### УДК 66.048.3

# ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

М.А. Самборская, А.В. Кравцов, О.Е. Митянина

Томский политехнический университет E-mail: elvoreth@mail.ru

Показан подход к формированию равновесной математической модели синтеза метил-трет-бутилового эфира в колонне реакционной ректификации. Проведен анализ множественности стационарных состояний процесса, выявлены области единственного стационарного состояния и даны практические рекомендации по эксплуатации установки.

#### Ключевые слова:

Реакционная ректификация, множественности стационарных состояний, анализ устойчивости.

### Key words:

Reactive distillation, steady states multiplicities, stability analysis.

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретает технологический вариант процесса, предполагающий совместное проведение химической реакции с разделением реакционной смеси в одном и том же аппарате.

Реакционно-ректификационные процессы используются в таких областях химической промышленности, как производство метилацетата, этиленгликоля, топливных добавок и присадок, таких как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этилтрет-бутиловый эфир, трет-амил-бутиловый эфир, получаемых в результате реакции изоолефинов со спиртами, получение формальдегида из этиленгликоля [1].

Рациональное использование явления переноса массы в момент протекания химической реакции обеспечивает дополнительные преимущества, как в кинетическом, так и в термодинамическом аспектах [2]. Кроме того, с технологической точки зрения совмещенный процесс часто оказывается наиболее простым, экономически и энергетически выгодным.

Основной особенностью математического описания совмещенных процессов является присутствие нелинейных членов в уравнениях математической модели, которое обусловлено нелинейной зависимостью констант фазового равновесия и скорости протекающей химической реакции от температуры и концентраций компонентов, что значительно осложняет разработку и исследование динамических моделей.

Нелинейные члены математической модели могут привести к множественности решений системы уравнений и, следовательно, описывают возможные причины множественных стационарных состояний моделируемого процесса, такие как:

- нелинейная зависимость кинетики химической реакции и парожидкостного равновесия от температуры и концентраций компонентов смеси;
- образование азеотропных смесей между компонентами;
- нелинейная зависимость между различными способами выражения расходов;

- различные варианты задания спецификаций;
- многокомпонентность разделяемой смеси;
- соотношения материальных потоков, связывающих последовательность ректификационных колонн.

Явление множественности стационарных состояний входа и выхода представляет собой основную проблему при разработке и реализации схем автоматизации и управления совмещенным процессом [3]. Множественность входа встречается, когда фиксированному состоянию выхода из системы соответствует множество различных входных переменных. Случай, когда фиксированному состоянию входных переменных соответствует множество выходных стационарных состояний, является множественностью выхода.

Все существующие подходы к анализу множественности стационарных состояний основаны на математических моделях химико-технологических процессов.

Математические модели реакционной ректификации можно разделить на две группы: равновесные модели, в которых принято допущение о парожидкостном и кинетическом равновесии на всех ступенях разделения, и неравновесные модели, в которых учитываются скорости массо- и теплопереноса. В работах [4, 5] показано, что равновесная модель дает адекватные результаты, и дальнейшее ее усложнение описанием процессов на поверхности раздела фаз нецелесообразно.

Большинство моделей содержат уравнения материального, теплового балансов и уравнения парожидкостного равновесия для каждого компонента на каждой тарелке, поэтому поиск стационарных состояний требует итерационного решения системы уравнений высокой размерности во всех областях параметров, имеющих практический смысл. Кроме того, такие системы уравнений требуют использования специальных методов для улучшения сходимости [6], что, однако, не гарантирует нахождения всех возможных стационарных состояний [7].

Равновесная математическая модель реакционной ректификации, в которой составы и температуры на тарелках являются функциями известных управляющих и основных конструкционных параметров реакционно-ректификационной колонны, позволит выявить области параметров, в которых возможны несколько стационарных состояний, и сформулировать критерии единственности, основанные на значениях технологических параметров.

Целью настоящей работы является формирование такой математической модели, ее анализ для случая множественности входа и определение областей технологических параметров, гарантирующих существование единственного стационарного состояния.

Объектом исследования является колонна реакционно-ректификационного синтеза МТБЭ (рис. 1), в которой протекает химическая реакция:



 $CH_3OH+CH_2=C(CH_3)_2+CH_3-CH_2-CH=CH_2\leftrightarrow$  $\leftrightarrow CH_3-O-C(CH_3)_3+CH_3-CH_2-CH=CH_2.$ 

**Рис. 1.** Колонна реакционной ректификации. I, II, III, IV – потоки изобутилена, н-бутена, метанола и МТБЭ соответственно; 1) реакционно-ректификационная колонна; 2) конденсатор; 3) рибойлер

Для формирования модели колонны приняты допущения, изложенные в [8]. Нумерация ступеней разделения в укрепляющей секции сверху вниз, от 0 для парциального конденсатора до M, ее нижней тарелки, а в отгонной секции— снизу вверх, от 0 для парциального кипятильника до N+1, ее верхней тарелки, являющейся тарелкой питания.

Таким образом, колонна в целом состоит из пяти отдельных частей: укрепляющей и отгонной секций, тарелки питания, конденсатора и кипятильника.

Рассмотрим укрепляющую часть колонны (рис. 2).

При составлении материального баланса используется основное соотношение для расчета парожидкостного равновесия с учетом неидеальности поведения этерификационных систем:

$$y_{ij} = k'_{ij} \gamma_{ij} x_{ij},$$

где  $y_{ij}$ ,  $x_{ij}$  — мольная доля пара и жидкости;  $k_{ij}'$  — константа термодинамического равновесия;  $\gamma_{ij}$  — коэффициент активности *j*-го компонента на *i*-й тарелке.

В дальнейших рассуждениях индекс компонента для простоты опущен. Соотношение между составами жидкости и пара в парциальном конденсаторе:

$$y_0 = x_0 k_0$$

Здесь  $y_0$ ,  $x_0$  — мольные доли пара и жидкости в конденсаторе соответственно;  $k_0$  —константа межфазового равновесия в конденсаторе. Согласно исследованиям, проведенным для колонны синтеза МТБЭ в среде HYSYS [9], в укрепляющей секции колонны можно принять равенство потоков жидкости и пара для всех тарелок, следовательно, тепловым балансом данной секции можно пренебречь.



Рис. 2. Схема укрепляющей части колонны

На рис. 2 изображена схема материальных потоков, связывающих парциальный конденсатор с последующими тарелками колонны. Здесь *G*, *L*, *D* – расходы пара, жидкости и дистиллята соответственно.

Согласно рис. 2, покомпонентный материальный баланс по тарелкам будет выглядеть следующим образом:

Тарелка № 0 (конденсатор):

$$Gy_1 = Dy_0 + L_0 x_0$$

В случае полного конденсатора:

$$Gy_1 = Dx_0 + L_0 x_0$$
.

Записывая аналогичным образом материальный баланс для всех тарелок и складывая полученные уравнения, получим покомпонентный материальный баланс для *i*-й тарелки:

$$Gk_{i+1}x_{i+1} = Dk_0x_0 + Lx_i, (1)$$

Выражая значение мольной доли жидкости на тарелке через мольную долю на предыдущей тарелке, получаем:

$$x_{i} = \left[\frac{D}{G}\right] \frac{L_{0}^{0}}{G^{0}k_{0}^{0}} x_{0} + \left[\frac{D}{G}\right] \frac{L_{0}^{1}}{G^{1}k_{0}^{0}k_{1}} x_{0} + \left[\frac{D}{G}\right] \frac{L_{0}^{2}}{G^{2}k_{2}k_{1}k_{0}^{0}} x_{0} + \dots + \frac{L_{0}^{i}}{G^{i}\prod_{i=1}^{M}k_{i}} x_{0}.$$
 (2)

В формуле (2) величина *L*<sub>0</sub> – расход флегмы, который соотносится с дистиллятом как:

$$R = \frac{L_0}{D},\tag{3}$$

где *R* – флегмовое число.

Очевидно, что нелинейные составляющие ур. (2) – зависимость констант фазового равновесия от концентраций компонентов и температур на тарелках и мольные расходы потоков.

Для **реакционной** части колонны необходимо учесть количество вещества, образовавшееся в результате химической реакции. В этом случае ур. (2) необходимо дополнить кинетической составляющей:

$$U\frac{dx_i}{dt} = U\sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} r_{i,\rho}, \qquad (4)$$

где u – удержание жидкости на тарелке;  $v_{i,\rho}$  – стехиометрический коэффициент *j*-го вещества в реакции с номером  $\rho$ ;  $r_{i,\rho}$  – удельная скорость химической реакции с номером  $\rho$  на тарелке *i*; m – количество химических реакций.

Согласно [6], скорость химической реакции превращения метанола и изобутилена в МТБЭ выражается как:

$$r = M_c k_f \left( \frac{\alpha_{\rm IB}}{\alpha_{\rm MeOH}} - \frac{\alpha_{\rm MTBE}}{K_{\rm eq} \alpha_{\rm MeOH}^2} \right).$$
(5)

Здесь  $M_c$  — параметр массы катализатора;  $k_f$  — константа прямой реакции;  $K_{eq}$  — константа химического равновесия;  $\alpha_{\rm IB}$ ,  $\alpha_{\rm MeOH}$ ,  $\alpha_{\rm MTBE}$  — активности изобутилена, метанола и МТБЭ соответственно.

С учетом (4) ур. (2) для стационарного режима преобразуется к общему виду:

$$\begin{bmatrix} \frac{D}{G} \end{bmatrix} \frac{L_0^0}{G^0 k_0^0} x_0 + \begin{bmatrix} \frac{D}{G} \end{bmatrix} \frac{L_0^1}{G^1 k_0^0 k_1} x_0 + \begin{bmatrix} \frac{D}{G} \end{bmatrix} \frac{L_0^2}{G^2 k_2 k_1 k_0^0} x_0 + \\ + \dots + \frac{L_0^i}{G^i \prod_{i=1}^M k_i} x_0 + \sum_{\rho=1}^m v_\rho r_{i,\rho} - x_i = 0,$$
(6)

в котором дополнительной нелинейной составляющей по концентрациям компонентов является кинетика химической реакции.

Ур. (5) для дальнейшего анализа и расчетов целесообразно представить в безразмерном виде.

Выразим поток дистиллята D через флегмовое число и флегму из ур. (3) с учетом того, что  $G=L_0+D=D(R+1)$ , перейдем к отношению концентраций:  $x_0/x_0$  и запишем уравнение для стационарного режима:

$$\frac{1}{R+1} \left[ \frac{R}{R+1} \right]^{0} \frac{1}{k_{0}^{0}} + \frac{1}{R+1} \left[ \frac{R}{R+1} \right]^{1} \frac{1}{k_{0}^{0} k_{1}} + \frac{1}{R+1} \left[ \frac{R}{R+1} \right]^{2} \frac{1}{k_{2} k_{1} k_{0}^{0}} + \frac{1}{k_{1} k_{1}} \left[ \frac{R}{R+1} \right]^{1} \frac{1}{\prod_{i=1}^{M} k_{i}} + \sum_{\rho=1}^{m} v_{\rho} r_{i,\rho} - \frac{x_{i}}{x_{0}} = 0.$$
(7)

Отметим, что в зависимости от целей исследования паровой поток в (7) можно выразить через паровую часть потока питания и паровое число.

Рассмотрим исчерпывающую часть колонны (рис. 3).

Рассуждения при составлении материального и теплового балансов аналогичны рассуждениям для ректификационной секции.



Рис. 3. Схема исчерпывающей части колонны

Материальный баланс исчерпывающей части в стационарном режиме:

$$\frac{1}{P+1} \left[ \frac{P}{P+1} \right]^0 k_0^0 + \frac{1}{P+1} \left[ \frac{P}{P+1} \right]^1 k_0^0 k_1 + \frac{1}{P+1} \left[ \frac{P}{P+1} \right]^2 k_2 k_1 k_0^0 + \dots + \left[ \frac{P}{P+1} \right]^i \prod_{i=1}^{N+1} k_i - \frac{x_i}{x'_0} = 0.$$
(8)

Здесь P — паровое число;  $x'_0$  — концентрация компонента в кубе колонны.

Температуры на ступенях разделения принимаются равными температурам кипения жидкости и рассчитываются по составу жидкой фазы:

$$T_{i} = \sum_{j=1}^{C} T_{bj} x_{ij},$$
 (9)

где  $T_{ij}$  – среднемольная температура кипения *j*-го компонента; C – количество компонентов смеси.

Проверка модели на адекватность представлена на рис. 4. Результаты расчета сравнивались с данными [8].



**Рис. 4.** Результат расчета концентрации: а) н-бутена; б) метанола; в) изобутилена; г) МТБЭ. Сплошная линия – эксперимент; пунктирная – расчет

Как видно из рис. 4, результаты расчета по уравнениям (6–8) находятся в удовлетворительном соответствии с данными [8], следовательно, данная система адекватна и может использоваться для анализа процесса.

Главной особенностью полученной системы уравнений материального баланса равновесной модели синтеза МТБЭ является возможность расчета концентраций компонентов на любой ступени разделения через известные регулируемые параметры питания, кипятильника и конденсатора.

Для анализа множественности стационарных состояний необходимо выявить потенциальные источники нелинейности процесса.

Как видно из ур. (6–8), управляющими параметрами, являющимися одновременно нелинейной составляющей, являются флегмовое и паровое числа.

Отдельный интерес представляет кинетическая составляющая уравнения материального баланса для реакционной зоны. Из ур. (5) очевидно, что единственным потенциальным источником нелинейности, а также параметром, частная производная по которому принимает нулевое значение или не существует, является активность метанола, выражаемая через концентрацию и коэффициент активности.

Любое решение ур. (5–8), удовлетворяющее условию равенства функции нулю, соответствует стационарному состоянию. Таким образом, постоянство поведения функций f(R)=0,  $f(x_{MeOH})=0$  для реакционной и ректификационной секций колонны и f(P)=0 для исчерпывающей секции колонны на отрезках R,  $P \in [0,\infty]$  и  $x_{MeOH} \in [0,1]$  является критерием единственности стационарного состояния. Следовательно, любое значение аргумента в данном интервале, позволяющее выполняться равенствам:

$$\frac{\partial f}{\partial R} = 0, \tag{9}$$

$$\frac{\partial f}{\partial P} = 0, \tag{10}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_{\text{MeOH}}} = 0, \tag{11}$$

а также значение, при котором производная не существует, является точкой, в которой возможно попадание в область множественности стационарных состояний. Начальные условия: при R=0, f=0 и  $x_i=x_0$ ; при P=0, f=0 и  $x_i=x_0$ ; при  $x_{\text{MeOH}}=x_{\text{MeOH}}^0, f=0$ . Здесь  $x_{\text{MeOH}}^0$  – начальная концентрация метанола.

Таким образом, для нахождения значений парового и флегмового чисел, при которых возможно попадание в область множественности стационарных состояний, необходимо найти частную производную функций (6, 7) по R и функции (8) по P, а также функции (5) по  $x_{меон}$ .

Расчет производных проводился в программе Mathcad 2003. Результат представлен в табл. 1 и 2.

| Таблица 1. | Значения фле  | гмового і | R и парового P чис | сел, соот- |
|------------|---------------|-----------|--------------------|------------|
|            | ветствующих   | области   | множественности    | і стацио-  |
|            | нарных состоя | яний      |                    |            |

| Ректификационная и реакционная секции колонны |            |  |  |  |  |
|---|------------|--|--|--|--|
| № тарелки                                     | R          |  |  |  |  |
| 0 (конденсатор)                               | _          |  |  |  |  |
| 1   | 0,01       |  |  |  |  |
| 2   | 1,07       |  |  |  |  |
| 3   | 2,36       |  |  |  |  |
| 4   | _          |  |  |  |  |
| 5   | 0,42       |  |  |  |  |
| 6   | 1,46       |  |  |  |  |
| 7   | 2,49       |  |  |  |  |
| 8   | 3,47       |  |  |  |  |
| 9   | 4,48       |  |  |  |  |
| 10 (тарелка питания)                          | _          |  |  |  |  |
| Исчерпывающая секция колонны                  |            |  |  |  |  |
| № тарелки                                     | Р          |  |  |  |  |
| 11  | _          |  |  |  |  |
| 12  | -          |  |  |  |  |
| 13  | _          |  |  |  |  |
| 14  | 1,11; 0,07 |  |  |  |  |
| 15  | 0,79; 0,56 |  |  |  |  |
| 16 (кипятильник)                              | -          |  |  |  |  |
|   |            |  |  |  |  |

Как видно из табл. 1, значения флегмового и парового чисел, при которых гарантировано единственное стационарное состояние, должны отвечать условиям  $R \ge 5$ ,  $P \ge 2$ .

Таблица 2. Значения концентрации метанола х<sub>меон</sub>, соответствующей области множественности стационарных состояний, мольные доли

|                                    |     | ,   |     |     |     |     |     |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| № тарелки                          | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
| X <sub>MeOH</sub> ·10 <sup>4</sup> | 1,7 | 1,5 | 1,4 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |

Согласно табл. 2 значение концентрации метанола, при котором возможно попадание в область множества стационарных состояний, на всех тарелках очень близко к нулю, следовательно, в системе необходим некоторый избыток метанола. Дальнейшее определение оптимальных параметров питания, кипятильника и конденсатора в области единственного стационарного состояния было проведено с помощью программы HYSYS. Результаты исследования процесса в HYSYS опубликованы в [10].

На основе проведенных исследований процесса получены практические рекомендации по эксплуатации реакционно-ректификационной установки синтеза МТБЭ:

- Флегмовое число не ниже 5.
- Паровое число не ниже 2.
- В системе необходим избыток метанола.

## Выводы

 Предложен подход к формированию математической модели реакционно-ректификационного аппарата, главной особенностью которого является возможность расчета концентрации компонентов на любой из ступеней разделения через известные регулируемые параметры питания, кипятильника и конденсатора.

- Проверка модели на адекватность показала хорошую сходимость с экспериментальными данными.
- Рассмотренный метод анализа множественности стационарных состояний позволяет:
  - выявлять области множественности стационарных состояний входа и выхода, обусло-

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen F., Huss R.S. Multiple steady states in reactive distillation: kinetic effects // Computers and Chemical Engineering. – 2002. – V. 32. – № 8. – P. 1706–1709.
- Астарита Дж. Масссопередача с химической реакцией. М.: Химия, 1974. – 224 с.
- Bolun Y., et al. Multiplicity Analysis in Reactive Distillation Column Using ASPEN PLUS // Chinese J. Chem. Eng. – 2006. – № 26. – P. 301–308.
- Peng J., Edgar T.F., Eldridge R.B. Dynamic rate-based and equilibrium models for a pack distillation column // Chemical Engineering Science. 2003. № 58. P. 2671–2680.
- Rueda L.M., Edgar T.F., Eldridge R.B. A Novel Control Methodology for a Pilot Plant Azeotropic Distillation Column // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – № 45. – P. 8361–8372.
- Singh B.P. Steady State Analysis of Reactive Distillation Using Homotopy Continuation // Chemical Engineering Research and Design. – 2005. – V. 83. – № 8. – P. 959–968.

вленные различными причинами без модификации уравнений модели;

- сократить время на проектирование и избежать неоптимальных решений;
- исследовать поведение системы при различных возмущениях;
- рекомендовать интервалы управляющих параметров, в которых гарантирована единственность стационарного состояния.
- Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия, 1993. – 416 с.
- Hauan S., Hertzberg T., Lien K.M. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 3. – № 34. – P. 987–991.
- Кравцов А.В., Самборская М.А., Митянина О.Е., Дерина К.В. Моделирование и исследование реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ с использованием программы HYSYS // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 2. – С. 6–11.
- Кравцов А.В., Самборская М.А., Митянина О.Е., Дерина К.В. Особенности расчета реакционно-ректификационной колонны в среде HYSYS // Нефтепереработка 2010: Матер. Междунар. научно-практ. конф. – г. Уфа, 25–28 мая 2010. – Уфа, 2010. – С. 242–244.

Поступила 11.04.2011 г.