

На правах рукописи



СИТНИКОВ ДЕНИС НИКОЛАЕВИЧ

**ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ МЕТАНОЛА ВОДОЙ
ИЗ СМЕСИ ЕГО С ПАРАФИНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ**

05.17.08. – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск-2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет», Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ангарская государственная техническая академия».

Научный руководитель:

Ульянов Борис Александрович

доктор технических наук, профессор
«Ангарская государственная техническая академия», заведующий кафедрой
химической технологии топлива.

Официальные оппоненты:

Косинцев Виктор Иванович

доктор технических наук, профессор
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
профессор кафедры ОХТ

Подоплелов Евгений Викторович

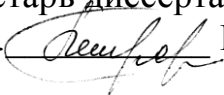
кандидат технических наук, доцент
«Ангарская государственная техническая академия», заведующий кафедрой машины
и аппараты химических производств

Ведущая организация: ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», г. Ангарск

Защита состоится «26» марта 2013 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан « ____ » февраля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доцент, к.т.н.  **Петровская Т.С.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Системы, состоящие из метанола, парафиновых углеводородов и воды имеют важное практическое значение. Эти системы образуются, например, при синтезе метил-трет-бутилового эфира, который является одним из востребованных продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Он используется в качестве добавки к бензинам, повышающей октановое число. Указанные системы образуются также при выделении парафиновых углеводородов путем азеотропной ректификации углеводородных смесей с метанолом.

Для определения условий разделения смесей метанола и парафиновых углеводородов необходимы данные о взаимной растворимости и равновесии в трехкомпонентных системах метанол–вода–углеводород, а также в бинарных системах, образующих многокомпонентные смеси. Чтобы использовать экспериментальные данные в расчетах, необходимо адекватное описание с помощью соответствующих моделей. Получение новых данных о равновесии в системах метанол–вода–углеводород и их термодинамическое описание представляет собой актуальную задачу.

Элементарные акты массопередачи в системах жидкость–жидкость и в особенности процессы, протекающие в дисперсной фазе, в настоящее время изучены недостаточно, а между выводами различных исследователей имеются противоречия. Также слабо исследованы эти процессы при наложении физических воздействий. В частности, известно, что акустические колебания оказывают существенное влияние на процессы массообмена при экстракции. Однако, сведений о механизме и закономерностях звуковой и ультразвуковой интенсификации процессов экстракции крайне недостаточно для расчета и реализации их в промышленной практике. Поэтому исследование процессов экстракции в условиях акустического воздействия является актуальным и представляет большой научный и практический интерес.

Данная работа выполнялась в соответствии с заданием Федерального агентства по образованию по теме “Исследование интенсификации тепло- и массообмена с помощью кавитации и акустических воздействий” (2006-2010 гг.). Номер государственной регистрации НИР: 0120.0603208.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление термодинамических и кинетических закономерностей процесса экстракции метанола из углеводородов парафинового ряда и интенсификация процесса в распылительных экстракционных колоннах.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Исследование взаимной растворимости и равновесия бинарных смесей метанола с н-гептаном, н-гексаном, н-пентаном и их термодинамическое описание;
2. Исследование взаимной растворимости и равновесия трехкомпонентных систем метанола, воды с углеводородами н-гептаном, н-гексаном, н-пентаном, н-бутаном и их термодинамическое описание;

3. Исследование кинетики экстракции метанола водой из смеси его с н-гексаном при свободном всплывании и акустических воздействиях;
4. Подтверждение установленных зависимостей в процессе анализа и интенсификации экстракции метанола из отработанной бутан-бутиленовой фракции производства метил-трет-бутилового эфира в условиях ОАО «Ангарская нефтехимическая компания».

Объект исследования – Системы, состоящие из метанола, воды и углеводородов парафинового ряда.

Предмет исследования – Термодинамические и кинетические процессы, протекающие при экстракции метанола из углеводородов парафинового ряда.

Научная новизна

1. Установлено что зависимость параметров бинарного взаимодействия модели *NRTL* от температуры характеризуется эмпирическими коэффициентами уравнения регрессии. Предложены значения эмпирических коэффициентов уравнения регрессии, позволяющие, в зависимости от температуры, рассчитать параметры бинарного взаимодействия компонентов в смесях, содержащих метанол, воду и углеводороды парафинового ряда, и осуществить расчет равновесных концентраций сосуществующих фаз.
2. Установлена доля эффективности массообмена, приходящаяся на стадии формирования капель и их коалесценции при выходе из слоя сплошной фазы (на концевые эффекты). Установлено, что при высоте слоя воды в 1 м на долю концевых эффектов приходится ~ 20 % общей эффективности массообмена. Эта величина уменьшается прямо пропорционально с увеличением высоты слоя.
3. Установлен стационарный характер массообмена в каплях при их свободном всплывании. Получена обобщенная зависимость критерия Шервуда от диффузионного критерия Пекле и критерия Шмидта.
4. Установлено, что воздействие ультразвука частотой 22 кГц и мощностью 5 Вт/см² приводит к существенному (до 30 %) увеличению степени извлечения метанола из капель по сравнению с условиями свободного всплывания. Это объясняется воздействием акустических колебаний на капли в период их формирования и коалесценции.

Практическая значимость работы

1. Предложены уравнения для расчета коэффициентов массоотдачи в дисперсной фазе и скорости движения крупных капель, которые рекомендуется использовать при расчете и проектировании распылительных экстракционных колонн.
2. Получены зависимости параметров бинарного взаимодействия компонентов от температуры, которые позволяют рассчитать равновесие бинарных и тройных смесей, образованных метанолом, водой и углеводородами н-гептаном, н-гексаном, н-пентаном или н-бутаном с помощью модели *NRTL* в интервале температур от 0 до 30 °С.
3. Разработаны и внедрены в производство рекомендации по интенсификации процесса экстракции метанола из отработанной бутан-бутиленовой фракции в

условиях ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Реальный экономический эффект от внедрения рекомендаций составляет 3482 тыс. рублей в год, что подтверждается актом о внедрении от 07 ноября 2011.

4. Результаты исследований внедрены в учебный процесс в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет».

На защиту выносятся

1. Новые данные по растворимости и равновесию в бинарных смесях метанол–н-гептан, метанол–н-гексан, метанол–н-пентан и их термодинамическое описание;
2. Термодинамическое описание равновесия в тройных смесях метанола, воды и углеводородов – н-гептана, н-гексана, н-пентана, н-бутана;
3. Оценка доли концевых эффектов в общей эффективности массообмена при экстракции метанола из одиночных капель;
4. Обобщенное уравнение для расчета коэффициента массоотдачи в крупных каплях;
5. Эффекты воздействия ультразвука на скорость массообмена в дисперсной фазе;
6. Алгоритм и программа поверочного расчета распылительной колонны экстракции.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 23-й международной конференции “Математические методы в технике и технологиях” (Саратов, 2010 г.); на IV международной конференции “Экстракция органических соединений” (Воронеж, 2010 г.); на 24-й международной конференции “Математические методы в технике и технологиях” (Киев, 2011 г.); на международной конференции “Нефть и газ Западной Сибири” (Тюмень, 2011 г.); на V Всероссийской конференции “Актуальные вопросы защиты окружающей среды” (Улан-Удэ, 2008 г.); на Всероссийской конференции “Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов” (Иркутск, 2012 г.); на научно-технической конференции “Современные технологии и научно-технический прогресс” (Ангарск, 2009 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в Перечень ВАК, 1 патент на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 107 наименований, приложения. Работа содержит 31 таблицу и 27 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность кандидату технических наук, доценту Семёнову Ивану Александровичу за ценные советы и 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 рассмотрено термодинамическое описание идеальных и реальных жидких смесей. В качестве термодинамического потенциала использована свободная энергия Гиббса, частная производная от которой $(\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}}$ носит название химического потенциала μ_i . Отклонения свойств реальных смесей от идеальных могут характеризоваться избыточной молярной энергией Гиббса g^{ex} :

$$g^{ex} = \sum_{i=1}^N (\mu_i - \mu_i^{id}) \cdot x_i = RT \sum_{i=1}^N \ln(\gamma_i) \cdot x_i \quad (1)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента.

Из используемых на практике моделей, которые подробно рассмотрены в монографии Уэйлеса, наибольшее внимание уделено модели локального состава (*NRTL*), в соответствии с которой величина g^{ex} описывается следующей зависимостью:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_{k=1}^n x_k G_{ki} \right]; \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (3)$$

где τ_{ij} и τ_{ji} – энергетические параметры бинарного взаимодействия, характеризующие взаимодействие пар компонентов i - j ; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ – параметры, характеризующие степень упорядоченности распределения молекул в растворе; n – число компонентов раствора.

Модель *NRTL* может быть использована для расчета коэффициентов активностей компонентов в многокомпонентных смесях на основе сведений о параметрах τ_{ij} , τ_{ji} и α_{ij} , полученных при исследовании бинарных смесей.

В главе рассмотрены вопросы формирования капель, скорости их движения, а также массопередачи в распылительных экстракционных колоннах.

Осуществлен анализ имеющихся расчетных зависимостей, а также моделей массообмена, которые базируются на представлениях о циркуляции жидкости внутри капель. Показано, что вопросы о стационарности процесса массоотдачи внутри капли во время ее движения и учете концевых эффектов, связанных со стадиями образования и коалесценции капель при выходе из слоя сплошной фазы, изучены недостаточно.

Выполнен обзор работ, в которых рассматривается влияние акустических воздействий на процессы массообмена при экстракции. Из обзора следует, что возможна интенсификация массообменных процессов в акустическом поле.

На основе проведенного анализа литературных данных сделаны выводы и сформулированы цель и задачи работы.

В главе 2 исследована взаимная растворимость метанола в углеводородах, парафинового ряда – н-гептане, н-гексане, н-пентане. Опыты проводились в термостатируемой ячейке при разных температурах. В качестве сосуда использовалась стеклянная делительная воронка, в которую заливалась смесь метанола и углеводорода известного состава, образующая гетерогенную систему. После термостатирования в воронку добавляли один из компонентов – метанол или углеводород до исчезновения расслоения, полной однородности и прозрачности смеси. По количеству израсходованного компонента определяли состав смеси в точке гомогенности, который выражали в массовых процентах.

Опыты показали, что с углеводородами меньшей молярной массы, например, н-пентаном, метанол растворяется лучше, чем с н-гептаном и влияние

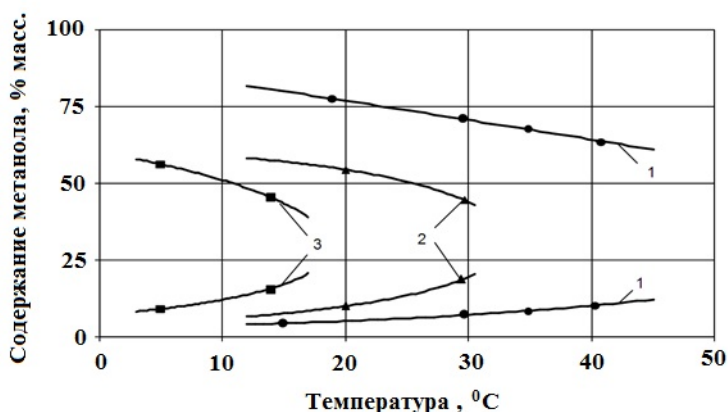


Рис. 1 Зависимость взаимной растворимости компонентов смесей: метанол-н-гептан (1), метанол-н-гексан (2) и метанол-н-пентан (3) от температуры.

температуры на растворимость таких смесей проявляется более существенно (рис. 1). Для оценки точности результатов экспериментов выполнено сравнение их с данными о растворимости рассматриваемых компонентов, полученными другими исследователями.

Сравнительный анализ показал, что наши результаты хорошо согласуются с данными, взятыми из литературных источников (рис. 2).

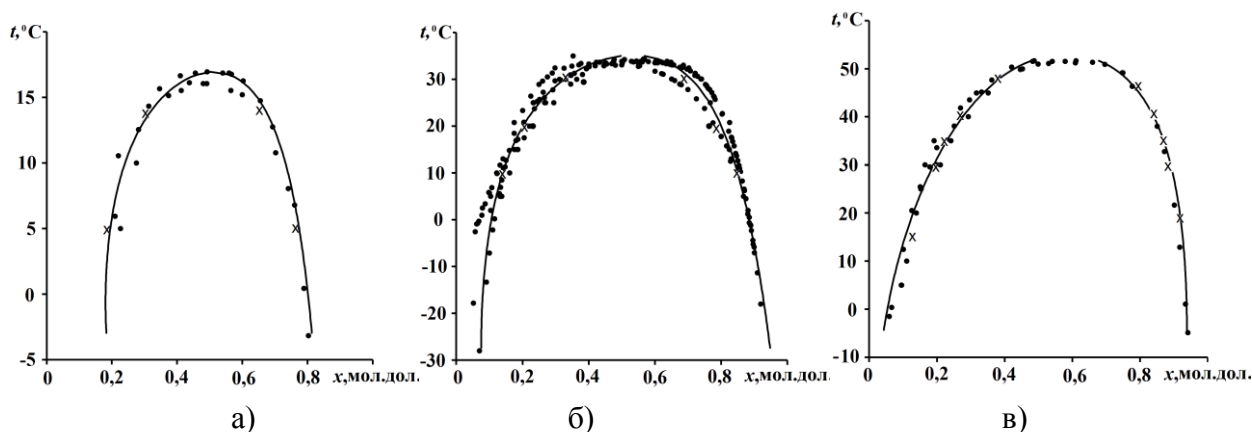


Рис. 2 Диаграммы растворимости метанола в н-пентане (а), н-гексане (б) и н-гептане (в) (× – данные, полученные нами при титровании, • – данные, взятые из 16 литературных источников).

Сведения по взаимной растворимости компонентов позволили определить оптимальные параметры бинарного взаимодействия τ_{ij} и их зависимость от температуры. Целевая функция поиска оптимальных значений имела вид:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{N^I} (x_i^I - \omega_i^I)^2}{N^I - 6} + \frac{\sum_{j=1}^{N^{II}} (x_j^{II} - \omega_j^{II})^2}{N^{II} - 6} \rightarrow \min, \quad (4)$$

где x_i – экспериментальная равновесная концентрация метанола, *мол. дол.*; ω_i – расчетная равновесная концентрация метанола при соответствующей температуре, *мол. дол.*; N – количество экспериментальных данных для соответствующей жидкой фазы.

Значения параметров α_{12} (α_{21}) для каждой системы подбирались такими, чтобы обеспечивалось минимальное отклонение опытных и рассчитанных значений равновесных концентраций. Зависимость τ_{ij} от температуры была выражена в виде следующего уравнения регрессии:

$$\tau_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} \cdot \ln(T), \quad (5)$$

где A_{ij} , B_{ij} и C_{ij} – эмпирические коэффициенты.

Полученные в работе значения коэффициентов уравнения (5) для всех бинарных пар компонентов представлены в табл. 1. Они позволили рассчитать кривые растворимости, которые хорошо описывают результаты опытов (рис. 2) и были использованы при термодинамическом описании тройных систем жидкость – жидкость.

Взаимная растворимость тройных смесей, содержащих углеводород, воду и метанол, определялась, как и в случае бинарных смесей, путем титрования.

Равновесные составы жидких фаз трехкомпонентной смеси могут быть рассчитаны с помощью системы уравнений, включающей уравнения материального баланса:

$$\left\{ \begin{aligned} y_f \left(\begin{pmatrix} x_1^I \\ x_2^I \\ 1 - x_1^I - x_2^I \end{pmatrix}, \tau, \alpha \right) \times \begin{pmatrix} x_1^I \\ x_2^I \\ 1 - x_1^I - x_2^I \end{pmatrix} &= y_f \left(\begin{pmatrix} x_1^{II} \\ x_2^{II} \\ 1 - x_1^{II} - x_2^{II} \end{pmatrix}, \tau, \alpha \right) \times \begin{pmatrix} x_1^{II} \\ x_2^{II} \\ 1 - x_1^{II} - x_2^{II} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} z_1 \\ z_1 \end{pmatrix} &= \beta \begin{pmatrix} x_1^I \\ x_2^I \end{pmatrix} + (1 - \beta) \begin{pmatrix} x_1^{II} \\ x_2^{II} \end{pmatrix} \end{aligned} \right. \quad (6)$$

где z_1 и z_2 – концентрации первого и второго компонентов смеси до расслоения, *мол. дол.*; x_1 и x_2 – концентрации этих компонентов в фазах I , II ; β – мольная доля первой жидкой фазы в системе, *мол. дол.*; τ – энергетический параметр бинарного взаимодействия, характеризующий взаимодействие пар компонентов; α – параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения молекул в растворе.

Экспериментально равновесие жидкость – жидкость в трехкомпонентных системах определяли расслоением смеси известного состава с последующим хроматографическим анализом концентрации компонентов в образующихся жидких фазах.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (5) для расчета параметров
бинарного взаимодействия компонентов

Пары компонентов	Значения коэффициентов уравнения (5)			Значение параметра α_{ij}
	A	B	C	
<u>смесь: метанол–вода–н-бутан</u>				
н-бутан–метанол	–34,5537	–	6,4632	0,2
метанол–н-бутан	60,9413	–	–10,6566	0,2
н-бутан–вода	–10,4067	–	2,4170	0,2
вода–н-бутан	28,8718	–	–3,8327	0,2
метанол–вода	–143,8011	–	27,5162	0,3
вода–метанол	–105,7821	–	18,001	0,3
<u>смесь: метанол–вода–н-пентан</u>				
н-пентан–метанол	1186,912	-48810,042	-179,337	0,42
метанол–н-пентан	380,243	-14914,122	-57,673	0,42
н-пентан–вода	299,59	–8644,26	–46,377	0,2
вода–н-пентан	708,22	–30510	–104,632	0,2
метанол–вода	-326,7152	-	58,0280	0,3
вода–метанол	180,4417	-	-32,4590	0,3
<u>смесь: метанол–вода–н-гексан</u>				
н-гексан–метанол	284,580	-10876,683	-43,292	0,32
метанол–н-гексан	-117,928	5913,876	17,483	0,32
н-гексан–вода	291,128	–8109	–45,224	0,2
вода–н-гексан	363,8	–15398,1	–52,86	0,2
метанол–вода	61,3614	-	-9,4107	0,3
вода–метанол	-10,5647	-	1,0464	0,3
<u>смесь: метанол–вода–н-гептан</u>				
н-гептан–метанол	-270,024	13987,350	39,382	0,25
метанол–н-гептан	348,776	-15007,702	-52,030	0,25
н-гептан–вода	289,9800	–8350,77	–44,88	0,2
вода–н-гептан	–177,49	8113,18	28,6080	0,2
метанол–вода	-16,7368	-	4,5439	0,3
вода–метанол	-81,7970	-	13,5847	0,3

При описании равновесия использовались ранее полученные значения параметров бинарного взаимодействия в системах метанол–углеводород и углеводород–вода. С целью нахождения оптимальных параметров τ_{ij} для смеси метанол–

вода, решалась система уравнений (6) для каждой экспериментальной ноды, с использованием целевой функции следующего вида:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum \left[(X_i^I - \hat{X}_i^I)^2 + (X_i^{II} - \hat{X}_i^{II})^2 \right] \rightarrow \min, \quad (7)$$

где i – номер экспериментальной ноды равновесия; N – количество экспериментальных нод равновесия.

На рис. 3, для примера, показаны бинодальные кривые и ноды равновесия для двух смесей метанол–вода–н-гексан и метанол–вода–н-бутан, рассчитанные с помощью коэффициентов, представленных в табл. 1.

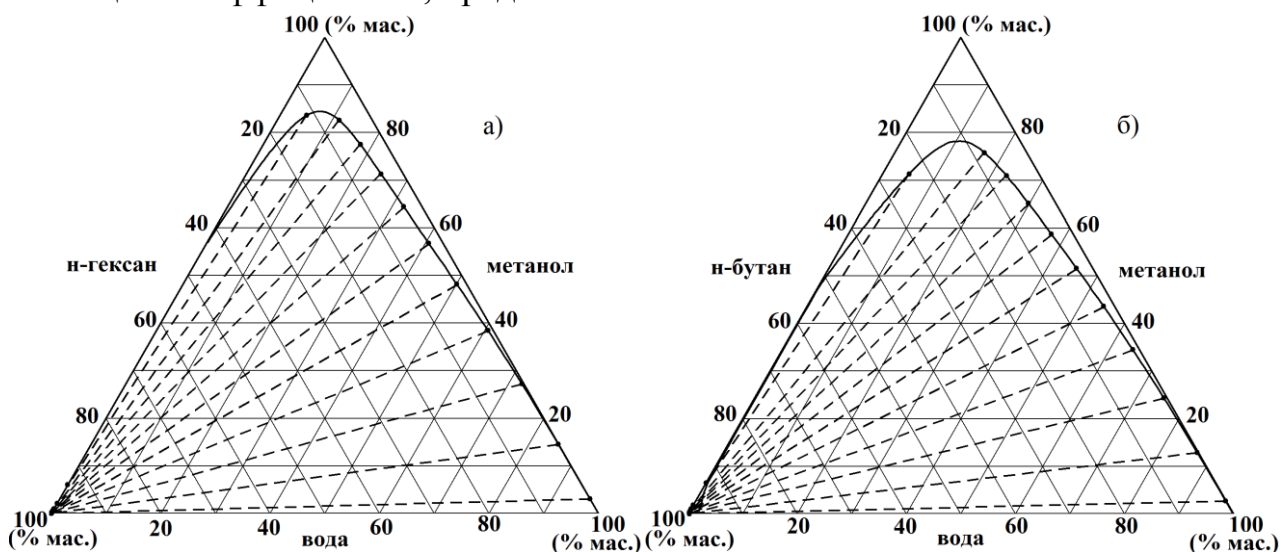


Рис. 3 Бинодальные кривые и ноды равновесия при температуре 20 °С:

а) метанол–вода–н-гексан; б) – метанол–вода–н-бутан.

Анализ равновесных данных показал, что при концентрациях метанола в водной фазе до 30 % мас., содержание углеводородов в водном слое крайне низко, также как и содержание воды в органическом слое и не превышает 0,3 % мас. В этих условиях образующиеся фазы рассматривались как бинарные смеси и использованы более простые уравнения для описания равновесия в тройных системах.

В главе 3 рассмотрены закономерности извлечения метанола из единичных капель при их свободном движении, а также в условиях воздействия ультразвука.

Опыты были выполнены на установке, которая включала в себя стеклянную колонку (1) диаметром 50 мм, оборудованную системой регулируемой подачи дисперсной фазы и системой отбора проб (рис. 4).

Для удобства отбора проб высота рабочей части колонки изменялась от 0,14 м до 1,5 м путем установки труб соответствующей длины. Система подачи дисперсной фазы состояла из компрессора (4) мерной бюретки (3) и выполненных из стекла сменных сопел (2) диаметром от 1 мм до 8 мм.

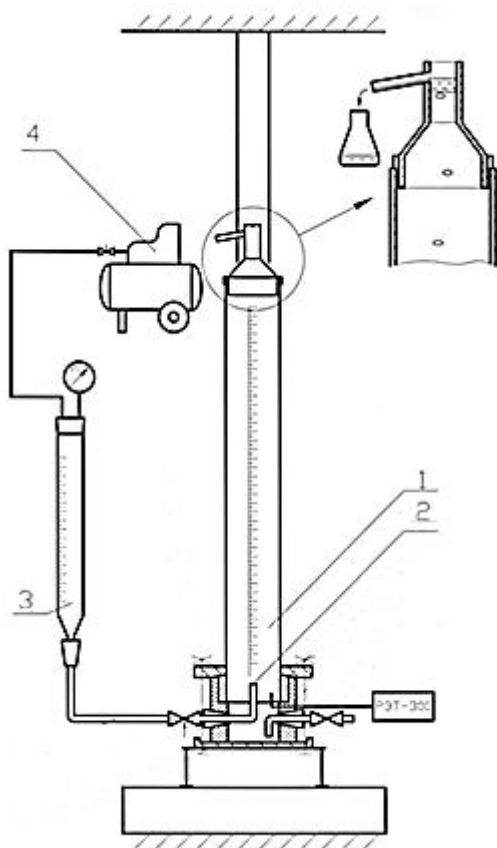


Рис. 4 Схема установки

Камера улавливания дисперсной фазы имела форму усеченного конуса. Наблюдение за процессом осуществлялось с помощью видеокамеры. При исследовании воздействия акустических колебаний на процесс экстракции в днище колонки укреплялся магнитострикционный преобразователь, который питался от ультразвукового генератора с частотой колебаний 22 кГц и мощностью 100 Вт.

Исследования были выполнены на системе метанол–вода–н-гексан. В качестве сплошной фазы использовалась дистиллированная вода, а дисперсной фазой служил раствор метанола в н-гексане концентрацией до 4 % мас.

Измерив расход дисперсной фазы V_d с помощью бюретки (3) и частоту образования капель n с использованием скоростной видеосъемки, можно было рассчитать объем ка-

пли v_k и диаметр равновеликой сферы d :

$$v_k = V_d / n \quad \text{и} \quad d = \sqrt[3]{6v_k / \pi} \quad (8)$$

Сопоставление полученных величин с расчетом по зависимостям, имеющимся в литературе, показало хорошее соответствие, что подтверждает их надежность.

После отрыва от отверстия капли принимали форму сплюсненного сфероида с размерами большой полуоси a и малой полуоси b . Соотношение их определялось эмпирической формулой, полученной Велеком и соавторами:

$$\frac{a}{b} = 1 + 0,091 \left(dw^2 \rho_c / \sigma \right)^{0,95}, \quad (9)$$

где w - скорость движения капли, м/с; d - диаметр равновеликой сферы, м.

Истинные значения a и b находились путем совместного решения уравнений (8), (9) и уравнения, описывающего объем сфероида:

$$v_k = \frac{4}{3} \pi a^2 b \quad (10)$$

Поверхность капли рассчитывалась по уравнению:

$$F_k = 2\pi a \left(a + \frac{b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right) \right), \quad (11)$$

Путем обработки результатов скоростной видеосъемки было установлено, что скорость всплывания капель, после отрыва их от сопла, быстро достигала своего предельного значения и составляла $\sim 0,16$ м/с.

Известно, что максимальная скорость капель наблюдается при размере, соответствующем критическому диаметру:

$$d_{KP} = (\sigma / \Delta \rho g)^{0,5}, \quad (12)$$

где σ - граничное натяжение, Н/м; $\Delta \rho$ - разность плотностей сплошной и дисперсной фаз, кг/м³.

В работе получена расчетная зависимость для скорости движения крупных капель, диаметр которых превышает d_{KP} . При обобщении результатов были использованы безразмерные параметры:

- критерий Кинтнера $P = \sigma^3 \rho_C^2 / g \Delta \rho \mu_C^4$, представляющий собой отношение критического диаметра d_{KP} к диаметру капель, устойчивому в турбулентном потоке;
- безразмерная скорость $Q = w_{OC} \mu_C / \sigma$, представляющая собой отношение критериев Вебера и Рейнольдса;
- безразмерный диаметр $R = d / d_{KP}$, представляющий собой отношение диаметра капли к критическому диаметру.

Статистическая обработка собственных результатов и данных других исследователей позволила получить корреляцию этих параметров в виде следующей обобщенной зависимости:

$$Q = 2,9 P^{-0,28} R^{-0,08} \quad (13)$$

Рисунки 5 и 6 свидетельствуют о достаточно высокой точности полученного уравнения.

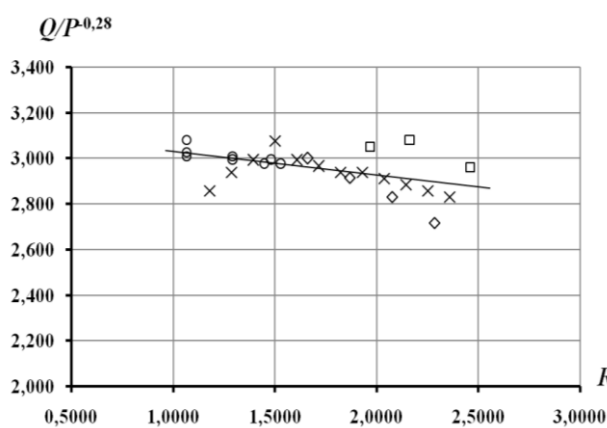


Рис. 5 Зависимость безразмерной скорости от безразмерного диаметра капли

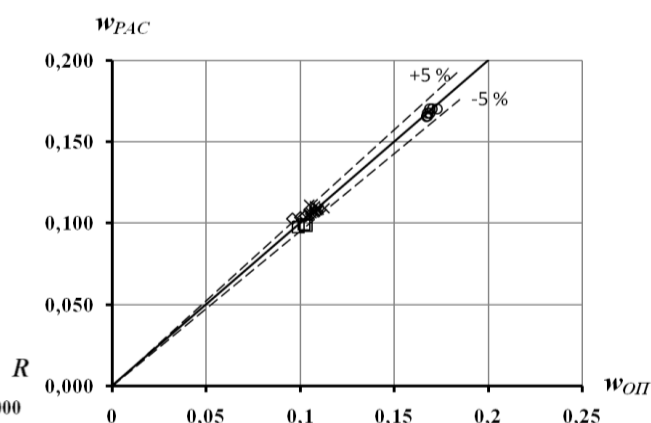


Рис. 6 Сравнение опытных и рассчитанных по ур. (13) значений скорости движения капли

○ — н-гексан–метанол–вода; × - бензол–уксусная кислота–вода; ◇ - н-октанол–азотная кислота–вода; □ — н-гептанол–соляная кислота–вода

Расчет фазового равновесия для смеси метанол–вода–н-гексан при содержании метанола в органической фазе до 4 % мас. показал, что константа фазового равновесия m имеет низкие значения и изменяется от 0 до 0,04.

Это позволяет сделать вывод, что в рассматриваемых условиях сопротивление массообмену полностью сосредоточено на стороне дисперсной фазы и записать следующее уравнение для массопотока:

$$M = \beta_y \rho_y F (\bar{y} - \bar{y}^*)_{CP}, \quad (14)$$

где M - количество компонента перешедшего из фазы в фазу, кг/с; β_y - коэффициент массоотдачи в органической фазе, м/с; ρ_y - плотность дисперсной фазы, кг/м³; $\bar{y}$ и $\bar{y}^*$ - действительная и равновесная концентрации компонента в органической фазе, мас. дол.

Располагая равновесной зависимостью и измерив в опытах поток компонента M , можно с помощью уравнения (14) определить коэффициенты массоотдачи β_y и установить зависимость его от определяющих факторов.

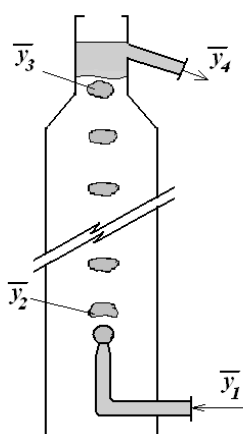


Рис. 7 Схема процесса экстракции компонентов из капель

На рис.7 представлена схема процесса экстракции из единичных капель. При этом можно выделить три стадии:

- стадия формирования капли;
- стадия установившегося движения;
- стадия коалесценции капель.

Наиболее изученной из них следует считать стадию установившегося движения капли. Перенос вещества при движении капель в установившемся режиме исследован для множества случаев, получены эмпирические зависимости для расчета коэффициентов массоотдачи и разработаны модели массопередачи.

В наших опытах начальная концентрация метанола в каплях гексана во всех опытах была постоянной и составляла $\bar{y}_1 = 0,039$ мас. дол.

На рис. 8 приведены значения концентрации метанола на выходе из колонки $\bar{y}_K$ при разной высоте слоя. Каждая точка выражает среднее значение из 3 – 5 результатов анализа, выполненного с помощью хроматографа “Цвет 200”.

В каждом из опытов использовалась дистиллированная вода, и насыщение её метанолом в процессе эксперимента было ничтожным. Поэтому можно было положить равновесную концентрацию равной нулю и выразить общее число единиц переноса простым уравнением:

$$n_{OB} = \ln(\bar{y}_1 / \bar{y}_4) \quad (15)$$

$\bar{y}_K$, мас.дол.

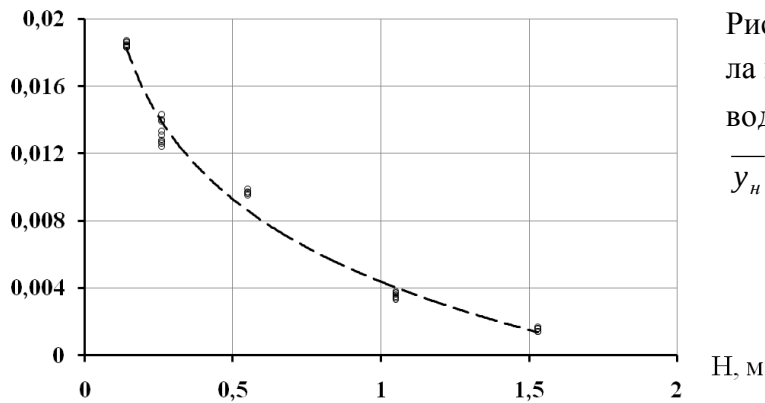


Рис. 8 Зависимость концентрации метанола на выходе из колонки от высоты слоя воды (диаметр сопла $d_0 = 3\text{ мм}$; $\bar{y}_n = 0,039\text{ мас. дол.}$)

Так как опыты проводились при разных высотах слоя, было целесообразно привести числа единиц переноса к единой высоте, равной одному метру:

$$n_{\text{ПР}} = n_{\text{ОБ}} / H, \quad (16)$$

В приведенных значениях $n_{\text{ПР}}$ некоторая доля от числа единиц переноса приходится на концевые эффекты $n_{\text{ЭФ}}$, а остальная часть n_1 — на массообмен при движении капель в слое высотой один метр.

Если допустить, что процесс массоотдачи в каплях при их равномерном движении стационарный, то для каждого опыта оказывается справедливым следующее соотношение:

$$n_{\text{ОБ}} / H = n_{\text{ЭФ}} / H + n_1, \quad (17)$$

Решение последнего уравнения для совокупности опытов, в которых размеры капель и скорость их движения близки друг другу позволяет определить долю концевых эффектов $n_{\text{ЭФ}}$ в общем числе единиц переноса и число единиц переноса n_1 , приходящееся на один метр слоя.

Попарное решение уравнения (17) для таких серий опытов показало, что величины n_1 изменяются в узких пределах, что подтверждает предположение о стационарном характере массоотдачи в каплях при движении крупных капель.

Определяя время контакта, как отношение высоты слоя H к скорости движения капли w и зная число единиц переноса n_1 , можно было определить коэффициент массоотдачи в дисперсной фазе по уравнению:

$$\beta_D = n_1 w \cdot \frac{v_K}{F_K} \quad (18)$$

Обобщение опытных данных по скорости массоотдачи в дисперсной фазе было выполнено в виде зависимости критерия Шервуда $Sh_D = \beta_D d / D_D$ от диффузионного критерия Пекле $Pe_D = wd / D_D$ (рис. 9).

В выполненных экспериментах физические свойства дисперсной фазы практически не изменялись. Чтобы расширить диапазон изменения физических свойств, к обработке были привлечены экспериментальные данные по экстракции

уксусной кислоты водой из смеси её с бензолом, полученные А.И. Беззубовой под руководством А.М. Розена. Условия проведения опытов были близки к нашим, а физические свойства дисперсной фазы (критерий Шмидта $Sc_D = \nu_D / D_D$) резко отличались. Статистическая обработка данных для обеих систем позволила установить зависимость, которая выражается следующим уравнением:

$$Sh_D = 5,771 \cdot 10^{-4} \cdot Pe_D^{1,193} \cdot Sc_D^{-0,256} \quad (19)$$

На рис. 9 показана корреляция, которая характеризуется высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0,99$) и малым значением стандартной ошибки ($S=19$).

Для случая массообмена, когда сопротивление полностью сосредоточено в дисперсной фазе и равновесная концентрация $\bar{y}^*$ остается величиной постоянной, соотношение, связывающее степень извлечения E_2 с коэффициентом массоотдачи β_D , имеет вид:

$$E_2 = 1 - e^{-\frac{3H\beta_D}{wR}}, \quad (20)$$

где E_2 - степень извлечения компонента при движении капель в слое воды.

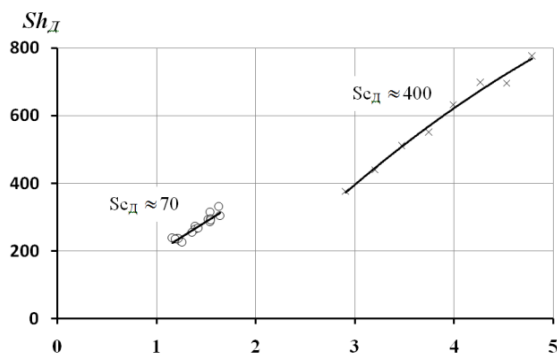


Рис. 9 Зависимость критерия Sh_D от критерия Pe_D

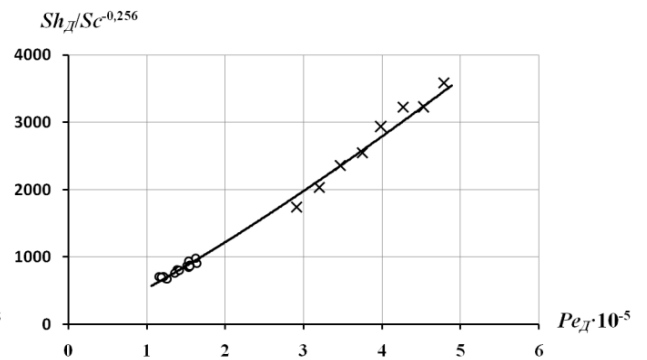


Рис. 10 Зависимость между критериями Sh_D , Pe_D и Sc_D

○ – система н-гексан–метанол–вода; × - система бензол–уксусная кислота–вода

На рис. 11 для одной из серии показаны опытные значения E_2 , а также вычисленные по моделям Ньюмена (чисто молекулярная диффузия), Кронига-Бринка (ламинарная циркуляция в каплях) и Хандлоса-Барона (полностью развитая турбулентность). Сопоставление этих величин свидетельствует о том, что в крупных каплях имеет место макроскопический перенос вещества, однако, турбулентность развита не в полной мере.

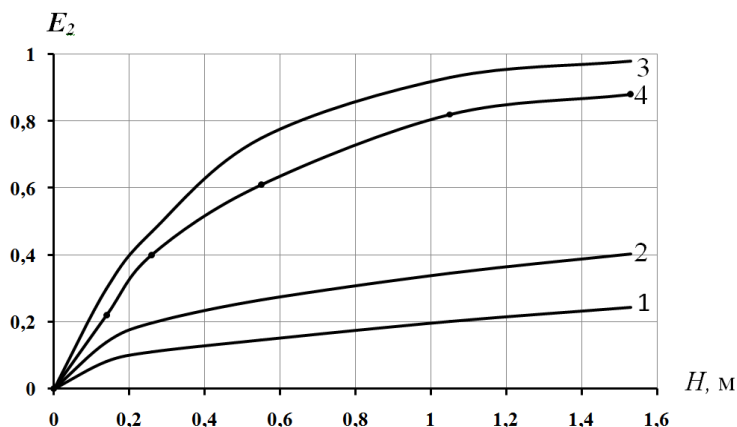


Рис. 11 Зависимость степени извлечения метанола из капель смеси его с н-гексаном от высоты слоя воды
Результаты расчета: 1 – по модели Ньюмена; 2 – по модели Кронига-Бринка; 3 – по модели Хандлоса-Барона; 4 – данные эксперимента

При исследовании влияния ультразвука на процесс экстракции магнитострикционный преобразователь крепился к днищу колонки (рис. 4). Благодаря этому, воздействию подвергались капли в момент их образования, всплывания и коалесценции.

На рис. 12 и 13 показано изменение концентрации метанола и степени извлечения его при свободном всплывании капель и при воздействии ультразвука.

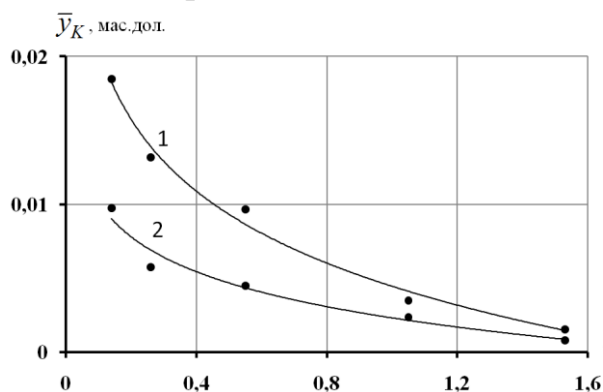


Рис. 12 Зависимость концентрации метанола в каплях от высоты слоя воды в колонке:
1 – без воздействия ультразвука;
2 – при воздействии ультразвука частотой 22 кГц и мощностью 5 Вт/см².

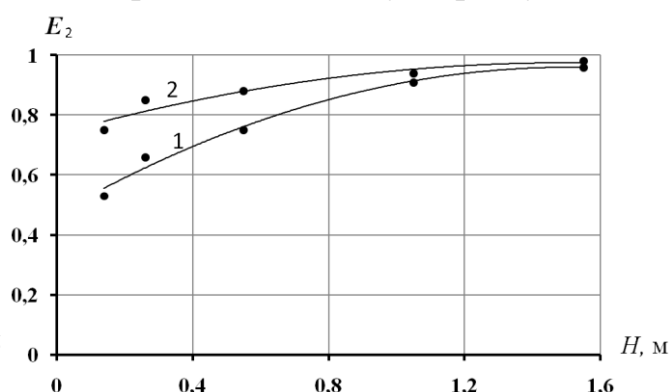


Рис. 13 Зависимость степени извлечения метанола от высоты слоя воды в колонке:
1 – при свободном всплывании капли;
2 – при воздействии ультразвука частотой 22 кГц и мощностью 5 Вт/см².

Видно, что наложение акустических колебаний частотой 22 кГц и мощностью 5 Вт/см² приводит к более глубокому исчерпыванию метанола.

Результаты статистической обработки опытных данных показали, что числа единиц переноса n_1 при свободном всплывании капель и при воздействии ультразвука близки друг другу. Это свидетельствует об отсутствии заметного влияния ультразвука на процесс экстракции метанола в период движения капель. В то же время числа единиц переноса $n_{эф}$, связанные с образованием капель и их коалесценцией, при воздействии ультразвука резко возрастают. Этим и объясняется наблюдаемый рост эффективности процесса в целом.

С целью анализа процесса и поиска путей улучшения экстракции были разработаны алгоритм и программа поверочного расчета колонны. В основу расчета были положены зависимости, описывающие равновесие в трехкомпонентной смеси вода–метанол–н-бутан, и уравнения для расчета коэффициентов массоотдачи в дисперсной фазе, которые были получены при выполнении настоящей работы.

Сопоставление результатов расчета с показателями действующей колонны показало хорошую сходимость, что свидетельствует об адекватности математического описания реальному процессу.

Анализ работы действующей установки совместно с моделированием процесса позволил сформулировать рекомендации по улучшению экстракции метанола, которые были внедрены в производство. В результате расходные нормы метанола снизились с 430 кг на тонну товарного продукта до 390 кг. Соответствующее изменение норм внесено в ежемесячные отчеты работы установки. Экономический эффект от внедрения мероприятий составляет 3482 тыс. руб./год.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Зависимость параметров бинарного взаимодействия модели *NRTL* от температуры характеризуется эмпирическими коэффициентами уравнения регрессии. Предложенные значения эмпирических коэффициентов уравнения регрессии позволяют в зависимости от температуры рассчитать параметры бинарного взаимодействия компонентов в бинарных смесях метанола с н-гептаном, н-гексаном, н-пентаном, а также в тройных смесях метанола с водой и углеводородами парафинового ряда. Полученные значения параметров бинарного взаимодействия с высокой точностью описывают собственные экспериментальные данные, а также данные других исследователей, взятые из 16 литературных источников и позволяют рассчитать равновесные составы сосуществующих фаз в диапазоне температур от 10 °С до 30 °С.
2. Скорость движения крупных капель слабо зависит от их размера и определяется, в основном, физико-химическими свойствами систем. Обобщенная зависимость для расчета скорости движения крупных капель описывает собственные результаты измерений, а также данные других исследователей с точностью $\pm 10 \%$.
3. Доля концевых эффектов, связанных со стадиями образования капель и их коалесценцией при выходе из слоя воды высотой 1 м, составляет $\sim 20 \%$ от общей эффективности массообмена. Эта величина уменьшается прямо пропорционально с ростом высоты слоя воды.
4. Процесс массоотдачи при установившемся движении крупных капель имеет стационарный характер. Коэффициенты массоотдачи в дисперсной фазе зависят от размера капель, скорости их движения, а также от свойств жидкости, таких как коэффициент молекулярной диффузии и кинематическая вязкость. Путем обработки результатов собственных измерений, а также данных других

исследователей получена обобщенная зависимость критерия Шервуда от диффузионного критерия Пекле и критерия Шмидта.

5. Экспериментальные значения степени извлечения метанола при движении одиночных крупных капель в слое воды, сопоставленные со значениями степени извлечения, рассчитанными по модели Кронига-Бринка, свидетельствует о наличии в каплях макроскопического переноса, обусловленного турбулентным характером циркуляции.
6. Воздействие ультразвука частотой 22 кГц и мощностью 5 Вт/см^2 приводит к повышению степени извлечения метанола из капель (до 30 %), которое объясняется возрастанием роли концевых эффектов, связанных со стадиями образования капель и их коалесценцией. Ультразвук не оказывает заметного влияния на массообмен в период всплывания капель.
7. Алгоритм и программа поверочного расчета экстракционной колонны, разработанные на основе полученных зависимостей, позволили выполнить анализ процесса экстракции метанола из отработанной бутан-бутиленовой фракции в производстве метил-трет-бутилового эфира ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Анализ работы узла извлечения метанола совместно с расчетом процесса по программе позволил установить причины больших потерь этого компонента на стадии экстракции и разработать мероприятия по их устранению. Внедрение рекомендаций в производство обеспечило резкое сокращение потерь метанола. Расходные нормы метанола снижены с 430 кг на тонну товарного продукта до 390 кг. Соответствующие изменения норм расхода метанола внесены в ежемесячные отчеты работы установки. Реальный экономический эффект от внедрения, подтвержденный актом, составляет 3482 тыс. руб./год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Ситников Д.Н.** Равновесие жидкость-жидкость в тройных смесях метанола с водой и парафиновыми углеводородами / **Д.Н. Ситников, И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов, Д.А. Дубровский** // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 1. – С. 20-24.
2. **Ситников Д.Н.** Эффективность тарелок при ректификации бинарных смесей в присутствии инертного газа/ **Д.Н. Ситников, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов, М.Ю. Фереферов** // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 12. – С. 1987-1991.
3. **Ситников Д.Н.** Массоотдача в дисперсной фазе при экстракции метанола водой из смеси его с н-гексаном / **Д.Н. Ситников, И.А. Семёнов, Н.Д. Губанов,**

Б.А. Ульянов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2011. – Т.54. – № 7. – С. 88-92.

4. **Ситников Д.Н.** Моделирование массообмена в дисперсной фазе при экстракции метанола водой из смеси его с гексаном / Д.Н. Ситников, И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов, М.Ю. Фереферов, А.А. Романовский // Современные технологии. Системный анализ. Моделирования. – Иркутск: Изд-во ИрГУПС. – 2011. – № 3. – Т. 31. – С. 192-198.

5. **Патенты:**

Патент RU 2463104 С2 МПК В01F 11/02 Способ и устройство интенсификации газо- и жидкофазного процессов массообмена за счет акустических колебаний / **Ситников Д. Н.**, Бадеников А. В., Свиридов Д. П., Семёнов И.А., Засухин Е.П. Бюл. № 28 – 2012.

Статьи в сборниках трудов, другие публикации:

6. **Ситников Д.Н.** Динамика газовых пузырьков в жидкостях /Д.Н. Ситников, Е.В. Подоплелов, И.А. Семёнов, Д.П. Свиридов, Б.А. Ульянов // Вестник Ангарской государственной технической академии. – Ангарск: Изд-во АГТА. – 2008. – Т. 2. – С. 10-14.
7. **Ситников Д.Н.** Равновесие в системах, состоящих из метанола, воды и парафиновых углеводородов нормального строения/Д.Н. Ситников, И.А. Семёнов, М.Ю. Фереферов // Вестник Ангарской государственной технической академии. – Ангарск: Изд-во АГТА. – 2009. – Т. 3. – С. 50-55.
8. **Ситников Д.Н.** Экспериментальная оценка коэффициентов активности компонентов бинарных смесей ацетон-вода и метанол-вода по концентрационным зависимостям / Д.Н. Ситников, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. – № 1. – С. 130-133.
9. **Ситников Д.Н.** К расчету ультразвукового диспергатора для измельчения частиц твердого материала в водной среде / Д.Н. Ситников, Д.П. Свиридов, И.А. Семёнов, А.А. Романовский, Б.А. Ульянов, Е.П. Засухин // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. – № 1. – С. 126-129.
10. **Ситников Д.Н.** Математическое описание равновесия в смесях метанол-вода-парафиновые углеводороды / Д.Н. Ситников, И.А. Семёнов, М.Ю. Фереферов, Б.А.Ульянов // Сборник трудов 23-й международной научной конференции: Математические методы в технике и технологиях. – Саратов: Изд-во СГТУ. – 2010. – Т. 3. – С. 78-81.
11. **Ситников Д.Н.** Экстракция метанола из углеводородов при акустических воздействиях / Д.Н. Ситников, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов // Каталог докладов IV Международной конференции “Экстракция органических соединений”. – Воронеж: Изд-во ВГТА. – 2010. – С. 409.
12. **Ситников Д.Н.** Гидродинамика колебаний несжимаемой жидкости / Д.Н. Ситников, Д.П. Свиридов, И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов // Сборник трудов 24-й

международной научной конференции: Математические методы в технике и технологиях. – Киев: Изд-во Нац. техн. універ. України (КП), 2011. – Т. 3. – С. 23-25.

13. **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: Изд-во ТюмГНГУ. – 2011. – С. 214-217.
14. **Ситников Д.Н.** Процессы ректификации в защите окружающей среды / Д.Н. Ситников, Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов, Д.А. Дубровский, А.И. Лушев // Актуальные вопросы защиты окружающей среды и безопасность территорий регионов России: Материалы V Всероссийской конференции. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. – 2008. – С. 59-63.
15. **Ситников Д.Н.** Массоотдача в каплях жидкости при экстракции метанола водой из смеси его с парафиновыми углеводородами / Д.Н. Ситников, И.А., Семёнов, А.А., Романовский, Б.А. Ульянов // Современные технологии и научно-технический прогресс: Научно-техническая конференция: Тезисы докладов. – Ангарск: Изд-во АГТА. – 2009. – С. 31.

Подписано в печать 15.02.2013. Формат 60×84/16. Печать трафаретная.
Усл. печ.л. 1,3. Тираж 110 экз. Заказ № 2225
Ангарская государственная техническая академия.
665835. Ангарск, ул. Чайковского 60