

На правах рукописи



Митянина Ольга Евгеньевна

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК
В КОЛОННАХ РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск, 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кравцов Анатолий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Ильин Александр Петрович

кандидат технических наук
Ровенская Светлана Анатольевна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный университет тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова»

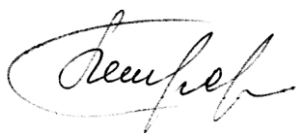
Защита состоится «20» декабря 2011 г. в 16:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу:

634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, ауд. 117 корпуса №2.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и
кандидатских диссертаций



Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Доведение эксплуатационных и экологических свойств автомобильных бензинов до требований мирового рынка является важнейшей проблемой конкурентоспособности российской нефтепереработки. Для достижения требований мировых стандартов необходимо снизить содержание в товарных бензинах ароматических углеводородов, которое можно осуществить путем введения в состав бензинов высокооктановых кислородосодержащих добавок, самой эффективной из которых является метил-трет-бутиловый эфир (2-метил-2-метоксипропан, МТБЭ). При добавлении 10% МТБЭ октановое число полученного бензина повышается на 2,1 – 5,8 единиц (по исследовательскому методу) в зависимости от углеводородного состава исходного сырья.

Суммарная производственная мощность предприятий России по производству МТБЭ составляет 950 тыс. т/год. В странах Евросоюза наибольшие мощности по его производству расположены в Голландии, Германии и Великобритании, они составляют 1,5 млн. т/год; азиатские страны обеспечивают МТБЭ 2,7 млн. т/год.

Наиболее перспективным и экономически более выгодным способом реализации процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира, в сравнении со стандартными схемами, в которых блок разделения следует за реакционным аппаратом, является реакционная ректификация, которая характеризуется наличием множественных стационарных состояний с сильно различающимися выходами целевых продуктов. Причиной множественных стационарных состояний является нелинейность уравнений материального и теплового балансов, нелинейность кинетики и парожидкостного равновесия, наличие рециркуляционных потоков, множественность мест ввода питания.

Поскольку разработка подобных ресурсоэффективных технологий осуществляется с помощью метода математического моделирования, одной из актуальных проблем современной химической технологии является разработка нелинейных моделей, пригодных для анализа процесса и создания алгоритмов управления реакционно-ректификационными процессами.

Данная работа выполнялась в соответствии с программой развития ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, в рамках хоздоговорных работ с ООО «Томскнефтепереработка», программы «У.М.Н.И.К.».

Цель работы: оптимизация процесса синтеза высокооктановых добавок в реакционно-ректификационном аппарате на основе анализа множественности стационарных состояний реакционной ректификации с использованием метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- 1) анализ парожидкостного равновесия и получение зависимостей, описывающих составы жидкой и паровой фаз;
- 2) разработка фундаментальной модели колонны в среде HYSYS и Pro II и оптимизация технологических и конструктивных параметров установки;

- 3) формирование математической модели процесса для целей анализа и управления. Проверка модели на адекватность;
- 4) выявление возможных стационарных состояний процесса, их источников и областей существования;
- 5) формирование критерия единственности стационарного состояния и практические рекомендации по оптимальной эксплуатации установки.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что причиной множественности стационарных состояний колонны реакционной ректификации является сложность взаимосвязи кинетической и массообменной составляющей процесса. Функционирование системы в том или ином стационарном состоянии зависит от преобладающего вклада одной из них в изменение расхода (концентрации) компонента. Конструкционные особенности и эффективность контактного устройства не являются причиной множественности стационарных состояний.
2. Показано, что в реакционно-ректификационной колонне синтеза метил-трет-бутилового эфира возможны три стационарных состояния, соответствующие различному выходу целевого продукта: 16,5%, 28,9% и 97% соответственно. При этом стационарные состояния, соответствующие низкому выходу метил-трет-бутилового эфира, характеризуются преобладанием массообменной составляющей для метил-трет-бутилового эфира и кинетической для метанола; стационарное состояние, соответствующее области высокой конверсии целевого продукта, характеризуется преобладанием кинетической составляющей для метил-трет-бутилового эфира и массообменной для метанола. Доказана устойчивость трех стационарных состояний при $P=1150$ кПа, в интервале температур $347 < T < 357$ К.
3. Впервые предложен механизм перехода из одного стационарного состояния в другое: переход осуществляется при разогреве реакционной смеси за счет теплоты химической реакции до T более 347,9 К, который приводит к разрушению азеотропной смеси «метанол – н-бутен» и возврату метанола в реакционную зону колонны. Одновременно при $T=405,9$ К в отпарной секции образуется азеотроп «метанол – метил-трет-бутиловый эфир», возвращающий метанол в зону реакции из отпарной секции. Оба процесса способствуют более высокой конверсии целевого продукта.

Практическая значимость. Разработанный метод анализа стационарных состояний применялся для оптимизации ректификационных установок при проведении проектно-технологических и оптимизационных расчетов оборудования МНПЗ ООО «Томскнефнепереработка», п. Семилужки и НПЗ ООО «Алтайская топливная компания», с. Новороманово. Внедрение подхода позволило увеличить мощность установок в 1,5 раза, определить интервалы нагрузок, обеспечивающих стабильную работу ректификационных колонн. Практическая значимость работы подтверждается 2 актами о внедрении.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийской научно-практической конференции «Химия и химиче-

ская технология в XXI веке» (г. Томск, 2010), всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых ученых». – (г. Рязань, 2009), всероссийской молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2010), международном форуме по стратегическим технологиям (IFOST) (г. Ульсан, Корея, 2010).

Публикации работы. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 3 в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 121 наименования. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, включающего 25 таблиц, 47 рисунков, 2 приложения.

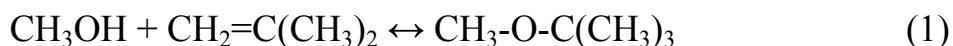
Объекты и методы исследований. Объектом данного исследования является реакционно-ректификационная колонна синтеза метил-трет-бутилового эфира, производительностью 345 тыс. т/год.

Используемые программные продукты: MathCad 14, Hysprotech HYSYS 2006, Pro II, Microsoft Excel 2003. В работе использован метод математического моделирования.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность и новизна работы, определены цель и объект исследования.

В **первой главе** приводится краткая характеристика объекта и методов исследования. Главным объектом исследования является колонна реакционно-ректификационного синтеза МТБЭ (рис. 1), в которой протекает целевая реакция реакции:



Реакция протекает на мезопористом сульфокатионите. Основные термодинамические параметры реакции (1) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные термодинамические и кинетические параметры реакции синтеза МТБЭ

Параметр	T, К	ΔG , Дж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль*К	k_f , моль/с	K_{eq}
Значение	350	-9401	-75000	-187,9	0,06	25,6

Здесь k_f - константа прямой реакции, моль/с; K_{eq} - константа химического равновесия [1]. Расходы компонентов питания колонны, представленной на рис.1: $F_{\text{изобутилен}} = 195$ моль/с; $F_{\text{метанол}} = 215,5$ моль/с; $F_{\text{н-бутен}} = 300$ моль/с.

Количество тарелок ректификационной зоны – 2 (не считая конденсатора); количество тарелок реакционной зоны – 8; количество тарелок отпарной зоны – 5 (не считая кипятильника).

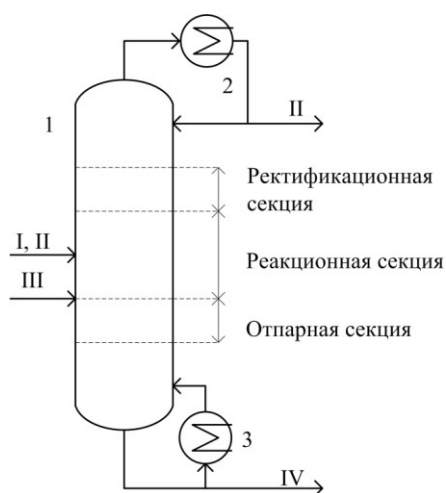


Рисунок 1 - Колонна реакционной ректификации

I, II, III, IV – потоки изобутилена, н-бутена, метанола и метил-трет-бутилового эфира соответственно;

1 – реакционно-ректификационная колонна; 2 – полный конденсатор; 3 – рибойлер.

Также, в главе приведен аналитический обзор литературного и патентного материала, посвященного обзору и классификации совмещенных и сложных процессов.

В главе показано, что совместное протекание массообмена и химической реакции усложняет поведение совмещенного процесса и приводит к множественности стационарных состояний.

Особенностью математического описания совмещенных процессов является присутствие нелинейных членов в математической модели, которое обусловлено нелинейной зависимостью константы скорости протекающей химической реакции и констант фазового равновесия компонентов от температуры и концентрации, что значительно осложняет решение задачи динамического исследования и эффективного контроля над совмещенным процессом на практике. Основной проблемой автоматизации и контроля совмещенного процесса является «множественность входа-выхода».

Во **второй главе** приводится аналитический обзор литературы, посвященной существующим подходам к анализу множественности

стационарных состояний реакционно-ректификационных процессов на основе математических моделей. Рассмотренные модели требуют итерационного решения уравнений материального и теплового балансов, что затрудняет нахождение всех возможных стационарных состояний. Принятые допущения ограничивают возможность анализа множественности стационарных состояний, обусловленных режимными параметрами процесса и конструктивными особенностями аппаратов. Глава также включает аналитический обзор литературы, посвященной анализу устойчивости массообменных, химических, совмещенных, в частности, реакционно-ректификационных процессов.

Существующие методы анализа множественности стационарных состояний совмещенных процессов, можно разделить на отражающие физико-химические свойства системы и стохастические. Методы первого типа можно разделить на три больших группы:

- 1) Методы, использующие для оценки количества и качества стационарных состояний критериальные оценки. Эти методы просты, наглядны и применимы для химических реакций первого и второго порядков, протекание которых наиболее вероятно в реальности. Однако они теряют преимущество наглядности при повышении порядка реакции и количества компонентов;
- 2) Методы, основанные на теоремах продолжения. Позволяют определить качество и количество стационарных состояний, что является очень важным

при выборе режима эксплуатации установки. Однако, данный метод требует больших вычислительных затрат и специального программного обеспечения;

- 3) Методы, опирающиеся на теорию распространения волн. В настоящее время используются чаще для анализа устойчивости равновесных массообменных и реакционных процессов по отдельности.

Существующие методы анализа множественности стационарных состояний применимы для ограниченного числа случаев и не позволяют анализировать множественность входа и выхода одновременно.

В настоящей работе предложен подход к анализу множественности стационарных состояний реакционной ректификации на основе фундаментальной математической модели процесса, позволяющий найти все стационарные состояния системы без значительных вычислительных затрат.

В третьей главе предлагается подход к формированию математической модели синтеза МТБЭ в колонне реакционной ректификации.

Материальный баланс колонны

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

$$k_{ij} = k'_{ij} \cdot \gamma_{ij} \quad (2)$$

здесь y_i , x_i – мольная доля пара и жидкости; k'_i – константа термодинамического равновесия; γ_i – коэффициент активности i -го компонента на j -ой тарелке.

Для формирования модели колонны приняты следующие допущения:

- колонна оборудована парциальным конденсатором и парциальным кипяtilьником при этом дистиллятом является пар, покидающий верхнюю тарелку;
- жидкость и пар, покидающие тарелку, находятся в равновесии, удержание жидкости постоянно на всех тарелках колонны;
- ступени разделения в укрепляющей секции нумеруются сверху вниз, от 0 для парциального конденсатора до M для ее самой нижней тарелки, а в отгонной секции — снизу вверх, от 0 для парциального кипяtilьника до $N+1$ для ее самой верхней тарелки, являющейся тарелкой питания;
- колонна хорошо теплоизолирована и потерями тепла на ее ступенях можно пренебречь;
- питание поступает в виде парожидкостной смеси;
- реакционная зона располагается в укрепляющей секции и содержит r тарелок;
- на всех тарелках принимается гидродинамический режим идеального смешения.

Потоки жидкости и пара в мольных единицах на тарелках неодинаковы, однако, изменение расходов жидкости и пара в пределах одной секции колонны можно считать равными друг другу, таким образом, соблюдается условие для ректификационной и реакционной секции:

$$\frac{G_i}{G_{i-1}} = \frac{L_i}{L_{i-1}} = \frac{1}{a} \quad (3)$$

Для отпарной секции:

$$\frac{L_i}{L_{i-1}} = \frac{G_i}{G_{i-1}} = b \quad (4)$$

здесь G_i , L_i – расход жидкости и пара на i -тарелке; a , b – константы.

Используя подход «от тарелки к тарелке», были получены выражения для мольной доли компонента в жидкой фазе в каждой из секций колонны (индекс компонента j для простоты опущен).

Ректификационная секция

$$x_i = \frac{D}{G} \frac{L_d^0}{G^0 \cdot k_d^0} \cdot x_d + \left[\frac{D}{G} \right] \cdot \frac{L_d^1}{G^1 \cdot k_d^0 k_1} \cdot x_d + \left[\frac{D}{G} \right] \cdot \frac{L_d^2}{G^2 \cdot k_2 \cdot k_1 k_d^0} \cdot x_d + \dots + \frac{L_d^i}{G^i \cdot \prod_{i=1}^M k_i} \cdot x_d \quad (5)$$

Здесь D – расход дистиллята, моль/с; x_d – мольная доля компонента в дистилляте; L_d – расход флегмы, моль/с.

Выражая поток дистиллята через флегмовое число и флегму, а также используя понятие внутренней флегмы, одинаковой для всех тарелок, $f = \frac{L_i}{G_i}$, а также

предполагая равенство потоков жидкости и пара по тарелкам ($a=1$, $b=1$), получаем уравнение (5) в упрощенном виде:

$$\frac{f}{R} + \frac{f}{R} \cdot \frac{f}{k_{ji}} + \left[\frac{f}{R} \right] \cdot \frac{f^2}{k_{ji} \cdot k_{ji-1}} + \dots + \frac{f^i}{\prod_{i=1}^M k_{ij}} - \frac{x_{ij}}{x_{jd}} = F_1^m(R); \quad \sum x_j = 1; \quad (j=1, 2 \dots C-1) \quad (6)$$

Здесь и далее: верхние индексы m , h относятся к функциям материального и теплового баланса соответственно; нижние индексы 1 , 2 , 3 – к ректификационной, реакционной и отпарной секции колонны соответственно; C – количество компонентов.

Реакционная секция

Кинетическое уравнение для данной химической реакции получено из литературы и имеет следующий вид:

$$r = k_f \cdot \left(\frac{\alpha_{IB}}{\alpha_{MeOH}} - \frac{\alpha_{MTBE}}{K_{eq} \alpha_{MeOH}^2} \right) \quad (7)$$

Здесь $k_f = 3.67 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-11110}{T}}$ – константа прямой реакции, моль/с; $K_{eq} = e^{\frac{(-16.3 + \frac{6820}{T})}{T}}$ – константа химического равновесия; α_{IB} , α_{MeOH} , α_{MTBE} – коэффициенты активности изобутилена, метанола и МТБЭ соответственно [1].

В случае равенства соотношения потоков жидкости и пара по тарелкам для всех компонентов ($j=1, 2 \dots C-1$):

$$\frac{f}{R} + \frac{f}{R} \cdot \frac{f}{k_{ji}} + \left[\frac{f}{R} \right] \cdot \frac{f^2}{k_{ji} \cdot k_{ji-1}} + \dots + \frac{f^i}{\prod_{i=1}^M k_{ji}} - \frac{x_{ji}}{x_{jd}} + k_f \cdot \left(\frac{x^{i-but} \cdot \gamma^{i-but}}{x^{MeOH} \cdot \gamma^{MeOH}} - \frac{x^{MTBE} \cdot \gamma^{MTBE}}{K_{eq} (x^{MeOH} \cdot \gamma^{MeOH})^2} \right) = F_2^m(R) \quad (8)$$

Отпарная секция

В случае равенства соотношения потоков жидкости и пара по тарелкам для всех компонентов и с учетом внутренней флегмы ($j=1, 2 \dots C-1$):

$$\frac{1}{P+1} \left[\frac{P}{P+1} \right]^0 \cdot k_{jw}^0 + \frac{1}{P+1} \left[\frac{P}{P+1} \right]^1 \cdot k_{jw}^0 k_{j1} + \frac{1}{P+1} \left[\frac{P}{P+1} \right]^2 \cdot k_{j2} \cdot k_{j1} k_{jw}^0 + \dots + \left[\frac{P}{P+1} \right]^i \prod_{i=1}^N k_{ji} - \frac{x_{ji}}{x_{jw}} = F_3^m(P) \quad (9)$$

Здесь x_w – мольная доля компонента в кубе; P – паровое число.

Тепловой баланс колонны

Формируется с использованием подхода «от тарелки к тарелке». Расходы и энтальпии потоков представляются в мольных единицах.

Ректификационная секция

С учетом внутренней флегмы и в случае равенства соотношения потоков пара и жидкости по тарелкам:

$$\frac{f \cdot H_d}{H_{G_{i+1}} \cdot R} + \frac{f}{H_{G_{i+1}} \cdot R} \cdot \left(\frac{H_d \cdot f}{R} + \frac{H_d \cdot f^i}{R} + H_d \cdot f^i + r_d \cdot f^i + \dots + r_{i-1} \cdot f^i - r_d \cdot f^i + r_i - f \cdot r_d \right) + \frac{r_d \cdot f}{H_{G_{i+1}}} - H_{G_{i+1}} = F_1^h(R) \quad (10)$$

Здесь $H_{G_{i+1}}$ – энтальпия пара на $i+1$ тарелке, Дж/моль; H_d – энтальпия потока жидкости в дистилляте, Дж/моль; r_i – теплота конденсации пара на i тарелке, Дж/моль; Q_d – тепловая нагрузка конденсатора, Дж/с.

Реакционная секция

С учетом внутренней флегмы и в случае равенства потоков пара и жидкости по тарелкам:

$$\frac{f}{H_{G_{i+1}}} \cdot \left(\frac{H_d}{R} + \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{H_d \cdot f}{R} + \frac{H_d \cdot f^i}{R} + H_d \cdot f^i + r_d \cdot f^i + \dots + r_d \cdot f^i - r_d \cdot f^i + r_i - r_d \right) + r_d \right) + \Delta H_{x.p.} \cdot \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} - H_{G_{i+1}} = F_2^h(R) \quad (11)$$

Здесь $\Delta H_{x.p.}$ – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль.

Отпарная секция

Функция теплового баланса в случае равенства соотношения потоков пара по тарелкам:

$$\frac{H_w}{f \cdot P \cdot H_{L_{i+1}}} + \frac{1}{P \cdot H_{L_{i+1}} \cdot f} \cdot \left[\frac{H_w}{f \cdot P} + \frac{H_w}{P \cdot f^i} + \frac{H_w}{f^i} + \frac{r_w}{f^i} + \dots + \frac{r_{i-1}}{f^i} - \frac{r_w}{f^i} + r_i - \frac{r_w}{f} \right] + \frac{r_w}{H_{L_{i+1}} \cdot f} - H_{L_{i+1}} = F_3^h(P) \quad (12)$$

Здесь $H_{L_{i+1}}$ – энтальпия жидкости на $i+1$ тарелке, Дж/моль; H_w – энтальпия потока жидкости в кубе, Дж/моль; r_i – теплота испарения жидкости на i тарелке, Дж/моль; Q_b – тепловая нагрузка кипятыльника, Дж/с.

Особенность приведенных уравнений материального и теплового баланса в том, что неизвестная мольная доля компонента или энтальпия потока на каждой из тарелок выражается через внешние, известные компоненты питания, дистиллята и куба. Таким образом, уравнения могут быть использованы для исследования влияния таких регулирующих параметров процесса, как флегмовое и паровое числа, составы дистиллята и куба, нагрузка кипятыльника (дефлегматора), температура и состав питания.

Потенциальными источниками нелинейности в данных уравнениях, прежде всего, является кинетический компонент, содержащий нелинейные члены, а так же нелинейные члены (потоки жидкости и пара) относящиеся к части уравнения, описывающей массообменные процессы на тарелке. Кроме того, из

уравнений (5-12) видно, что вероятность возникновения нелинейности повышается с увеличением номера тарелки.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что вышеприведенное представление материального и теплового баланса колонны учитывает все потенциальные источники нелинейности, которые могут привести к возникновению ряда устойчивых и неустойчивых стационарных состояний.

Подобные этерификационные процессы отличаются крайней неидеальностью поведения, и константа термодинамического равновесия зависит от температуры и концентрации, что говорит о необходимости исследования парожидкостного равновесия в данной системе.

Расчет коэффициентов активности проводился в среде HYSYS. В результате исследований было установлено, что наиболее точным для этерификационных систем является уравнение Вильсона, на основе которого велись дальнейшие расчеты для изобарических условий (1,115МПа).

Итоговые эмпирические зависимости и коэффициенты детерминированности R^2 приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Эмпирические корреляции

Эмпирические корреляции	R^2
$\ln \gamma^{i-bu} = -0.275x^{n-bu} + 0.585x^{MeOH} - 1.543x^{MTBE} + 0.019T - 6.377$	1
$\ln \gamma^{n-bu} = -0.29x^{i-bu} + 0.56x^{MeOH} - 1.536x^{MTBE} + 0.0185T - 6.266$	1
$\ln \gamma^{MeOH} = 15.12x^{i-bu} + 15.22x^{n-bu} + 13.69x^{MeOH} + 12.7x^{MTBE} - 0.015T - 7.4$	0,9939
$\ln \gamma^{MTBE} = 3.53x^{i-bu} + 2.64x^{n-bu} + 3.35x^{MeOH} + 1.42x^{MTBE} + 0.0007T - 5.3$	0,9902

Примечание: верхние индексы i -бу, n -бу, MeOH, MTBE относятся к изобутилену, n -бутену, метанолу и МТБЭ соответственно.

Исследования показали, что состав смеси и температура оказывают существенное влияние на коэффициенты активности компонентов. Наибольшее отклонение от идеальности и чувствительность к изменению состава наблюдается для метанола. Полученные соотношения были использованы при построении модели для целей управления совмещенным реакционно-ректификационным процессом синтеза МТБЭ.

Верификация модели

Результат расчета материального баланса по уравнениям (6), (8), (9) представлен на рисунках (2-5).

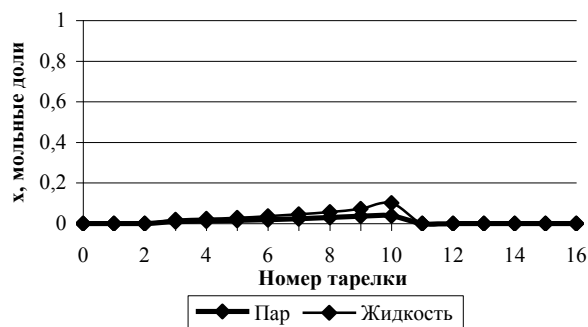


Рисунок 2 – Результат расчета концентрации изобутилена

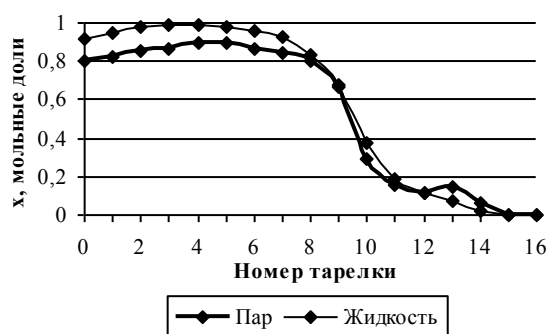


Рисунок 3 – Результат расчета концентрации н-бутена



Рисунок 4 – Результат расчета концентрации метанола

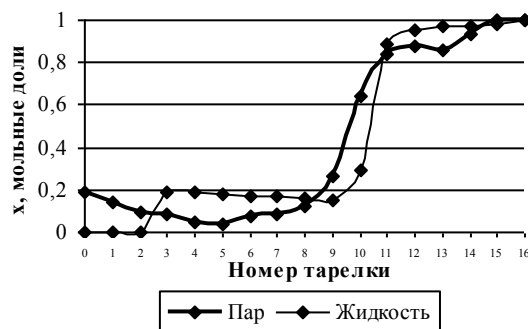


Рисунок 5 – Результат расчета концентрации метил-трет-бутилового эфира

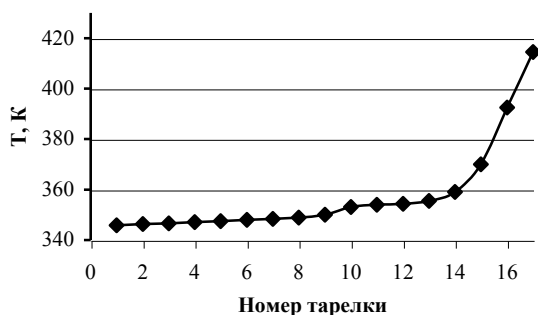


Рисунок 6 – Результат расчета температуры

Расчет температурного профиля проводился с использованием полиномиального соотношения энтальпий потоков жидкости и пара с температурой, общий вид которого

$$H = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4 \quad (13)$$

Результат расчета температуры представлен на рис. 6.

Сравнение экспериментальных и расчетных выходных данных приведе-

но в таблице 3 [1].

Таблица 3 – Сравнение выходных исходных данных с экспериментальными

Параметры	Эксперимент	Расчет	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Состав потока, выходящего из ректификационной зоны (жидкая фаза), мольные доли				
x^{i-bu}	0,00	0,00	0,00	0,00
x^{n-bu}	0,78	0,91	0,13	14,00
x^{MeOH}	0,10	0,22	0,12	120,00
x^{MTBE}	0,00	0,00	0,00	0,00
Состав потока, выходящего из ректификационной зоны (паровая фаза), мольные доли				
y^{i-bu}	0,00	0,00	0,00	0,00
y^{n-bu}	0,91	0,82	0,09	9,80
y^{MeOH}	0,08	0,04	0,04	50,00
y^{MTBE}	0,00	0,14	0,14	-
Состав потока, выходящего из отпарной зоны (жидкая фаза), мольные доли				
x^{i-bu}	0,00	0,00	0,00	0,00
x^{n-bu}	0,012	0,011	0,001	8,30
x^{MeOH}	0,01	0,01	0,00	0,00

x^{MTBE}	0,99	0,98	0,01	1,00
Состав потока, выходящего из отпарной зоны (паровая фаза), мольные доли				
y^{i-bu}	0,00	0,00	0,00	0,00
y^{n-bu}	0,07	0,06	0,01	14,28
y^{MeOH}	0,00	0,00	0,00	0,00
y^{MTBE}	0,99	0,95	0,04	4,00
Температура конденсатора, К	348	345	3	0,86
Температура кипятильника, К	425	416	9	2

Согласно данным таблицы 3 расчетные значения находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, опубликованными в литературе. При этом наибольшее значение погрешности соответствует содержанию метанола и н-бутена. Данный факт объясняется образованием в аппарате азеотропной смеси «метанол-н-бутен» при температуре 347,9 К и давлении 1150 кПа. Явление азеотропии характеризуется наличием экстремума на диаграмме «состав-свойство», следовательно, в данном случае, зависимость, связывающая коэффициенты активности с температурой и концентрацией – степенная. Однако для целей управления более целесообразно использовать экспоненциальные аппроксимации, несмотря на наличие погрешности расчета.

В целом, модель отражает основные закономерности поведения процесса, следовательно, математическая модель может использоваться для дальнейшего анализа множественности стационарных состояний.

В **четвертой главе** предлагается подход к анализу устойчивости реакционно-ректификационных процессов, сущность которого заключается в поиске частной производной функции по интересующему технологическому или конструктивному параметру. Поскольку множественность возможна только в окрестности точки, в которой производная функции равна нулю или не существует, то необходимо найти области значений технологических параметров, имеющие физический смысл, которые удовлетворяют данному требованию. В работе проводился анализ устойчивости процесса на основе уравнений (6), (8), (9) материального и (10), (11), (12) теплового балансов. Расчет производных по концентрации компонентов, а также по паровому и флегмовому числам, выполнен отдельно для каждой тарелки. Расчет проводится в программе MathCad.

Рассмотрим в качестве исследуемого параметра паровое и флегмовое числа. Уравнения материального и теплового балансов представлены как функции от исследуемого технологического параметра. Корни для выражений $\frac{\partial F_3^m}{\partial P} = 0; \frac{\partial F_3^h}{\partial P} = 0$ и $\frac{\partial F_1^m}{\partial R} = 0; \frac{\partial F_2^m}{\partial R} = 0; \frac{\partial F_1^h}{\partial R} = 0; \frac{\partial F_2^h}{\partial R} = 0$, имеющие физический и технологический смысл, приведены в табл. 4–5.

Таблица 4 – Флегмовое число R , соответствующее области множественности стационарных состояний (реакционная и ректификационная секции колонны)

№ тарелки	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	-	0,01	1,07	2,36	-	0,42	1,46	2,49	3,47	4,48	-

Из табл. 4 видно, что область единственности стационарного состояния процесса наблюдается при $R > 4,48$. При этом согласно результатам исследований, проведенных в четвертой главе, оптимальным значением R является 5. Таким образом, поддержание флегмового числа на данном уровне обеспечит эксплуатацию установки в области единственного стационарного состояния.

Таблица 5 – Паровое число P , соответствующее области множественности стационарных состояний (исчерпывающая секция колонны)

№ тарелки	11	12	13	14	15	16 (кипятильник)
P	-	-	-	1,11; 0,07	0,79; 0,56	-

По результатам расчета, приведенным в таблице 5, можно сделать вывод о том, что работа колонны в области единственного стационарного состояния возможна при поддержании парового $P > 1,11$. Это хорошо согласуется с исследованиями, проведенными в пятой главе, по итогам которых оптимальное паровое число составляет $P = 9$.

В выявленных областях множественности выполнен поиск стационарных состояний колонны в статическом режиме (рис. 7).

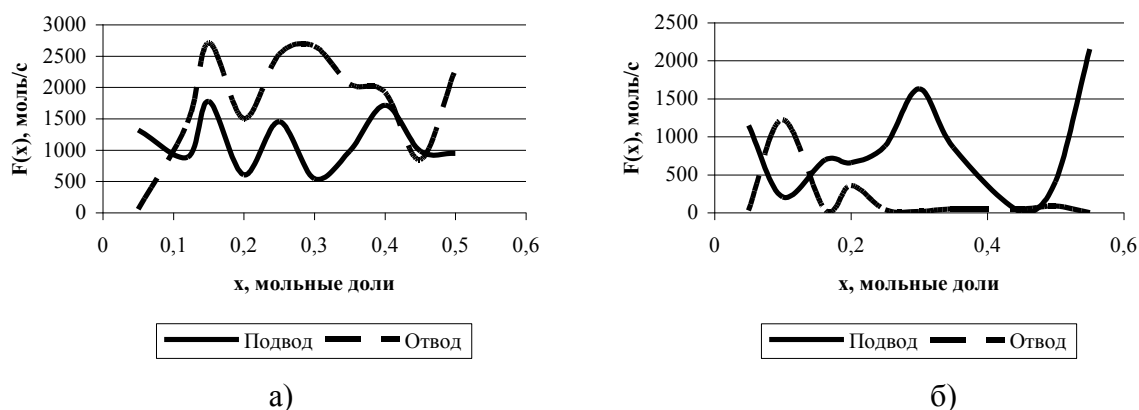


Рисунок 7 – Множественность стационарных состояний в реакционной секции колонны в зависимости от концентрации а) метанола; б) метил-трет-бутилового эфира

Таблица 6 – Составы материальных потоков, соответствующие стационарным состояниям в реакционной секции колонны

C_1		C_2		C_3	
x^{i-bu}	0,08	x^{i-bu}	0,08	x^{i-bu}	0,01
x^{MeOH}	0,41	x^{MeOH}	0,47	x^{MeOH}	0,11
x^{MTBE}	0,14	x^{MTBE}	0,08	x^{MTBE}	0,47
x^{n-but}	0,37	x^{n-but}	0,37	x^{n-but}	0,41
$S, \%$	28,9	$S, \%$	16,5	$S, \%$	97,0

компонентов смеси. Составы, соответствующие стационарным состояниям реакционной зоны колонны представлены в таблице 6 (S – выход целевого про-

На рис. 7 функции подвода и отвода вещества представлены положительной и отрицательной частью ур. (10) материального баланса для реакционной секции колонны. Точки пересечения графиков прихода и расхода соответствуют стационарным состояниям.

Как показывает рис. 7, в реакционной зоне возможны три стационарных состояния, соответствующие различным концентрациям

дукта). Для того чтобы подтвердить существование, объяснить механизм возникновения и выяснить пути попадания в то или иное стационарное состояние, выполнено исследование динамического поведения функций материального и теплового балансов. С этой целью уравнения материального баланса представлены отдельно массообменной и кинетической составляющей, суммарное изменение которых:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dF_2^m}{dt} &= \sum_{j=0}^{C-1} \left(\frac{f}{R} + \frac{f}{R} \cdot \frac{f}{k_i} + \left[\frac{f}{R} \right] \cdot \frac{f^2}{k_i \cdot k_{i-1}} + \dots + \frac{f^i}{\prod_{i=1}^M k_i} - \frac{x_i}{x_d} + k_f \cdot \left(\frac{x^{i-but} \cdot \gamma^{i-but}}{x^{MeOH} \cdot \gamma^{MeOH}} - \frac{x^{MTBE} \cdot \gamma^{MTBE}}{K_{eq} (x^{MeOH} \cdot \gamma^{MeOH})^2} \right) \right) \\ \frac{dF_2^h}{dt} &= \frac{f}{H_{G_{i+1}}} \cdot \left(\frac{H_d}{R} + \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{H_d \cdot f}{R} + \frac{H_d \cdot \prod_{i=1}^M f_i}{R} + H_d \cdot \prod_{i=1}^M f_i + r_d \cdot \prod_{i=1}^M f_i + \dots + r_d \cdot \prod_{i=1}^M f_i - r_d \cdot \prod_{i=1}^M f_i + r_i - r_d \right) + r_d \right) - \Delta H_{x.p.} \cdot \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} - H_{G_{i+1}} \end{aligned} \right. \quad (14)$$

В результате, на тарелках реакционной зоны наблюдалось наличие множественности стационарных состояний для уравнений как материального, так и теплового балансов. На рис. 8 представлено изменение количества вещества метанола и МТБЭ с течением времени на тарелке №9 при $R=4,48$ (табл. 4).

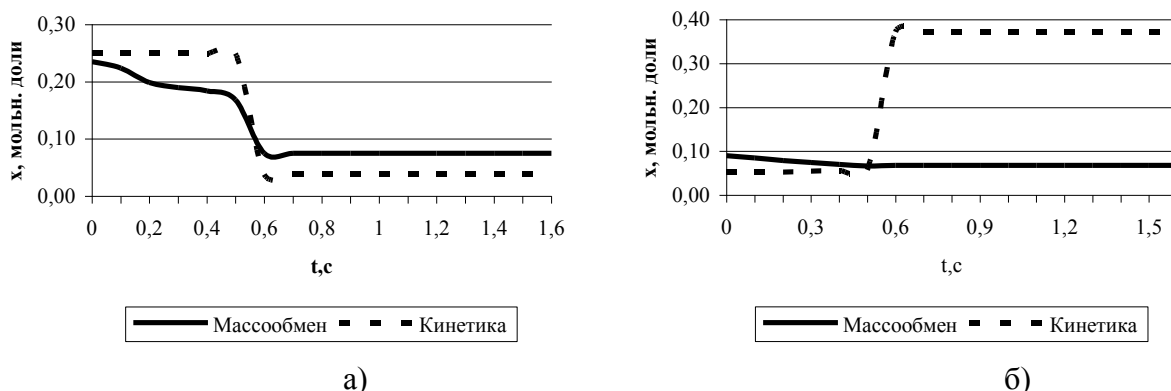


Рисунок 8 – Изменение количества а) метанола, б) метил-трет-бутилового эфира с течением времени

Как видно из рис. 8, при значениях времени от $t=0,2$ с до $t=0,5$ с и при $t>0,6$ с наблюдается наличие областей, в которых концентрация не меняется со временем. Данные области соответствуют стационарным состояниям (C_1 при $t=0,2-0,5$ с и C_3 при $t\geq 0,6$ с), при этом, в районе $t=0,6$ с происходит переход из одного стационарного состояния в другое с резким изменением характера процесса: в условиях стационарного состояния C_1 наблюдается преобладание кинетической составляющей материального баланса для метанола и преобладание массообменной составляющей для МТБЭ; в условиях стационарного состояния C_3 – преобладание массообменной составляющей для метанола и кинетической для МТБЭ. Вероятно, подобное изменение характера процесса является причиной перехода из одного стационарного состояния в другое.

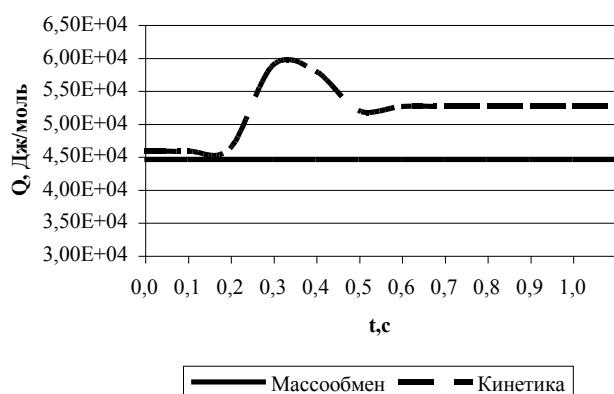
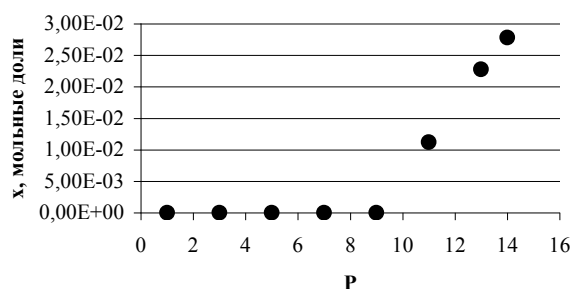


Рисунок 9 – изменение количества теплоты с течением времени

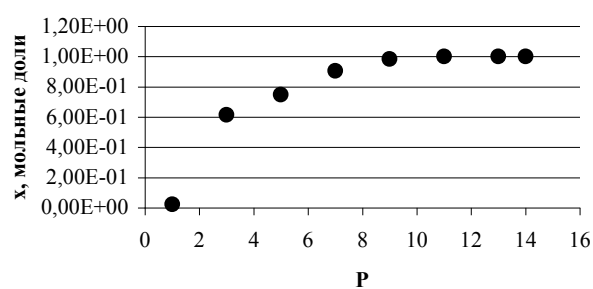
химической реакции. Разрушение данного азеотропа возвращает метанол в реакционную секцию колонны из ректификационной. В то же время при $T=405,9$ К и $P=1150$ кПа наблюдается образование азеотропной смеси «метанол – МТБЭ», позволяющее высококипящему метанолу не отделяться в кубовом остатке колонны, а возвращаться в реакционную зону. Оба процесса способствуют достижению более высокой степени превращения МТБЭ.

Значение мольной доли компонентов при каждом стационарном состоянии определяется суммированием количества вещества, образовавшегося в результате химической реакции и массообмена. Как видно из таблицы 5, наиболее выгодным стационарным состоянием является C_3 , поскольку соответствует большей степени превращения целевого продукта. Таким образом, динамическим расчетом дополнительно подтверждается нежелательность поддержания флегмовых чисел, приведенных в таблице 3.

Кроме того, четвертая глава посвящена исследованию и оптимизации технологических режимов реакционно-ректификационного аппарата на математической модели в HYSYS. С помощью модели были проведены исследования по определению оптимальных флегмового и парового чисел, расходов реагентов в питании. Поскольку целевым продуктом процесса является МТБЭ, на рисунках 10-11 представлены зависимости мольной доли МТБЭ в дистилляте и кубовом остатке от флегмового и парового чисел.

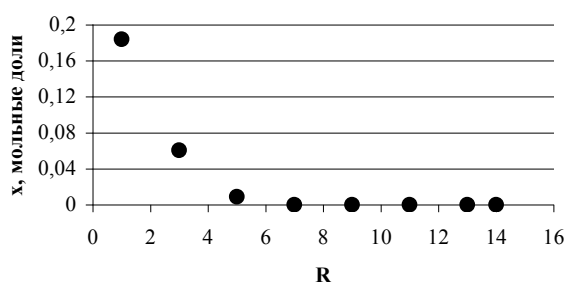


а)

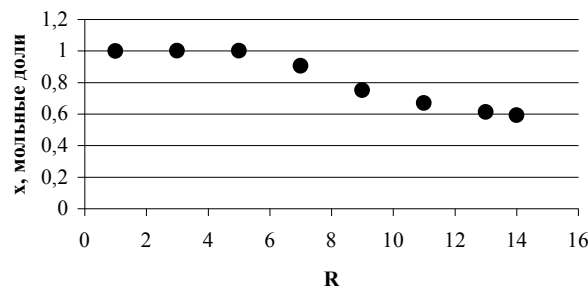


б)

Рисунок 10 – Зависимость содержания метил-трет-бутилового эфира в потоке а) дистиллята, б) кубового остатка в зависимости от парового числа



а)

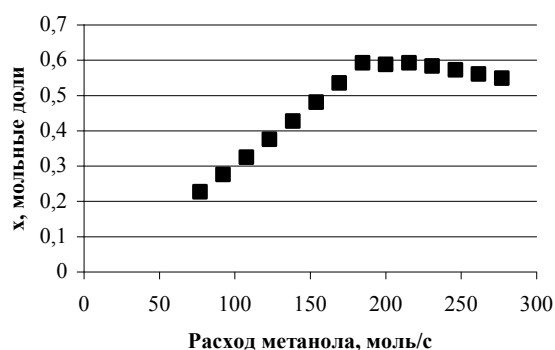


б)

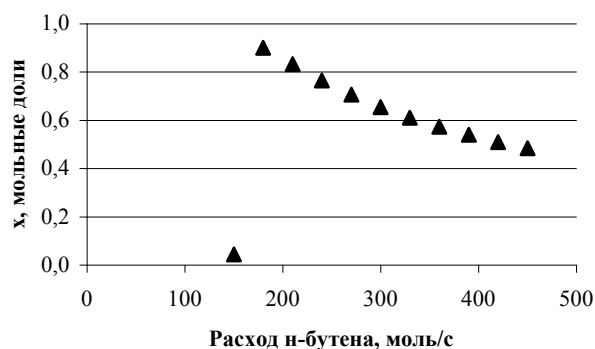
Рисунок 11 – Зависимость содержания метил-трет-бутилового эфира в потоке а) дистиллята, б) кубового остатка в зависимости от флегмового числа

Поскольку МТБЭ является целевым продуктом в кубовом остатке, увеличение парового числа выше 9 является невыгодным. Исследование по флегмовому числу показывает, что максимум продукта реакции в остатке наблюдается при $R=5$. Повышение флегмового числа выше этого значения также невыгодно. Режимные значения парового и флегмового чисел $P=7$; $R=7$. При поддержании оптимального парового числа нагрузка кипятильника, согласно расчетам, возрастает всего на 2,8% (с $37 \cdot 10^6$ Дж/с до $38 \cdot 10^6$ Дж/с), в то время как уменьшение флегмового числа до оптимального значения $R=5$ снижает нагрузку конденсатора на 36,4% (с $33 \cdot 10^6$ Дж/с до $21 \cdot 10^6$ Дж/с). Следовательно, рекомендации по поддержанию оптимальных режимов выгодны не только технологически, но и экономически.

Также проведено исследование по расходу метанола и н-бутена, как компонентов, наиболее сильно влияющих на парожидкостное равновесие в системе (рис. 12).



а)



б)

Рисунок 12 – Зависимость содержания метил-трет-бутилового эфира в потоке кубового остатка в зависимости от расхода а) метанола, б) н-бутена

Согласно рис. 12 а), оптимальный расход метанола лежит в пределах от 200 до 230 моль/с. Это соответствует небольшому стехиометрическому избытку метанол : изобутилен, приблизительно, как 1,2:1, по сравнению со стандартным режимом работы колонны. В то же время, увеличивать избыток метанола выше этого соотношения нецелесообразно, поскольку далее идет снижение со-

держания целевого продукта в кубовом остатке. Вероятно, избыток метанола является причиной распада азеотропной смеси метанол – МТБЭ, и более высококипящий метанол отделяется в кубе колонны. Оптимальный расход н-бутена составляет 195-200 моль/с, что практически в 1,5 раза меньше, чем в стандартном режиме работы колонны.

Также в рамках главы было проведено исследование влияния эффективности контактных устройств на поведение процесса. На рис. 13 приведены результаты расчета концентрации метил-трет-бутилового эфира в жидкой фазе при различных значениях эффективности ситчатой тарелки в широком диапазоне.

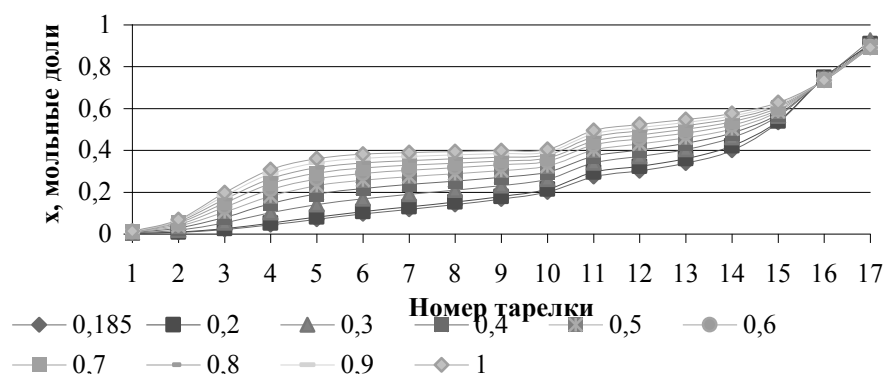


Рисунок 13 – Концентрация метил-трет-бутилового эфира в жидкой фазе при различных значениях эффективности тарелки

Как видно из рис. 13, во всем диапазоне исследуемых значений эффективности не наблюдается перехода из одного стационарного состояния в другое. Следовательно, эффективность контактного устройства и параметры тепло- и массопереноса на тарелке не являются потенциальными источниками множественности стационарных состояний. Таким образом, целесообразность выбора равновесной модели для исследования множественности стационарных состояний реакционной ректификации дополнительно подтверждается.

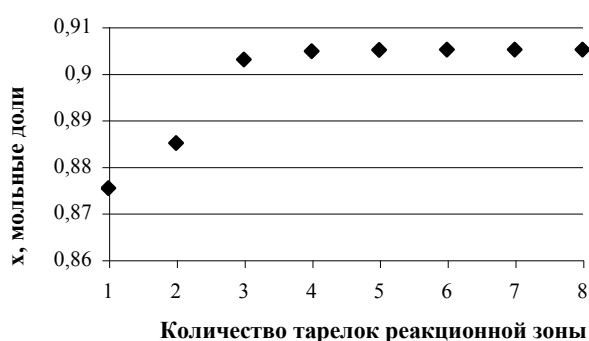


Рисунок 14 – Зависимость содержания метил-трет-бутилового эфира в потоке кубового остатка от количества тарелок реакционной зоны

В рамках работы были даны рекомендации по усовершенствованию конструкции аппарата. Количество тарелок в реакционной зоне колонны составляет 8. На рис. 14 приведена зависимость мольной доли целевого продукта (МТБЭ) от количества тарелок реакционной зоны.

Согласно рис. 14 выход целевого продукта с увеличением числа тарелок растет, однако, при числе тарелок более 4, степень превращения МТБЭ изменяется незначительно и дальнейшее увеличение реакционной зоны нецелесообразно. Уменьшение реакционной зоны колонны на 50 % позволит снизить капитальные

затраты на процесс.

Выводы:

1. Неидеальность парожидкостного равновесия и образование азеотропов является одной из причин возникновения множественности стационарных состояний. В результате парожидкостного анализа системы на основе уравнения Вильсона было установлено, что зависимость коэффициентов активности от температуры и концентрации компонентов имеет экспоненциальный характер. При этом наибольшим образом на равновесие в системе оказывают влияние метанол и н-бутен.
2. Оптимизация технологических и конструкционных параметров колонны зависит от многих факторов: параметров входных потоков, содержания инертного компонента в системе, орошения, параметров кипятильника и конденсатора, размера и расположения реакционной зоны. Решение данной задачи было найдено с помощью метода математического моделирования в среде распространенных САПР. По итогам оптимизационных расчетов получены области оптимальных значений управляющих параметров установки:
 - оптимальное флегмовое число (R) = 5;
 - оптимальное паровое число (P) = 9;
 - оптимальный расход метанола (F_{met}) = 200-230 моль/с;
 - оптимальный расход н-бутена ($F_{\text{n-but}}$) = 125-200 моль/с;
 - оптимальный расход изобутилена ($F_{\text{i-but}}$) = 175-190 моль/с.
 - оптимальное соотношения метанол : изобутилен – 1,2:1.Поддержание оптимальных параметров также снизит эксплуатационные затраты на орошение на 36,4%. Увеличение парового числа вызовет рост затрат всего на 2,8%.
3. Потенциальными источниками множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса являются нелинейная зависимость константы химической реакции от температуры, нелинейная зависимость коэффициентов активности от температуры и концентрации, концентрация метанола, соотношение расходов потоков жидкости и пара. Для анализа потенциальных источников нелинейности сформирована фундаментальная математическая модель процесса, с помощью которой установлено, что с увеличением числа ступеней разделения в колонне, вероятность множественности стационарных состояний увеличивается.
4. Механизм перехода из одного стационарного состояния в другое обусловлен разогревом реакционной смеси за счет теплоты химической реакции. При этом происходит разрушение азеотропной смеси «метанол – н-бутен», что способствует возврату метанола в реакционную зону колонны, а также образование азеотропа «метанол – метил-трет-бутиловый эфир», возвращающего метанол в зону реакции из отпарной секции. Оба процесса способствуют более высокой конверсии целевого продукта.
5. Разработанная математическая модель связывает концентрацию и температуру на каждой тарелке колонны с известными управляющими параметрами.

Использование модели позволяет значительно сократить итерационные расчеты, что делает модель пригодной для целей управления.

6. Выход целевого продукта (метил-трет-бутилового эфира) в значительной степени зависит от стационарного состояния, в котором протекает процесс. Установлено, что количество стационарных состояний в колонне реакционной ректификации равно трем, и все из них являются устойчивыми.
4. Установлено, что причиной множественности данных стационарных состояний колонны реакционной ректификации является сложность взаимодействия кинетической и массообменной составляющей материального баланса, при этом попадание системы в то или иное стационарное состояние зависит от преобладающего вклада одной из них в изменение расхода (концентрации) компонента. Конструкционные особенности и эффективность контактного устройства не являются причиной множественности стационарных состояний.
6. Проведенный анализ множественности стационарных состояний позволяет выявить области управляющих технологических параметров, соответствующих единственному стационарному состоянию: флегмовое число (R) не менее 4,48; паровое число (P) не менее 1,11;
7. Практические рекомендации по эксплуатации установки включают в себя как критерии, гарантирующие работу в области единственного стационарного состояния, так и области режимных параметров, поддержание которых гарантирует максимальный выход целевого продукта. Поддержание рекомендованных параметров гарантирует работу установки в области единственного и оптимального стационарного состояния, при котором степень превращения метил-трет-бутилового эфира составляет 97-100%.
8. Исследования на математической модели позволяют дать рекомендацию по усовершенствованию конструкции аппарата, согласно которой возможно уменьшение реакционной зоны на 50% без снижения выхода целевого продукта.

Список цитируемой литературы

1. Hauan S., Hertzberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1995. 34(3). 987 – 991.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (Перечень ВАК):

1. Самборская М.А., Кравцов А.В., Митянина О.Е. Моделирование парожидкостного равновесия в системе «Изобутилен – н-бутен – метанол - МТБЭ» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. №8. С. 11-14.
2. Митянина О.Е., Самборская М.А., Кравцов А.В. Моделирование и исследование реакционно-ректификационной колонны в среде HYSYS // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. №. 2. С. 6-11.
3. Самборская М.А., Кравцов А.В., Митянина О.Е. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний ре-

акционнo-ректификационнoгo процесса // Известия Томскoгo политехническoгo университета. 2011. №9. Т. 319. С. 90-95.

Другие публикации:

1. Дерина К.В., Митянина О.Е. Исследование колонны реакционной ректификации в расчетной среде HYSYS //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ. 2010. С. 24-25;
2. Синицына Е.А., Митянина О.Е. Анализ устойчивости реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ. 2010. С. 113-115;
3. Митянина О.Е., Дерина К.В. Reactive-Distillation Column Research and Optimization // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. Т 2. С. 256-257;
4. Митянина О.Е., Самборская М.А., Кравцов А.В. Анализ динамики реакционно-ректификационных процессов на примере синтеза МТБЭ //Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Всероссийская молодежная школа-конференция - Омск, 16-24 мая 2010. - Омск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2010. С. 243-245;
5. Митянина О.Е. Исследование реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ. 2010. С. 84-86;
6. Самборская М. А., Митянина О. Е., Кравцов А. В. , Дерина К. В. Анализ равновесной и неравновесной моделей реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ // Нефтегазопереработка-2011: Международная научно-практическая конференция, Уфа, 24-27 Мая 2011. - Уфа: ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». 2011. С. 200-201;
7. Самборская М. А., Кравцов А. В., Митянина О. Е. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции, Томск, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ. 2011. С. 803-806;
8. Дерина К. В., Митянина О. Е., Самборская М. А. Исследование технологических режимов и оптимизация реакторно-ректификационного процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции, Томск, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011. С. 798-800;
9. Даулетбаков Д.А., Митянина О.Е., Самборская М.А. Анализ устойчивости реакционно-ректификационной колонны синтеза метил-трет-бутилового

- эфира (МТБЭ) // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции, Томск, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ. 2011. С. 800-802;
10. Митянина О. Е. , Самборская М. А. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса синтеза высокооктановых добавок // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск. - Томск: Изд-во ТПУ. 2011. Т. 2. С. 50-52;
 11. Федорова Д.А., Митянина О.Е. Математическое моделирование реакционно-ректификационных процессов синтеза высокооктановых добавок //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. Томск: Изд. ТПУ. 2010. С. 32-33;
 12. Самборская М.А., Митянина О.Е. Моделирование и исследование реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ //Инновации в химии: достижения и перспективы: материалы Всероссийской конференции молодых учёных и специалистов, аспирантов и студентов - Москва, 19-23 апреля 2010. - Москва: МГУ. 2010. С. 142;
 13. Даулетбаков Д.А., Митянина О.Е. Математическое моделирование реакционно-ректификационных процессов //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. С. 19-21;
 14. Самборская М.А., Митянина О.Е., Кравцов А.В. Математическое моделирование реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ //Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых ученых: Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов - Рязань, 4-6 ноября 2009. Рязань: РГУ им. С.А. Есенина. 2009. С. 251-254;
 15. Кравцов А.В., Самборская М.А., Митянина О.Е., Дерина К.В. Особенности расчета реакционно-ректификационной колонны в среде HYSYS //Нефтепереработка - 2010: Международная научно-практическая конференция - Уфа, 25-28 мая 2010. Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. С. 242-244;
 16. Митянина О.Е. Моделирование и управление совмещенными реакционно-ректификационными процессами на примере синтеза МТБЭ//Современные технологии и результаты геологических исследований в изучении и освоении недр Земли: научные труды лауреатов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского Фестиваля науки. Томск: Изд-во ТПУ. 2011. С. 297-301.