MECHANIKA
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
2-M/2012
ZESZYT 6
ROK 109
ISSUE 6
YEAR 109

АЛЕКСАНДР ЛАБУТИН, МИХАИЛ ЧЕШИНСКИЙ, ТАТЬЯНА ЛАБУТИНА[1]

# МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПРОЦЕССА ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ

# MODELLING AND OPTIMIZATION OF GAS-LIQUID PROCESS ETHOXYLATION OF ALCOHOLS

Аннотация

В данной работе поставлена и решена задача оптимизации газожидкостного процесса оксиэтилирования спиртов методами математического моделирования. Предложен алгоритм расчета, приведены результаты оптимизации.

*Ключевые слова: реактор, абсорбер, целевой продукт, моделирование, оптимизация*

Abstract

In this paper the problem of optimizing the gas-liquid process of ethoxylation of alcohols using mathematical modeling was formulated and was solved. An algorithm for the calculation was offered. The results of optimization was presented.

*Keywords: reactor, absorber, the target product, simulation, optimization*

[1] Д.т.н., профессор Александр Николаевич Лабутин, аспирант Михаил Чешинский, к.т.н., доцент Татьяна Владимировна Лабутина, Ивановский государственный химико-технологический университет.

## 1. Введение

Процессы оксиэтилирования спиртов, фенолов, гликолей лежат в основе производства многих промышленно-важных продуктов: поверхностно-активных веществ, охлаждающих и тормозных жидкостей [1, 2]. В промышленности оксиэтилирование осуществляют в полупериодических реакторах барботажного типа, удельная производительность которых очень низкая (0,01 ÷ 0,03 кг/(м$^3$·с)) [3]. Авторы [4] и ряд зарубежных ученых предлагают проводить процесс в жидкофазном реакторе трубчатого типа, что позволяет на два порядка увеличить удельную производительность аппаратов. Оба способа обладают недостатками.

Низкая удельная производительность полупериодического процесса и высокая параметрическая чувствительность непрерывного реактора вытеснения обусловлены недостаточной удельной поверхностью теплосъема [4] и низкой скоростью отвода выделяющегося тепла процесса. Суммарный тепловой эффект составляет около 100 кДж/моль превращенного оксида этилена. При этом приблизительно 20 ÷ 25% тепла выделяется при физическом растворении газообразного оксида этилена в реакционной массе [5].

Растворенный оксид этилена реагирует со спиртом с образованием ряда промежуточных продуктов

$$A + B \xrightarrow{k_1} P_1, \ldots, \quad A + P_{i-1} \xrightarrow{k_i} P_i, \ldots, \quad A + P_{n-1} \xrightarrow{k_n} P_n,$$

где A, B – исходные реагенты; $P_1 \ldots P_n$ – продукты реакции, часть из которых является целевыми; $k_i$ – константа скорости $i$-ой стадии реакции. Кинетика реакции и значения констант скоростей реакции оксиэтилирования спиртов приведены в [6].

При проведении таких процессов стоит задача определения варианта аппаратурно-технологического оформления и режимных параметров, обеспечивающих получение заданного количества целевых продуктов в необходимом соотношении, устойчивую работу системы и отвечающих требованиям ресурсосбережения.

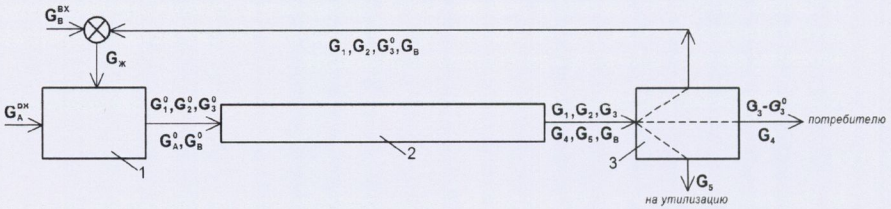


Рис. 1. Функционально-структурная схема газожидкостного процесса оксиэтилирования
1 – стадия физической абсорбции; 2 – реакторная подсистема; 3 – стадия разделения

Fig. 1. Functional and structural diagram of the gas-liquid process ethoxylation
1 – stage physical absorption; 2 – reactor subsystem; 3 – phase separation

Учитывая изложенное, предлагается осуществлять непрерывный газожидкостной процесс оксиэтилирования в три стадии: первая стадия – физическая абсорбция

оксида этилена спиртом или смесью, включающей продукты реакции; вторая – непосредственно химическое взаимодействие; третья – стадия разделения (рис. 1). В качестве целевых продуктов приняты продукты $P_3$ и $P_4$.

На рис. 1 приняты следующие обозначения: $G_A^{BX} = G_A^0$ – массовый поток окиси этилена; $G_B^0 = G_B^{BX} + G_B$ – массовый поток спирта; $G_1^0 = G_1$ и $G_2^0 = G_2$ – массовые потоки легких нецелевых продуктов $P_1$, $P_2$; $(G_3 - G_3^0)$, $G_4$ – массовые потоки целевых продуктов $P_3$ и $P_4$; $G_5$ – массовый поток побочного тяжелого продукта $P_5$; $G_{ж}$ – массовый поток жидкой фазы, поступающей на стадию абсорбции.

Газообразный оксид этилена подается на стадию абсорбции, где поглощается смесью исходного спирта и рециркулирующих продуктов реакции. Жидкофазная реакционная смесь поступает на вход реакторной подсистемы. Предполагается, что оксид этилена в реакторе полностью превращается в продукты. На вход стадии разделения подается смесь, содержащая целевые и побочные компоненты, а также непрореагировавший спирт. Непрореагировавший спирт, более легкие продукты, чем целевые и часть легкого целевого вещества возвращаются на стадию абсорбции. Побочные продукты поступают на утилизацию, а целевые – потребителю.

Выбор типа абсорбера определяется физико-химическими характеристиками системы газ-жидкость и требованиями к организации процесса: 1) газообразный оксид этилена хорошо растворим в спирте, причем подается в аппарат в чистом виде, без газа – носителя; 2) процесс сопровождается существенным тепловым эффектом; 3) ввиду потенциальной взрыво- и пожароопасности, а также с целью сбережения энергоресурсов, предполагается осуществлять полное поглощение подаваемого в аппарат оксида этилена. Анализ областей применения типовых массообменных аппаратов позволил сделать выбор в пользу полого распыливающего абсорбера (ПРА) [7,8].

Химическое взаимодействие предполагается осуществлять в трубчатом реакторе, работающем в изотермическом режиме. Относительно стадии разделения делается допущение о 100%-ой разделяющей способности, т.е. возможности выделения каждого компонента смеси в чистом виде.

## 2. Постановка задачи исследования

В настоящей работе решается задача оптимального синтеза химико-технологической системы (ХТС), реализующей газожидкостной процесс оксиэтилирования спиртов. Содержательная формулировка выглядит следующим образом: необходимо определить значения режимно-технологических параметров (объем аппаратов, состав и величины материальных потоков на входе в аппараты, значения рециркуляционных потоков со стадии разделения), обеспечивающих экстремум некоторого критерия оптимальности и выполнение ограничений в форме заданного соотношения целевых компонентов на выходе системы при заданной производительности по ним.

В работах [9, 10, 11] решалась подобная задача при рассмотрении жидкофазного процесса оксиэтилирования. В качестве целевых веществ выступали первые продукты реакции $P_1$ и $P_2$, рассматривался рецикл только компонента $P_1$ [9].

Для выбранных целевых продуктов реакции $P_3$ и $P_4$ задано соотношение их массовых потоков на выходе системы $\beta_{ЗАД} = [(G_3 - G_3^0)/G_4]_{ЗАД}$. Т.к. скорости стадий

реакции имеют одинаковый порядок по концентрации окиси этилена, то состав продуктов на выходе реактора зависит только от конверсии спирта, начальных концентраций рециркулирующих продуктов, в том числе продукта $P_3$. Исходя из этого, в качестве критерия оптимальности предлагается использовать величину выхода целевых компонентов на 1 кг поданного спирта с учетом рецикла продукта $P_3$ за вычетом выхода побочного тяжелого продукта $P_5$:

$$R = (G_3 - G_3^0 + G_4)/G_B^0 - G_5/G_B^0 \qquad (1)$$

Основной функцией и задачей стадии физической абсорбции оксида этилена является подготовка реакционной смеси такого состава, чтобы обеспечить в реакторе необходимую величину конверсии спирта. В предположении, что путем выбора конструктивных и технологических параметров абсорбера эта задача решена, максимизацию критерия эффективности (1) предлагается осуществлять путем подбора состава реакционной смеси на входе в реактор и его размеров при следующих ограничениях.

Ограничение на соотношение целевых компонентов:

$$\varphi_1 = [(G_3 - G_3^0)/G_4 - \beta_{ЗАД}]^2 = 0 \qquad (2)$$

Ограничения, отражающие требования ресурсосбережения:

$$\begin{aligned} \varphi_2 &= G_1^0 - G_1 = 0 \\ \varphi_3 &= G_2^0 - G_2 = 0 \end{aligned} \qquad (3)$$

Ограничения, связанные с потенциальной взрыво- и пожароопасностью:

$$\varphi_4 = |G_A - \delta_A| = 0 \qquad (4)$$

где $\delta_A$ – малая величина, $G_A$ – массовый расход оксида этилена на выходе реактора.

С учетом ограничений (2), (3), (4) состав реакционной смеси на входе в реактор определяется соотношением:

$$\varphi_5 = 1 - x_A^0 - x_B^0 - x_1^0 - x_2^0 - x_3^0 = 0 \qquad (5)$$

где $x_A^0$, $x_B^0$, $x_1^0$, $x_2^0$, $x_3^0$ – мольные доли оксида этилена, спирта и рециркулирующих продуктов реакции $P_1$, $P_2$, $P_3$.

Решение задачи оптимального синтеза рассматриваемой ХТС предполагает наличие математического описания реактора, полого распыливающего абсорбера и общего алгоритма моделирования системы.

## 3. Математическое описание процесса оксиэтилирования

Математическое описание процесса оксиэтилирования включает в себя математическое описание полого распыливающего абсорбера (ПРА) и математическое описание трубчатого изотермического реактора.

Предполагается, что распыливающее устройство способно обеспечить монодисперсный состав жидкой фазы и ее равномерное распределение по сечению аппарата. В качестве условного диаметра капли, который часто рассматривают как эквивалент действительного полидисперсного состава, используется так называемый зауторовский диаметр $d_{32}$ [12]. Необходимо отметить, что при объемной концентрации дисперсной фазы менее 18% коэффициенты массоотдачи для единичной капли и стесненного потока совпадают в пределах ошибки эксперимента [13].

Математическое описание взаимодействия жидкой капли с газовой фазой включает уравнения сохранения количества движения, массы и тепловой энергии. Выражением закона сохранения массы является уравнение материального баланса по поглощаемому компоненту для капли, а также уравнение общего материального баланса капли. При записи уравнений движения из всех сил, действующих на каплю (сила Архимеда, Магнуса, Бассэ-Буссинеска и др.), будем учитывать только наиболее значительные по величине – силу тяжести и силу вязкого трения. Поскольку плотность и вязкость капельной жидкости и сплошной фазы различаются на порядок, будем пренебрегать деформацией капли, а также циркуляцией жидкости в капле. С учетом требований к организации процесса физической абсорбции, предполагается осуществлять распределенную по высоте аппарата подачу газовой фазы, причем ровно столько в каждую точку, сколько его поглощается капельной жидкостью. концентрация которой по сечению аппарата принимается постоянной. При выводе уравнений считаем, что определенный объем газа движется вместе с частицей по всему объему аппарата, т.е. мы предполагаем, что около капли существует некоторое газовое облако. Полная энергия капли, движущейся в пространстве, складывается из внешней механической энергии и внутренней. Механической энергией пренебрегаем.

Приняты следующие обозначения: $\tau$ – время полета, с; $m$ – масса капли, кг; $X$, $Y$ – горизонтальная и вертикальная координата, м; $V_x$, $V_y$ – проекции скорости капли на координатные оси м/с; $F_{CX}$, $F_{CY}$ – проекции силы сопротивления на координатные оси, $H$; $x$ – концентрация поглощаемого компонента в капле, кмоль/кмоль смеси; $x^*$ – равновесная концентрация поглощаемого компонента, кмоль/кмоль смеси; $\beta$ – коэффициент массопередачи, м/с; $\alpha$ – коэффициент теплопередачи, кДж/(м$^2$·с·К); $\rho_{оэ}$ – плотность газовой фазы, кг/м$^3$; $Cp_{оэ}$ – удельная теплоемкость газовой фазы, кДж/(м$^2$·с·К); $Cp$ – удельная теплоемкость жидкой фазы, кДж/(кг·К); $d$ – диаметр капли, м; $T$ – температура капли, К; $T_{оэ}$ – температура газовой фазы, К; $g$ – ускорение свободного падения, м/с$^2$; $\Delta H$ – тепловой эффект растворения, кДж/кмоль; $N_i$ – количество кмолей $i$-го жидкого компонента в капле, кмоль; $N_{см}$ – суммарное количество кмолей спирта, продуктов реакции и окиси этилена в капле, кмоль смеси; $m_{оэ}$ – масса газового облака, приходящаяся на единичную каплю жидкости, кг; $M_{оэ}$ – молекулярная масса окиси этилена, кг/моль; $M_{см}$ – молекулярная масса смеси, кг/моль; $T_{оэ}^{вх}$ – температура свежей окиси этилена, К.

$$\frac{dV_X}{d\tau} = -\frac{1}{m}\cdot\left[F_{CX} + V_X\cdot\frac{dm}{d\tau}\right]$$

$$\frac{dV_y}{d\tau} = \frac{1}{m}\cdot\left[m\cdot g - F_{CY} - V_y\cdot\frac{dm}{d\tau}\right]$$

$$\frac{dX}{d\tau} = V_X$$

$$\frac{dY}{d\tau} = V_y$$

$$\frac{dx}{d\tau} = (1-x)\cdot\frac{6\cdot\beta}{d}\cdot(x^* - x) \qquad (6)$$

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{\sum_i N_i\cdot M_{O\Theta}\cdot 6\cdot\beta\cdot(x^* - x)}{(1-x)\cdot d}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{6\cdot\beta}{d\cdot M_{CM}\cdot Cp}\cdot(x^* - x)\cdot(\Delta H + M_{O\Theta}\cdot Cp_{O\Theta}\cdot T_{O\Theta}) - \alpha\cdot\pi\cdot d^2\cdot(T - T_{O\Theta})\cdot\frac{1}{m\cdot Cp} - b$$

$$\frac{dT_{O\Theta}}{d\tau} = \frac{1}{m_{O\Theta}}\cdot N_{CM}\cdot\beta\cdot\frac{6}{d}\cdot(x^* - x)\cdot M_{O\Theta}\cdot(T_{O\Theta}^{BX} - T_{O\Theta}) + \frac{1}{m_{O\Theta}\cdot Cp_{O\Theta}}\cdot\alpha\cdot\pi\cdot d^2\cdot(T - T_{O\Theta})$$

$$b = \frac{T}{m} * \frac{dm}{d\tau} - \frac{T}{Cp} * \frac{dCp}{d\tau}$$

Сила сопротивления определяется по следующей зависимости [13]:

$$F_C = \frac{1}{8}\cdot\pi\cdot d^2\cdot\rho_{O\Theta}\cdot C\cdot\left|\overline{\mathbf{V}}_{\text{отн}}\right|\cdot\overline{\mathbf{V}}_{\text{отн}}$$

где $C$ – коэффициент аэродинамического сопротивления среды; $\overline{\mathbf{V}}_{\text{отн}}$ – вектор относительной скорости капли, м/с .

Начальные условия для решения системы уравнений (1) запишем в виде:

$$V_x(\tau = 0) = V^0\cdot\cos(\gamma), \quad V_y(\tau = 0) = -V^0\cdot\sin(\gamma), \quad X(\tau = 0) = X^0, \quad Y(\tau = 0) = Y^0$$
$$x(\tau = 0) = x^0, \quad m(\tau = 0) = m^0, \quad T(\tau = 0) = T^0, \quad T_{O\Theta}(\tau = 0) = T_{O\Theta}^0$$

где $\gamma$ – угол между вектором скорости капли и горизонтальной осью; $V^0$ – начальная скорость капли, м/с.

Математическое описание трубчатого изотермического реактора включает в себя уравнения материального баланса по компонентам; уравнение, учитывающее изменение плотности реакционной смеси по длине аппарата.

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{S \cdot \rho \cdot R_i}{G} - \frac{y_i}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dz}$$
$$\frac{d\rho}{dz} = \sum_{i=1}^{n} M_i \cdot \frac{dy_i}{dz} \qquad (7)$$

где: $z$ – пространственная координата, направленная вдоль оси аппарата (длина аппарата), м; $S$ – сечение аппарата, м$^2$; $y_i$ – концентрация $i$-го компонента реакционной смеси, кмоль/м$^3$; $\rho$ – плотность реакционной смеси, кг/м$^3$; $G$ – массовый расход реакционной смеси на входе в реактор, кг/с; $R_i$ – скорость реакции по $i$-му компоненту, кмоль/(м$^3$·с); $M_i$ – молярная масса $i$-го компонента реакционной смеси, кг/кмоль; $n$ – количество компонентов в реакционной смеси.

Начальные условия для решения системы уравнений (2) запишем в виде: $y_i(z = 0) = y_i^0$; $\rho(z = 0) = \rho^0$.

## 4. Численное моделирование и результаты оптимизации

Исходя из функциональной схемы процесса (рис. 1), постановки задачи оптимального синтеза и структуры математических моделей основных стадий (6), (7), общий алгоритм решения задачи можно представить следующим образом.

Для заданной производительности по смеси целевых веществ ориентировочно задается нагрузка по спирту на реактор $G_B^0$, а также требуемое соотношение целевых веществ на выходе системы и температура в реакторе. Далее реализуется процедура определения состава входной смеси реактора (5) и его объема с учетом ограничений (2), (3), (4), доставляющих максимум критерию (1). Состав смеси на входе в реактор определяется величинами рециркулирующих потоков, нагрузкой на реактор по спирту $G_B^0$ и величиной варьируемого массового потока окиси этилена $G_A^0 = G_A^{BX}$. Процедура носит итерационный характер с целью определения величин рециркулирующих потоков. На каждой итерации решается система уравнений модели реактора (7). Если заданная нагрузка по спирту $G_B^0$ не обеспечивает необходимую производительность по целевым продуктам, то она корректируется. Результаты моделирования и оптимизации реактора позволяют вычислить нагрузку на абсорбер по жидкой фазе $G_{ж}$, состоящей из исходного спирта и рециркулирующих потоков, нагрузку по газовой фазе $G_A^0 = G_A^{BX}$ и требуемый состав жидкой фазы на выходе абсорбера. Задача моделирования абсорбера заключается в определении размеров аппарата, обеспечивающих требуемый состав жидкой фазы на выходе при заданной нагрузке по жидкой фазе.

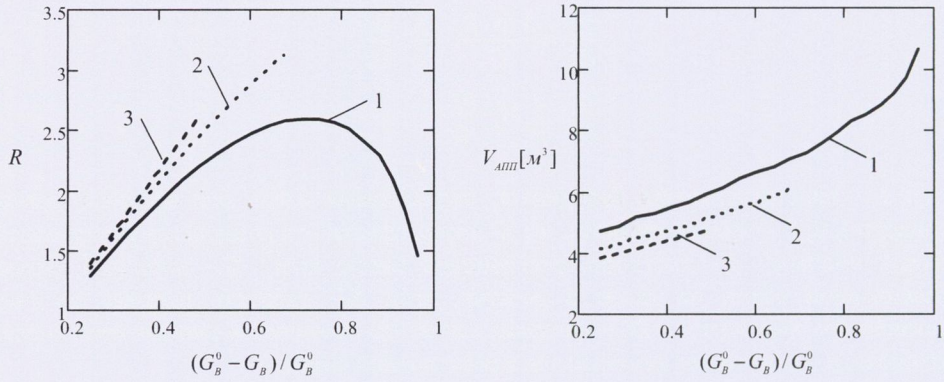


Рис. 2. Зависимость критерия оптимальности и объема ректора от конверсии спирта
1 – $\beta_{ЗАД} = 1$; 2 – $\beta_{ЗАД} = 2$; 3 – $\beta_{ЗАД} = 3$

Fig. 2. Dependence of the optimality criterion and amount of the rector of the conversion of alcohol
1 – $\beta_{ЗАД} = 1$; 2 – $\beta_{ЗАД} = 2$; 3 – $\beta_{ЗАД} = 3$

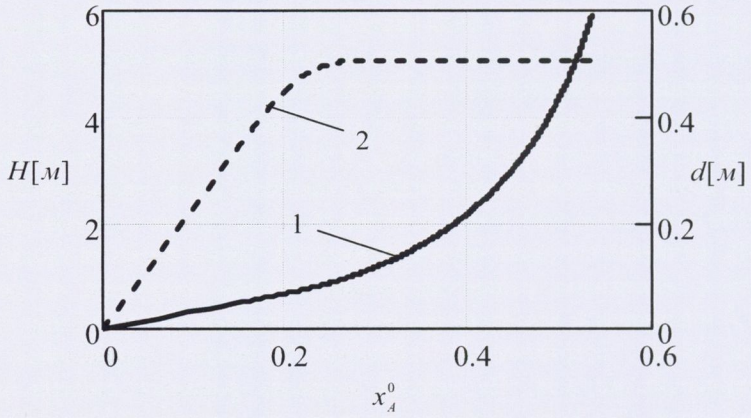


Рис. 3. Зависимость диаметра и высоты абсорбера
от мольной доли оксида этилена в жидкой фазе
1 – высота абсорбера; 2 – диаметр абсорбера

Fig. 3. Dependence of diameter and height of the absorber
from the mole fraction of ethylene oxide in the liquid phase
1 – height of absorber; 2 – diameter of absorber

В результате моделирования и оптимизации реактора исследована зависимость критерия оптимальности и объема реактора от степени превращения спирта для различных значений $\beta_{ЗАД}$ при $G_B^0 = 500$ кг/ч и температуре в реакторе 373 К (рис. 2).

Из рисунка можно найти оптимальную конверсию спирта и требуемый объем реактора. На рис. 3 представлена зависимость диаметра и высоты абсорбера от необходимой мольной доли оксида этилена в жидкой фазе при $\beta_{ЗАД} = 1$, $G_{ж} = 3087$ кг/ч, $\gamma = 55$. Зная необходимую мольную долю оксида этилена можно определить требуемые габариты абсорбера.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе была поставлена и решена задача оптимального синтеза процесса газожидкостного оксиэтилирования спиртов для получения в заданном соотношении и с заданной производительностью промежуточных целевых продуктов на примере продуктов $P_3$ и $P_4$. Результаты моделирования и оптимизации ХТС позволяют определить требуемую нагрузку по окиси этилена и спирту на схему, нагрузку по жидкой фазе на стадию абсорбции, величины рециркулирующих потоков веществ, требуемые габариты абсорбера и реактора, а также состав веществ на входе в реактор.

## Литература


[1] Шенфельд Н.: *Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена*, Химия, 1982.

[2] Дымент О. И. и др.: *Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена*, Химия, 1976.

[3] Швец В. Ф., Макаров М. Г., Сучков Ю. П.: Тезисы докладов всесоюзной конференции „Химреактор – 9", Гродно, 1986.

[4] Макаров М. Г. и др.: Сборник научных трудов „Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов", (2001), 52-58.

[5] Зимаков П. В.: *Окись этилена*, Химия, 1967.

[6] Швец В. Ф., Цивинский Д. Н.: *Кинетика реакции оксиэтилирования спиртов в бинарных смесях спирт – окись этилена*, Кинетика и катализ, Т. XII. Вып. 5. 1981.

[7] Рамм В. М.: *Абсорбция газов*, Химия, 1976.

[8] Соколов В. Н., Доманский И. В.: *Газожидкостные реакторы*, Машиностроение. 1976.

[9] Рускол Н. В., Керперман В. А., Емельянов В. И.: *Математическое моделирование процесса получения бутилцеллозольва и бутилкарбитола в заданном соотношении в реакторе с рециклом*, Тезисы докладов Всесоюзной конференции „Химреактор – 9", Гродно, 1986.

[10] Гриневич П. В., Лабутин А. Н., Хализов Р. Л., Сучков М. Е., Грошев Г. Л.: *Режимно-технологическая оптимизация многопродуктовых реакторных систем непрерывного типа*, Химия и химическая технология, 1999.

[11] Лабутин А. Н.: *Оптимизация гибких многопродуктовых реакторных систем непрерывного типа*, Химия и химическая технология, 42, (1999), 117-122.

[12] Чохонелидзе А. Н. и др.: *Справочник по распыливающим оросительным и каплеулавливающим устройствам*, Энергоатомиздат, 2002.

[13] Броунштейн Б. И., Щеголев В. В.: *Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах*, Химия, 1988.