

Н. В. Ибушева, Э. Р. Галеев, В. В. Елизаров,
В. И. Елизаров

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ 1,3-БУТАДИЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, математическое моделирование, фазовое равновесие, флегмовое число.

По данным промышленной эксплуатации проведено моделирование процесса выделения 1,3-бутадиена из сырьевой фракции углеводородов C_4 методом экстрактивной дистилляции с применением диметилформамида. С помощью программных средств разработана компьютерная модель процесса, показана ее адекватность и применимость в задачах поиска режимных параметров аналитическим путем. Методом математического моделирования проведено исследование фазового равновесия в системе. Представлена модель расчета флегмового числа в аппарате экстрактивной ректификации.

Keywords: extractive rectification, mathematical modeling, phase balance, reflux ratio.

According to commercial operation modeling the process of allocation 1,3-butadienes from raw fraction C_4 hydrocarbons by a method of extractive distillation with application DMF is carried out. By means modeling software of the computer model of process is developed, its adequacy and applicability in search of operating parameters is shown by an analytical way. The method of phase balance research by mathematical modeling. The model of reflux ratio calculation in the extractive rectification is presented.

Задача поиска параметров технологического режима, обеспечивающих выполнение заданных требований в условиях промышленной эксплуатации действующих объектов, со временем не теряет своей актуальности, несмотря на динамичное развитие систем автоматизированного управления. Частое изменение параметров сырья требует постоянной корректировки режимных параметров (температуры, давления, расходов теплоносителя, флегмы, экстрагента, растворителя и т.д.). Более того, не редко возникает необходимость перехода на новый технологический режим.

Решение задачи путем проведения промышленного эксперимента имеет высокие экономические и технологические риски, в особенности для крупнотоннажных производств. Применение методов физического моделирования сопровождается проблемой масштабного перехода и временными затратами. В этой связи целесообразно использование математического моделирования [1] и современных программных продуктов с дальнейшей разработкой аналитических зависимостей для расчета режимных параметров.

В качестве объекта исследования выбрана установка выделения 1,3-бутадиена из сырьевой фракции углеводородов C_4 завода этилена ОАО «Нижнекамскнефтехим». Основной стадией является процесс первичной экстрактивной дистилляции (рис. 1) с применением экстрагента – диметилформамида (ДМФА). Применение ДМФА необходимо в связи с тем, что разделяемые компоненты фракции C_4 имеют близкие температуры кипения. Температура кипения экстрагента намного выше температуры кипения углеводородов.

Целевые компоненты сырья – 1,3-бутадиен и сопутствующие 1,2-бутадиен, винилацетиленовые хорошо растворимы в ДМФА. Второй целевой компонент сырья – бутулен-изобутуленовая фракция (БИФ) – труднорастворима в экстрагенте. ДМФА обладает избирательным действием, поэто-

му хорошо растворимая бутадиеновая фракция выводится кубом из колонны, а труднорастворимая фракция БИФ – верхом колонны.

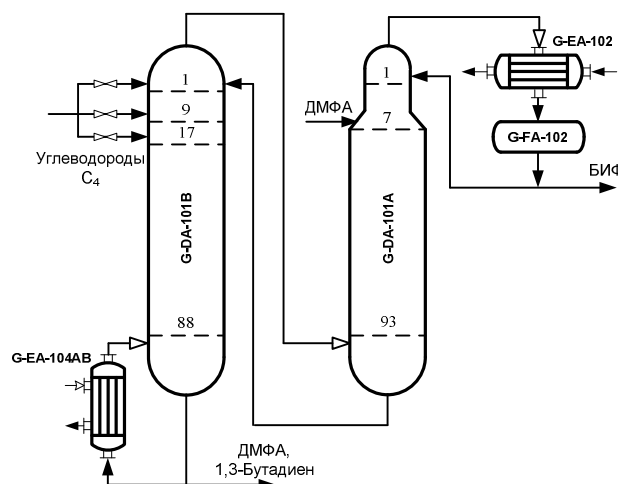


Рис. 1 – Принципиальная технологическая схема узла экстрактивной ректификации 1,3-бутадиена с применением ДМФА

Конструктивно колонна G-DA-101AB выполнена из 2-х последовательно обвязанных колонн G-DA-101A и G-DA-101B. Испаренная фракция C_4 (табл. 1) с температурой 40-50 °С в качестве питания подается на 1, 9 или 17 тарелки колонны G-DA-101B. Расход растворителя с температурой 30-40 °С в колонну G-DA-101A подбирается из расчета 1:5,5 расхода сырья.

ДМФА, насыщенный бутадиеновой фракцией, с куба колонны G-DA-101A подается насосом на 1-ю тарелку колонны G-DA-101B. Верхние 7 шт. тарелок колонны G-DA-101A, расположенные выше ввода ДМФА, служат ректификационной частью, обеспечивающей полное удаление ДМФА из дистиллата.

Пары БИФ с верха колонны G-DA-101A поступают в межтрубное пространство дефлегматора

G-EA-102, конденсируются и собираются во флегмовую емкость поз. G-FA-102.

Часть БИФ из емкости G-FA-102 подается на орошение колонны G-DA-101A, другая часть БИФ откачивается на дальнейшую очистку.

Таблица 1 – Параметры сырьевой фракции

Компонент	Температура кипения, °С	Состав, % масс.
Изобутан	-11,7	0,72
Альфа-бутилен	-5,9	24,84
1,3-Бутадиен	-4,5	45,00
Н-бутан	-0,5	18,04
Транс-2-бутен	0,9	4,20
Цис-2-бутен	3,7	5,53
Винилацетилен	5,1	1,42
1,2-Бутадиен	9,9	0,25

В случае изменения характеристик сырья расходы дистиллята и кубового остатка колонны рассчитываются на основе анализа материального баланса процесса [2]. Давление и температура в аппарате выбираются из условия минимума энергозатрат и поддерживаются путем изменения расходов теплоносителей в теплообменной аппаратуре.

Рассмотрим задачу получения аналитической зависимости для расчета флегмового числа в колонне.

Компьютерная модель установки построена в среде Hysys 3.1. Разрезная колонна G-DA-101AB смоделирована как единый аппарат со 181 действительной тарелкой. Задано среднее значение к.п.д. клапанных тарелок – 0,6. Для расчета равновесия в системе выбрана модель НРТЛ.

Таблица 2 – Параметры технологического режима

Параметр	Требования регламента	Промышленные данные	Результаты расчета	ε, %
Температура верха G-DA-101 A, °С	не более 42	38	41,72	9,8
Температура куба G-DA-101 A, °С	–	64	69,30	8,3
Температура верха G-DA-101 B, °С	не более 66	60	69,38	15,6
Температура куба G-DA-101 B, °С	не более 132	128	123,50	3,5
Давление верха G-DA-101 A, атм	не более 4	3,2	3,40	6,2
Давление куба G-DA-101 A, атм	–	3,7	4,27	15,4
Давление верха G-DA-101 B, атм	–	–	4,28	–
Давление куба G-DA-101 B, атм	не более 5,1	4,5	5,10	13,3
Флегмовое число	–	3,00	2,80	6,7
Расход питания, т/ч	–	17,40	17,40	0,0
Расход ДМФА, т/ч	–	98,00	98,00	0,0
Расход дистиллята (БИФ), т/ч	–	8,60	8,60	0,0
Расход кубового остатка (ДМФА, 1,3-бутадиен), т/ч	–	106,80	106,80	0,0

Таблица 3 – Составы продуктов разделения

Компонент	Требования регламента, % масс.	Промышленные данные, % масс.	Результаты расчета, % масс.	ε, %
<i>Дистиллят (БИФ)</i>				
Изобутан	–	1,40	1,46	4,3
Альфа-бутилен	–	48,92	49,68	1,6
1,3-Бутадиен	не более 1,0	0,26	0,25	3,8
Н-бутан	–	38,61	36,50	5,5
Транс-2-бутен	–	7,33	7,05	3,8
Цис-2-бутен	–	3,48	5,06	45,4
Винилацетилен	–	0,00	0,00	0
1,2-Бутадиен	–	0,00	0,00	0
ДМФА	не более 0,002	0,000	0,001	–
<i>Кубовый остаток (ДМФА, 1,3-Бутадиен)</i>				
Изобутан	–	не контролируется	0,000	–
Альфа-бутилен	–		0,047	–
1,3-Бутадиен	–		7,311	–
Н-бутан	–		0,000	–
Транс-2-бутен	–		0,117	–
Цис-2-бутен	–		0,493	–
Винилацетилен	–		0,231	–
1,2-Бутадиен	–		0,041	–
ДМФА	–		91,760	–

Результаты моделирования, а также данные промышленной эксплуатации приведены в табл. 2, 3. Погрешность расчета ε определена по формуле:

$$\varepsilon = \frac{|A_D - A_R|}{A_D} \cdot 100,$$

где A_D – данные промышленной эксплуатации, A_R – расчетное значение величины.

Среднее значение погрешности расчета режимных параметров 6,6 % (максимальное – 15,4 %), среднее значение погрешности расчета концентраций 7,15 % (максимальное – 45,4 %). Учитывая малое содержание цис-2-бутена в дистилляте, результаты моделирования следует считать приемлемыми.

Получение компьютерной модели не является конечным результатом. Действительно, с ее помощью можно установить требуемый технологический режим методом перебора. Однако в условиях производства это потребует соответствующей квалификации оператора-технолога. В этой связи предложено использовать компьютерную модель для построения аналитической зависимости расчета флегмового числа R.

Традиционные методы расчета R без учета растворителя (метод Джиллиленда, метод Андервуда, расчет по псевдоключевым компонентам) не привели к адекватным результатам. Поэтому использован метод на основе коэффициента относительной летучести легкого и тяжелого компонентов α_R в присутствии разделяющего агента (ДМФА) [3]:

$$R_{\min} = \frac{1}{\alpha_P - 1} \left(\frac{\alpha_P x_D}{y_C} - \frac{1 - x_D}{1 - y_C} \right) - 1, \quad (1)$$

где y_C – мольная доля легколетучего компонента в

питании (подается в паровом виде), x_D' – относительная концентрация легколетучего компонента в дистилляте:

$$x_D' = \frac{x_D}{1 - (x_P)_D},$$

$(x_P)_D$ – мольная доля ДМФА в дистилляте.

Действительное флегмовое число:

$$R = (1,05 \div 1,3) R_{\min}. \quad (2)$$

Сырьевая фракция C_4 является многокомпонентной. Исходя из температуры кипения и растворимости компонентов сырья в ДМФА в качестве легколетучего компонента в выражении (1) используется смесь изобутана, альфа-бутиллена, н-бутана, транс-2-бутена, цис-2-бутена (смесь 1 – БИФ). Труднолетучий компонент – смесь 1,3-бутадиена, винилацетилена, 1,2-бутадиена (смесь 2). При этом величины x_D' , y_C рассматриваются как аддитивные функции.

Летучесть смеси 1 относительно смеси 2 без учета растворителя:

$$\alpha = \frac{P_1^*}{P_2^*}, P_i^* = \sum_{j=1}^{n_i} P_{ij}^* x_{ij}, i = 1, 2,$$

где P_1^* , P_2^* – давления насыщенных паров смесей 1 и 2; P_{ij}^* – давление насыщенных паров чистых компонентов i -ой смеси; x_{ij} – мольная доля компонентов в i -ой смеси; n_i – число компонентов i -ой смеси. Величины P_{ij}^* рассчитаны на основе уравнения Риделя-Планка-Миллера [4]. Получено $\alpha = 0,968$.

Влияние растворителя оценено путем расчета α_P на основе корреляции, связывающей со значениями температур кипения [3]:

$$\lg \alpha_P \approx \frac{4,56}{x_P T} [\Delta T_{21} + (\Delta T_{2P} - \Delta T_{1P}) x_P], \quad (3)$$

$$\Delta T_{2P} = T_{2P} - T_2, \Delta T_{1P} = T_{1P} - T_1, \Delta T_{21} = T_2 - T_1,$$

$$T = \frac{1}{2} (T_{2P} - T_{1P}),$$

$$x_P = \frac{F_{DMF}}{F_{DMF} + F_{C4}},$$

где T_{1P} – температура кипения смеси 1 с разделяющим агентом при концентрации последнего x_P ;

T_{2P} – температура кипения смеси 2 с разделяющим агентом при концентрации последнего x_P ; T_1 , T_2 – температуры кипения смесей 1 и 2, соответственно; F_{DMF} – мольный расход ДМФА, F_{C4} – мольный расход углеводородов C_4 . С помощью пакета Hysys 3.1 получены следующие значения температур кипения:

	T , °C	T_P , °C
Смесь 1	42,1	65,3
Смесь 2	40,8	87,4

Согласно выражению (3) $\alpha_P = 1,924$. Как видно, введение ДМФА позволило увеличить коэффициент относительной летучести в 2 раза.

Используя данные компьютерной модели и выражения (1), (2), рассчитано флегмовое число $R = 3,13$. Отклонение от промышленного значения составило 4,29 %, от значения компьютерной модели – 11,74 %.

Таким образом, аналитическая модель (1) – (3) может быть использована для расчета флегмового числа в системе экстрактивной ректификации 1,3-бутадиена в присутствии ДМФА. Модель учитывает изменение состава исходной смеси и величины растворителя и может быть использована в условиях производства.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук, номер гранта МД-5663.2014.8.

Литература

1. Галеев, Э.Р. Проектирование процессов химической технологии методами решения основной задачи управления / Э.Р. Галеев, А.В. Долганов, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15. – Вып. 11. – С. 257-261.
2. Галеев, Э.Р. Оптимизация технологического процесса промышленной установки очистки изопентан-изоамиленовой фракции / Э.Р. Галеев, Е.А. Юганова, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Вып. 15. – С. 286-291.
3. Коган, В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В.Б. Коган – Л. Химия, 1971. – 432 с.
4. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; пер. с англ.; под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.: ил. – Нью-Йорк, 1977.

© Н. В. Ибушева – асп. каф. автоматизации технологических процессов и производств НХТИ КНИТУ; Э. Р. Галеев – канд. техн. наук, доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств НХТИ КНИТУ, eldargaleev@inbox.ru; В. В. Елизаров – д-р техн. наук, проф. каф. автоматизации технологических процессов и производств НХТИ КНИТУ; В. И. Елизаров – д-р. техн. наук, проф., зав. каф. автоматизации технологических процессов и производств НХТИ КНИТУ.