На правах рукописи

Иванов Игорь Викторович

# МАССОПЕРЕДАЧА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ И НЕАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва - 2018

Работа выполнена в лаборатории Теоретических основ химической технологии ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук».

Научный руководитель:

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Кулов Николай Николаевич

Глебов Михаил Борисович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой кибернетики химикотехнологических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Блиничев Валерьян Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических производств ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «27» марта 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.131.08 при ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» по адресу: 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86, аудитория М-119.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Московского технологического университета и на интернет сайтах ВАК РФ http://vak.ed.gov.ru и Московского технологического университета https://www.mirea.ru.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат технических наук, доцент Анохина Елена Анатольевна

ell

# Общая характеристика работы

Актуальность работы. В последние десятилетия двадцатого века существенно возрос спрос на экологически чистые высокооктановые бензины во всем мире. Производство таких бензинов осуществляется компаундированием бензиновых фракций c бензиновыми прямогонных высокооктановыми фракциями, полученными во вторичных процессах нефтепереработки, в число которых входит каталитический риформинг. Продукты каталитического риформинга (риформаты) помимо разветвленных парафиновых углеводородов содержат большое количество ароматических соединений, в том числе бензола, концентрация которого В моторных топливах строго регламентируется нормативными документами. Например, в бензинах марки Евро-5 содержание бензола согласно ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004) не должно превышать 1%, а ароматики в целом – 35%. Существенного снижения содержания бензола в риформатах можно добиться применением процесса экстрактивной ректификации (**Э**Р).

Несмотря на то, что процесс экстрактивной ректификации известен уже достаточно длительное время, остается ряд вопросов, слабая изученность которых делает их актуальными по сей день. Во-первых – это вопросы, связанные с особенностями массопередачи в процессах ЭР, без изучения которых невозможно надежное определение числа реальных ступеней разделения или высоты насадочного слоя в аппарате. Во-вторых – это вопросы, связанные с селективностью разделяющих агентов (РА) в системах с расслаивающейся жидкой фазой, изучение которых позволяет оптимальным образом подобрать как сам РА, так и рабочие параметры колонного аппарата.

**Целью работы** является экспериментальное изучение кинетики массопередачи в процессе экстрактивной ректификации бинарной смеси бензол – гептан, моделирующей смесь продуктов каталитического риформинга, в присутствии РА – N-метилпирролидона в насадочной колонне.

Для достижения указанной цели необходимо решить ряд задач:

1. На основе собственных, а также литературных данных по фазовому равновесию жидкость – пар и жидкость – жидкость разработать алгоритм математического описания фазового равновесия жидкость – жидкость – пар в многокомпонентных системах углеводороды – РА и определить все необходимые для расчетов параметры математической модели.

2. Провести экспериментальные исследования кинетики массопередачи в процессе экстрактивной ректификации в насадочной колонне.

3. Разработать математическое описание зависимости коэффициентов массоотдачи в паровой и жидкой фазах от параметров процесса в насадочной колонне.

4. Разработать математическую модель периодической экстрактивной ректификации и оценить адекватность модели путем сравнения с данными экспериментов.

## Научная новизна.

1. Получены новые данные по фазовому равновесию жидкость – пар в системе, моделирующей продукты каталитического риформинга, в присутствии различных РА (N-метилпирролидон, сульфолан, N-метилпирролидон + сульфолан).

2. Экспериментальным путем исследовано явление инверсии летучестей в системе бензол – гептан в присутствии различных РА. Показано, что инверсия происходит через образование бинарного псевдоазеотропа, изменение состава которого в зависимости от концентрации РА изучено экспериментально.

3. Проведена оценка влияния расслаивания в жидкой фазе на селективность разделяющих агентов в процессе ЭР.

4. Получены экспериментальные значения концентраций компонентов по высоте насадочного слоя в процессе экстрактивной ректификации смеси бензол – гептан в присутствии N-метилпирролидона в качестве PA.

5. Экспериментально определены коэффициенты массоотдачи в фазах в процессе ЭР смеси бензол – гептан в присутствии N-метилпирролидона.

6. Предложены модельные уравнения для расчета массоотдачи в фазах в процессе экстрактивной ректификации смеси бензол – гептан с РА – N-метилпирролидоном, учитывающие влияние расхода РА на массоотдачу в жидкой фазе.

**Практическая ценность** работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы для расчетов процессов экстрактивной ректификации продуктов каталитического риформинга в присутствии N-метилпирролиона с целью снижения содержания бензола в моторных топливах.

С точки зрения **теоретической значимости**, экспериментальные данные по массообмену, полученные в работе, позволяют более глубоко понять механизм переноса вещества в процессе экстрактивной ректификации.

Результаты работы получены при помощи натурных и вычислительных экспериментов.

# На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментального исследования явления инверсии летучестей, а также влияния расслаивания в жидкой фазе на селективность РА в процессе экстрактивной ректификации.

2. Результаты экспериментального исследования кинетики массопередачи в процессе ЭР в насадочной колонне.

3. Математическое описание зависимости коэффициентов массоотдачи в паровой и жидкой фазах от рабочих параметров процесса в насадочной колонне.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: на V молодежной научнотехнической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2013г.», V конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2015 г.) и VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2016 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 научных работ: 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы трех докладов на научных конференциях. Гранты и программы. Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00428) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН № 0088-2014-0004 (Тема № 46.4. Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, включающих литературный обзор и выводы, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы, насчитывающего 165 источников. Работа изложена на 170 страницах, содержит 53 рисунка и 39 таблиц.

# Основное содержание работы

Во *введении* обоснована актуальность работы, сформулирована цель и основные задачи диссертационного исследования, а также приведен краткий обзор всех разделов работы.

В *первом разделе* представлен обзор литературы, в котором собраны как классические основополагающие, так и наиболее свежие работы в области фазовых равновесий, материальных балансов и кинетики массопередачи в процессах экстрактивной ректификации.

*Второй раздел* посвящен подробному описанию экспериментальных установок и методик проведения всех экспериментов, выполненных в работе. Среди них опыты по изучению фазового равновесия в системах с гомогенной и гетерогенной жидкой фазой, опыты по простой дистилляции, опыты по экстрактивной ректификации. Также приведены все таблицы экспериментальных данных.

На основе анализа состава риформата для проведения исследований процесса экстрактивной ректификации были выбраны наиболее характерные представители продуктов риформинга: бензол (далее обозначен индексом 1) и н-гептан (далее обозначен индексом 2).

В качестве разделяющего агента на основе литературных данных (Гайле А.А. 2008 г.) рассматривали несколько веществ: N-метилпирролидон (далее

обозначен индексом 3), сульфолан (далее обозначен индексом 4), а также их смесь в пропорции: N-метилпирролидон / сульфолан равной 85 / 15 по массе.

Для изучения фазового равновесия жидкость – пар в системах бензол – гептан – РА были смонтированы два прибора Свентославского: для систем с гомогенной жидкой фазой классический эбулеометр Свентославского, для систем с гетерогенной жидкой фазой - модифицированный эбулеометр Свентославского.

Кинетику простой и экстрактивной ректификации изучали при помощи установки периодической экстрактивной ректификации, схематично показанной на рис. 1.



$$Z_1 = \frac{z_1}{z_1 + z_2}, \ Z_2 = \frac{z_2}{z_1 + z_2}, \ Y_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2}, \ Y_2 = \frac{y_2}{y_1 + y_2}$$

Рис. 1. Схема установки экстрактивной ректификации периодического действия: 1 – куб, 2-7 – узлы отбора проб, 8 – точка замера температуры компенсирующего кожуха, 9-15 – термопары, 16 – теплообменное устройство нагрева РА, 17 – кран регулировки расхода воздуха, 18 – напорный резервуар РА, 19 – регулировочно-регистрирующий контур, 20 – конденсатор

Результаты опытов ПО простой экстрактивной И ректификации, приведенные в табл. 1 – 3 обрабатывали в терминах общей высоты единицы переноса, рассчитанной по концентрациям компонентов в паровой фазе. Для описания экспериментальных экстрактивной по данных ректификации пользовались относительными концентрациями веществ без учета практически нелетучего разделяющего агента:

_	№ Оп.	<i>G</i> ×10 <sup>3</sup> , моль/с	$(L+S) \times 10^3$ , моль/с	$S \times 10^3$ , моль/с	$m_{av}^{ED}$
	1	1.60	4.29	2.66	0.75
	2	1.30	3.23	2.10	0.83
	3	1.00	2.10	1.07	0.9
	4	1.20	2.08	0.84	1.15
	5	1.50	2.33	0.84	1.15
	6	2.10	1.97	0.70	1.3
	7	2.00	2.79	0.84	1.1
	8	1.90	2.60	0.70	0.96
	9	2.80	3.64	0.80	0.85

Табл. 1. Результаты экспериментов по ректификации смеси бензол – гептан при атмосферном давлении

N⁰	$G \times 10^3$ ,	$L \times 10^3$ ,	m	h M
ОΠ.	моль/с	моль/с	m <sub>av</sub>	$n_{0y}$ , M
1	2.70	0.90	0.96	0.092
2	2.80	1.54	0.93	0.055
3	2.90	2.20	0.86	0.041
4	2.90	1.70	0.87	0.046
5	3.00	0.90	0.96	0.090
6	2.90	2.20	0.84	0.042
7	3.00	1.80	0.90	0.053
8	2.80	1.10	0.98	0.083
9	2.80	1.60	0.96	0.059
10	2.70	1.13	0.92	0.070
11	2.90	1.50	0.93	0.059
12	2.70	1.21	0.94	0.066
13	2.70	1.42	0.92	0.060
14	2.90	2.90	0.70	0.039
15	2.90	2.90	0.74	0.041
16	3.30	3.30	0.76	0.042
17	3.30	3.30	0.73	0.040
18	3.30	3.30	0.75	0.041
19	1.51	1.51	0.71	0.035
20	1.00	1.00	0.76	0.034
21	2.30	2.30	0.74	0.039
22	2.00	2.00	0.75	0.041
23	1.40	1.40	0.73	0.036
24	1.10	1.10	0.72	0.035
25	0.80	0.80	0.71	0.034

Табл. 2. Результаты экспериментов по экстрактивной ректификации смеси бензол – гептан в присутствии NMП

 $h_{0y}^{ED}$ , м

0.029

0.028 0.028

0.065

0.083

0.08

0.054

0.057

Табл. 3. Концентрационные профили (	бензола по ві	ысоте колон	ного а	ппарата
ВП	роцессе экст	рактивной	ректиф	оикации

№ Оп	<b>TT</b> t=0	<b>-7</b> (2) t=0		Концентрация бензола по высоте,					
(см. табл.	$H_{n}^{t=0}$ ,	$Z_1^{(1)}$ ,	t.C			МОЛ.	д.**		
2)	моль	мол.д.**	• • •	$Z_1^{(2)}$	$Z_{1}^{(3)}$	$Z_{1}^{(4)}$	$Z_{1}^{(5)}$	$Z_1^{(6)}$	$Z_1^{(7)}$
2	2.24	0.198	1200	0.195	0.174	0.092	0.061	0.035	0.147
3	2.3	0.512	3120	0.566	0.410	0.321	0.249	0.168	0.421
6*	2.23	0.123	1680	0.152	0.084	0.096	0.116	0.114	0.140
7	2.4	0.248	1500	0.265	0.220	0.300	0.385	0.418	0.606
8	2.5	0.123	1740	0.097	0.108	0.230	0.375	0.463	0.695
9	2.4	0.235	1500	0.193	0.204	0.340	0.484	0.575	0.718

\* в опыте 6 отбирали дистиллят, который полностью перепускали в куб колонны. \*\* в скобках указана точка отбора пробы (см. рис. 1)

В третьем разделе приведены математические модели, которые обобщения использовали для экспериментальных данных И проведения моделей проверена вычислительных экспериментов. Адекватность путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

Решение задачи по определению составов равновесных фаз в системах с гетерогенной жидкой фазой можно разделить на два этапа. На первом этапе требуется решить задачу по нахождению равновесных составов двух жидких фаз, на втором найти состав паровой фазы, по составу одной из жидких фаз (любой).

Выражение (1) (Уэйлис С. 1989 г.) связывает между собой искомые составы равновесных жидких фаз и брутто-состав двухфазной системы жидкость – жидкость. Подставляя в это выражение коэффициенты распределения в виде отношения коэффициентов активности, которые вычисляли раздельно для каждой фазы по уравнениям NRTL, получим уравнение для расчета составов равновесных жидких фаз.

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{\xi + k_i (1 - \xi)} = \sum_{i=1}^{N} x_i' = 1$$
(1)

После определения составов равновесных жидких фаз задача по нахождению состава равновесного пара решалась тривиально при помощи уравнений Рауля и Дальтона.

Блок-схема программного модуля по расчету составов равновесных фаз в системе жидкость – жидкость – пар, а также температур кипения смеси приведена на рис. 2.

При расчете фазового равновесия при помощи предложенной программы коэффициент фазового разделения *ξ* может принимать следующие значения:

- 1)  $0 < \xi < 1$ , что свидетельствует о расслаивании жидкости на две фазы. В этом случае  $z_i \neq x'_i \neq x''_i$ ;
- 2)  $\xi = 1$  или  $\xi = 0$ , что свидетельствует о гомогенности жидкой фазы. В этом случае  $z_i = x'_i = x''_i$ .

Таким образом, при отсутствии в системе расслаивания жидкой фазы, модель расчета фазовых равновесий жидкость – жидкость – пар обращается в классический метод расчета фазовых равновесий жидкость пар.



Полученная программа расчета фазового равновесия жидкость – жидкость – пар позволила расчетным путем определить области гомогенных и гетерогенных жидких фаз в исследуемой системе при различных температурах.



Рис. 3. Развертка концентрационного тетраэдра для системы бензол – гептан – Nметилпирролидон – сульфолан с нанесенными бинодалями при различной температуре: а- 303 К; б- при температуре кипения.

Для математического описания высоты единицы переноса в жидкой и паровой фазах в процессе простой ректификации в зависимости от гидродинамических и физико-химических параметров использовали теорию подобия, согласно которой искомые выражения могут быть представлены в виде критериальных уравнений:

$$Sh_z = A \operatorname{Re}_z^B \cdot Sc_z^{0.5}, \tag{2}$$

$$h_{y} = C \cdot d_{y} \cdot \operatorname{Re}_{y}^{E} \cdot Sc_{y}^{0.67} \left(\frac{H_{p}}{d_{e}}\right)^{0.33},$$
(3)

где *A*, *B*, *C* и *E* эмпирические коэффициенты (см. табл. 4.), которые были определены путем обработки экспериментальных данных по высотам единиц переноса в паровой и жидкой фазах.

Коэффициент	Литературные данные (Рамм В.М. 1966 г., Коган В.Б. 1976 г.)	Данные настоящей работы
A	0.00204	0.00176
В	0.78	0.90
С	1.6	2.33
E	0.22	0.16

Табл. 4. Коэффициенты в уравнениях (2) и (3)

Исследования фазового равновесия показали, что разделяющий агент – Nметилпирролидон практически не испаряется. Это позволяет описывать массоотдачу в паровой фазе в присутствии разделяющего агента уравнением простой ректификации бинарной смеси (3).

Для математического описания влияния добавок разделяющего агента на эффективность переноса вещества в жидкой фазе экспериментальные значения высот единицы переноса были обработаны в виде зависимости соотношения высот единицы переноса в жидкой фазе при простой и экстрактивной ректификации от соотношения расходов жидкости (рис. 4, табл. 5):

$$\frac{h_z^{ED}}{h_z} = J \left(\frac{L+S}{L}\right)^U.$$
(4)

Табл. 5. Значения коэффициентов уравнения (4) для описания массоотдачи в жидкой фазе в процессе экстрактивной ректификации

Область	J	U
$0 < \ln \frac{L+S}{L} \le 0.45$	1	1.78
$0.45 < \ln \frac{L+S}{L} \le 0.7$	30.2	-5.86
$\ln \frac{L+S}{L} > 0.7$	0.35	0.29

Из рис. 4 видно, что зависимость изменения эффективности массоотдачи в жидкой фазе при добавлении к бинарной системе разделяющего агента имеет три характерные области, которые описываются уравнением (4) с различными коэффициентами *J* и *U* для каждой области, приведенными в табл. 5



Рис. 4. Зависимость отношения высот единицы переноса в жидкой фазе в процессах экстрактивной ( $h_{\tau}^{ED}$ ) и

простой (*h<sub>z</sub>*) ректификации от соотношения расходов жидкой фазы: точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимации. Для моделирования процесса периодической экстрактивной ректификации колонный аппарат был представлен в виде набора ступеней (рис. 5). Придерживаясь обозначений рис. 5 и принимая задержку жидкости постоянной во времени на всех ступенях кроме куба, уравнения материальных балансов для всех массообменных ступеней, конденсатора и куба могут быть записаны следующим образом:

для *і*-ой массообменной ступени:

$$\frac{dz_{i,j}}{dt} = \frac{G_{i+1}y_{i+1,j} - G_iy_{i,j} + (L_{i-1} + S)z_{i-1,j} - (L_i + S + S_i)z_{i,j} + S_iz_{S_{i,j}}}{H_{\Sigma,i}};$$
(5)

для конденсатора в режиме постоянного флегмового числа:

$$\frac{dz_{0,j}}{dt} = \frac{G_1 y_{1,j} - (L_0 + D) z_{0,j}}{H_{\Sigma,0}};$$
(6)

для куба в режиме отбора дистиллята:

$$\frac{dz_{n,j}}{dt} = \frac{(L_{n-1}+S)z_{n-1,j} - G_n y_{n,j} + S_n z_{S_{n,j}} - W z_{n,j} - (S+S_n - D - W)z_{n,j}}{H_{\Sigma,n}^{t=0} + (S+S_n - D - W)t};$$
(7)

для куба в режиме перетока дистиллята в куб:

$$\frac{dz_{n,j}}{dt} = \frac{(L_{n-1} + S)z_{n-1,j} - G_n y_{n,j} + S_n z_{S_{n,j}} - W z_{n,j} - (S + S_n - W)z_{n,j} + D z_{0,j}}{H_{\Sigma,n}^{t=0} + (S + S_n - W)t}.$$
(8)

В уравнениях (5) – (8)  $S = \sum_{\kappa=1}^{i-1} S_{\kappa}$ .

Для расчетов процесса периодической экстрактивной ректификации по равновесной модели составы пара выражали через КПД Мерфри на основе выражения (9), а для расчетов по неравновесной модели – через коэффициенты

массоотдачи при помощи выражения (10), где  $\beta_z = \frac{H L}{h_z a V c_z}, \ \beta_y = \frac{H G}{h_y a V c_y}.$ 

$$y_{i,j} = E_{m,i} \left( \frac{P_{i,j}^0 \gamma_{i,j} z_{i,j}}{P} - y_{i+1,j} \right) + y_{i+1,j} .$$
(9)

$$y_{i} = Y *_{i} - y_{i+1} + Y *_{i-1} - 2 \frac{S_{i} z_{Si} + (S + L_{i-1}) z_{i-1} - (S + S_{i} + L_{i}) z_{i,j}}{f_{i} \left( \frac{1}{\beta_{yi} c_{yi}} + \frac{Y_{i-1} - Y_{i}}{\beta_{zi} c_{zi}} \right)^{-1}}.$$
(10)



Рис. 5. Схема внутренних и внешних потоков колонного аппарата экстрактивной ректификации.

Четвертый раздел представляет собой обсуждение В результатов. разделе показано влияние расслаивания фазы жидкой на селективность разделяющих агентов, исследовано инверсии явление летучестей, исследовано распределение сопротивлений массоотдаче в фазах в процессе простой ректификации смеси бензол – гептан, установлено влияние разделяющего агента на кинетику массоотдачи в жидкой фазе в процессе ЭP.

Результаты моделирования фазового равновесия (рис. 6) показали, что в отсутствие разделяющего агента

бинарная система бензол – гептан зеотропна во всем диапазоне концентраций, при этом паровая фаза обогащена бензолом. В присутствии разделяющего агента фазовый портрет бинарной системы начинает существенно изменяться. Так при N-метилпирролидона жидкости  $z_3 = 0.31$ содержании В мольных долей концентрационный диапазон смеси бензол - гептан делится на две части. Паровая фаза равновесная жидкой, находящейся в диапазоне концентраций  $0 < Z_1 < 0.66$ , по-прежнему обогащается бензолом, в то время как пар находящийся в равновесии с жидкость составов 0.66 < Z<sub>1</sub> <1 обогащается гептаном. В точке  $Z_1 = 0.66$  мол.д. относительный состав пара равен абсолютному составу жидкости. Точки равенства относительных составов пара и абсолютных составов жидкости – псевдоазеотропы не являются азеотропами в классическом понимании этого явления, так как при равенстве относительных составов жидкости и пара отсутствуют экстремумы на зависимостях  $T_b = f(Z_1)$  и  $P_b = f(Z_1)$ .



Рис. 6. Явление инверсии летучестей в системе бензол-гептан в присутствии PA: а- зависимость составов равновесного пара от составов жидкости при различных добавках PA; б- изо-линии коэффициентов относительной летучести; линии – расчеты по математической модели; точки – экспериментальные данные.

Псевдоазеотропная точка перемещается по концентрационному полю смеси бензол – гептан при увеличении добавки N-метилпиррлидона в сторону чистого гептана. При содержании N-метилпирролидона в смеси  $z_3 = 0.5$  состав псевдоазеотропа становится равным  $Z_1 = 0.20$  мол. д. Дальнейшее добавление Nметилпирролидона в систему приводит к исчезновению псевдоазеотропной точки и полной инверсии летучестей в бинарной системе бензол – гептан. Так при содержании N-метилпирролидона в смеси  $z_3 = 0.67$  мол. д. паровая фаза во всем диапазоне концентраций обогащена гептаном.

Коэффициент относительной летучести смеси бензол – гептан в присутствии разделяющего агента также существенно изменяется в зависимости от состава бинарной смеси бензол – гептан и количества добавленного в систему разделяющего агента.

Из рис. 66 следует, что добавка разделяющего агента к бинарной системе монотонно понижает коэффициент относительной летучести смеси бензол – гептан. В отсутствие N-метилпирролидона равновесная система с составом жидкости  $z_1 = 0.51$ ,  $z_2 = 0.49$ ,  $z_3 = 0$  мол. д. имеет коэффициент относительной летучести равный двум. При добавлении к этой жидкости N-метилпирролидона  $\alpha_{12}$  начинает снижаться и принимает значение  $\alpha_{12} = 1$  при  $z_3 = 0.38$  мол. д.,

соответствующее составу псевдоазеотропа. Дальнейшее добавление Nметилпирролидона к смеси приведет к понижению значений коэффициента относительной летучести до значения  $\alpha_{12} = 0.5$  при содержании разделяющего агента  $z_3 = 0.77$  мол. д.

Псевдоазеотроп ( $\alpha_{12} = 1$ ) будет существовать на всех ступенях колонны выше ступени, на которой он возник, образуя зону постоянных концентраций, поэтому количество подаваемого в процессе экстрактивной ректификации следует подбирать, учитывая разделяющего агента термодинамические коэффициента накладываемые зависимостью относительной ограничения. летучести от соотношения количеств разделяемой смеси и разделяющего агента. Так, получение чистого гептана в качестве дистиллята невозможно при концентрациях N-метилпирролидона ниже  $z_3 = 0.52$  мол. д. даже при бесконечном количестве массообменных ступеней в колонне.

Существенное изменение коэффициента относительной летучести в бинарной системе вплоть до его инверсии при добавлении разделяющего агента с точки зрения термодинамики объясняется изменением коэффициента активности одного из компонентов, что приводит к сильной неидеальности вновь образованной системы вплоть до ее расслаивания.

В качестве критерия для оценки селективности РА использовали единичные изо-линии коэффициентов относительной летучести смеси бензол – гептан в присутствии различных разделяющих агентов, которые наносили на треугольную диаграмму вместе с бинодалями, отделяющими области составов гомогенных жидких фаз от гетерогенных (рис. 7).

Анализ хода единичных изо-линий коэффициентов относительной летучести приведенных на рис. 7 показал, что в области гомогенных жидких фаз (до  $z_3 = 0.2$  мол. д.) максимальное смещение псевдоазеотропной точки происходит в присутствии сульфолана в качестве РА, что говорит о его наибольшей селективности в сравнении с остальными исследованными разделяющими агентами. Однако при пересечении с бинодалью, отделяющей область

гомогенных жидких фаз от гетерогенных, траектория единичной альфа-линии в системе бензол – гептан – сульфолан существенно изменяется. Аналогичная ситуация наблюдается и в системе бензол – гептан – N-метилпирролидон – сульфолан, где также наблюдается расслаивание жидкой фазы. Напротив, в системе бензол – гептан – N-МП, где расслаивания жидкой фазы при температурах кипения не происходит, единичная альфа-линия имеет монотонную траекторию (без изломов) во всем диапазоне концентраций.



Рис. 7. Единичные изо-альфалинии смеси бензол – гептан в присутствии различных РА: 1 – бинодаль в системе бензол – гептан – сульфолан; 2 – бинодаль в системе бензол – гептан – N-МП – сульфолан; 3 – альфа-линия в присутствии сульфолана; 4 – альфа-линиия в присутствии N-МП + сульфолана; 5 – альфа-линия в присутствии N-M $\Pi$ : 6 – составы жидкости для смеси бензол – гептан – N-МП – сульфолан, в которых  $\alpha_{12} \approx 1$ ; 7 - составы жидкости для смеси бензол – гептан – сульфолан, в которых  $\alpha_{12} \approx 1$ .

Полная инверсия летучестей в системе бензол – гептан происходит в N-метилпирролидона в качестве разделяющего присутствии агента при наименьшем его содержании в системе по сравнению с другими соединениями из числа исследованных в настоящей работе. Таким образом, для экстрактивной ректификации с выделением чистого гептана В качестве дистиллята целесообразно использовать N-MП как наиболее селективный. Если задача разделения смеси бензол – гептан на чистые компоненты не ставится, то целесообразно разделяющие использовать те агенты, которые наиболее концентраций. селективны В заданном диапазоне Например, для концентрирования гептана в дистилляте до относительных концентраций  $Z_2 = 0.5$ 

целесообразно применять сульфолан, а до относительных концентраций *Z*<sub>2</sub> = 0.58 - смесевой разделяющий агент.

Результаты расчетов коэффициентов массоотдачи в фазах в процессе простой ректификации, приведенные на рис. 8а свидетельствуют о падении общего сопротивления массопередаче при увеличении парожидкостных нагрузок в колонне. Так значение  $1/K_{G}$  уменьшается в 4 раза, при увеличении числа Рейнольдса в паровой фазе с 20 до 130. Сопротивление массоотдаче в жидкости несколько выше при небольших парожидкостных нагрузках, по сравнению с сопротивлением в паровой фазе, однако по мере увеличения скорости потоков в колонне сопротивления массоотдаче в фазах убывают с разной интенсивностью и становятся практически равными при нагрузках близких к предельным. В целом эффективность массопередачи монотонно повышается при увеличении парожидкостных нагрузок, что объясняется турбулизацией потоков жидкости и пара, приводящей к интенсификации конвективного массопереноса.



Рис. 8. Зависимости коэффициентов массоотдачи и сопротивлений переносу массы в паре и жидкости, а также коэффициента массопередачи и общего сопротивления массопередаче от нагрузки колонны по пару и жидкости; сплошные линии -  $K_G$  и  $1/K_G$ , штриховые линии –  $\beta_L$  и  $1/\beta_L$ , штрих-пунктирные линии –  $\beta_G$  и  $1/\beta_G$ : а – при бесконечном флегмовом числе; б – при фиксированной паровой нагрузке (80% от предельной).

Результаты расчетов (рис. 8б) сопротивлений массоотдаче в фазах и общего сопротивления массопередаче при фиксированном расходе пара, показали, что при  $\text{Re}_z < 1$  (малых флегмовых числах) все сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе, в то время как сопротивление в паровой фазе незначительно, однако по мере увеличения расхода жидкости в колонне доля сопротивления в жидкой фазе снижается за счет интенсификации конвективного переноса. При  $\text{Re}_z = 3.5$ , что соответствует бесконечному флегмовому числу, доли сопротивления в паре и жидкости выравниваются.

Очевидно, что при уменьшении сопротивлений массоотдаче в фазах с ростом Re<sub>z</sub> коэффициент массопередачи в паровой фазе будет возрастать.

В процессе экстрактивной ректификации РА за счет изменения коэффициента относительной летучести влияет на движущую силу переноса вещества и за счет изменения вязкости жидкости, коэффициента молекулярной диффузии и тангенса угла наклона равновесной зависимости влияет на коэффициент массопередачи.

Поскольку коэффициент диффузии и вязкость жидкости входят в  $\operatorname{Re}_{z}$  и  $Sc_{z}$ , то для оценки влияния N-МП на эффективность переноса вещества в жидкой фазе были проанализированы зависимости соотношений  $(\operatorname{Re}_{z}^{ED}/\operatorname{Re}_{z})^{0.9}$ ,  $(Sc_{z}^{ED}/Sc_{z})^{0.5}$  и  $(D_{12}^{zED}\theta)/(D_{12}^{12}\theta^{ED})$  от отношения потоков N-метилпирролидона и флегмы в колонне.

Зависимости перечисленных критериев, влияющих на массоотдачу в жидкости в присутствии N-метилпирролидона, от соотношения потоков разделяющего агента и флегмы, приведенные на рис. 9, сопоставляли с экспериментальными данными по эффективности массоотдачи в жидкой фазе в процессе экстрактивной ректификации, представленными на рис. 4.

Совместный анализ данных рис. 4 и 9 показал, что в диапазоне соотношений  $0 < \ln((L+S)/L) \le 0.45$  происходит существенное уменьшение величины  $(D_{12}^{zED}\theta)/(D_{12}^{z}\theta^{ED})$  главным образом за счет увеличения вязкости жидкости. В целом на данном участке изменения соотношения  $\ln((L+S)/L)$ 

эффективность массоотдачи в жидкой фазе снижается, что на рис. 4 выражается в росте высоты единицы переноса в жидкой фазе.



Рис. 9. Зависимости соотношений параметров, влияющих на массоотдачу в жидкой фазе, при экстрактивной и простой ректификации от соотношения расходов: сплошная линия –  $(Sc_z^{ED}/Sc_z)^{0.5}$ ; штриховая линия – $(Re_z^{ED}/Re_z)^{0.9}$ ; штрих-пунктирная линия –  $(D_{12}^{zED}\theta)/(D_{12}^z\theta^{ED})$ ;

В диапазоне  $0.45 < \ln((L+S)/L) \le 0.7$  происходит турбулизация потока жидкости, что приводит к существенной интенсификации переноса вещества в жидкой фазе. В результате высота единицы переноса в жидкой фазе существенно понижается, вплоть до значений, меньших, чем при простой ректификации бинарной смеси бензол – гептан.

Дальнейшее повышение расхода разделяющего агента в области  $\ln((L+S)/L) > 0.7$  к интенсификации процесса массоотдачи в жидкой фазе не приводит и повышение расхода N-метилпирролидона выше значения  $S = L(1-e^{0.7})$  с точки зрения кинетики процесса становится нецелесообразным.

#### Выводы

1. На основе экспериментально измеренных профилей концентраций и температур в процессах простой и экстрактивной ректификации определено распределение фазовых сопротивлений массоотдаче и предложены формулы для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой и паровой фазах в процессе экстрактивной ректификации.

2. Выявлено три режима массоотдачи в жидкой фазе в зависимости от расходов флегмы и разделяющего агента в колонне. В первом режиме перенос вещества осуществляется в основном молекулярной диффузией; во втором разделяющий агент интенсифицирует массообмен, и он становится более эффективным, чем при простой ректификации; в третьем – конвективный массоперенос достигает наибольшей эффективности и увеличение расхода разделяющего агента не оказывает влияния на кинетику процесса.

3. Предложена методика расчета периодических процессов простой и экстрактивной ректификации на базе коэффициентов массоотдачи и показано их удовлетворительное согласование с экспериментальными данными.

4. На основе экспериментального изучения фазового равновесия жидкость – пар в четырехкомпонентной системе бензол – гептан – N-метилпирролидон – сульфолан, а также в трехкомпонентных и бинарных системах ее образующих, определены параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL для расчета коэффициентов активности компонентов.

5. Расширены возможности известной методики расчета фазового равновесия в системах с расслаиванием 3a счет вычисления параметров бинарного взаимодействия относительно суммарного состава жидкой фазы, варьируя в уравнении NRTL коэффициент *ф*, характеризующий структуру раствора. Адекватность методики проверена на основе экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость – пар и жидкость – жидкость. Проведено фазового пар моделирование равновесия жидкость жидкость \_ В четырехкомпонентной системе бензол – гептан – N-метилпирролидон сульфолан и установлены концентрационные области гомогенных и гетерогенных жидких фаз.

6. Экспериментальным и расчетным путем подтверждено наличие в системе бензол – гептан инверсии коэффициента относительной летучести в присутствии разделяющего агента и образование псевдоазеотропа.

7. Экспериментально установлено, что расслаивание жидкости приводит к снижению селективности разделяющего агента.

# Список сокращений и условных обозначений

# ЛАТИНСКИЕ СИМВОЛЫ

А, В - коэффициенты в уравнении (2);

- *а* удельная поверхность насадки,  $m^2/m^3$ ;
- С, Е коэффициенты в уравнении (3);
- c мольная плотность, моль/м<sup>3</sup>;
- *D* расход дистиллята, моль/с;
- $D_{ii}$  коэффициент бинарной диффузии, м<sup>2</sup>/с;

*d*<sub>*e*</sub> - эквивалентный диаметр насадки, м;

 $E_m$  - КПД по Мерфри;

 $F_{_{CB}}$  - свободный объем насадки, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

G - расход пара, моль/с;

 $G_i$  - расход пара, выходящего с *i*-й ступени, моль/с:

Н - высота насадочного слоя, м;

 $H_{p}$  - высота одного пакета насадки, м;

 $H_{\Sigma,i}$  - общая удерживающая способность iй ступени, моль;

 $h_{0y}$  - общая высота единицы переноса, рассчитанная концентрациям по компонентов в паровой фазе, м;

 $h_{z}$ ,  $h_{y}$ - высота единицы переноса в жидкой и паровой фазе соответственно, м;

J, U - коэффициенты в уравнении (4);

К<sub>G</sub> - коэффициент массопередачи в паровой  $\phi$ азе, моль/(м<sup>2</sup> c);

*k*<sub>*i*</sub> - константа фазового равновесия;

L - расход флегмы, моль/с;

L<sub>i</sub> - расход флегмы, стекающей с *i*-й ступени, моль/с;

 $L_{vo}$  - удельный расход жидкости, кг/(м<sup>2</sup>с);

т - тангенс угла наклона равновесной линии:

*Р* - абсолютное давление, кПа

 $P_{h}$  - давление кипения, кПа;

*P*<sup>0</sup><sub>*i*</sub> - давление насыщенного пара *i* -го компонента, кПа;

*p<sub>i</sub>* - парциальное давление пара *i*-го компонента, кПа;

 $\operatorname{Re}_{y} = \frac{w_{y}d_{e}\rho_{y}}{F_{ce}\mu_{y}}$  - число Рейнольдса для

паровой фазы;

 $\operatorname{Re}_{z} = \frac{4L_{y\partial}}{a\mu_{z}}$  - число Рейнольдса для жидкой фазы;

S - расход разделяющего агента, моль/с;

 $S_i$  - расход РА, на *i*-ю ступень, моль/с;

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{12}}$$
 - число Шмидта;  
 $Sh_z = \frac{H L}{h_z a V c_z} \frac{\theta}{D_{12}^z}$  - число Шервуда для

жидкой фазы;

T - температура, K;

 $T_{b}$  - температура кипения, К;

*t* - время, с

V - объем насадки, м<sup>3</sup>;

W - расход кубового потока, моль/с;

 $x'_i$  - состав легкой жидкой фазы, мол. д.;

*x*<sup>"</sup><sub>i</sub> - состав тяжелой жидкой фазы, мол. д.;

*Y<sub>i</sub>* -относительный состав паровой фазы, мол.д.;

*у<sub>i</sub>* - состав паровой фазы, мол. д.;

Z<sub>i</sub> - брутто состав жидкой фазы без учета РА, мол. д.;

*z*<sub>*i*</sub> - брутто состав жидкой фазы, мол. д.;

*Z*<sub>*i*,*i*</sub> - доля *j* -го компонента в жидкой фазе на *і*-й ступени, мол. д.;

 $z_{Si,i}$  - доля *j*-го компонента в потоке РА на *і*-й ступени, мол. д.;

### ГРЕЧЕСКИЕ СИМВОЛЫ

 $\alpha_{ij}$  - коэффициент относительной летучести пары компонентов *i* и *j*;

 $\beta_{G}$ ,  $\beta_{L}$  - коэффициент массоотдачи в паровой и жидкой фазе соответственно, моль/(м<sup>2</sup> с);  $\beta_{yi}$ ,  $\beta_{zi}$  - коэффициент массоотдачи в паровой и жидкой фазе на *i*-й ступени соответственно, м/с;

γ' - коэффициент активности легкой жидкой фазы;

γ<sup>"</sup> - коэффициент активности тяжелой жидкой фазы;

 $\theta\,$  - толщина жидкостной пленки, м;

*ξ* - коэффициент фазового разделения жидкость - жидкость;

#### ИНДЕКСЫ

- 1 бензол;
- 2 гептан;
- 3 N-метилпирролидон;
- 4 сульфолан;
- *z* брутто жидкая фаза;
- х жидкая фаза;
- у паровая фаза;
- ау среднее значение;

*D* - значение относится к потоку дистиллята;

*ED* - значение относится к процессу экстрактивной ректификации;

W - значение относится к кубовому потоку; t = 0 - значение в начальный момент времени;

\* - равновесное значение.

# Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

Иванов, И. В. Исследование фазового равновесия в системе бензол – гептан
 – N-метилпирролидон / И. В. Иванов // V молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии» (1 – 2 ноября 2013 г., Москва): тезисы докладов. – М. Изд-во МИТХТ, 2013. – С. 13.

Иванов, И. В. Исследование фазового равновесия в системе бензол – гептан
 – N-метилпирролидон / И. В. Иванов, В. А. Лотхов, Ю. А. Глебова, Т. В. Челюскина, Н. Н. Кулов // Теоретические основы химической технологии. – 2014.
 – Т. 48 – № 4. – С. 363-371.

3. Иванов, И. В. Фазовое равновесие жидкость – жидкость – пар в четырехкомпонентной системе бензол – гептан – N-метилпирролидон – сульфолан / И. В. Иванов, В. А. Лотхов, А. Ю. Тихонов, Н. Н. Кулов // Теоретические основы химической технологии. – 2015. – Т. 49 – № 2. – С. 131-143.

4. Иванов, И. В. Разделение ароматических и неароматических углеводородов методом экстрактивной ректификации / И. В. Иванов, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов // V конференция молодых ученых по Общей и Неорганической химии (14 – 17 апреля 2015 г., Москва): тезисы докладов. – М. ИОНХ РАН, 2015. – С. 77-78.

5. Иванов, И. В. Роль растворителя в экстрактивной дистилляции / И. В. Иванов, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов // VI конференция молодых ученых по Общей и Неорганической химии (12 – 15 апреля 2016 г., Москва): тезисы докладов. – М. ИОНХ РАН, 2016. – С. 100-101.

6. Иванов, И. В. Массообмен в насадочной колонне экстрактивной ректификации / И. В. Иванов, В. А. Лотхов, К. А. Моисеева, Н. Н. Кулов // Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50 – № 5. – С. 485-495.

7. Иванов, И. В. Моделирование процесса периодической экстрактивной ректификации / И. В. Иванов, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51 – № 3. – С. 239-247.

Иванов Игорь Викторович

Массопередача в процессе экстрактивной ректификации ароматических и неароматических углеводородов Формат 60×90/16. Объем 1,5 п.л. Тираж 100 экз. Подписано в печать <u>18.01.2018</u> Заказ № \_\_\_\_ Типография ООО «Генезис» 8(495)434-8355 119571, г.Москва, пр-т Вернадского, 86