylor R. Pery's chemical engineers handbook, 8th edition, section 13, Distillation. USA, The McGraw-Hill Companies, 2008. pp. 50–51.

7. Hauan S., Hertzberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, no. 34(3).

8. Huss R.S., Chen F., Malone, Doherty M.F. Reactive distillation for methyl acetate production Computers and Chemical Engineering, 2003, no. 27, pp. 1855–1866.

9. Murphree E.V. Reactive Column Calculations Ind. Eng. Chem., 1925, no.17, pp. 747–750.

10. Wang, S.J., Wang D.S.H., Lee E.K. Effect of Interaction Multiplicity on Control System Design for a MTBE Reactive Distillation Column J. Proc. Contr, 2003, no. 13, pp. 503–515.

### Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Иванчина Э.Д., д.т.н., профессор кафедры ХТТХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.