

Д. Д. Ахметлатыпова, И. М. Хайруллин

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНЕРТНЫХ ДОБАВОК ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ ОКСИД ЭТИЛЕНА – ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Ключевые слова: оксид этилена, диоксид углерода, колонна ректификации, инертный газ.

Проанализированы данные полученные по расчету колонны разделения смеси оксид этилена – диоксид углерода с использованием углеводородов в роли инертных газов.

Key words: ethylene oxide, carbon dioxide, rectification column, inert gas.

Analyzed data obtained from the calculation of the column separate the mixture of ethylene oxide - carbon dioxide, with using hydrocarbon as inert gases.

Современная технология получения оксида этилена многоступенчата и связана с большими энергозатратами, вследствие использования высокопотенциального тепла. Как уже говорилось авторами [1], в патентах [2] и [3] была предложена экстракция сверхкритическим диоксидом углерода, которая могла бы значительно упростить технологию получения оксида этилена. Сверхкритический диоксид углерода имеет высокую поглощательную способность относительно оксида этилена растворенного вводе [4,5]. Однако при этом процесс разделение смеси диоксид углерода – оксид этилена оказался достаточно энергозатратным. Это связано с поддержанием большой разницы температур между кубовой и топовой частями колонн. В среднем в кубовой части температуру необходимо поддерживать в районе 50°C, а в верхней части - -2°C. Наиболее затратным является поддержание минусовой температуры, так как появляется необходимость в холодильной установке. Поэтому авторы патента [3] предлагают использовать инертные газы (пропан, бутан, пентан) для понижения температуры конденсации диоксида углерода в верхней части колонны. Присутствие углеводородов в смеси повышает температуру конденсации диоксида углерода [6,7]. Конденсация в таком случае происходит при температуре близкой к 30°C, которая может поддерживаться за счет оборотной воды. В патентах [2,3] среди углеводородов был выделен н-бутан, как наиболее эффективная инертная добавка. Однако по экономическим подсчетам Гумеровой Г.И. и авторов [8] наиболее экономичной и менее энергозатратной инертной добавкой оказался н-пентан.

С целью определения лучшей инертной добавки авторы данной статьи рассчитали в специализированной программе колонну разделения смеси оксид этилена – диоксид углерода с разными инертными добавками. Схематически колонна представлена на рис.1. Смесь оксида этилена, диоксида углерода, инертного газа и небольшого количества воды подается в среднюю часть колонны, где происходит разделение исходной смеси. Большая часть диоксида углерода из верхней части колонны идет в рецикл, а в кубовой части скапливается чистый оксид этилена.

Колонна содержит 15 теоретических ступеней разделения. При ее расчете использовалась модель внутренних и внешних циклов (Inside-out). В данной модели сначала рассчитываются и сводятся материальные и тепловые балансы на n-ной тарелке, а затем и во всей колонне. Расчет материального баланса тарелки осуществлялся с использованием коэффициента фазового распределения, который определяется по формуле:



Рис. 1 - Схема потоков дистилляционной колонны

$$k_i = \frac{y_i}{x_i}$$

где k_i – коэффициент фазового распределения i-ого компонента, y_i – мольная доля компонента в паровой фазе i-ого компонента, x_i – мольная доля компонента в паровой фазе i-ого компонента. Материальный баланс каждой тарелки:

$$F_i = L_{i+1} + V_{i-1} + F_i^6$$

или

$$z_{ji} F_i = x_{ji} L_{i+1} + y_{ji} V_{i-1} + z_{ji}^6 F_i^6$$

где F_i – общее количество молей на данной тарелке, кмоль/час; L_{i+1} – количество молей жидкой фазы поступающей с верхней тарелки, кмоль/час; V_{i-1} – количество молей паровой фазы, поступающей с

нижней тарелки, кмоль/час; F_i^6 – количество молей потока, поступающего с боковых потоков; кмоль/час; $z_{ij}, x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}^n$ – мольные доли j-го компонента на i-ой тарелке соответственно во всей системе, паровой и жидкой фазах, в боковом потоке.

Тепловой баланс тарелки:

$$F_i i_i = L_{i+1} \cdot i_{i+1}^* + V_{i-1} \cdot i_{i-1}^n + F_i^6 \cdot i_i^6,$$

где i_i – удельная энтальпия на i-ой тарелке, кДж/кг; i_{i+1}^* – удельная энтальпия жидкой фазы поступающей с верхней тарелки, кДж/кг; i_{i-1}^n – удельная энтальпия паровой фазы, поступающей с нижней тарелки, кДж/кг; i_i^6 – удельная энтальпия потока, поступающего с боковых потоков.

Равновесное состояние описывалось уравнением Пенга-Робинсона:

$$\rho = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2}$$

где v – удельный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в системе, p – давление в системе, a – коэффициент, учитывающий влияние межмолекулярных сил взаимодействия, – коэффициент, учитывающий эффективный молекулярный объем.

Коэффициенты a и b рассчитываются по формулам:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij},$$

$$b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}},$$

где x_i и y_j – мольные доли i-го и j-го компонентов системы, a_{ii} и b_i – коэффициенты a и b для чистых компонентов, которые рассчитываются по формуле:

$$a_{ii} = 0,45724 \cdot R^2 \cdot T_{кр}^2 \cdot \alpha_i(T) / p_{кр}$$

$$b_i = 0,0778 \cdot R \cdot T_{кр} / p_{кр}$$

$$\alpha_i = \left[1 + k \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_{кр}} \right) \right]^2,$$

$$k = 0,037464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2,$$

где $p_{кр}$, $T_{кр}$ – критические давление и температура чистого компонента, ω – фактор ацентричности чистого компонента.

Данные по взаимной растворимости углеводородов с диоксидом углерода были взяты из [5,6,7], а с оксидом этилена представлены в [Зимаков].

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Как говорилось ранее, инертные добавки существенно повысили температуру конденсации диоксида углерода в верхней части колонны (от -2 до 30°C). Однако углеводороды растворимы в жидком оксиде этилена, к тому же параметры, поддерживаемые в кубовой части колонны, способствуют их конденсации.

Таблица 1 - Состав потоков на выходе из колонны

	Инертные добавки			
	C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	C ₅ H ₁₂	без добавок
массовый поток, кг/час	22137	18663	49399	23641
температура, С	50	50	50	50
давление, бар	67	65	68,4	37
Покомпонентный массовый поток кг/час				
диоксид углерода	13779	14131	31444	2422
оксид этилена	3565	3218	3446	21192
инертная добавка	4718	1303	14415	–
вода	14,77	11,28	16,60	26,88
Процентное содержание компонентов в потоке				
диоксид углерода	61,91	17,24	63,18	10,25
оксид этилена	16,34	75,76	7,1	89,64
инертная добавка	21,68	6,98	29,7	–
вода	0,07	0,06	0,03	0,11

Полученные результаты показали, что решение, предложенное в патентах [2,3], оказалось не самым лучшим вариантом, так как углеводороды понижают чистоту получаемого продукта. При этом лучшие показатели по чистоте оксида этилена имеет колонна без инертных добавок. Предварительные расчеты по энергозатратам данной колонны достаточно велики. Однако они могут оказаться оправданными, если рассмотреть всю технологию в целом и сравнить со существующей.

Литература

- Ахметлатыйпова, Д.Д. Моделирование процесса экстракции оксида этилена из его водного раствора сверхкритическим диоксидом углерода/ Д.Д. Ахметлатыйпова, Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров, Э.Ш. Теляков// Вестник Казанского технологического университета. – 2011. №7 – С.46-51.
- Пат. 2110678А UK Patent GB. C07D 301/32. Process for separating Ethylene Oxide from Aqueous Solution/ Vijay S. Bhise, Bloomfield, N.J.; Robert Hoch, Ridgewood, N.Y.
- Пат. 4,437,938 United States Patent. B01D 3/34; C07D 301/32. Process for recovering Ethylene oxide from Aqueous Solution/ Vijay S. Bhise, Bloomfield, N.J.; Robert Hoch.
- Гумеров Ф. М., Разделение водного раствора окиси этилена методом сверхкритической экстракции/ Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гумерова Г. И., Ахунов А. Р., Габитов Ф. Р., ТОХТ. 2002. Т. 36. №5. С.503-505.
- Гумеров, Ф.М, Выделение оксида этилена из его водного раствора в процессе сверхкритической экстракции/ Ф.М Гумеров, А.Н Сабирзянов, Г.Н Гумерова, Ф.Р Габитов, Р.Н Максудов, Е.В. Кузнецов // Теоретические основы химической технологии, 2006. том 40, N3.-С.285-301.

6. Gil, L., Dew Points of Binary Propane or *n*-butane + Carbon Dioxide, Ternary Propane or *n*-butane + Carbon Dioxide + Water, and Quaternary Propane or *n*-butane + Carbon Dioxide + Water + Methanol Mixtures: Measurement and Modeling/ L. Gil, S. Avila, P. Garcí'a-Gime'nez, S. T. Blanco, C. Berro, S. Otin, and I. Velasco// Ind. Eng. Chem. Res., 2006. № 45–С.3974-3980.
7. Julio C. Acosta, Dew and Bubble Point Measurements for Carbon Dioxide-Propane Mixtures/ Julio C. Acosta, Edkon Hevia, and Stuart Lelpzige// J. Chem. Eng. Dat ,1984. 29–С. 304-309
8. Гумерова, Г.И., Техничко-экономическая оптимизация процесса разделения водного раствора оксида этилена методом сверхкритической экстракции/ Г.И. Гумерова, Нуретдинов Р.Р., Режевски П., Копитовски Е., Гумеров Ф.М. // Вестник казанского технологического университета, 2003. №2.-С. 391-398.

© **Д. Д. Ахметлатыйпова** – асс. каф. холодильной техники и технологии КНИТУ, daminija@mail.ru; **И. М. Хайруллин** – студ. КНИТУ, nyrik@mail.ru.