

На правах рукописи



ДУБРОВСКИЙ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ МЕТИЛАМИНОВ С
УЧЕТОМ НЕЭКВИМОЛЯРНОСТИ МАССООБМЕНА**

Специальность 05.17.08. – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ТОМСК – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ангарская государственная техническая академия» (АГТА).

Научный руководитель:

Семёнов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Асламова Вера Сергеевна – доктор технических наук, профессор кафедры «Техносферная безопасность» ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет и путей сообщений «ИрГУПС» (г. Иркутск);

Долганов Игорь Михайлович – кандидат технических наук, инженер 2 категории технологического отдела проектно-конструкторского института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет «НИ ТПУ» (г. Томск).

Ведущая организация – ОАО «Иркутский научно-исследовательский и конструкторский институт химического и нефтяного машиностроения» (ИркутскНИИхиммаш, г. Иркутск).

Защита состоится « 25 » Ноября 2014 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.т.н., доцент



Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Из всех процессов различных химических технологий можно выделить ректификацию, как один из наиболее энергоемких процессов. Во многих случаях ректификационные колонны используются для первичного фракционирования и подготовки сырья к дальнейшей переработке, для разделения продуктов синтеза и т.п. Так в производстве метиламинов, действующего на базе ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», основную долю себестоимости товарных продуктов составляют затраты энергии на проведение процесса их разделения. Низкая рентабельность установки в сравнении с зарубежными конкурентами, постоянно изменяющиеся потребности рынка в товарных аминах требуют критически оценить работу оборудования и искать пути повышения его эффективности.

Оптимизации и совершенствованию работы действующих установок ректификации должно предшествовать комплексное математическое моделирование процесса. Однако во многих случаях такой расчет усложнен необходимостью одновременной строгой оценки неидеальности фазового равновесия и кинетических закономерностей для многокомпонентных смесей. Часто такая проблема решается введением различных упрощений, которые в подавляющем большинстве случаев относятся к оценкам эффективности и скорости процессов тепло- и массопереноса на контактных устройствах. При этом многие подходы к моделированию работы действующих ректификационных колонн в большинстве случаев существенно упрощают или полностью не учитывают специфику работы установленных контактных устройств в конкретных условиях работы оборудования. Это, в ряде случаев, может существенно уменьшить точность выполненных расчетов и снизить их практическую ценность. В этой связи поиск путей и подходов к более точному расчету фазового равновесия и кинетики разделения многокомпонентных смесей применительно к действующим ректификационным колоннам остается важным и актуальным в настоящее время.

Данная работа выполнялась в соответствии с государственным заданием высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Исследование воздействия на состояние межфазной поверхности и скорость тепло- и массообмена в системах с подвижной границей раздела фаз» (2011-2013 гг.). Номер государственной регистрации НИР: 01201257745.

Цель работы – снижение энергозатрат на процесс ректификации в производстве метиламинов при меняющейся конъюнктуре рынка путем моделирования работы колонн с учетом неэквимолярности процессов тепло- и массообмена.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Выполнить описание термодинамического равновесия пар–жидкость для шестикомпонентной смеси, состоящей из воды, метанола, аммиака, монометиламина, диметиламина и триметиламина.

2. Разработать подход к расчету процесса ректификации многокомпонентной смеси в тарельчатой колонне с учетом неэквимолярности процессов массообмена в производстве метиламинов.

3. Выполнить моделирование работы ректификационных колонн с разной эффективностью контактных тарелок и дать рекомендации по изменению режима работы аппаратов и схемы разделения, обеспечивающие значительное сокращение энергетических затрат.

4. Выполнить анализ тепловых и материальных потоков на стадии ректификации и разработать рекомендации по изменению режима работы установки при переходе на преимущественный выпуск одного из метиламинов, в соответствии с конъюнктурой рынка.

Научная новизна

1. Установлено, что зависимость параметров бинарного взаимодействия компонентов от температуры характеризуются эмпирическими коэффициентами модели UNIQUAC. Впервые предложены значения эмпирических коэффициентов уравнения, позволяющие, в зависимости от температуры, рассчитать параметры бинарного взаимодействия компонентов в смесях содержащих воду, метанол, аммиак, монометиламин, диметиламин, триметиламин и осуществить расчет равновесных концентраций между фазами в диапазоне температур от 0°C до 130°C.

2. Установлено, что учет неэквимолярности массообмена важен при расчете ректификации многокомпонентных смесей. Путем введения коэффициента неэквимолярности впервые получено выражение для расчета эффективности тарелки, учитывающее неэквимолярность процесса межфазного переноса. Показано, что учет данного эффекта корректирует эффективность тарелок для ректификации метиламинов до 25%.

3. Установлено, что желобчатые тарелки в процессе ректификации метиламинов характеризуются низкой эффективностью, которая составляет от 15% до 30%. Впервые предложен метод сопряженного моделирования ректификационных колонн, при котором описание массообмена основывается на теоретических предпосылках в совокупности с показателями работы действующих аппаратов.

Практическая значимость

1. Получено уравнение для расчета эффективности тарелки, учитывающее неэквимолярность процесса межфазового переноса, которое позволяет осуществить более точный расчет ректификационных колонн.

2. Получены зависимости параметров бинарного взаимодействия модели UNIQUAC от температуры, которые позволяют рассчитать равновесие между паром и жидкостью в смесях, образованных водой, метанолом, аммиаком и тремя метиламинами при различном сочетании этих компонентов.

3. Разработана модель сочетающая теоретические представления о массообмене между паром и жидкостью с параметрами работы действующих ректификационных колонн, которая позволила выполнить моделирование стадии ректификации метиламинов в условиях ОАО «АНХК» и дать рекомендации по изменению схемы разделения с учетом конъюнктуры рынка.

Реализация результатов работы: основные результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов ФГБОУ ВПО «Ангарская государственная техническая академия» при чтении дисциплины «Процессы и аппараты химических технологий», а также приняты к внедрению на ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Ожидаемый экономический эффект меро-

приятый равен 29 млн. руб. в год. Акты об использовании результатов приведены в диссертационной работе в приложении.

На защиту выносятся:

1. Термодинамическое описание равновесия пар–жидкость в смесях, состоящих из воды, метанола, аммиака, монометиламина, диметиламина, триметиламина при различном сочетании этих компонентов в смеси.
2. Алгоритм расчета эффективности контактных тарелок ректификационных колонн, учитывающий неэквимолярность процессов межфазового переноса.
3. Новая схема выделения товарных метиламинов, обеспечивающая значительное сокращение энергетических затрат на стадии ректификации реакционной смеси.
4. Распределение материальных потоков между ректификационными колоннами и реакторным блоком в условиях изменчивой конъюнктуры рынка.

Личный вклад. Автором диссертации в полном объеме проведен комплекс разноплановых исследований, представляющих научную и прикладную ценность:

- обработаны экспериментальные данные по равновесию пар–жидкость для шестикомпонентной смеси производства метиламинов;
- предложен подход сопряженного моделирования действующих ректификационных колонн с целью анализа и оптимизации их работы;
- разработан алгоритм расчета ректификации с учетом неэквимолярности процессов массообмена.
- обработаны параметры работы действующей колонны ректификации реакционной смеси. Получено выражение для коэффициента массоотдачи в паровой фазе и определены эффективности установленных тарелок.
- предложена новая схема выделения товарных метиламинов обеспечивающая значительное сокращение эксплуатационных и энергетических затрат.
- даны рекомендации по оптимальному ведению процесса в условиях изменчивой конъюнктуры рынка.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции АГТА (Ангарт, 2006, 2007, 2008, 2013 г.); Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири», посвященную 55-летию ТИИ-ТюмГНГУ (Тюмень, 2011 г.); Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях (Ангарт, Иркутск, 2013 г.);

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, входящих в Перечень ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 183 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 160 наименований, приложения. Работа содержит 63 таблицы и 30 рисунков.

Благодарность. Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Ульянову Борису Александровичу за помощь и ценные замечания, которые сыграли важную роль при выполнении данной работы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 (Анализ современных направлений в области энергосбережения и гидродинамических расчетов процесса ректификации) рассмотрены технологии производства метиламинов зарубежными фирмами и ОАО «АНХК». При этом отмечено, что узел синтеза метиламинов у всех производителей, по существу, одинаков. Различие состоит лишь в использовании катализаторов, отличающихся активностью и селективностью. В то же время стадии ректификации реакционной смеси существенно различаются как в отношении схемы синтеза аппаратов, так и количества ректификационных колонн и затрат энергоресурсов на их работу.

Решение задач оптимизации схемы установки возможно путём создания математической модели процесса, включающей показатели работы действующего оборудования, и реализации её с помощью современной вычислительной техники. Математическая модель процесса должна содержать описание термодинамического равновесия между паром и жидкостью в многокомпонентных смесях, а также количественную оценку кинетических показателей процесса массопередачи на контактных тарелках ректификационных колонн.

Из существующих моделей равновесия в системах пар–жидкость наиболее универсальной является модель UNIQUAC. Для её расчёта необходимы сведения о параметрах бинарного взаимодействия τ_{ij} , которые удастся оценить на основе экспериментальных данных по фазовому равновесию.

Кинетику процесса ректификации в тарельчатых колоннах принято оценивать через молярный поток компонента dM_i , число единиц переноса N_i и эффективность тарелки по Мэрфри для каждого компонента смеси E_{Mi} :

$$dM_i = \beta_i^* \rho (y_i^* - y_i); \quad N_i = \beta_i^* F / (w S'); \quad E_{Mi} = (y_i^K - y_i^H) / (y_i^* - y_i^H), \quad (1)$$

где β_i^* - коэффициент массоотдачи, м/с; ρ - плотность пара, кг/м³; F - поверхность контакта фаз, м²; w - скорость пара, м/с; S' - активная площадь тарелки, м²; y_i^H , y_i^K , y_i^* - начальная, конечная и равновесная концентрация пара, мол. дол.

Зависимости (1) справедливы для эквимолярного массообмена. Если процесс неэквимолярный, то появляется суммарный поток вещества, пересекающий границу раздела фаз, который может оказывать существенное влияние на эффективность массообмена. Учёт неэквимолярности массообмена способствует повышению точности расчёта ректификационных колонн и является одной из задач настоящего исследования.

Основной вклад в решение данной научной проблемы сделали научные школы, возглавляемые учеными Т.К. Шервуд, К. Осано, В.В. Кафаров, Б.И. Ульянов.

Выполненный анализ литературных источников и показателей работы установки производства метиламинов в условиях ОАО «АНХК» позволили сформулировать цель и задачи настоящей работы.

В главе 2 (Равновесие пар-жидкость смеси метиламинов) приводится термодинамическое описание равновесия между паром и жидкостью в шестикомпонентной смеси, содержащей монометиламин (ММА), диметиламин (ДМА), триметиламин (ТМА), аммиак, метанол и воду. Компоненты смеси относятся к различным классам соединений, а их молекулы существенно отличаются друг от друга по своим размерам и формам. Образующиеся при этом смеси имеют ярко выраженный неидеальный характер с наличием большого количества азеотропов.

Для описания равновесия между паром и жидкостью использована модель UNIQUAC. Конфигурационная составляющая коэффициентов активности рассчитывалась на основе параметров объёма r и площади q молекул компонентов смеси:

$$\begin{aligned} q_{\Sigma} &= 1 \div (Q^T * X); & r_{\Sigma} &= 1 \div (R^T * X); & Y &= Q \times X \times q_{\Sigma}; & L &= \frac{z}{2}(R - Q) - (R - 1); \\ A &= R \times r_{\Sigma}; & B &= Q \div R \times q_{\Sigma} / r_{\Sigma}; & C &= L^T * X; \\ \gamma_{ln}^C &= \ln(A) + \frac{z}{2} \times q \times \ln(B) + L - A \times C, \end{aligned} \quad (2)$$

где X – вектор мольных долей компонентов смеси; Q и R – векторы параметров q и r компонентов смеси, соответственно; γ_{ln}^C – вектор натуральных логарифмов конфигурационных составляющих коэффициентов активности компонентов; $\times$ – оператор поэлементного умножения векторов; $\div$ – оператор поэлементного деления векторов; $*$ – оператор скалярного произведения векторов и матриц; T – оператор транспонирования векторов и матриц; z – координационное число ($z=10$).

Остаточная часть коэффициентов активности рассчитывалась как:

$$\begin{aligned} D &= \tau^T * Y; & E &= Y \div D; & F &= \tau * E; \\ \gamma_{ln}^R &= Q \times (1 - \ln(D) - F), \end{aligned} \quad (3)$$

где τ – матрица параметров бинарного взаимодействия; γ_{ln}^R – вектор натуральных логарифмов остаточной части коэффициентов активности компонентов.

Вектор натуральных логарифмов коэффициентов активности определялся как сумма составляющих:

$$\gamma_{ln} = \gamma_{ln}^C + \gamma_{ln}^R. \quad (4)$$

Матрица τ^T , используемая в расчётах остаточной части коэффициента активности, содержит параметры бинарного взаимодействия компонентов τ_{ij} . Для шестикомпонентной смеси матрица включает 30 параметров τ_{ij} . Если учесть влияние температуры на параметры бинарного взаимодействия по уравнению:

$$\tau_{ij} = \exp\left(A_{ij} - \frac{\Delta U_{ij}}{RT}\right), \quad (5)$$

то число неизвестных параметров смеси A_{ij} и ΔU_{ij} становится равным 60.

В работе установлены значения A_{ij} и ΔU_{ij} на основе экспериментальных данных

бинарных, тернарных и четырехкомпонентных смесей, охватывающих все возможные комбинации компонентов друг с другом. Рассматривая паровую фазу как идеальный газ, пренебрегая поправкой Пойнтинга и задавшись значениями параметров модели, можно было для каждого состава бинарной смеси рассчитать давление насыщенного пара P^{est} по уравнению:

$$P^{est} = \gamma_1 x P_1^S + \gamma_2 (1-x) P_2^S, \quad (6)$$

где P_1^S и P_2^S – давление насыщенного пара чистого низкокипящего и высококипящего компонентов, Па; x – концентрация низкокипящего компонента бинарной смеси, мол. дол.

и сравнить его с соответствующим экспериментальным значением P .

При обработке экспериментальных данных по равновесию между паром и жидкостью численным методом подбирались такие параметры A_{ij} и ΔU_{ij} , при которых расхождения между экспериментальными значениями P и соответствующими расчетными P^{est} становились минимальными. Целевая функция для решения такой задачи имела вид:

$$F(A, \Delta U) = \sum_{k=1}^n [P_{(k)} - P_{(k)}^{est}]^2 \rightarrow \min, \quad (7)$$

где k и n – номер экспериментальной точки и общее их количество, соответственно; A и ΔU – векторы параметров модели *UNIQUAC* для обоих компонентов смеси, при которых рассчитываются значения $P_{(k)}^{est}$.

Задача безусловной оптимизации (7) решалась в математическом пакете MathCAD методом градиентов. При использовании критерия (7) для парциальных давлений компонентов были обработаны экспериментальные данные по трех- и четырехкомпонентным смесям и определены значения A_{ij} и ΔU_{ij} для пар компонентов, входящих в эти смеси.

В таблицах 1 и 2 приведены значения коэффициентов A_{ij} и ΔU_{ij} для всех пар компонентов реакционной смеси, которые характеризуются высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0,99$) и позволяют в широком диапазоне температур (0 °C – 130 °C) рассчитать коэффициенты активности всех шести компонентов смеси при различных составах жидкой фазы.

Таблица 1 - Значения коэффициентов A_{ij} для компонентов смеси.

	NH ₃	MMA	TMA	ДМА	CH ₃ OH	H ₂ O
NH ₃	0	0,75962	0,56177	0,77326	-1,78698	-0,1562
MMA	0,7427	0	0	0,76864	-2,06636	0
TMA	1,45568	0	0	-0,61117	0	0
ДМА	0,27284	-1,3581	2,2751	0	1,05768	0
CH ₃ OH	1,86087	1,08115	0	-4,61628	0	-0,83889
H ₂ O	-0,48725	0	0	0	1,83191	0

Таблица 2 - Значения коэффициентов ΔU_{ij} для компонентов смеси, кал/моль

	NH ₃	MMA	TMA	ДМА	CH ₃ OH	H ₂ O
NH ₃	0	710,17	686,64	683,51	-1634,82	-884,52
MMA	537,81	0	-60,689	131,95	-1873,79	-1174,95
TMA	1602,48	328,31	0	-724,76	320,67	-293,13
ДМА	530,22	-281,51	2092,7	0	85,17	-74,054
CH ₃ OH	751,01	474,29	206,93	-2784,31	0	-963,65
H ₂ O	-907,66	3263,91	494,59	-93,582	1892,16	0

Полученные параметры A_{ij} и ΔU_{ij} были использованы при моделировании ректификации в производстве метиламинов.

В главе 3 (Моделирование ректификации с учетом неэквимолярности массообмена) рассмотрено влияние неэквимолярности процессов массообмена между паром и жидкостью на скорость массопередачи и эффективность разделения смеси. Полученные соотношения для кинетических параметров процесса использованы при моделировании действующей колонны ректификации реакционной смеси.

В соответствии с законом сохранения вещества, удельный поток компонента $\dot{m}_i''$ через границу раздела фаз определяется суммой диффузионной и конвективной составляющих. Допуская, что сопротивление массообмена сосредоточено на стороне пара, удельный поток компонента можно выразить с помощью коэффициента массоотдачи β_i :

$$\dot{m}_i'' = J_i + \dot{m}'' y_i^* = \beta_i \rho (y_i^* - y_i) + \dot{m}'' y_i^*, \quad (8)$$

где J_i – поток i -го компонента через границу раздела со стороны пара за счет диффузии, кмоль/(м²·с); $\dot{m}'' = \sum_{j=1}^N \dot{m}_j''$ – суммарный поток всех компонентов через границу раздела, кмоль/(м²·с); y_i и y_i^* – концентрация компонента в ядре пара и на границе раздела фаз, соответственно.

Влияние суммарного потока на коэффициент массоотдачи можно учесть путём введения поправочного множителя $g_i = \beta_i / \beta_i^*$, где β_i^* – коэффициент массоотдачи при эквимолярном массообмене, т. е. при $\dot{m}'' = 0$. Учитывая это и усредняя величины по всей поверхности контакта F , можно получить уравнение для расчёта молярного потока компонента на тарелке:

$$\dot{m}_i = \tilde{\beta}_i^* g_i \bar{\rho} (y_i^* - \bar{y}_i) + \dot{m} y_i^*, \quad (9)$$

где $\tilde{\beta}_i^* = \beta_i^* F$ – объемный коэффициент массоотдачи на тарелке, м³/с; $\bar{y}_i$ – средняя концентрация i -го компонента в паровой фазе на тарелке, мол. дол.; $\bar{\rho}$ – средняя плотность пара, кмоль/м³; $\dot{m} = \dot{m}'' F$ – суммарный поток компонентов на тарелке, кмоль/с.

Умножив и разделив суммарный поток $\dot{m}$ на величину $\tilde{\beta}_i^* g_i \bar{\rho}$ можно привести уравнение (9) к следующему виду:

$$\dot{m}_i = \tilde{\beta}_i^* g_i \bar{\rho} (y_i^* \bar{\varphi}_i - \bar{y}_i). \quad (10)$$

Коэффициент $\bar{\varphi}_i$

$$\bar{\varphi}_i = 1 + \dot{m} / (\tilde{\beta}_i^* g_i \bar{\rho}) \quad (11)$$

учитывает степень отклонения процесса от эквимолярного.

Суммарный поток $\dot{m}$ определяется из уравнения теплового баланса, включающего границу раздела фаз:

$$\dot{m} = \frac{1}{r^*} \left[\sum_{i=1}^{N-1} \tilde{\beta}_i^* g_i \bar{\rho} (y_i^* - \bar{y}_i) (r_N - r_i) + \tilde{\alpha}^* g_q (\bar{T} - T_{кшп}) \right], \quad (12)$$

где $\tilde{\alpha}^* = \alpha^* F$ – объемный коэффициент теплоотдачи на тарелке, Дж/(с·К); $\bar{T}$ – средняя температура пара на тарелке, К; g_q – коэффициент, учитывающий влияние суммарного потока вещества на коэффициент теплоотдачи.

Коэффициенты массоотдачи β_i^* и теплоотдачи α_i^* зависят от свойств пара, режима его движения, конструкции тарелок и состояния парожидкостного слоя на тарелках. Как следует из литературного обзора, распространенными формами выражений этих коэффициентов являются степенные зависимости между обобщенными переменными. Учитывая аналогию процессов тепло- и массообмена, коэффициенты β_i^* и α_i^* можно представить в виде соотношений:

$$\beta_i^* = A Re^n I^k (v^m / l) D_i^m; \quad (13) \quad \alpha^* / (c\rho) = A Re^n I^k (v^m / l) a^m, \quad (14)$$

где Re – критерий Рейнольдса; D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; λ – коэффициент теплопроводности пара, Вт/(м·К); $a = \lambda / (c\rho)$ – коэффициент температуропроводности, м²/с; c – теплоемкость пара, Дж/(кмоль·К); v – коэффициент кинематической вязкости пара, м²/с; I – симплекс геометрического подобия; l – характерный линейный размер, м; A , n , m и k – константы, определяемые в ходе экспериментов.

При барботаже пара через слой жидкости на тарелке время контакта фаз мало и процесс массообмена является неустановившимся. В этом случае показатель степени m в уравнениях (13) и (14) можно принять равным 0,5. Выражение $A Re^n I^k (v^{0.5} / l) = H''$ является общим для рассматриваемых зависимостей. Оно определяется гидродинамическими условиями и конструктивными параметрами тарелки.

С учётом этого коэффициенты массоотдачи β_i^* и теплоотдачи α^* можно выразить следующим образом:

$$\beta_i^* = H'' D_i^{0.5}; \quad (15) \quad \alpha^* = H'' a^{0.5}. \quad (16)$$

Величина поверхности контакта между паром и жидкостью также определяется конструкцией тарелки и гидродинамической обстановкой. Включая её в гид-

родинамическую составляющую коэффициентов массоотдачи и теплоотдачи, можно представить уравнение (12) в следующем виде:

$$\frac{\dot{m}}{\bar{\rho}H} = \frac{1}{r^*} \left[\sum_{i=1}^{N-1} g_i D_i^{0.5} (y_i^* - \bar{y}_i) (r_N - r_i) + g_q a^{0.5} \bar{h}_p \right], \quad (17)$$

где $H = S' \omega H''$ – гидродинамическая составляющая объемных коэффициентов тепло- и массоотдачи с учетом площади поверхности контакта фаз; S' – площадь активной части тарелки, м²; ω – удельная поверхность контакта фаз, м²/м²; $h_p = c(T - T_{кип})$ – мольная энтальпия перегрева пара относительно температуры жидкости, Дж/кмоль; $\bar{h}_p$ – соответствующее среднее значение мольной энтальпии перегрева пара на тарелке, Дж/кмоль.

Поправочные множители g_i и g_q могут быть рассчитаны на основе пленочной модели:

$$g_i = \frac{\beta_i}{\beta_i^*} = \frac{C_i}{\exp(C_i) - 1} \quad (18); \quad g_q = \frac{\alpha}{\alpha^*} = \frac{C_q}{\exp(C_q) - 1}, \quad (19)$$

где $C_i = \dot{m}'' / (\rho \beta_i^*)$ и $C_q = \dot{m}'' c / \alpha^*$.

Это позволяет представить коэффициент $\bar{\varphi}_i$, учитывающий неэквимолярность процесса массообмена в следующем виде:

$$\bar{\varphi}_i = \exp \left[\left(\frac{\dot{m}}{\bar{\rho}H} \right) / D_i^{0.5} \right] \quad (20)$$

и с учётом выражения (10) записать следующее уравнение массообмена:

$$d(\dot{G} y_i)_i = d\dot{m} = \beta_i^* g_i \rho (y_i^* \varphi_i - y_i) dF, \quad (21)$$

где dF – элемент поверхности контакта фаз, м²; $d\dot{m}_i$ – поток i -го компонента через элемент поверхности контакта фаз, кмоль/с; $\dot{G}$ – расход пара через слой жидкости на тарелке, кмоль/с.

Раскрывая дифференциал в левой части и принимая модель идеального вытеснения для пара, можно получить выражение для всей поверхности контакта фаз:

$$\int_{\dot{G}^H}^{\dot{G}^K} \frac{y_i}{(y_i^* \varphi_i - y_i)} \frac{d\dot{G}}{\beta_i^* g_i \rho} + \int_{y_i^H}^{y_i^K} \frac{\dot{G}}{\beta_i^* g_i \rho (y_i^* \varphi_i - y_i)} dy_i = \int_0^F dF, \quad (22)$$

где $\dot{G}^H$ и $\dot{G}^K$ – расходы пара до и после контакта с жидкостью на тарелке, кмоль/с; y_i^H и y_i^K – концентрация i -го компонента в паре до и после контакта с жидкостью на тарелке, мол. дол.

Используя усредненный расход пара $\bar{G} = (\dot{G}^H + \dot{G}^K) / 2$ и среднюю концентрацию $\bar{y}_i = (y_i^H + y_i^K) / 2$ в пределах тарелки, получим решение уравнения (22) в следующем виде:

$$\frac{\bar{y}_i}{(y_i^* \bar{\varphi}_i - \bar{y}_i)} (\bar{\varphi}_i - 1) + \frac{\bar{G}}{\tilde{\beta}_i \bar{P}} \ln \left(\frac{y_i^* \bar{\varphi}_i - y_i^H}{y_i^* \bar{\varphi}_i - y_i^K} \right) = 1, \quad (23)$$

где $\tilde{\beta}_i = \beta_i^* F g_i$ – объемный коэффициент массоотдачи, м³/с.

Дальнейшие математические преобразования позволяют получить выражения для эффективности тарелки и чисел единиц переноса по каждому компоненту смеси с учетом неэквимолярности процесса массообмена:

$$\tilde{E}_i = \frac{y_i^K - y_i^H}{y_i^* \bar{\varphi}_i - y_i^H} = 1 - \exp(-\tilde{N}_i^{OG}); \quad (24)$$

$$\tilde{N}_i^{OG} = \frac{\tilde{\beta}_i \bar{P}}{\bar{G}} \left[1 - (\bar{\varphi}_i - 1) \frac{\bar{y}_i}{y_i^* \bar{\varphi}_i - \bar{y}_i} \right]; \quad \text{или} \quad \tilde{N}_i^{OG} = \frac{\tilde{\beta}_i \bar{P}}{\bar{G}} \frac{\bar{\varphi}_i (y_i^* - \bar{y}_i)}{(y_i^* \bar{\varphi}_i - \bar{y}_i)}. \quad (25)$$

Полученные выражения были использованы при моделировании колонны ректификации метиламинов. При этом гидродинамическая составляющая H объёмного коэффициента массоотдачи устанавливалась исходя из показателей работы колонны. Такое сопряженное моделирование действующих ректификационных установок базируется, с одной стороны, на теоретических закономерностях лежащих в основе протекающих процессов, а с другой – позволяет учесть особенности аппаратного оформления и специфику его эксплуатации, которые трудно установить априори.

Как следует из литературного обзора гидродинамическая обстановка на контактных тарелках и скорость массообмена в большой мере определяется энергией парового потока. С учётом этого объёмный коэффициент массоотдачи $\tilde{\beta}_i^*$ можно представить следующим эмпирическим уравнением:

$$\tilde{\beta}_i^* = A F_\phi^b S' D_i^{0.5}, \quad (26)$$

где D_i – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; S' – активная площадь тарелки, м²; A и b – эмпирические константы.

Параметры A и b уравнения учитывают конструктивные особенности тарелок и гидродинамические условия взаимодействия пара и жидкости. Они должны быть определены, исходя из анализа показателей действующих ректификационных колонн.

Оценка эффективности работы контактных тарелок на основе построенной модели заключалась в численном поиске таких эмпирических параметров A и b при которых расчетные профили температур по высоте колонны наиболее точно соответствовали измеренным. Для этого в пакете *MathCAD* решалась задача безусловной оптимизации:

$$F(A, b) = \sqrt{\sum \Delta t_{(I)}^2 + \sum \Delta t_{(II)}^2} \rightarrow \min; \quad (27)$$

где $\sum \Delta t_{(I)}^2$ и $\sum \Delta t_{(II)}^2$ – суммы квадратных отклонений расчетных и действительных температур в верхней и нижней частях колонны, а также на 45-й, 25-й и 12-й тарелках при двух режимах работы (I) и (II), соответственно.

Результаты вычислений показали, что наименьшее отклонение расчетных и фактических данных наблюдается при следующем выражении объемного коэффициента массоотдачи:

$$\tilde{\beta}_i^* = 50,52 F_{\phi}^{0,942} S' D_i^{0,5}. \quad (28)$$

На рисунках 1 и 2 изображены профили температур, рассчитанные по разработанной модели ректификации для двух характерных режимов работы колонны. Сопоставление измеренных и рассчитанных температур в разных сечениях колонны показывает достаточно хорошую сходимость, что свидетельствует об адекватности модели.

Коэффициенты эффективности тарелок $\tilde{E}_i$, вычисленные с учётом неэквимольности процесса, заметно (до 25 %) отличались от эффективностей тарелок по Мэрфри. В некоторых случаях, для средних компонентов, они принимали отрицательное значение, обусловленное наличием суммарного потока $\dot{m}$.

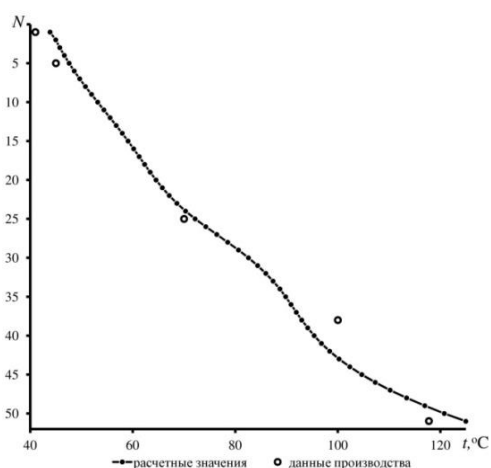


Рисунок 1. Профиль температур по высоте колонны К-1 при (I) режиме работы

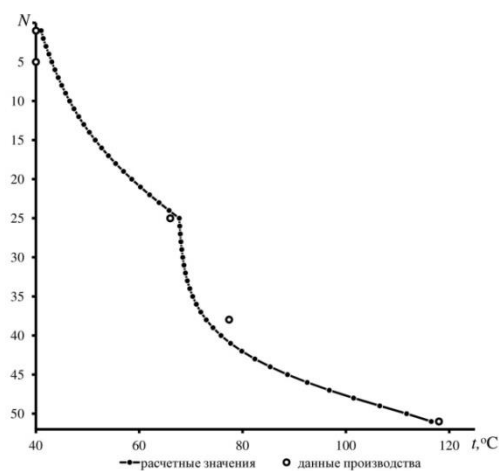


Рисунок 2. Профиль температур по высоте колонны К-1 при (II) режиме работы

Важным результатом расчёта является вывод об очень низкой эффективности установленных в колонне желобчатых тарелок, которая составляет $\tilde{E}_i \sim 0,2$. Это является одной из причин высоких энергозатрат на проведение процесса.

В главе 4 (Моделирование работы установки производства метиламинов. Снижение энергетических затрат) рассматриваются результаты моделирования установки производства метиламинов в ОАО «АНХК» с целью снижения энергетических затрат.

Низкая эффективность установленных желобчатых тарелок объясняется с одной стороны их конструкцией, которая уже давно не рекомендуется к использованию в промышленности, а с другой – уменьшением производительности установки по сравнению с проектной, обусловленной снижением спроса на ДМА.

Повысить качество разделения смесей при низкой эффективности тарелок можно лишь за счёт увеличения орошения и, следовательно, повышения тепловой нагрузки испарителей. На рисунке 3 показана зависимость качества ММА, отбираемого верхом колонны К-4 от эффективности тарелок при постоянном флегмовом числе $R = 10$. Видно, что при $E \approx 0,6$ удастся получить ММА концентрации 99,6 %, который отвечает мировым стандартам. Возможность получения товарного ММА верхом колонны К-4 позволяет исключить из эксплуатации колонну К-7, предназначенную для дополнительной очистки продукта. Это приведет к существенной экономии энергетических и эксплуатационных затрат.

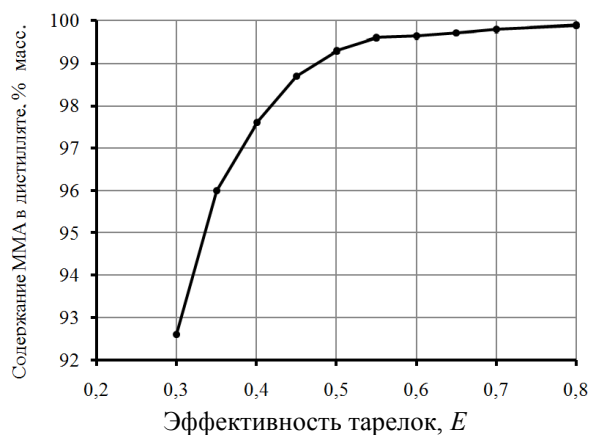


Рисунок 3. Зависимость качества ММА от эффективности тарелок колонны К-4

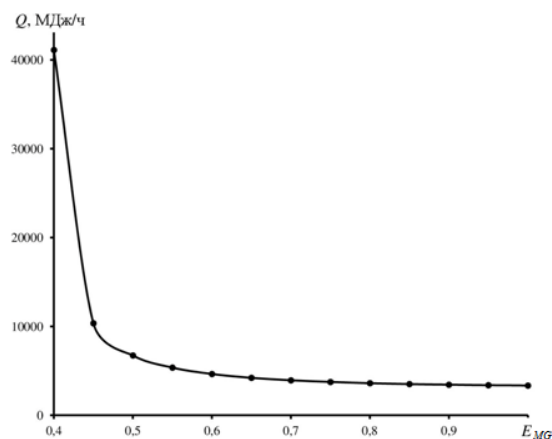


Рисунок 4. Изменение тепловой нагрузки испарителя К-4 в зависимости от эффективности тарелок

Повышение эффективности тарелок позволяет снизить флегмовое число и тепловую нагрузку испарителя.

Как следует из рисунка 4, повышение эффективности тарелок приводит к многократному снижению расхода тепла на обогрев колонны. Значение эффективности тарелок $E \approx 0,6$ можно считать рубежным. Тарелки с эффективностью менее $E = 0,6$ использовать нецелесообразно.

Важным фактором, влияющим на эффективность колонны, является положение точки ввода питания. Отклонение от оптимального уровня ввода требует дополнительных затрат энергии на получение товарных продуктов.

На рисунке 5 показана зависимость расхода тепла испарителя К-4 в зависи-

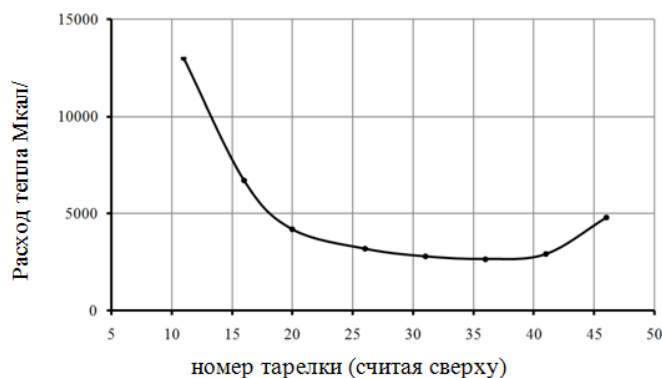


Рисунок 5. Зависимость тепловой нагрузки испарителя К-4 от тарелки питания (считая сверху)

мости от положения точки ввода питания. Видно, что существует наиболее выгодная тарелка питания, отвечающая минимальному расходу тепла.

Аналогичные расчеты выполнены для других колонн, на основе которых определены оптимальные точки ввода питания и расходы тепла в испарителях при

разных эффективностях контактных тарелок. Установлено, что повышение эффективности тарелок К-2 до 0,7 позволяет получить в качестве дистиллята товарный ТМА. Это дает возможность исключить из эксплуатации колонну К-6 и существенно сократить энергопотребление установки.

Синтез метиламинов протекает при давлении 4-5 МПа и температуре ~ 430 °С. Продукты реакции содержат большое количество тепла, которое используется не в полной мере. Значительная часть тепла реакционной смеси передается охлаждающей воде в холодильнике перед входом в колонну К-1. При этом реакционная смесь полностью конденсируется и поступает в колонну в жидком виде.

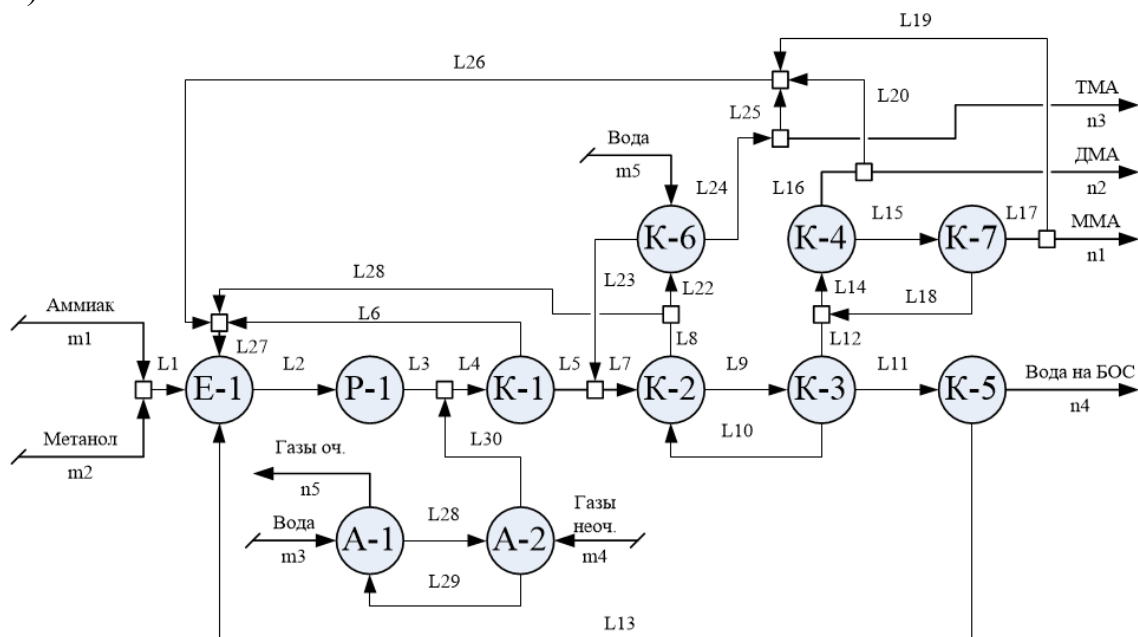
Тепло реакционной смеси может быть использовано для обеспечения работы колонны К-1, если осуществить не полную, а частичную конденсацию реакционной смеси и подать в колонну питание в виде пара и жидкости. Как показали расчеты, подача исходной смеси в парообразном состоянии снижает тепловую нагрузку испарителя и расход греющего пара, но одновременно увеличивает тепловую нагрузку конденсатора и расход охлаждающей воды.

Путем минимизации общих затрат определена температура исходной смеси ~ 90 °С, при которой имеет место значительное снижение расхода греющего пара в испарителе ($\sim$ на 21 %) и обеспечивается устойчивая работа колонны. Так как составы паровой и жидкой фаз при парциальной конденсации реакционной смеси существенно отличаются друг от друга, необходима установка сепаратора и раздельная подача парового и жидкого питания. При этом установлено, что жидкая фаза должна быть подана на 20-ю тарелку, а паровая на 29-ю тарелку, считая снизу.

На рисунке 6 представлены потоковые графы существующей и предлагаемой схемы производства метиламинов в ОАО «АНХК».

Одной из проблем, с которой сталкивается производство метиламинов в ОАО «АНХК», является изменчивая конъюнктура рынка на выпускаемые продукты. Перевод установки на преимущественный выпуск того или иного метиламина требует изменения условий проведения синтеза и ректификации реакционной смеси. Опытные испытания установки и моделирование процесса позволили определить соотношение реагентов на стадии синтеза и распределение материальных потоков в системе ректификации, которые обеспечивают минимальные энергетические затраты на единицу продукции при разных соотношениях производимых товарных метиламинов.

а)



б)

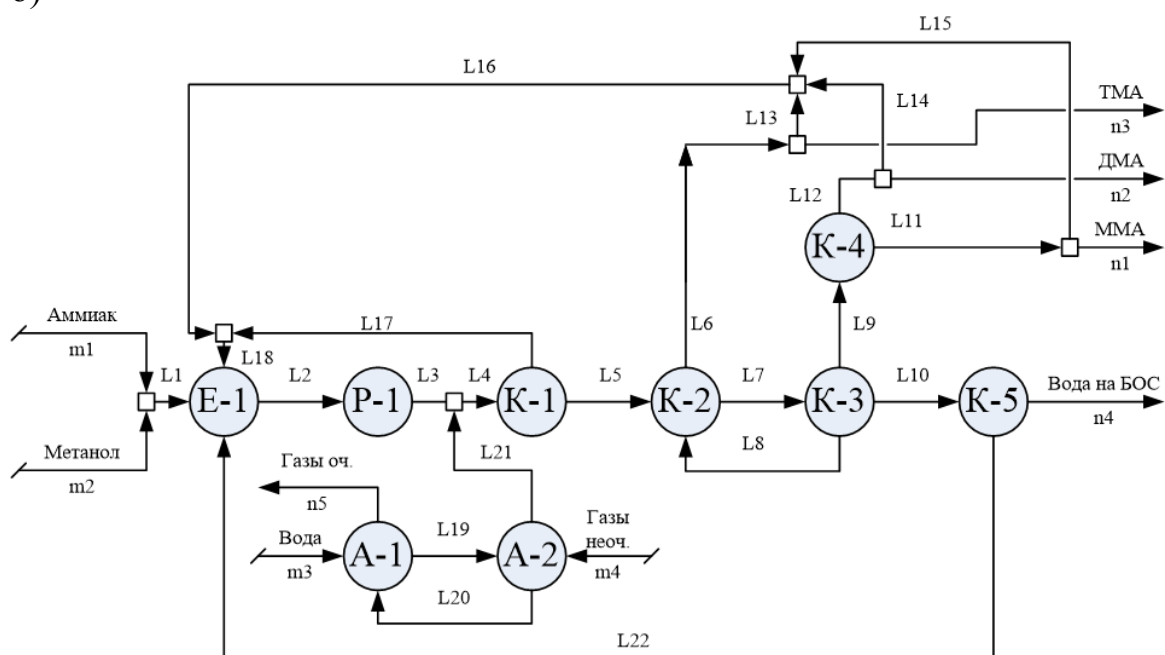


Рисунок 6. Поточный граф действующей (а) и предлагаемой (б) схемы производства метиламинов

Анализ действующей установки совместно с моделированием процесса ректификации позволил сформировать рекомендации по изменению технологической схемы производства метиламинов и материальных потоков, которые обеспечивают сокращение энергетических и эксплуатационных затрат. Рекомендации приняты к внедрению на химическом заводе ОАО «АНХК». Ожидаемый экономический эффект составляет 29 млн. руб./год.

Основные выводы

1. Зависимость параметров бинарного взаимодействия для остаточной части модели UNIQUAC характеризуется найденными значениями эмпирических коэффициентов, позволяющих в зависимости от температуры рассчитать параметры бинарного взаимодействия компонентов в шестикомпонентной смеси, образованной аммиаком, метанолом, водой, монометиламином, диметиламином, триметиламином и с высокой точностью описать равновесие между паром и жидкостью для смесей, образованных этими компонентами в диапазоне от 0°C до 130°C.

2. При взаимодействии пара и жидкости в процессах ректификации имеет место суммарный поток массы из одной фазы в другую, обусловленный разностью теплот фазового превращения компонентов. С целью повышения точности расчёта предложено учитывать влияние суммарного потока массы на разделение смеси с помощью коэффициента неэквимолярности. Предложены уравнения для определения эффективности тарелки и чисел единиц переноса, включающие коэффициент неэквимолярности.

3. Подход сопряженного моделирования действующих ректификационных колонн позволяет оптимизировать их работу и получить выражения для определения коэффициента массоотдачи в паровой фазе и эффективности тарелок в колонне ректификации реакционной смеси. Одной из причин высоких энергозатрат в производстве метиламинов является низкое значение эффективности желобчатых тарелок, которое находится в диапазоне от 15% до 30%.

4. Разработанный алгоритм расчета ректификации позволил учесть неэквимолярность процессов массообмена при оценке эффективности контактных тарелок. Повышение эффективности тарелок приводит к многократному сокращению тепловой нагрузки испарителей и повышению качества продуктов. Выполненные расчёты позволили установить область рациональных значений флегмовых чисел ($R > 0,6$) и положение тарелок питания для всех ректификационных колонн, минимизирующих энергозатраты на производство метиламинов.

5. Повышение эффективности тарелок E_i выше 0,6 обеспечивает получение товарного триметиламина боковым отбором колонны К-2 и товарного монометилламин верхом колонны К-4. Это позволяет исключить из эксплуатации колонны К-6 и К-7, упростить технологическую схему стадии ректификации и резко сократить эксплуатационные и энергетические затраты.

6. Повышение температуры потока на выходе из холодильника Х-1 с 50°C до 90°C и подача питания в виде двух потоков – пара и жидкости позволяет использовать тепло реакционной смеси и за счёт этого снизить расход греющего пара в испарителе колонны К-1 на 21%.

7. Опытные испытания промышленной установки и моделирование процесса позволили установить соотношение реагентов на стадии синтеза и распределение материальных потоков в системе ректификации реакционной смеси, которые обеспечивают минимальные энергетические затраты на единицу продукции при разном соотношении производимых товарных метиламинов.

8. Предложена новая схема выделения товарных метиламинов, обеспечивающая значительное сокращение эксплуатационных и энергетических затрат.

Предложенные мероприятия позволяют снизить расходы тепла на 1 тонну продукции с 9,15 Гкал до 6,1 Гкал. Они приняты к внедрению в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Ожидаемый экономический эффект от внедрения составляет 29 млн. руб. в год.

9. Основные результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов ФГБОУ ВПО «Ангарская государственная техническая академия» при чтении дисциплины «Процессы и аппараты химических технологий».

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Дубровский, Д.А.** Энергосбережение в процессе ректификации аминов / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов, П.С. Максиков // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. – № 7. – С. 28-31.

2. **Дубровский, Д.А.** Энергосбережение в процессе ректификации метиламинов / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов // В мире научных открытий. – 2010. – № 4-6. – С. 34-35.

3. **Дубровский, Д.А.** Опыт эксплуатации установки производства метиламинов в условиях меняющейся конъюнктуры рынка / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов, А.Н. Заказов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 1. – С. 23-27.

4. Семёнов, И.А. Равновесие жидкость-жидкость в тройных смесях метанола с водой и парафиновыми углеводородами / И.А. Семёнов, Д.Н. Ситников, Б.А. Ульянов, **Д.А. Дубровский** // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 1. – С. 20-24.

5. Семёнов, И.А. Анализ причин роста гидравлического сопротивления в процессе гидроочистки тяжелой фракции бензина каталитического крекинга / И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов, М.Ю. Фереферов, Д.П. Свиридов, **Д.А. Дубровский** // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2014. – № 1. – С. 215-218.

Статьи в сборниках трудов, другие публикации:

6. Бальчугов, А.В. Повышение эффективности работы абсорберов схемы утилизации «хвостовых» газов установки 71/72 цеха 39/71 / А.В. Бальчугов, Е.В. Подоплелов, **Д.А. Дубровский**, В.Ю. Рахманин, А.В. Подоплелова // Вестник Ангарской государственной технической академии. – 2013. – № 1. – С. 100-103.

7. **Дубровский, Д.А.** Создание математической модели производства метиламинов / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-26): сб. трудов XXVI Междунар. науч. конф.: в 2-х ч. Ч. 1. / Под общ. ред. А.А. Большакова. – Ангарск: Ангарск, гос. технолог. акад.; Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2013. – С. 29-31.

8. Семёнов, И.А. Анализ и математическое моделирование работы установки гидроочистки / И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов, Д.П. Свиридов, **Д.А. Дубровский** // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-26): сб. трудов XXVI

Международ. науч. конф.: в 2-х ч. Ч. 1. / Под общ. ред. А.А. Большакова. – Ангарск: Ангарск, гос. технолог, акад.; Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2013. – С. 96-99.

9. **Дубровский, Д.А.** Экстрактивная ректификация метиламинов / Д.А. Дубровский, И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов // Вестник Ангарской государственной технической академии. – 2011. – № 1. – С. 81-82.

10. **Дубровский, Д.А.** Энергосбережение в процессах ректификации метиламинов / Д.А. Дубровский, И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 55-летию Тюменского государственного нефтегазового университета. В 4-х т. Т. 3 / Отв. ред. О.Ф. Данилова. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – С. 146-151.

11. Ситников, Д.Н. Равновесие бинарных смесей, образованных метанолом, водой и парафиновыми углеводородами / Д.Н. Ситников, И.А. Семёнов, **Д.А. Дубровский**, Б.А. Ульянов // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 55-летию Тюменского государственного нефтегазового университета. В 4-х т. Т. 3 / Отв. ред. О.Ф. Данилова. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – С. 214-217.

12. **Дубровский, Д.А.** Применение энергосберегающих технологий в процессе ректификации аминов / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов // Сборник научных трудов Ангарской государственной технической академии. – 2010. – № 1. – С. 46-48.

13. **Дубровский, Д.А.** Разработка математической модели процесса разделения метиламинов / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2008. – № 1. – С. 23-23.

14. **Дубровский, Д.А.** Использование пара дистиллята колонны К-61 в качестве греющего агента в испарителе колонны К-70 / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов // Сборник научных трудов Ангарской государственной технической академии. – 2007. – № 1. – С. 71-76.

15. **Дубровский, Д.А.** Снижение энергопотребления на ректификацию аминов за счет использования вторичных тепловых ресурсов / Д.А. Дубровский, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов // Сборник научных трудов Ангарской государственной технической академии. – 2006. – № 1. – С. 28-34.