

## Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. II. Анализ статики и моделирование процесса

М.А. Яхьяев<sup>1,@</sup>, В.С. Гутенков<sup>2</sup>, К.А. Кардона<sup>3</sup>, Ю.А. Писаренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва 111024, Россия

<sup>3</sup>Национальный университет Колумбии (Институт биотехнологии и агропромышленности), Манисалес-Кальдас, Колумбия

@ Автор для переписки, e-mail: yakhyayev2008@mail.ru

С использованием результатов выполненного ранее исследования физико-химических свойств реакционной системы процесса получения окиси мезитила проведен анализ статики совмещенного варианта организации указанного процесса. Показано, что практический интерес представляют режимы проведения процесса, соответствующие первому заданному разделению. При этом выделены предельные стационарные состояния, характеризующиеся максимальной конверсией ацетона, селективностью и выходом целевого продукта – окиси мезитила. Доказана возможность практической реализации предельного стационарного состояния реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила, обеспечивающего практически полную конверсию ацетона с выходом окиси мезитила, приближающимся к 100%. Предельному стационарному состоянию отвечает реакционно-ректификационный процесс с отбором единственного продуктового потока. Для режима проведения совмещенного процесса, отвечающего выделенному предельному стационарному состоянию, предложена принципиальная технологическая схема получения целевого продукта. Путем расчетного исследования установлено, что наиболее рациональным вариантом организации реакционного узла является использование в нем единственного аппарата – реакционно-ректификационной колонны. В программном пакете Aspen Plus® построена модель процесса и посредством вычислительного эксперимента проведена ее структурная и параметрическая оптимизация, в результате которой установлены статические параметры технологической системы, а также характеристики аппаратов, позволяющие получать в реакционно-ректификационной колонне продукт необходимого качества с выходом, приближающимся к 100%. При этом показано, что при моделировании химико-технологической системы необходимо использовать различные наборы параметров базового уравнения, используемого для описания фазового равновесия. Так, для расчета реакционно-ректификационной и ректификационных колонн следует применять параметры фазового равновесия жидкость–пар для системы окись мезитила–вода, а при расчете флорентийского сосуда для указанной смеси необходимо использовать параметры, соответствующие равновесию жидкость–жидкость. Применение же единого набора параметров базового уравнения приводит к существенным погрешностям и неадекватному описанию процесса получения окиси мезитила посредством конденсации ацетона.

**Ключевые слова:** реакционно-ректификационные процессы, окись мезитила, анализ статики, принципиальная технологическая схема, моделирование процесса, оптимизация параметров.

## Development of Reaction-Rectification Process of Obtaining Mesityl Oxide.

### II. Analysis of Statics and Modeling of the Process

**Magomed A. Yakhyaev<sup>1,@</sup>, Valery S. Gutenkov<sup>2</sup>, Carlos A. Cardona<sup>3</sup>, Yury A. Pisarenko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Moscow 111024, Russia

<sup>3</sup>National University of Colombia (Institute of Biotechnology and Agroindustry), headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia

@ Corresponding author e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

Using the results of an earlier study of the physicochemical properties of the reaction system of the process of producing mesityl oxide, an analysis of the statics of the combined variant of the organization of this process was carried out. It is shown that of practical interest are the modes of the process corresponding to the first specified separation. In this case, the limiting stationary states, characterized by the maximum acetone conversion, selectivity, and the yield of the target product — mesityl oxide, are distinguished. The possibility of practical implementation of the limiting stationary state of the reactive distillation process for producing mesityl oxide, which provides almost complete conversion of acetone with a yield of mesityl oxide approaching 100%, has been proved. The limit stationary state corresponds to the reaction-distillation process with the selection of a single product stream. For the mode of carrying out the combined process that corresponds to the selected limiting stationary state, a schematic flow chart for the production of the target product has been proposed. By means of computational research, it has been established that the most rational option for organizing a reaction hub is to use a single apparatus in it — the reaction-distillation column. In the Aspen Plus® software package, a process model was constructed that corresponded to the proposed technological scheme and through a computational experiment, its structural and parametric optimization was carried out. As a result, the static parameters of the technological system were established, as well as the characteristics of the apparatuses, allowing to obtain the required quality product in the reaction-distillation column. output, approaching 100%. It has been shown that when modeling a chemical-technological system, it is necessary to use different sets of parameters of the basic equation used to describe phase equilibrium. Thus, for calculating reactive distillation and distillation columns, the liquid – vapor phase equilibrium parameters for the mesityl oxide–water system should be used, and when calculating the Florentine vessel for this mixture, it is necessary to use the parameters corresponding to the liquid – liquid equilibrium. The use of a single set of parameters of the basic equation leads to significant errors and inadequate description of the process of producing mesityl oxide by condensation of acetone.

**Keywords:** reaction-rectification processes, mesityl oxide, analysis of statics, the principle technological scheme, process modeling, optimization of parameters.

#### Введение

Ключевым этапом разработки реакционно-ректификационного процесса, предваряющим математическое моделирование, является анализ статики. На данном этапе выделяют предельные стационарные состояния, которым соответствуют максимальные значения конверсии, селективности и выхода целевого продукта, и на основе этого осуществляют построение принципиальной технологической схемы его получения в совмещенном реакционно-ректификационном процессе. Для выполнения анализа статики и последующего математического

моделирования процесса с помощью современных программных продуктов необходимо провести сбор и обработку физико-химической информации о свойствах реакционной системы, соответствующей разрабатываемому процессу, а также представить ее в виде, удобном для решения задач, связанных с его математическим описанием. Речь в данном случае идет о моделировании фазового равновесия, анализе структуры диаграммы ректификации реакционной смеси, расчете химического равновесия и подборе кинетической модели, описывающей химические превращения, происходящие в реакционной системе. Информация, используемая нами далее для проведе-

ния анализа статики и последующего моделирования технологической системы, представлена в работе [1].

### Анализ статики

Конечная цель анализа статики состоит в выборе способа организации совмещенного процесса, отвечающего предельному стационарному состоянию, а также в построении принципиальной технологической схемы получения целевого продукта (окси мезитила), соответствующей его максимальному выходу в реакционно-ректификационном аппарате. Для достижения указанной цели требуется решить ряд задач:

#### 1. Выбрать условия совмещения

Поскольку реакции протекают в условиях кипения и при наличии твердого катализатора Amberlist® 15 [2], то процесс можно осуществить в ректификационной колонне, расположив в ней катализатор.

#### 2. Оценить возможность локализации реакционной зоны

Amberlist® 15 – твердое вещество, следовательно, можно локализовать реакционную зону местом расположения катализатора в колонне.

#### 3. Выполнить анализ структуры диаграммы дистилляции

В соответствии с данными, представленными в работе [1], в четырехкомпонентной системе Ацетон (Ац)–Вода–Оксид мезитила (ОМ)–Диэтиловый спирт (ДАС) присутствуют два бинарных азеотропа: гетерогенный азеотроп Вода–ОМ и гомогенный – Вода–ДАС. Указанные азеотропы порождают разделяющую поверхность, которая разбивает диаграмму на две области дистилляции. При этом количество подобластей ректификации, соответствующих первому заданному разделению, равно двум, а второму заданному разделению – трем.

#### 4. Оценить необходимость привлечения дополнительной информации о равновесии жидкость–пар

При наличии разделяющей поверхности такая информация была бы необходима при рассмотрении режимов второго заданного разделения, поскольку для некоторых составов разделяемых смесей в этом случае линия материального баланса составом верхнего продуктового потока упирается в разделяющее многообразие, тем самым определяя состав этого потока. Однако поскольку целевым продуктом является оксид мезитила, то рассмотрение второго заданного разделения теряет смысл, так как при этом в качестве

нижнего продуктового потока выступает диэтиловый спирт, являющийся промежуточным продуктом на стадии образования окси мезитила [1]. Таким образом, в дальнейшем ограничиваемся рассмотрением режима первого заданного разделения.

### 5. Установить зависимость параметра управления процессом от состава псевдоисходной смеси ( $D/W = f(x^*)$ )

Указанную зависимость используют для выделения предельных стационарных состояний (ПСС). Множества составов псевдоисходных смесей, отвечающие возможным стационарным состояниям процесса, образуют многообразия химического взаимодействия (реакционные многогранники), представляющие собой в данном случае плоские треугольники. Положение указанных треугольников в концентрационном симплексе (тетраэдре) задает стехиометрия химического превращения и состав исходной смеси, подаваемой в реакционно-ректификационную колонну.

Если в качестве исходного сырья применяют чистый ацетон, многообразие химического взаимодействия отвечает треугольнику, вершинами которого являются чистые компоненты ацетон и диэтиловый спирт, а также середина отрезка, соединяющего вершину воды и окси мезитила, то есть точка Q.

На рис. 1 изображено многообразие химического взаимодействия (реакционный многогранник – треугольник) Ац–ДАС–Q, представляющее возможные стационарные состояния реакционно-ректификационного процесса.

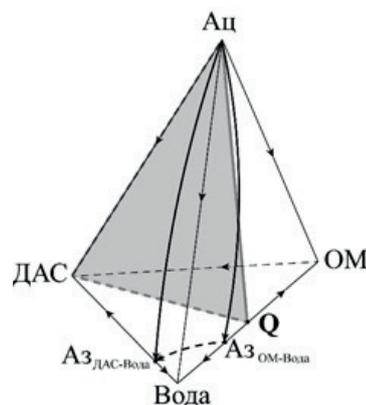


Рис. 1. Диаграмма четырехкомпонентной смеси Ацетон–Вода–ОМ–ДАС, содержащая реакционный треугольник Ацетон–ДАС–Q.

Предельные стационарные состояния, которым отвечают максимальные значения конверсии ацетона, селективности и выхода целевого продукта – окси мезитила, расположены на границах реакционного треугольника. Так, на рис. 1 линия ДАС–Q соответствует предельным стационарным состояниям, харак-

теризующимся максимальной конверсией ацетона. В случае первого заданного разделения, при наличии необходимой производительности по реакционной составляющей, они достигаются при значении параметра управления процессом  $D/W = 0$ .

В то же самое время на линии Ац–Q (см. рис. 1) расположены предельные стационарные состояния, характеризующиеся максимальной селективностью по ОМ, в режиме первого заданного разделения им соответствуют значения параметра управления процессом  $D/W$ , изменяющиеся в интервале  $[0, \infty]$ .

Максимальному выходу целевого продукта – окиси мезитила – отвечает предельное стационарное состояние, обозначенное точкой Q, являющееся пересечением множеств предельных стационарных состояний, соответствующих максимальной конверсии ацетона и максимальной селективности по ОМ. В режиме первого заданного разделения указанному стационарному состоянию соответствует нулевое значение параметра управления процессом  $D/W$ . Оценим принципиальную возможность практической реализации предельного стационарного состояния Q.

### 6. Определить принципиальную возможность реализации предельного стационарного состояния

Известно [3], что для принципиальной возможности реализации стационарного состояния необходимо выполнение следующих условий, определяющих направленность разделительной и химической составляющих на его достижение:

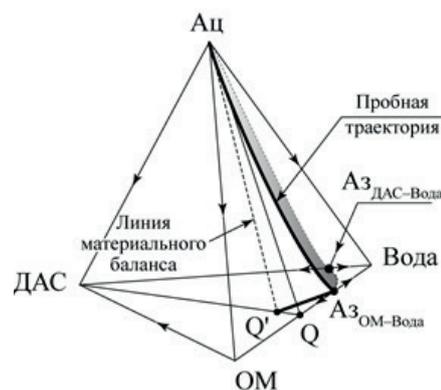
а) Наличие пробной траектории процесса, стягивающей линию материального баланса, соответствующую прогнозируемому предельному стационарному состоянию. Пробная траектория представляет собой построенную без предварительной оценки возможности обеспечения необходимой производительности траекторию совмещенного процесса;

б) Для каждого вещества, входящего в состав реакционной смеси, наличие участка пробной траектории конечной длины, на котором концентрация данного вещества отлична от нуля;

в) Пробная траектория процесса должна содержать участок конечной длины, расположенный в области преимущественного протекания прямой реакции.

При этом первые два условия определяют направленность разделительной составляющей, а последнее – химической. При направленности обеих составляющих на достижение стационарного состояния считают, что последнее может быть принципиально реализовано, то есть реализовано в рамках модели совмещенного процесса, принятой в анализе статике [3].

На рис. 2 представлена линия материального баланса и стягивающая ее пробная траектория для стационарного состояния Q', расположенного вблизи предельного Q.

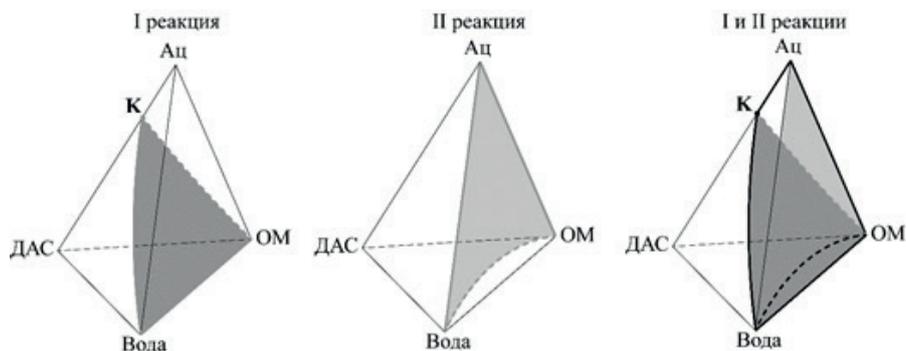


**Рис. 2.** Диаграмма четырехкомпонентной смеси Ац–Вода–ОМ–ДАС, содержащая линию материального баланса и пробную траекторию, соответствующую предельному стационарному состоянию Q', близлежащему по отношению к Q.

Из рис. 2 следует, что перечисленные выше условия выполнены в отношении любого стационарного состояния Q', близлежащего по отношению к предельному стационарному состоянию (Q).

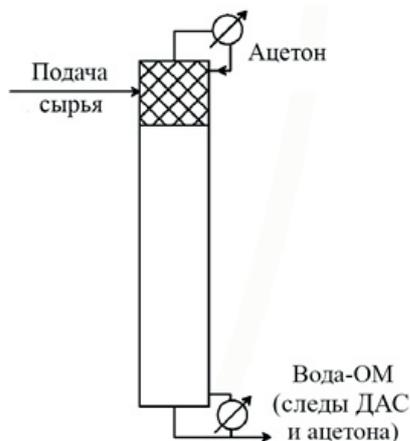
Выполнение первых двух из перечисленных выше условий очевидно – оно следует из взаимного расположения линии материального баланса и пробной траектории процесса, а также из расположения последней внутри дистилляционной диаграммы. Покажем, что третье условие при этом также выполнено. Речь в данном случае идет о расположении пробной траектории относительно областей преимущественного протекания в прямом направлении реакций конденсации ацетона и разложения диацетонового спирта на окись мезитила и воду. На рис. 3 показано качественное расположение поверхности химического равновесия для каждой из рассматриваемых реакций.

Однако из анализа термодимических данных, выполненного нами ранее [1], следует, что константа равновесия реакции разложения диацетонового спирта при 25 °С превышает  $8 \cdot 10^3$ , в то время как для реакции конденсации ацетона константа равновесия составляет 0.17. Поэтому область преимущественного протекания реакции разложения диацетонового спирта в прямом направлении представляет собой практически весь концентрационный симплекс: поверхность химического равновесия для нее непосредственно примыкает к грани Ац–Вода–ОМ. Таким образом, пробная траектория для стационарного состояния Q', близкого к предельному, обязательно будет содержать участок конечной длины, расположенный в указанной области. Также участок пробной траектории конечной длины, расположенный вблизи вершины Ац, находится в области протекания реакции конденсации преимущественно в прямом направлении. Отсюда следует, что выполнены все из перечисленных выше условий, определяющих принципиальную возможность прак-



**Рис. 3.** Качественное расположение многообразия химического равновесия для рассматриваемых реакций: I реакция – реакция альдольной конденсации ацетона в диацетоновый спирт; II реакция – реакция дегидратации диацетонового спирта с образованием окиси мезитила.

тической реализации прогнозируемого стационарного состояния, представленного на диаграмме (см. рис. 2) точкой Q'. Последнее, как мы видели, практически совпадает с предельным стационарным состоянием Q и реализуется при нулевом значении параметра управления процессом D/W, при этом схема организации реакционно-ректификационного процесса выглядит следующим образом (рис. 4).



**Рис. 4.** Схема организации реакционно-ректификационного процесса, отвечающая предельному стационарному состоянию Q'.

Катализатор, в соответствии с ходом пробной траектории (см. рис. 2), следует располагать в верхней части реакционно-ректификационной колонны, а исходное сырье – ацетон – целесообразно подавать в нижнее сечение реакционной зоны для повышения в ней концентрации реагента. В то же время, верхний продуктовый поток не отбирают, а отводимый сверху пар после конденсации целиком направляют в колонну в виде флегмы. Из нижней части колонны отводят смесь Вола–ОМ эквимольного состава с незначительной примесью ДАС и ацетона.

Учитывая, что при реализации предельного стационарного состояния, прогнозируемого анализом

статистики, единственный продуктовый поток, отбираемый из нижней части реакционно-ректификационной колонны, представляет собой бинарную расслаивающуюся смесь, технологическая схема процесса, помимо реакционного узла, должна включать стандартный комплекс разделения гетероазеотропной смеси. Сам же реакционный узел может состоять из реакционно-ректификационной колонны и предварительного реактора, или же только из реакционно-ректификационной колонны.

#### Расчет и подбор рабочих параметров технологической схемы получения окиси мезитила из ацетона

Следует отметить, что модель совмещенного процесса, принятая в анализе статистики, характеризуется бесконечной разделительной способностью и произвольным количеством катализатора, расположенным в реакционно-ректификационном аппарате. В условиях реального процесса оба фактора ограничены, поэтому при проведении вычислительного эксперимента необходимо решить ряд задач:

1. Определить рабочие параметры реакционно-ректификационной колонны, которые позволяют воспроизвести режим, близкий по своим показателям к предельному стационарному состоянию, а именно:

- оценить количество катализатора, необходимое для достижения предполагаемой конверсии, и установить место его расположения в колонне;
- определить эффективность и условие работы реакционно-ректификационной колонны.

2. Сопоставить возможные варианты организации технологической схемы процесса получения окиси мезитила.

3. Рассчитать статические параметры процесса, обеспечивающие получение целевого продукта заданного качества.

При проведении вычислительного эксперимента принято, что в качестве сырья используют ацетон, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 2768–84, согласно которым содержание в нем воды не превышает 0.2% мас. Производительность процесса по окиси мезитила полагаем равной 10 000 т/год.

Так как выход целевого продукта, достигаемый в реакционном узле, в соответствии с прогнозом анализа статики составляет практически 100%, то между ним и узлом разделения отсутствует рецикловый поток по реагенту и данные узлы можно рассматривать как последовательно соединенные элементы технологической системы. В этом случае оптимизацию указанных узлов можно проводить последовательно.

Вначале определим структуру реакционного узла. С этой целью подробно рассмотрим два вариан-

та его организации, представленные ниже. Для выбора оптимальной структуры реакционного узла оценим влияние способа распределения катализатора между предварительным реактором и реакционно-ректификационной колонной на степень конверсии ацетона.

При выполнении расчетов в качестве предварительного реактора выбран реактор идеального смешения объемом 1 м<sup>3</sup>, в котором поддерживают температуру 55 °С и давление 1 атм. Далее реакционную смесь направляют в реакционно-ректификационную колонну с реакционной зоной в верхней ее части, которая работает при давлении 1 атм. Масса перераспределяемого катализатора Amberlyst® 15 составляла 70 кг.

Результаты расчетного исследования, выполненного с помощью программного пакета Aspen Plus® V10<sup>1</sup>, приведены на рис. 5.

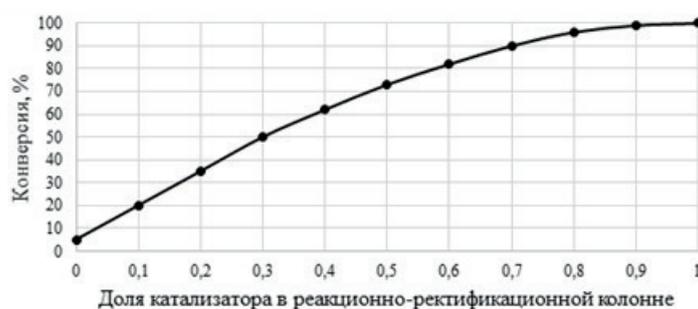


Рис. 5. Изменение конверсии ацетона на выходе из реакционного узла в зависимости от доли катализатора, расположенного в реакционно-ректификационной колонне.

Согласно результатам расчета, максимальная степень конверсии ацетона на выходе из реактора не превышает равновесную величину (около 5%). Однако дополнительное применение реакционно-ректификационной колонны позволяет обеспечить практически полную конверсию ацетона.

Поэтому оптимальным является вариант проведения процесса без предварительного реактора с размещением всей массы катализатора в реакционно-ректификационной колонне, что упрощает схему организации процесса и сокращает капитальные затраты.

Так, в колонне эффективностью 11 теоретических тарелок при расположении реакционной зоны со первой по седьмую тарелку и равномерном распределении между ними 70 кг катализатора удастся обеспечить конверсию ацетона, равную 99.99%, что существенно превышает результат, приведенный в работе [1], где конверсия ацетона ограничена 40%. При этом для указанной выше производительности по окиси мезитила диаметр реакционно-ректификационной колонны<sup>2</sup> составляет 1 м. В качестве внутренних контактных устройств выбраны ситчатые тарелки, поскольку перепад давления на них минимален [4]. В реакционной зоне катализатор находится в виде

твердых макрочастиц, помещенных между парами гофрированных пластин. Обычно такие пластины состоят из проволочной сетки или металлического пористого материала, однако возможно также использование других материалов – пластмассовых сеток и керамики. Пластины с расположенным между ними катализатором сворачивают в рулоны и помещают на массообменные устройства [5, 6].

Нижний продуктовый поток, отводимый из реакционно-ректификационной колонны, поступает в смеситель, где соединяется с рецикловым потоком, и образующуюся смесь направляют в комплекс разделения гетероазетропной смеси [7, 8], состоящий из флорентийского сосуда и двух либо одной ректификационной колонны.

Органическую фазу, содержащую окись мезитила, отводят из системы в качестве конечного продукта, если содержание воды в ней не превышает предельно допустимую величину – 0.005 мас. д., в противном случае ее доочищают в отгонной колонне. Водную фазу из флорентийского сосуда направляют в отгонную колонну, из куба которой отбирают чистую воду (99.99% мас.). Верхний продуктовый поток из обеих колонн рециклом направляют в смеситель.

<sup>1</sup>База данных программного комплекса (Database software Aspen Plus® V10).

<sup>2</sup>Каталог оборудования ООО «СпецМашСервис» [http://ooo-смс.пф/katalog\\_kolon.html](http://ooo-смс.пф/katalog_kolon.html)

При моделировании химико-технологической системы получения окиси мезитила расчет флорентийского сосуда проводили, применяя два различных набора параметров базового уравнения NRTL для бинарной смеси ОМ–Вода. В начале для этой цели использован набор параметров, содержащихся в базе данных программного пакета Aspen Plus® V10 и предназначенных для описания равновесия жидкость–пар. Выполненный расчет показал, что в этом случае

органический слой, отводимый из флорентийского сосуда, представляет собой практически чистую окись мезитила (содержание воды в нем не превышает 0.0001 мас. д.) и в силу этого он может быть использован как конечный товарный продукт. Поэтому стандартная схема комплекса разделения гетероазетропной смеси упрощается – из нее исключают колонну выделения окиси мезитила из органического слоя (см. рис. 6).

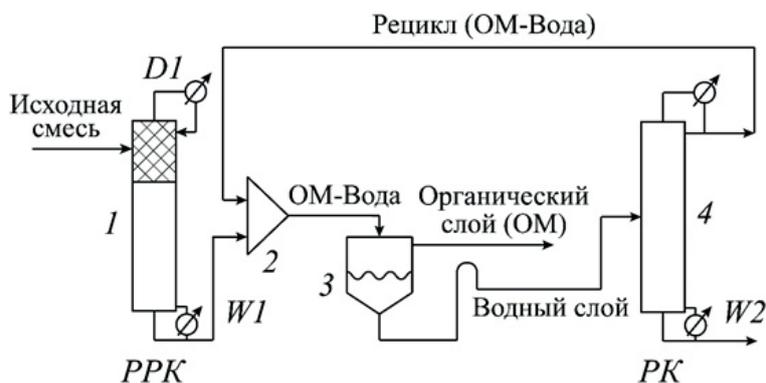


Рис. 6. Технологическая схема реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила из ацетона:

- 1 – реакционно-ректификационная колонна (РПК); 2 – смеситель;
- 3 – флорентийский сосуд; 4 – ректификационная колонна (РК).

Полученные в результате расчета рабочие параметры колонн приведены в табл. 1.

Бесконечное флегмовое число, соответствующее режиму работы реакционно-ректификационной колонны (см. табл. 1), указывает на отсутствие отбора из нее верхнего продуктового потока.

Таблица 1. Рабочие параметры реакционно-ректификационной и ректификационной колонн схемы, представленной на рис. 6

Параметры	Единицы измерения	РПК	РК
Давление	атм	1	1
Эффективность	число т.т.	11	11
Тарелка питания	–	2	6
Скорость отбора куба	кг/ч	1399.99	220.08
Флегмовое число	–	$\infty$	3.5

В табл. 2 приведены характеристики основных материальных потоков, технологической схемы, представленной на рис. 6.

Из табл. 2 видно, что состав потоков W2 и ОМ соответствует практически чистым продуктам.

В то же время в работе [1] отмечено, что применение параметров бинарного взаимодействия базового уравнения NRTL, оцененных на основе экспериментальных данных о равновесии жидкость–жидкость для бинарной системы ОМ–Вода, позволяет более точно воспроизвести реальную область расслаивания. Учитывая это обстоятельство, выполнен второй вариант моделирования технологической системы разделения смеси, отводимой из реакционно-ректификационной колонны, при котором для расчета флорентийского сосуда использовали параметры бинарного взаимодействия системы ОМ–Вода, соответствующие равновесию жидкость–жидкость.

Таблица 2. Характеристики основных материальных потоков схемы, представленной на рис. 6

	Единица измерения	Исходная смесь	W1	W2	ОМ	Рецикл
Массовый поток	кг/ч	1400	1399.99	220.08	1179.91	190.49
Ацетон	мас. д.	0.9975	следы	следы	следы	следы
ДАС	–	0	следы	0.0001	следы	0.0002
ОМ	–	0	0.8427	следы	0.9998	0.6300
Вода	–	0.0025	0.1572	0.9999	следы	0.3698

Для расчета реакционно-ректификационной и ректификационной колонн по-прежнему применяли параметры бинарного взаимодействия ОМ–Вода, описывающие равновесие жидкость–пар, поскольку универсальный набор параметров в данном случае использовать невозможно. С учетом этого при моделировании технологической системы выделена отдельная секция, включающая флорентийский сосуд, для расчета которого применен набор параметров базового уравнения, соответствующих равновесию жидкость–жидкость в системе ОМ–Вода. После создания дополнительной секции произошло изменение качества продуктовых потоков, что, в свою очередь,

привело к изменению принципиальной технологической схемы получения окиси мезитила из ацетона: появилась необходимость включения в нее колонны выделения целевого продукта из органического слоя (рис. 7). Учитывая, что реакционный и разделительный узлы не связаны между собой потоками рециклов, характеристики реакционно-ректификационной колонны, а именно: ее эффективность, расположение реакционной зоны и масса катализатора в ней, а также конструктивные особенности и материальные потоки в реакционном узле остались без изменения.

В табл. 3 приведены характеристики материальных потоков, представленных на рис. 7.

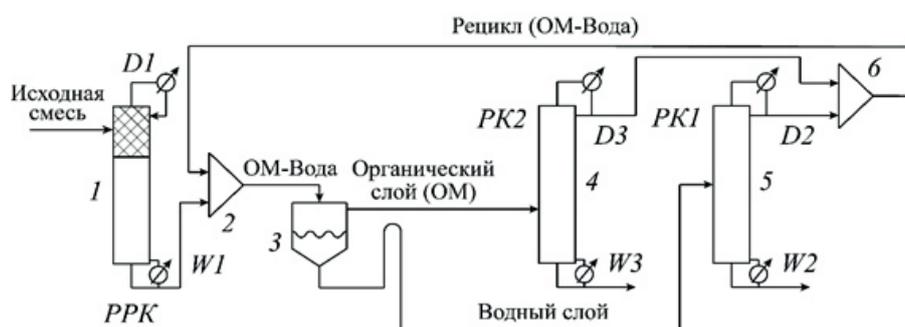


Рис. 7. Технологическая схема реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила из ацетона:

1 – реакционно-ректификационная колонна (РПК); 2, 6 – смесители; 3 – флорентийский сосуд; 4, 5 – ректификационные колонны РК1 и РК2, соответственно.

Таблица 3. Характеристики основных материальных потоков технологической схемы, представленной на рис. 7

	Единица измерения	Исходная смесь	W1	W2	ОМ	Рецикл
Массовый поток	кг/ч	1400	1399.99	220.1	1179.89	221.26
Ацетон	мас. д.	0.9975	следы	следы	следы	0.0040
ДАС	–"–	0	следы	следы	следы	следы
ОМ	–"–	0	0.8427	0.0001	0.9999	0.7251
Вода	–"–	0.0025	0.1572	0.9998	следы	0.2709

Таблица 4. Рабочие параметры колонн технологической схемы, представленной на рис. 7

Параметры	Единицы измерения	РПК	РК1	РК2
Давление	атм	1	1	1
Эффективность	число т. т.	11	11	4
Тарелка питания	–	2	2	1
Скорость отбора куба	кг/ч	1399.99	220.1	1179.89
Флегмовое число	–	∞	2.76	0.23

Из табл. 3 следует, что состав потоков W2 и W3 соответствует практически чистым продуктам.

Рабочие параметры реакционно-ректификационной РПК и ректификационных колонн РК1 и РК2 приведены в табл. 4.

Оптимальное количество тарелок реакционно-ректификационной колонны и способ расположения в ней катализатора подобраны посредством анализа концентрационного и температурного про-

филей, а также профилей, характеризующих степень протекания каждой из химических реакций на тарелках. Увеличение давления в реакционно-ректификационной колонне снижает относительную летучесть пары Ац–Вода, что приводит к необходимости работать при более высоких флегмовых числах, вследствие чего возрастают энергозатраты в данной колонне. Помимо этого, уменьшение относительной летучести указанной пары повышает

концентрацию воды в реакционной зоне. Последняя, блокируя активные центры катализатора, замедляет реакцию разложения ДАС [1], поэтому для достижения необходимой производительности реакционной зоны приходится использовать большее количество катализатора. Следовательно, увеличение давления неблагоприятно влияет на реакционно-ректификационный процесс [9]. Вместе с тем снижение давления в РРК, как показали расчеты, не позволяет получить ощутимого преимущества. Поэтому было принято решение – осуществлять совмещенный процесс при атмосферном давлении. Методом вычислительного эксперимента установлено, что оптимальным решением, с точки зрения энергозатрат, является подача питания на третью тарелку РРК.

Для ректификационных колонн РК1 и РК2 оптимальное количество тарелок подобрано с помощью NQ-анализа в программном пакете Aspen Plus® V10: для получения продукта необходимого качества эффективность указанных колонн составила 11 и 4 теоретических тарелок соответственно, давление в них также равно атмосферному. Положение тарелки питания для ректификационных колонн РК1 и РК2 установлено в процессе NQ-анализа, посредством минимизации энергозатрат в кипятильнике указанных колонн (см. табл. 5 и 6).

Из данных табл. 5 видно, что оптимальной тарелкой питания в ректификационной колонне РК1 является вторая.

Из данных табл. 6 видно, что оптимальной тарелкой питания в ректификационной колонне РК2 является первая.

**Таблица 5.** Влияние положения тарелки питания NT на нагрузку кипятильника  $Q_{reb}$  в ректификационной колонне РК1 (рис. 7)

NT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{reb}$ , kW	37.96	29.44	30.02	32.26	35.72	41.10	50.34	68.90	118.68	355.80

**Таблица 6.** Влияние положения тарелки питания NT на нагрузку кипятильника  $Q_{reb}$  в ректификационной колонне РК2 (рис. 7)

NT	1	2	3
$Q_{reb}$ , kW	157.38	198.89	319.85

### Заключение

В результате анализа статики предложена принципиальная технологическая схема организации процесса получения окиси мезитила из ацетона, обеспечивающая практически 100%-ный выход целевого продукта. В программном пакете Aspen Plus V10 создана расчетная модель реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила, предусматривающая различные варианты компоновки реакционного узла. Показана нецелесообразность распределения катализатора между предварительным реактором и реакционно-ректификационной колонной, поскольку максимальный выход целевого продукта имеет место при размещении всей массы

катализатора в реакционно-ректификационной колонне. Анализ условий работы разделительного узла (комплекса разделения гетероазеотропной смеси) показывает, что для адекватного его описания при расчете флорентийского сосуда необходимо использовать набор параметров бинарного взаимодействия смеси Окись мезитила–Вода, соответствующий равновесию жидкость–жидкость. Посредством вычислительного эксперимента определены оптимальные параметры технологической системы, обеспечивающие практически 100%-ный выход окиси мезитила при минимальных энергетических затратах.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 16-19-10632.*

### Список литературы:

1. Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Писаренко Ю.А. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. I. Моделирование кинетики и фазовых равновесий в реакционной системе // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 5. С. 5–13.
2. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 8. № 62. P. 5567–5574.
3. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы анализа статики реакционно-ректификационных про-

### References:

1. Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Pisarenko Yu.A. Development of reaction-rectification process of obtaining mesityl oxide. I. Preparation of initial data for modeling. *Tonkie Khim. Tekh. = Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5):5-13. (in Russ.)
2. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 2007; 8(62):5567-5574.
3. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A., Kulov N.N. The fundamentals of the analysis of the statics of reaction-rectification

цессов с несколькими химическими реакциями // Теор. основы хим. технол. 2009. Т. 43. № 5. 1–18.

4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. М.: Лаборатория знаний, 2014. 1758 с.

5. Stringaro J.P. Catalyzing fixed bed reactor: pat. US 5470542 USA. – № 08/265,586; filed 23.06.1994; publ. 28.11.1995.

6. Gelbein A.P., Buchholz M.W. Process and structure for effecting catalytic reactions in distillation structure: A.c. EP 0428265 B1 EPC. – № 19970226; filed 13.11.1989; publ. 26.02.1997.

7. Фролкива А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов: дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2000. 364 с.

8. Фролкива А.В., Меркульева А.Д., Гаганов И.С. Синтез схем разделения расслаивающихся смесей: Современное состояние проблемы // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 5–55.

9. Верховская З.Н., Клименко М.Я., Залеская Е.М., Бычкова И.Н. Синтез диацетонного спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах // Хим. пром. 1967. № 7. С. 20–23.

processes with several chemical reactions. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii = Theoretical Foundations of Chemical Technology*. 2009; 43(5):1-18. (in Russ.)

4. Ainshtein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A. Processes and apparatus of chemical technology. General course. Moscow: Laboratoriya znanij Publ., 2014. 1758 p. (in Russ.)

5. Stringaro J.P. Catalyzing fixed bed reactor: pat. US 5470542 USA. – No. 08/265,586; filed 06/23/1994; publ. 11/28/1995.

6. Gelbein A.P., Buchholz M.W. Process and structure for effecting catalytic reactions in distillation structure: A.c. EP 0428265 B1 EPC. – No.19970226; filed 11/13/1989; publ. 02/26/1997.

7. Frolkova A.K. Theoretical bases of separation of multicomponent multiphase systems with the use of functional complexes: D.Sc. (Engineering) thesis. Moscow, 2000. 364 p. (in Russ.)

8. Frolkova A.V., Merkul'eva A.D., Gaganov I.S. Synthesis of separation schemes for exfoliating mixtures: The current state of the problem. *Tonkie Khim. Tekh. = Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3):5-55. (in Russ.)

9. Verkhovskaya Z.N., Klimenko M.Ya., Zalesskaya E.M., Bychkova I.N. Synthesis of diacetone alcohol and mesityl oxide on ion-exchange resins. *Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry)*. 1967; (7):20-23. (in Russ.)

#### Об авторах:

**Яхьяев Магомед Абдуллаевич**, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Гутенков Валерий Сергеевич**, аспирант кафедры технологии органических веществ Государственного научно-исследовательского института органической химии и технологии ФГУП «ГосНИИОХТ» (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23).

**Карлос Ариэль Кардона**, доктор философии, профессор кафедры химической инженерии Института биотехнологии и агропромышленности «Национальный университет Колумбии» (штаб-квартира Манизалес, Манизалес-Кальдас, Колумбия). E-mail: ccardonaal@unal.edu.co

**Писаренко Юрий Андрианович**, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About the authors:

**Magomed A. Yakhyaev**, Postgraduate Student of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

**Valery S. Gutenkov**, Postgraduate Student of the Chair of Basic Organic Synthesis, State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology (23, Shosse Entuziastov, Moscow 111024, Russia).

**Carlos A. Cardona**, Ph.D. (Engineering), Professor of the Chair of Chemical Engineering, Institute of Biotechnology and Agroindustry, National University of Colombia (headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia). E-mail: ccardonaal@unal.edu.co

**Yury A. Pisarenko**, D.Sc. (Engineering), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

**Для цитирования:** Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Кардона К.А., Писаренко Ю.А. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. II. Анализ статистики и моделирование процесса // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 23–32. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-23-32

**For citation:** Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Cardona C.A., Pisarenko Yu.A. Development of Reaction-Rectification Process of Obtaining Mesityl Oxide. II. Analysis of Statics and Modeling of the Process. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):23-32. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-23-32