

На правах рукописи

Шалунова Светлана Юрьевна

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЗАЦИИ
РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
С НЕСКОЛЬКИМИ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

05.17.04.
технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2007

Работа выполнена на кафедре химии и технологии основного органического синтеза государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова"

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Писаренко Юрий Андрианович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Кулов Николай Николаевич

Кандидат технических наук
Ефремов Данил Львович

Ведущая организация
ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт органического синтеза"

Защита состоится 29 мая 2007 года в 14.30 часов в аудитории БС-301 на заседании диссертационного Совета Д 212.120.02 при Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: 119571 г. Москва, пр. Вернадского 86

Автореферат размещен на сайте МИТХТ им. М.В.Ломоносова www.mitht.ru и разослан ____ апреля 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.т.н.,

Е.А. Анохина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из перспективных принципов разработки современных ресурсосберегающих технологий является совмещение в одном аппарате химического превращения и разделения образующейся реакционной смеси. Применение данного приема может обеспечить ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами, предусматривающими последовательное проведение химического превращения и разделение образовавшейся смеси в отдельных аппаратах. К числу таких преимуществ относят возможность повышения вплоть до 100% выхода целевых продуктов непосредственно в реакционно-массообменном аппарате, упрощение технологической схемы и значительное снижение энергозатрат.

Практическое использование совмещенных процессов в значительной степени сдерживается отсутствием научно обоснованных методов их исследования и проектирования. Одним из подобных методов является анализ статики НСРРП, основа которого – термодинамико-топологический анализ структур диаграмм дистилляции.

Данный анализ позволяет определить общие закономерности формирования продуктовых потоков и установить предельные возможности конкретного класса наиболее распространенных в промышленности реакционно-ректификационных процессов. Установленные в результате подобного анализа области возможных составов продуктовых потоков представляют собой базовую информацию для выделения оптимальных вариантов организации реакционных процессов и синтеза включающих их химико-технологических систем.

Модель совмещенного процесса, принятая в традиционном анализе статики, исходит из наличия в системе единственного двухстороннего химического превращения, в то время как большинство реальных процессов характеризуются протеканием множества химических реакций, в том числе и побочных. Основу анализа статики составляют нелокальные закономерности диаграмм многокомпонентных смесей с множественными химическими взаимодействиями, поэтому исследование указанных закономерностей является, на сегодняшний день, актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 05-03-32899.

Цель работы состояла в определении нелокальных закономерностей фазовых диаграмм многокомпонентных реакционных смесей с

несколькими химическими взаимодействиями; разработке методов синтеза и классификации указанных диаграмм; в использовании установленных закономерностей для определения возможных вариантов организации реакционно-ректификационных процессов.

Научная новизна работы.

1. Установлены нелокальные закономерности двумерных n -угольных диаграмм равновесной реакционной дистилляции с несколькими химическими реакциями.

2. Установлена общая форма правила азеотропии для указанного вида диаграмм посредством сопоставления топологических свойств замкнутой поверхности и особенностей векторного поля нод, заданного на ней;

3. Выделено полное множество частичных форм правила азеотропии для двумерных n -угольных диаграмм реакционной дистилляции и показано, что только две из них являются линейно-независимыми;

4. Предложен алгоритм синтеза возможных структур диаграмм процесса равновесного открытого испарения с несколькими химическими реакциями, основанный на использовании полученного правила азеотропии.

5. Для равновесных реакционных систем с химическими реакциями, многообразие химического равновесия которых представляет собой двумерную поверхность с четырьмя вершинами, проведен синтез полного множества возможных диаграмм. Установлено, что их число составляет 126, в т.ч. синтезировано 6 ранее неизвестных типов диаграмм.

6. Предложен способ классификации диаграмм равновесной реакционной дистилляции. В соответствии с ним проведена классификация диаграмм, указанных в п.4.

7. Сформулированы правила, определяющие порядок вложения многообразия химического равновесия в концентрационный симплекс, на основе которых проведено построение соответствующих многообразий для модельной и ряда промышленных реакционных систем с множественными химическими взаимодействиями.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны алгоритм и программное обеспечение для синтеза возможных типов фазовых диаграмм процесса равновесного открытого испарения с несколькими химическими реакциями, что позволяет осуществлять анализ полного множества вариантов организации химико-технологических реакционно-ректификационных процессов.

2. На основе синтезированных диаграмм реакционной дистилляции упрощены схемы организации промышленных совмещенных процессов получения этилацетата, метилтретбутилового эфира, диизопропилового эфира.

3. Предложен оригинальный вариант организации совмещенного процесса получения окиси мезитила, который предполагает отбор целевого продукта из нижней части реакционно-ректификационной колонны и обеспечивает снижение капитальных и эксплуатационных затрат.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на 14 Международной конференции по химической термодинамике (2002, г. Санкт-Петербург, 1-5 июля), Международной конференции "Физико-химический анализ жидкофазных систем" (2003, г. Саратов, 30 июня-4 июля)

Публикации. По теме диссертации опубликовано четыре работы, в том числе 2 статьи в журнале, рекомендованном ВАК РФ "Теоретические основы химической технологии".

Объём работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, 9 разделов, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 246 страницах машинописного текста, включает 32 таблицы и 126 рисунков. Библиография включает 157 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы основные задачи исследования, охарактеризована структура диссертационной работы и кратко изложено содержание глав.

Первая глава представляет собой литературный обзор и состоит из *четырёх разделов*. В **первом разделе** дано обоснование выбора промышленных систем с несколькими химическими реакциями, проведен обзор основных промышленных методов получения целевых продуктов в таких системах. Показано, что одним из перспективных вариантов организации промышленных процессов является совмещение химического превращения и разделения реакционной смеси в одном аппарате. В качестве примеров рассмотрены процессы получения этилацетата, окиси мезитила, метилтретбутилового и диизопропилового эфиров.

Второй раздел посвящен термодинамике гетерогенных систем с химическими реакциями. Рассмотрены термодинамические закономерности, присущие как открытым, так и закрытым системам, даны

определения основных понятий термодинамики гетерогенных систем с химическими взаимодействиями. Приведены базовые понятия анализа статистики реакционных систем.

В **третьем разделе** рассмотрены элементы комбинаторной топологии, используемые в дальнейшем для анализа фазовых диаграмм и построения различных форм правила азеотропии.

В **четвертом разделе** представлены современные методы исследования НСРРП как с локализованной, так и нелокализованной реакционной зоной для систем с одной и несколькими химическими реакциями. Показано, что если в случае систем с одной химической реакцией имеются надежные методы разработки и проектирования данных процессов, то в случае систем со многими химическими реакциями научно-обоснованного метода к их разработке не существует.

Вторая глава представляет собой основную часть работы и состоит также из нескольких разделов. Поскольку для случая двусторонних мгновенных химических реакций траектории процесса ректификации расположены на многообразиях химического равновесия, то в связи с этим структура полной диаграммы фазового равновесия оказывает лишь косвенное влияние на поведение этих траекторий, а указанное многообразие химического равновесия будет иметь свою топологическую структуру. Поскольку такой фазовый портрет процесса дистилляции имеет меньшую размерность, чем исходная диаграмма, в него в общем случае включено меньшее число особых точек процесса, в том числе и азеотропов, и, соответственно диаграмма характеризуется меньшим числом областей дистилляции, что в ряде случаев позволит существенно облегчить организацию РРП.

Первый раздел посвящен определению закономерностей формирования пучков траекторий в фазовом пространстве реакционной дистилляции, описываемых правилом азеотропии.

В работе рассматривают двумерные многообразия. На данный момент для них существуют две формы правила азеотропии, одна из которых получена посредством построения Θ -многообразий, а другая склейкой вдоль границ двух идентичных исходных диаграмм с получением диэдра.

В процессе дистилляции с мгновенными химическими реакциями, так же как и в случае обычного процесса дистилляции, существуют два типа особых точек: седло и узел (устойчивый или неустойчивый). Каждую особую точку можно охарактеризовать набором секторов с качественно одинаковым ходом траекторий, которые полно-

стью представляют ее окрестность. На рис. 1 изображен топологический образ окрестности особой точки типа узел (рис. 1,а) и топологический образ окрестности особой точки типа седло (рис. 1,б). Как видно из рисунка, поведение траекторий в каждом из секторов одинаково, поэтому секторы могут быть отождествлены с помощью зеркального отображения относительно осей координат, построенных вдоль направления собственных векторов. Отсюда следует, что, во-первых, сектора с качественно одинаковым ходом траекторий являются зеркально симметричными и, следовательно, полная окрестность особой точки может быть построена серией зеркальных отображений одного из секторов, причем таких секторов 2^m , где m – размерность пространства, в которое вложена простая особая точка. Рассмотрим случай, когда исходные двумерные многообразия представляют собой n -угольники. Очевидно, что при построении из исходных концентрационных диаграмм замкнутых многообразий, обеспечивающих полную окрестность особых точек, каждая из них, расположенная в вершине, станет одноименной вершиной четырех исходных n -угольников, а к особой точке, расположенной на стороне – будут примыкать два n -угольника. Для вывода соотношения между особыми точками различного типа, расположенными в исходном концентрационном комплексе (многоугольнике) разработан алгоритм построения замкнутого многообразия, образуемого путем склеивания исходных концентрационных многоугольников, который обеспечивает полную окрестность каждой расположенной на них особой точки, и определены коэффициенты повторяемости каждого из граничных элементов исходного концентрационного многоугольника. Также был установлен род поверхности построенного таким образом многообразия (рис.2).

Для этого были рассмотрены вершины исходного концентрационного комплекса типа $U_{1/4}$ (вершины с окрестностью, представленной единственным сектором, т. е. с одной четвертой частью полной окрестности), для них при помощи отождествления одного из примыкающих ребер и последующей склейки двух накладываемых фигур была получена полная окрестность, затем те же операции были выполнены для вершин типа $U_{1/2}$, т.е. вершин, имеющих окрестность, состоящую из двух секторов, образованную двумя примыкающими друг к другу многоугольниками. В результате подобной склейки отдельные ребра, связывающие вершины типа $U_{1/4}$ или пары смежных ребер, сходящиеся в определенных вершинах и остающиеся не отождествленными, порождают на полученной после склейки

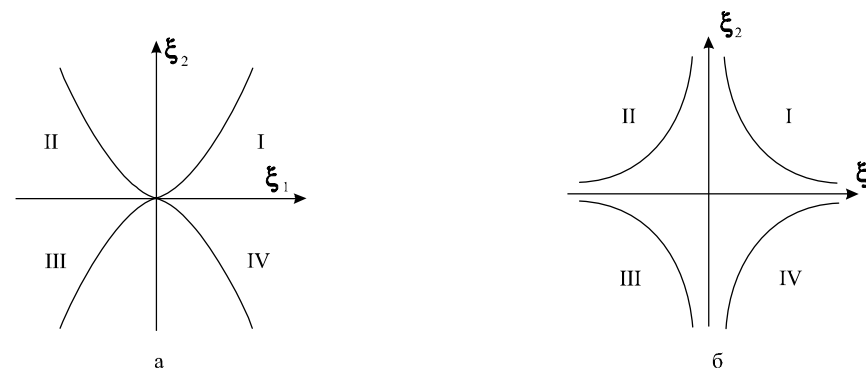


Рис. 1. Секторы I, II, III, IV, представляющие полную окрестность особой точки:

а – для узла, б – для седла

сфере отверстия, а последние, в свою очередь, определяют род указанной поверхности, который равен числу ручек, образующихся при отождествлении краев соответствующих отверстий. При этом род равен числу отверстий, деленному на 2, т. к. при образовании ручек отождествляются края двух одноименных отверстий. Общее число отверстий в сфере складывается из двух составляющих:

1. образуемых ребрами, соединяющими вершины типа $U_{1/4}$;
2. образуемых парами смежных ребер, примыкающих к вершинам типа $U_{1/2}$.

Далее показано, что коэффициенты повторяемости граничных элементов исходной диаграммы полностью соответствуют таковым, приведенным в уравнении В.Т. Жарова. Обосновано соотношение, устанавливающее соответствие между родом Θ -поверхности и числом вершин n -угольной диаграммы. А также доказана справедливость соотношения

$$8(N_2 - C_2) + 4(N_1 - C_1) + 2(N_0 - C_0) = (1 - P)(1 + (-1)^m)$$

для особых точек диаграммы при $m=2$.

Во **втором разделе** проанализированы возможные формы правила азеотропии для двумерных диаграмм процессов реакционной дистилляции с химическими реакциями. Предложенный в первом разделе способ построения замкнутой поверхности из исходных диаграмм позволил получить обобщенное правило азеотропии:

$$m \{ [+1 \cdot N_0 + (1 - k) C_0] + k [N_1 - C_1] + 2k [N_2 - C_2] \} = m [M_0 - M_0 k + 2k]$$

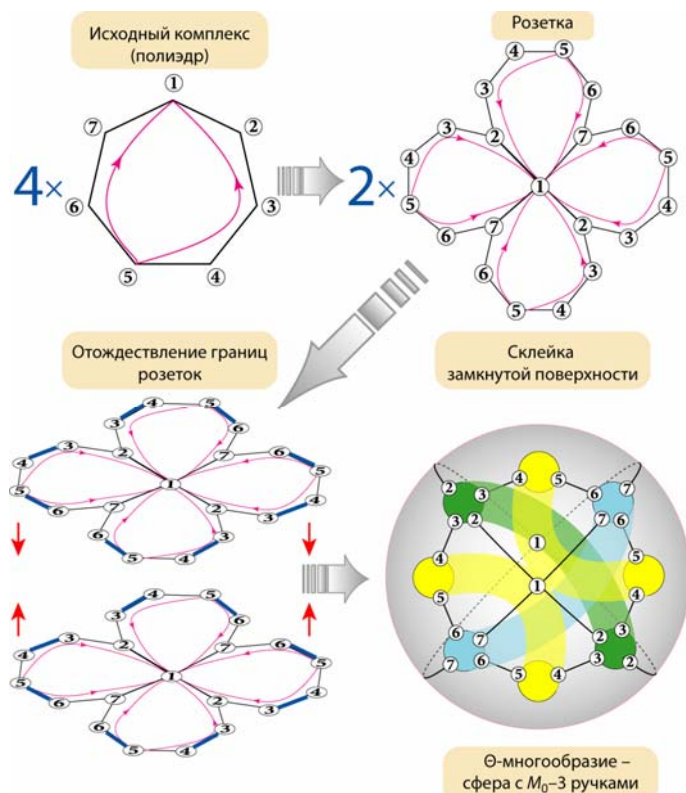


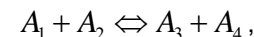
Рис.2. Построение замкнутого многообразия для исходной семи-угольной диаграммы

Показано, что в этом случае только две из всех возможных форм правила азеотропии являются линейно независимыми.

В **третьем разделе** предложен алгоритм построения всех физически возможных фазовых диаграмм реакционной дистилляции, представляющих собой n -угольники. Поскольку в настоящей работе рассматриваются двумерные многообразия, то представляется интересным рассмотреть все множество диаграмм. Многообразия химического равновесия для систем как с одной, так и с несколькими химическими реакциями, возможные в двумерном пространстве, представляют собой n -угольники с любым количеством вершин. В настоящей работе были рассмотрены четырех- и пятиугольные диаграммы.

Вывод правил азеотропии для плоских n -угольников с любым количеством n позволил создать программное обеспечение для синтеза всех возможных типов диаграмм.

Рассмотрена реакция типа:



МХР которой представляет собой плоский четырехугольник – один из простейших симплициальных комплексов. Правило азеотропии для четырехугольной диаграммы, выведенное во втором разделе, имеет вид:

$$8(N_2 - C_2) + 4(N_1 - C_1) + 2(N_0 - C_0) = 0$$

При создании алгоритма программы использовали принцип перебора всех возможных сочетаний особых точек различного типа. Необходимо отметить, что особыми точками в четырехугольной диаграмме являются точки, соответствующие компонентам смеси, точки, отвечающие бинарным азеотропам, и точка, соответствующая четырехкомпонентному азеотропу. Для точек, соответствующих чистым компонентам, возможны три варианта: устойчивый узел (N^+), неустойчивый узел (N^-), седло C . Для бинарных смесей пять вариантов: наличие особой точки типа устойчивый узел N^+ , неустойчивый узел N^- , C^+ — седло, порождающее на контуре устойчивый узел, C^- — седло, порождающее на контуре неустойчивый узел, и пятый вариант – отсутствие особой точки. Для четырехкомпонентной смеси четыре варианта: наличие особой точки типа устойчивый узел, неустойчивый узел, седло, и четвертый вариант – отсутствие особой точки. Алгоритм программы синтеза построен таким образом, что проводит перебор всех возможных комбинаций особых точек, отбрасывая те, которые изначально лишены физического смысла, т.е. те, которые не отвечают двум дополнительным условиям: сумма индексов особых точек, определяемых относительно контура, должна равняться нулю, и сумма индексов двух особых точек, расположенных на контуре рядом, также должна равняться нулю. Также алгоритм отбрасывает диаграммы-антиподы и диаграммы одного класса эквивалентности (см рис. 3). Также необходимо учитывать, что для одной и той же комбинации особых точек в ряде случаев имеются внутренние структуры, различающиеся ходом дистилляционных линий. Возможность существования таких структур определяется наличием двух бинарных седел различного

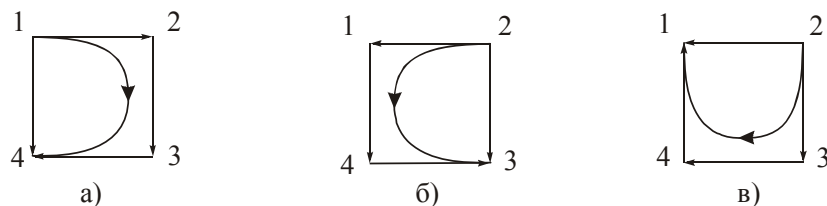


Рис. 3. Варианты эквивалентных диаграмм: а – исходная диаграмма; б – зеркальное отражение относительно середин сторон, в – поворот на 90° по часовой стрелке

типа (для диаграмм без внутренней точки и диаграмм с внутренней точкой — устойчивым или неустойчивым узлом) и одного бинарного азеотропа имеют место различные внутренние структуры. Поэтому для плоских четырехугольников разработано программное обеспечение, позволяющее генерировать для одинаковых наборов особых точек различные внутренние структуры. Основным условием генерирования различных внутренних структур является отсутствие пересечений разделяющих многообразий (сепаратрисс) в четырехугольной диаграмме.

Таким образом, при помощи созданного программного обеспечения для концентрационного четырехугольника синтезированы 94 комбинации особых точек и на их основе генерированы 126 диаграмм равновесного открытого испарения с химическими реакциями. Шесть из полученных диаграмм в литературе не описаны (см рис. 4). Для синтезированных диаграмм предложена классификация, основанная на количестве и типах особых точек. Проверка программного обеспечения была проведена на треугольных диаграммах процесса равновесной дистилляции, типы которых известны. Полученные результаты подтверждают корректность работы программного обеспечения. Для пятиугольных диаграмм получено 363 комбинации особых точек, на основе которых может быть проведено построение их внутренней структуры. Для случая двусторонних мгновенных химических реакций траектории процесса ректификации расположены на многообразиях химического равновесия, иными словами, возможные составы продуктовых потоков определяются:

1. свойствами и характером расположения многообразия химического равновесия в концентрационном симплексе, поскольку именно ему принадлежат данные составы;
2. формирующимся на МХР фазовым портретом процесса дистилляции с химической реакцией.

В связи с этим в **четвертом разделе** для модельной и ряда реальных смесей с несколькими химическими реакциями построено многообразие химического равновесия и определены граничные элементы концентрационного симплекса, на которые опирается МХР.

Показано, что *проведение процесса в условиях достижения химического равновесия позволяет понизить размерность фазового пространства. Поскольку фазовый портрет процесса дистилляции, формирующийся на МХР, будет иметь меньшую размерность, чем исходная диаграмма, в него в общем случае будет включено меньшее число особых точек процесса, в том числе и азеотропов, и, соответственно диаграмма будет характеризоваться меньшим числом областей дистилляции, что позволит существенно облегчить организацию РРП.*

В работе предложены правила, позволяющие установить, опирается ли на данный граничный элемент диаграммы многообразие химического равновесия.

1. МХР опирается на граничный элемент:

- Если граничный элемент образован инертами;
- Если на граничном элементе одновременно отсутствует один из продуктов и один из реагентов для каждой реакции;

2. МХР опирается на граничный элемент частично, если он содержит стехиометрически замкнутую систему.

3. МХР не опирается на граничный элемент, если он представляет собой полный набор продуктов или полный набор реагентов для какой либо реакции.

Данные правила определяют структуру диаграммы реакционной дистилляции и составы продуктовых потоков реакционно-ректификационного процесса.

На основании предложенных правил проведен анализ модельной и ряда промышленных реакционных смесей.

В качестве модельной рассмотрена реакционная смесь с диаграммой дистилляции такой же, как и у системы получения этилацетата этерификацией уксусного ангидрида этанолом. Аналог представляет собой пятикомпонентную систему с двумя химическими реакциями — гидролизом уксусного ангидрида и этерификацией уксусного ангидрида этанолом. Реакция этерификации уксусной кислоты

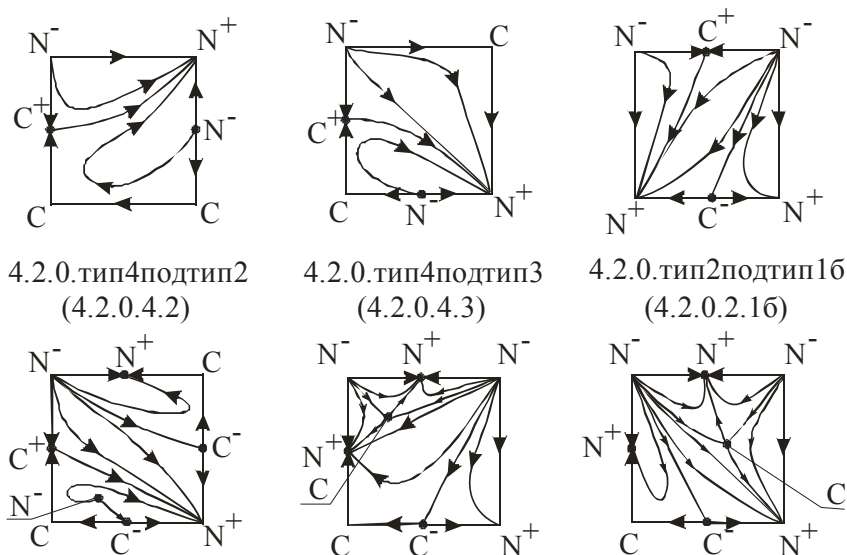
4.2.0.тип4подтип2
(4.2.0.4.2)4.2.0.тип4подтип3
(4.2.0.4.3)4.2.0.тип2подтип1б
(4.2.0.2.1б)4.4.1.А.тип4подтип1в
(4.4.1.А.4.1в)4.3.1.В.тип3подтип1а
(4.3.1.В.3.1а)4.3.1.В.тип3подтип1б
(4.3.1.В.3.1б)

Рис. 4. Диаграммы реакционной дистилляции с химическими реакциями, неизвестные ранее

этанолом не рассматривается, поскольку ее скорость мала по сравнению со скоростями вышеуказанных реакций. В системе, включающей две фазы, присутствуют пять компонентов и протекают две реакции. В соответствии с правилом фаз Гиббса МХР системы двумерно при условии $P=const$. В соответствии с вышеизложенными правилами МХР рассматриваемой системы опирается на ребра пентатопы ЭА-УА, ЭА-В и линию в треугольнике УА-В-УК, соединяющую вершины уксусный ангидрид-вода, т.е. МХР системы в пентатопе опирается на 3 вершины: ЭА, В, УА (рис. 5, а). Таким образом, МХР системы представляет собой криволинейный треугольник УА-ЭА-В. Необходимо отметить, что данное многообразие полностью удовлетворяет правилу азеотропии, приведенному выше.

С помощью разработанного на кафедре ХТООС программного обеспечения для аналога этилацетатной системы определен вид МХР, его размерность, а также тип и место расположение особых точек. Локализацию особых точек в фазовом пространстве и определение их типа проводили непосредственно построением изотер-

моизобарических многообразий, поведение которых в окрестности особой точки определяет ее тип.

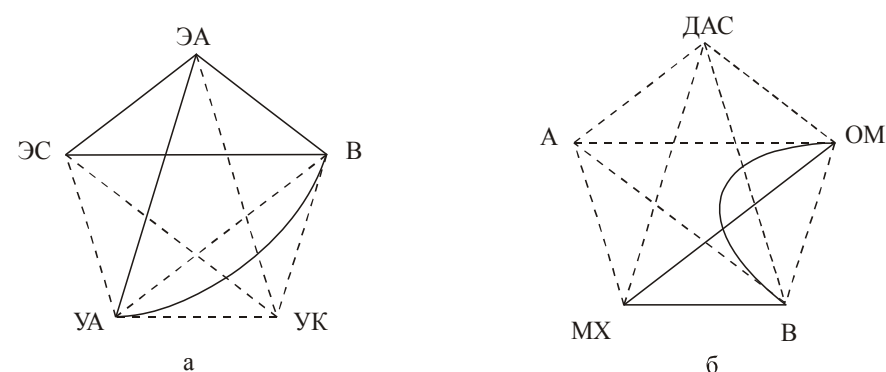


Рис. 5. Многообразие химического равновесия пятикомпонентной смеси: а — получения этилацетата, б — получения окиси мезитила.

Расположение МХР в концентрационном симплексе, определенное по вышеуказанным правилам, подтверждается расчетами.

Для расчета и описания фазового равновесия аналога системы ЭА-ЭС-В-УК-УА использовано уравнение $NRTL$, так как данная система характеризуется наличием области расслаивания. Учет ассоциации уксусной кислоты в парах проводили по методу Хайдена – О'Коннела. Расчетные и экспериментальные температуры кипения особых точек представлены в табл.1.

Таблица 1

Температуры кипения, соответствующие особым точкам МХР ($P=760 \text{ mm Hg}$)

компоненты	$T_{\text{кип, расч}}, ^\circ\text{C}$	состав, % мол	$T_{\text{кип, эксп}}, ^\circ\text{C}$
ЭА	77,28	100	77,1
В	100	100	100
УА	140	100	139,6
ЭА-В	71,16	62,5(ЭА)	70,4

На рис.6 представлен ход изотермо-изобар, а также тип и положение особых точек системы. В данном случае, в МХР системы присутствует единственный бинарный азеотроп ЭА-В. Сочетание осо-

бых точек МХР полностью соответствует правилу азеотропии, полученному в первых разделах настоящей работы.

Далее была рассмотрена реакционная смесь, образующаяся при производстве окиси мезитила в присутствии метилхлорида, который является инертном в обеих реакциях, протекающих в системе — конденсации ацетона до диацетонового спирта и получение из диацетонового спирта окиси мезитила. В соответствии с правилом фаз Гиббса МХР пятикомпонентной двухфазной системы, в которой протекают две химические реакции при условии $P=const$ двумерно. Полученное в соответствии с вышеизложенными правилами МХР системы представлено на рис.7. В данном случае фазовая диаграмма МХР представляет собой криволинейный треугольник — МХ, ОМ, В и включает бинарный азеотроп вода-метилхлорид, располагающийся на ребре, на которое опирается МХР. Кроме того, в системе присутствует хемиазеотроп, расположенный на линии химического равновесия в тетраэдре А-ДАС-ОМ-В.

Для описания фазовых равновесий, как и в предыдущем случае, использовали уравнение $NRTL$. С помощью соответствующего программного обеспечения проведен расчет и построены изотермы-изобары на МХР, определены типы особых точек, характеристики которых приведены в табл.2.

Сочетание особых точек данного многообразия полностью удовлетворяет правилу азеотропии, полученному выше.

При построении МХР для процесса получения диизопропилового эфира исходили из того, что данный процесс проводится в два этапа: получение изопропилового спирта по двусторонней реакции гидратации пропилена и получение ДИПЭ по двусторонней реакции этерификации изопропилового спирта.

В соответствии с правилом фаз Гиббса МХР пятикомпонентной системы, в которой протекают две химические реакции, двумерно при условии $P=const$. Для получения ДИПЭ используют пропан-пропиленовую фракцию. Таким образом, в системе присутствуют пять компонентов: пропан (П), пропилен (ПЕН), вода (В), изопропиловый спирт (ИПС), диизопропиловый эфир (ДИПЭ).

МХР системы получения диизопропилового эфира представлено на рис. 8,а. Видно, что оно опирается на три вершины: пропан, пропилен и вода. Его ограничивают бинарные смеси П-ПЕН, П-В и линия ПЕН-В тетраэдра ПЕН-В-ИПС-ДИПЭ. При этом все азеотропы системы расположены в треугольнике вода-изопропиловый спирт-диизопропиловый эфир, который не включается в многообразие химического равновесия системы. На рис.9а представлен ход тра-

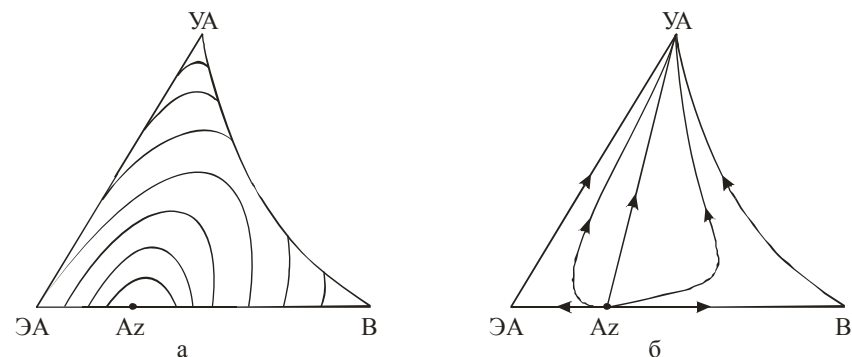


Рис.6. Многообразие химического равновесия для аналога реакционной смеси получения этилацетата: а) — ход изотерм-изобар, б) — траектории процесса.

Таблица 2

Температуры кипения, соответствующие особым точкам МХР ($P=760 \text{ mm Hg}$)

компоненты	$T_{\text{кип,расч}}, ^\circ\text{C}$	состав, % мол	$T_{\text{кип,эксп}}, ^\circ\text{C}$
МХ-А-ДАС-ОМ-В	59,0	85,5-5,9-1,1-7,5	59
МХ-В	36,3	8,1(вода)	35,9
МХ	39,86	100	40
В	100	100	100
ОМ	129,5	100	129,9

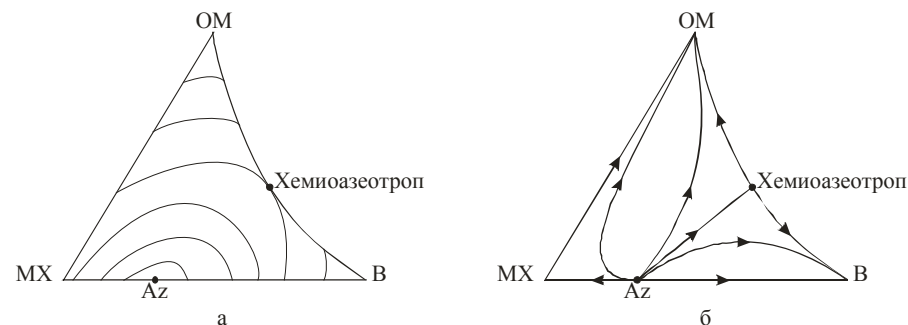


Рис.7. Вид многообразия химического равновесия для системы получения окиси мезитила: а — ход изотермо-изобар, б — ход траекторий процесса

который реакционно-ректификационный процесс на МХР для системы получения диизопропилового эфира. Сочетание особых точек

данного многообразия полностью удовлетворяет правилу азеотропии, полученному выше.

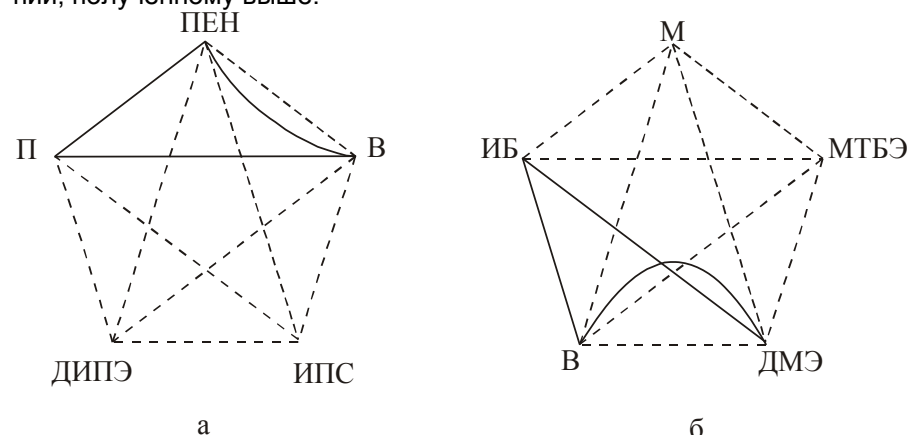


Рис. 8. Многообразие химического равновесия пятикомпонентной смеси: а — получения ДИПЭ, б — получения метилтретбутилового эфира

При построении МХР для процесса получения МТБЭ исходили из того, что МТБЭ получают по реакции взаимодействия изобутена (ИБ) с метанолом (М), и, кроме того, в системе протекает побочная реакция конденсации метанола.

Таким образом, в двухфазной системе присутствуют пять веществ: изобутен (ИБ), метанол (М), метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), диметилвый эфир (ДМЭ), вода (В) и протекают две реакции. Многообразие химического равновесия для системы в целом в соответствии с правилом фаз Гиббса двумерно при условии $P=const$. МХР реакционной смеси получения метилтретбутилового эфира (рис. 8,б) опирается на ребра ИБ-ДМЭ и ИБ-В, и частично на треугольную грань М-ДМЭ-В вдоль линии ДМЭ-В. Таким образом, МХР пятикомпонентной системы получения МТБЭ опирается на три вершины: изобутен (ИБ), вода (В) и диметилвый эфир (ДМЭ), см рис. 9,б. Для описания фазовых равновесий системы, как и в предыдущем случае, использовали уравнение $NRTL$.

К сожалению, провести локализацию особых точек расчетным путем не представляется возможным в силу сильного расслаивания систем получения диизопропилового эфира и МТБЭ.

В **пятом разделе** проведен анализ статистики вышерассмотренных процессов, целью которого является выделение предельного ста-

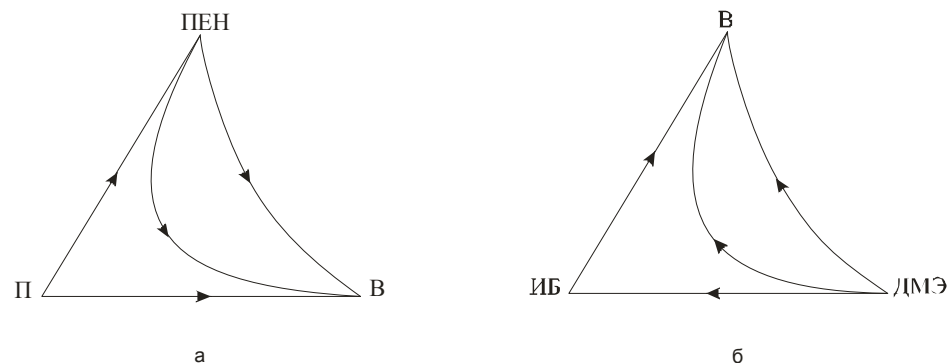


Рис.9. Фазовые диаграммы многообразия химического равновесия: а – реакционной смеси получения ДИПЭ, б – реакционной смеси получения МТБЭ

ционарного состояния РРП и построение соответствующей ему принципиальной технологической схемы. Необходимо отметить, что модель, используемая нами, предусматривает наличие термодинамического равновесия на каждой ступени контакта реакционно-ректификационной колонны. Предполагаем также, что все реакции являются двусторонними, а режим разделения, установившийся в колонне, характеризуется бесконечной разделительной способностью. Единственным параметром управления процессом в этом случае является $t=P/W$. При наличии в каждом сечении аппарата химического равновесия, единственным условием реализации стационарного состояния является существование траектории, стягивающей линию материального баланса, так как траектории процесса принадлежат МХР, а стехиометрически допустимые стационарные состояния находятся на многообразии химического взаимодействия. Анализ статистики проведен с помощью программы MultiChem, созданной на кафедре ХТООС.

Для аналога реакционной смеси получения этилацетата, в качестве фазовой диаграммы выступает криволинейный треугольник УА-ЭА-В. В случае первого заданного разделения в качестве дистиллата отбирают самую легкокипящую фракцию – бинарный азеотроп ЭА-В. Максимальная степень протекания первой (целевой) реакции достигается при параметре управления процессом $t=0$, что предполагает одноотборный режим разделения (дистиллат не отбирается). Однако, в этом случае в кубовом отборе получают пятикомпонентную смесь, что никоим образом не решает поставленной задачи. При двухотборном режиме и параметре управления процессов

$t=0.24$ для рассмотренного состава питания (рис.10) в качестве дистиллята отбирают бинарный азеотроп ЭА-В.

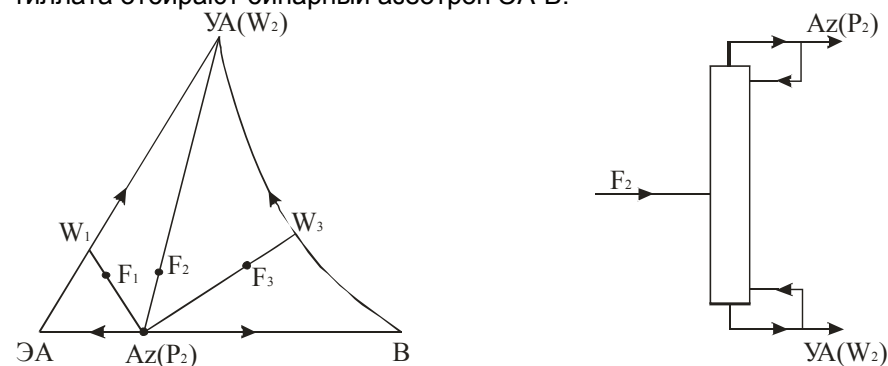


Рис.10. Принципиальная технологическая схема процесса получения этилацетата для первого заданного разделения

В случае второго заданного разделения максимальная степень протекания целевой реакции достигается при параметре управления $t=0.07$, в качестве кубового продукта получают чистый УА, и ПТС, соответствующая такому стационарному состоянию, представлена на рис. 11.

В табл.3 приведены составы соответствующих потоков, полученные при помощи программы MultiChem.

Таблица 3

Компонент	Дистиллят для I з. р.	Куб для I з. р.	Кубовый продукт для II з. р.	Дистиллят для II з. р.
ЭА	0.77	0	0	0.16
ЭС	0	0.25	0	0.38
В	0.23	0.04	0	0.02
УК	0	0.35	0	0.44
УА	0	0.37	1	0

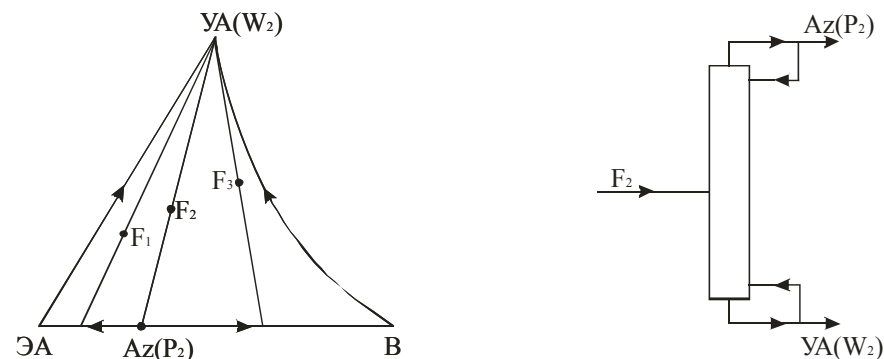


Рис.11. Принципиальная технологическая схема процесса получения этилацетата для второго заданного разделения

Для реакционной смеси производства окиси мезитила также был проведен расчет при помощи программы MultiChem для исходной смеси МХ-А. Полученные составы дистиллята и кубового продукта для второго заданного разделения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Компонент	Дистиллят для II з.р.	Кубовый продукт для II з.р.
МХ	0.70	0
А	0	0
ДАС	0	0
ОМ	0	1
В	0.30	0

В данном случае, поскольку целевой продукт имеет самую низкую температуру кипения, имеет смысл рассмотреть только второе заданное разделение. Максимальная степень протекания целевой реакции достигается при параметре управления $t= 5.6$. На рис. 12 представлены линии материального баланса для различного состава псевдоисходных смесей. Для псевдоисходной смеси состава F_2 в качестве кубового продукта можно выделить окись мезитила, а в качестве дистиллята – азеотроп метилхлорид–вода, который в дальнейшем легко разделить вследствие сильного расслаивания, направив метилхлорид обратно в колонну.

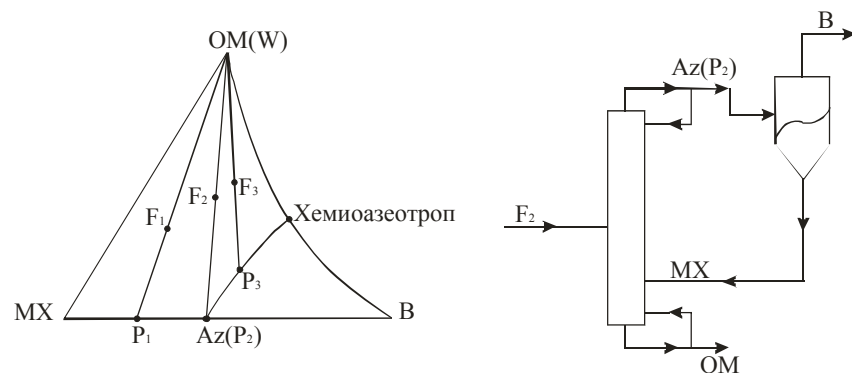


Рис.12. Принципиальная технологическая схема получения окиси мезитила: а – второе заданное разделение, б – ПТС для второго заданного разделения

Для систем получения диизопропилового эфира и метилтретбутилового эфира в МХР не входят вершины, отвечающие целевым продуктам. Однако при проведении анализа статики, подтвержденного расчетом при помощи программы MultiChem, можно утверждать, что для обоих случаев в качестве кубового продукта при втором заданном разделении отбирают воду, а для первого заданного разделения в качестве дистиллата в системе получения диизопропилового эфира отбирают пропан-пропиленовую фракцию, а для системы получения метилтретбутилового эфира – диметиловый эфир.

Выводы:

1. Предложены алгоритм построения Θ -многообразий и геометрическая интерпретация вывода правила азеотропии для двумерных n -угольных диаграмм (или фрагментов диаграмм) процессов реакционной дистилляции с несколькими химическими реакциями.
2. Обосновано соотношение между числом вершин исходной диаграммы реакционной дистилляции n и родом Θ -многообразия, полученного отождествлением границ указанной диаграммы.
3. Обоснована справедливость соотношения между числом различных особых точек исходной диаграммы процесса реакционной дистилляции и топологическими свойствами соответствующих им Θ -многообразий.
4. Получена обобщенная форма правила азеотропии для двумерных многообразий процессов равновесного открытого испарения с

химическими реакциями, определен базовый набор уравнений, выражающих правило азеотропии. Показано, что в этом случае уравнение Гурикова и обобщенное уравнение Жарова являются независимыми и дополняют друг друга.

5. Сформулирован научный подход и на его основе синтезировано полное множество двумерных диаграмм реакционной дистилляции с химическими реакциями. Получено 6 неизвестных ранее типов диаграмм. Алгоритм синтеза может быть распространен на диаграммы с числом измерений, превышающих два.

6. Предложен принцип классификации и проведена классификация синтезированных (см. п. 5) диаграмм.

7. Сформулированы правила построения многообразий химического равновесия, представляющих фазовые пространства реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями, протекающих в условиях химического равновесия.

8. Исходя из полученных многообразий, установлены закономерности протекания ряда технологических процессов, в частности, получения этилацетата, окиси мезитила, метилтретбутилового эфира, диизопропилового эфира.

9. Сформулирован принцип понижения размерности фазового пространства за счет достижения химического равновесия. На его основе предложены варианты организации реакционно-ректификационных процессов для систем получения этилацетата, окиси мезитила, метилтретбутилового эфира, диизопропилового эфира. Показано, что в случае системы получения окиси мезитила происходит существенное упрощение технологической схемы за счет использования указанного принципа.

Автор хочет особо поблагодарить заслуженного деятеля науки и техники РФ, доктора технических наук, профессора **Серафимова Леонида Антоновича** за консультации и оказанную в работе помощь

Список условных обозначений.

Az – азеотроп;

N_m^+ – устойчивый узел, соответствующий особой точке, расположенной на поверхности с размерностью m ;

N_m^- – неустойчивый узел, соответствующий особой точке, расположенной на поверхности с размерностью m

C_m^+ – положительное седло, соответствующее особой точке, расположенной на поверхности с размерностью m ;

C_m^- – отрицательное седло, соответствующее особой точке, расположенный на поверхности с размерностью m ;

F – псевдоисходная смесь, подаваемая в колонну;

$2k$ – число исходных диаграмм, образующих розетку;

M_0, n – число вершин n -угольника;

P – дистиллят;

P – давление;

t – параметр управления процессом реакционной дистилляции;

W – кубовый продукт;

A – ацетон;

B – вода;

ДАС – диацетоновый спирт;

ДИПЭ – диизопропиловый эфир;

ДМЭ – диметиловый эфир;

ИБ – изобутен;

ИПС – изопропиловый спирт;

M – метанол;

МТБЭ – метилтретбутиловый эфир;

MX – метиленхлорид;

MXP – многообразие химического равновесия;

НСРРП – непрерывный совмещенный реакционно-ректификационный процесс;

ОМ – окись мезитила;

P – пропан;

ПЕН – пропилен;

ПТС – принципиальная технологическая схема;

РРП – реакционно-ректификационный процесс;

УА – уксусный ангидрид;

УК – уксусная кислота;

ЭА – этилацетат;

ЭС – этанол.

Список публикаций.

1. Шувалов, А.С. Условия возникновения и свойства хемиазетропов / А.С. Шувалов, С.Ю. Шалунова, Ю.А. Писаренко // 2002: тез. докл. 14 Международ. конф. по химической термодинамике.– Санкт-Петербург, 1-5 июля 2002 г.-С.295-296.

2. Писаренко, Ю.А. Обоснование правила азеотропии для двумерных концентрационных комплексов // Ю.А. Писаренко, С.Ю. Шалунова, А.С. Шувалов, Л.А. Серафимов // Физико-химический анализ жидкофазных систем–2003: тез докл. Международ. конф./Саратов, 2003.– С.49.

3. Писаренко, Ю.А. Обоснование правила азеотропии для двумерных концентрационных комплексов / Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов, С.Ю. Шалунова, А.С. Шувалов // Теор. Основы хим. Технологии.–2003.–Т.37, № 2.– С.172-178.

4. Шалунова, С.Ю. Закономерности диаграмм равновесного открытого испарения с мгновенными химическими реакциями / С.Ю. Шалунова, Ю.А. Писаренко, А.С. Шувалов Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии.– 2004.–Т.38, №1.–С.33-43.

Сдано в печать .04.2007 г.

Формат 60×90 $\frac{1}{16}$. Отпечатано на ризографе.

Тираж 100 экз. Заказ №

ИПЦ МИТХТ имени М.В. Ломоносова,
119571, Москва, пр. Вернадского 86