

## АНАЛИЗ СТАТИКИ РЕАКЦИОННО-ДИСТИЛЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Т.С.Бажиров, Н.Н.Кулов  
ЮКГУ им.М.Ауезова, г. Шымкент,  
ИОНХ им.Курнакова, г.Москва

Целью настоящего раздела работы является анализ статистики каталитической дистилляции экспериментально исследуемых модельных систем, включающий разработку методики поиска и расчет предельных стационарных состояний процессов и оценку возможности создания условий, при которых в реакционной зоне колонны будет обеспечено протекание двусторонней реакции в требуемом направлении. Кроме того предпринята попытка количественно сравнить полученные в результате численного расчета и экспериментальные профили концентраций разделяемых компонентов по высоте колонны.

Для синтеза принципиальных технологических схем использован термодинамико-топологический анализ. Для описания фазовых равновесий предложено использовать уравнение *NRTL* [1].

В рассматриваемых системах присутствуют следующие вещества: в первой - метилформиат (МФ), метилацетат (МА), пропилформиат (ПФ), пропилацетат (ПА); во второй - этилацетат (ЭА), этанол (Э), бутанол (Б), бутилацетат (БА).

Свойства индивидуальных веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства индивидуальных веществ

Вещество	М кг/моль	Плотность кг/м <sup>3</sup>	t <sub>кип</sub> °С	t <sub>крит.</sub> °С	P <sub>крит</sub> кг/см <sup>2</sup>	V <sub>крит</sub> м <sup>3</sup> /кмоль	ΔH <sub>обр</sub> ккал/кмоль	ΔG <sub>обр</sub> ккал/кмоль
МФ	60.053	980.553	31.80	214	61.994	0.172	-86443.35	-74402.17
МА	74.08	939.104	57.20	233.7	47.838	0.228	-99527.09	-77859.46
ПФ	88.107	911.335	80.55	264.85	41.432	0.285	-99457.34	-73731.97
ПА	102.134	892.358	101.40	276.2	34.293	0.345	-112550.87	-77199.05
ЭА	88.107	905.91	77.10	250.1	28728.0	0.286	-107601.75	-79148.75
Э	46.07	793.833	78.32	243.1	47880.1	0.167	-56084.36	-40114.17
Б	74.124	811.665	117.66	289.8	33098.1	0.274	-65592.34	-36066.21
БА	116.161	885.149	126.50	303	22344.0	0.408	-117497.37	-75246.25

Зависимость давления насыщенных паров от температуры имеет вид:

$$\ln(P_0) = A + \frac{B}{T} + E \ln(T) + FT^G \quad (1)$$

где  $P_0$  – давление насыщенных паров компонента (мм рт.ст.),  $T$  – температура кипения (К),  $A, B, E, F, G$  – параметры уравнения. Данное уравнение является уравнением, аппроксимирующим экспериментальные данные, и поэтому его коэффициенты при  $T$  не имеют физического смысла. Параметры данного уравнения были взяты из Дортмундского банка данных (программа *PRO II*) и представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры уравнения зависимости давления насыщенных паров от температуры

Компонент	$A$	$B$	$E$	$F$	$G$
МФ	72.29123	-5606.10	-8.392	7.8468E-6	2
МА	56.37423	-5618.60	-5.6473	2.108E-17	6
ПФ	99.18723	-7535.90	-12.348	9.602E-6	2
ПА	110.2672	-8433.9	-13.934	1.0346E-5	2
ЭА	61.93122	-6227.6	-6.41	1.7914E-17	6
Э	69.58223	-7164.3	-7.327	3.134E-6	2
Б	88.28023	-9185.9	-9.7464	4.7796E-18	6
БА	66.44723	-7285.8	-6.9459	9.9895E-18	6

Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению *NRTL*

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_{ji}}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right), \quad (2)$$

где  $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$ ,  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ,  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ . Параметры уравнения *NRTL* взяты из Дортмундского банка данных и для каждой из рассматриваемых систем представлены в таблицах 3 и 4.

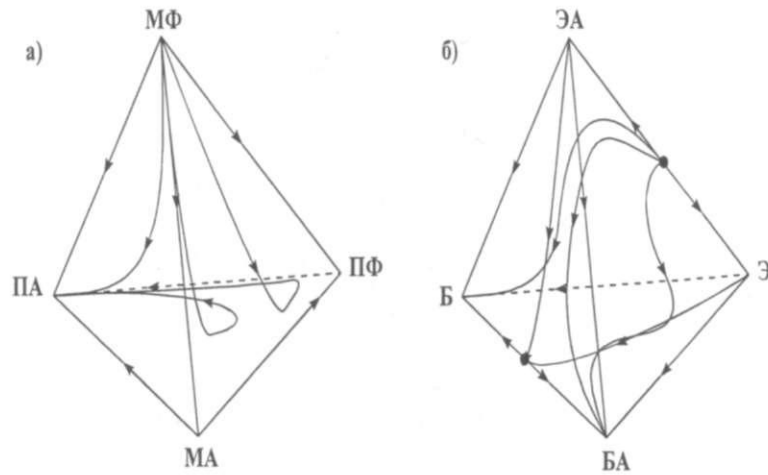
Таблица 3 - Система МФ(1)–МА(2)–ПФ(3)–ПА(4)\*

$i$	$j$	$a_{ij}$	$b_{ij}$	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
2	4	0	446.411	0.5872
4	2	0	-150.752	

Таблица 4 - Система ЭА(1)–Э(2)–Б(3)–БА(4)

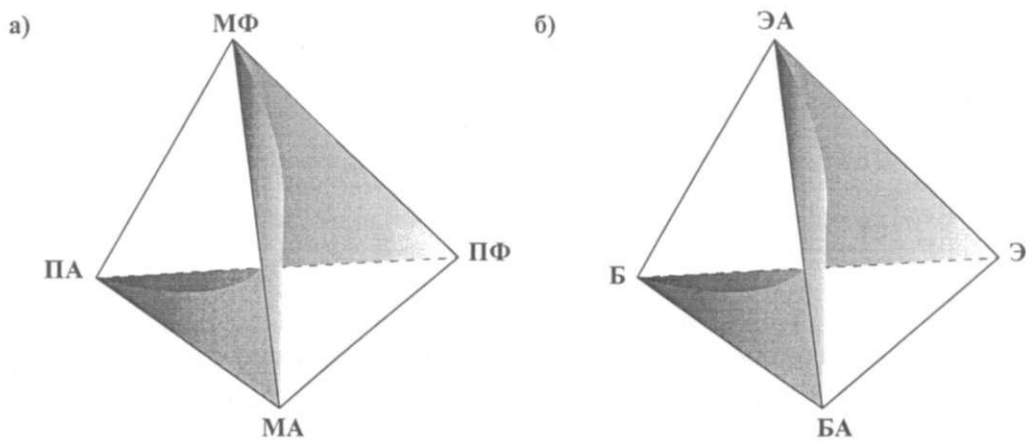
$i$	$j$	$a_{ij}$	$b_{ij}$	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
1	2	-0.44897	258.171	1.90E-03
2	1	-0.70285	427.64	
1	3	0	289.934	0.3008
3	1	0	-7.1253	
1	4	0	43.5961	0.5653
4	1	0	-11.437	
2	3	0	33.483	0.3467
3	2	0	8.4365	
2	4	0	213.137	0.5603
4	2	0	210.465	
3	4	0	313.832	0.3
4	3	0	-40.8184	

В результате были получены диаграммы дистилляции, представленные на рисунке 1.



а) система МФ(1)-МА(2)-ПФ(3)-ПА(4); б) система ЭА(1)-Э(2)-Б(3)-БА(4)

Рисунок 1 - Диаграммы дистилляции реакционных смесей



а) система МФ(1)-МА(2)-ПФ(3)-ПА(4); б) система ЭА(1)-Э(2)-Б(3)-БА(4)

Рисунок 2 - Многообразие химического равновесия

Данные по азеотропии в изучаемых системах представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Температура кипения и состав азеотропов

Компонент 1	Компонент 2	X <sub>1</sub>	T, °C
ЭА	Э	0,54	72,7
Б	БА	0,72	116,6

В рассматриваемых системах протекают следующие двусторонние реакции:

- при перэтерификации метилформиата пропилацетатом:



- при перэтерификации этилацетата бутанолом:



Значения констант равновесия как в первом [1], так и во втором [2] случаях близки к единице ( $K_1^{EQ}=1.0$ ,  $K_2^{EQ}=0.96$ ). Следует отметить, что упомянутые константы равновесия практически не зависят от температуры (тепловой эффект реакций близок к нулю).

Качественный вид многообразия химического равновесия (МХР) для обеих систем представлен на рисунке 2.

Скорости реакций выражается кинетическими уравнениями, описанными в работах [1,2]. Данные кинетические уравнения имеют вид:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ;  $E$  – энергия активации,  $\text{кДж/моль}$ .

#### Литература

- 1 Doherty M.F., Malone M.F. Conceptual Design of Distillation Systems.- New York: McGraw-Hill, 2001.
- 2 Taylor R., Krishna R. Modelling reactive distillation //Chem. Eng. Sci.- 2000.- V. 55.-P. 51-83.

#### Қорытынды

Сынақ түрінде зерттелетін үлгілік жүйелердің каталикалық дистилляциясы статикасына талдау жасалған. Колонна бойымен бөлінетін компоненттер концентрациясын алудың есептелген сандық мөлшері мен сынақтық бейінін сапалы түрде салыстыруға әрекет жасалған.

#### Summary

The Statics analyses of catalyst distillation are carried out for experimental research model systems. It has a try at equalizing in amount result numeric computation and experimental profiles of divided components concentration on column height.