

ФИЗИКА

УДК622.276.031:66.061.5

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙЭКСТРАКЦИОННОЙТЕХНОЛОГИИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ОКСИДА ЭТИЛЕНА

Д.Д. Ахметлатыпова, Ф.М. Гумеров, Э.Ш. Теляков

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия
daminija@mail.ru

Резюме: Цель. В статье рассмотрена модель сверхкритической CO_2 – экстракционной технологии выделения оксида этилена из его водного раствора, которая предложена для замены энергозатратного процесса десорбции. Рассмотрена возможность использования нормальных алканов в качестве модификаторов основного экстрагента. Проведен сопоставительный анализ энергозатрат экстракционной и традиционной технологий. Методы. Для моделирования процессов использована программа Hysys.

Результаты. Осуществлено моделирование экстракционного процесса выделения оксида этилена из его водного раствора с использованием в качестве экстрагента чистого и модифицированного пропаном, н-бутаном и н-пентаном сверхкритического диоксида углерода, дополненного дальнейшей очисткой и концентрированием целевого продукта. Результаты указывают на нецелесообразность использования н-бутана и н-пентана в качестве добавки к диоксиду углерода. Сопоставление трех технологических схем (традиционной и двух экстракционных с чистым и модифицированным пропаном диоксидом углерода) показывает, что энергозатраты на обогрев колонн ректификации значительно более низкие в случае СК- CO_2 экстракционных технологий (традиционная технология 115 МВт, СК- CO_2 экстракционная технология без добавки и с добавлением пропана, соответственно, 36 и 79 МВт), тогда как совокупные мощности насосов и компрессоров наименьшие для традиционной технологии. Но поскольку степень извлечения оксида этилена в экстракционной схеме с добавлением пропана практически равна единице (0,996), рассмотренные энергетические показатели, отнесенные к килограмму получаемого продукта, оказались наилучшими именно для этой схемы.

Ключевые слова: водный раствор оксида этилена, сверхкритическая флюидная экстракция, сверхкритический диоксид углерода, энергосберегающие технологии.

DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-5-6-102-109

EFFICIENCY OF THE USE OF SUPERCRITICAL EXTRACTION TECHNOLOGIE IN THE RECOVERY OF ETHYLENE OXIDE

D.D. Akhmetlatyypova, F.M. Gumerov, E.Sh. Telyakov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
daminija@mail.ru

Abstract: The article considers a model of supercritical CO₂ – extraction technology of ethylene oxide emission from its aqueous solution, which is proposed to replace energy consuming desorption process. The possibility of using normal alkanes as modifiers of the main extractant is considered. A comparative analysis of the energy consumption of supercritical and traditional technologies is carried out.

Methods. The Hysys program was used to model the processes.

Results. Was simulated the extraction process of ethylene oxide separation from its aqueous solution using as an extractant pure and modified with propane, n-butane, n-pentane supercritical carbon dioxide supplemented with further purification and concentration of the desired product. The results indicate the inappropriateness of using n-butane and n-pentane as an additive to carbon dioxide. Comparison of three technological schemes (traditional and two extraction schemes with pure and modified carbon dioxide) shows that the energy consumption for heating the rectification columns is significantly lower in the case of SC-CO₂ extraction technologies (115 MW – traditional technology, 36 and 79 MW for SC – CO₂ extraction technology without additives and with the addition of propane, respectively), while the combined capacities of pumps and compressors were the least for traditional technology. But, since the degree of extraction of ethylene oxide in the extraction scheme with the addition of propane turned out to be practically equal to unity (0.996), the considered energy indices, referred to the kilogram of the product obtained, turned out to be the best for this scheme.

Keywords: aqueous solution of ethylene oxide, supercritical fluid extraction, supercritical carbon dioxide, energy-saving technologies.

Введение

Оксид этилена – один из важнейших продуктов органического синтеза. На его основе получают большое количество продуктов химии: этаноламины, этиленгликоли и их производные. В промышленном масштабе оксид этилена получают путем окисления этилена кислородом в присутствии серебряного катализатора. Технология его выделения связана с водной абсорбцией продукта из реакционной смеси и последующей десорбцией, которая является одной из наиболее энергозатратных стадий процесса. Одним из способов снижения энергозатрат является применение сверхкритического флюидного CO₂ экстракционного процесса. Известно достаточно большое количество примеров успешного использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса с экстрагентами различной химической природы (CO₂, C₃H₈ и др.) для концентрирования водных растворов органических соединений. К примеру, применение данной технологии оказалось весьма эффективным при производстве изопропанола [1].

Целью настоящего исследования является разработка и моделирование новой энергоэффективной технологии выделения оксида этилена из его водного раствора, основанной на использовании сверхкритического флюидного CO₂ экстракционного процесса. Решается задача поиска возможных путей снижения энергозатрат, сопровождаемая сопоставительным анализом энергетической и экономической эффективности экстракционной и традиционной технологий.

Материалы и методы исследования

В качестве сырья рассматривается водный раствор оксида этилена, состав которого одинаков для всех вариантов моделируемых схем. Состав сырья примерно соответствует составу раствора на выходе из абсорбера установки получения оксида этилена в ОАО «Нижнекамскнефтехим» (содержание оксида этилена принято равным 1,8% масс.). Кроме оксида этилена и воды, насыщенный абсорбент содержит в небольших количествах такие примеси, как моноэтиленгликоль, ацетальдегид, уксусную кислоту, диоксид углерода.

Поскольку в данной работе рассматриваются крупнотоннажные производства, при моделировании расход сырья принят равным 1254659 кг/час (производственные данные).

Моделирование процессов проведено с использованием универсальной моделирующей программы *Hussys*, которая, благодаря строгим моделям расчетов и большой базе данных по свойствам веществ, позволяет достаточно точно моделировать процессы разделения в области высоких давлений при условии применения пользовательских коэффициентов бинарного взаимодействия, определяемых эмпирически. Для определения коэффициентов бинарного взаимодействия рассмотрены экспериментальные данные по равновесию бинарных систем: диоксид углерода – оксид этилена, диоксид углерода – вода, диоксид углерода – моноэтиленгликоль, диоксид углерода – уксусная кислота, *n*-алканы – диоксид углерода, *n*-алканы – вода, заимствованные из разных источников. В качестве термодинамической модели использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1)$$

где P – давление системы, МПа; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(кг-моль К); T – температура системы: К; v – удельный объем, м³/кг-моль; a, b – коэффициенты, учитывающие межмолекулярное взаимодействие и конечный объем, соответственно.

В качестве правила смешивания использовано уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$b = \sum y_i b_i \quad \text{и} \quad a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij}, \quad (2)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}), \quad (3)$$

где k_{ij} – коэффициент, учитывающий бинарное взаимодействие i -го и j -го компонентов смеси; y – мольные доли компонентов.

При выделении оксида этилена из его водного раствора необходимо использовать экстрагент с невысокой критической температурой, поскольку при повышении температуры в результате взаимодействия оксида этилена и воды возрастает скорость образования моноэтиленгликоля. При этом сам экстрагент также не должен реагировать с компонентами смеси. Необходимо также учесть, что экстрагент, растворенный в обедненном сорбенте, может попадать в реакционный газ и влиять на работу реактора. Всем этим условиям соответствует диоксид углерода, критические параметры которого относительно невысоки ($T_{кр} = 304,21 \text{ К}$, $P_{кр} = 7,383 \text{ МПа}$). При этом он уже присутствует в сырье в виде примеси.

Ф.М. Гумеровым с соавторами экспериментально исследованы растворимость оксида этилена в сверхкритическом диоксиде углерода, а также процесс сверхкритической флюидной экстракции оксида этилена из его водного раствора [2]. Полученные результаты показывают высокую сорбционную активность сверхкритического диоксида углерода относительно оксида этилена, причем быстрый рост коэффициента фазового распределения наблюдается в диапазоне давлений 7–12 МПа. При выборе технологического режима работы экстракционного блока необходимо учитывать и влияние его параметров на распределение основных компонентов и примесей в продуктах разделения. Рост давления в смеси способствует повышению содержания оксида этилена во флюидной фазе, но в то же самое время рост давления приводит к увеличению стоимости массообменного оборудования и к повышению нагрузки на насосы.

Выбранные значения давления и температуры должны обеспечивать наименьшую растворимость таких примесей, как ацетальдегид, уксусная кислота и моноэтиленгликоль, которые образуются в реакторе и частично растворяются в воде на стадии абсорбции. Теоретическая растворимость ацетальдегида в сверхкритическом диоксиде углерода пренебрежимо мала. Растворимость уксусной кислоты экспериментально исследована в работе [3] для трехкомпонентной системы: вода–уксусная кислота–диоксид углерода.

Авторами сделан вывод, что при давлении и температуре ниже критических значений для бинарной смеси уксусная кислота – диоксид углерода коэффициент фазового распределения уксусной кислоты также будет очень низким.

В результате проделанного анализа по учету всех вышеперечисленных критериев для реализации экстракционной технологии выбраны следующие основные параметры технологического режима: $T=318\text{K}$ и $P=11,5\text{ МПа}$. Моделирование экстракционной колонны подробно описано авторами в работе [4]. В этой работе проведен расчет оптимального количества теоретических ступеней разделения в колонне, а также обоснован тип используемых контактных устройств.

Результаты и обсуждение

Для решения задачи выбора оптимальной, с точки зрения энергозатрат, технологии концентрирования и очистки оксида этилена из его водного раствора в среде *H₂O* синтезированы три технологические схемы, которые моделируют традиционную и предлагаемую экстракционную технологии. Экстракционная технология (рис. 1), предполагает использование в качестве экстрагента чистого диоксида углерода. Схема состоит из колонны экстракции *T1*, в которой в противотоке контактируют насыщенный водный раствор оксида этилена и сверхкритический диоксид углерода. В результате экстракции практически весь оксид этилена переходит во флюидную фазу. Обедненный водный раствор из нижней части колонны возвращается в абсорбер (на схеме не показан), где снова обогащается оксидом этилена за счет контакта с реакционным газом. Концентрация примесей в циркулирующем сорбенте регулируется путем отвода части смеси и добавления чистой воды, т.е. так же, как и в традиционных схемах получения оксида этилена. Смесь оксида этилена и сверхкритического диоксида углерода из верхней части колонны *T1*, пройдя через регулирующий вентиль *V1*, поступает в колонну ректификации *T2* для очистки оксида этилена от диоксида углерода. Режим работы колонны *T2*: давление 6,8 МПа, температура верха 302,15, низа – 323,15 К.

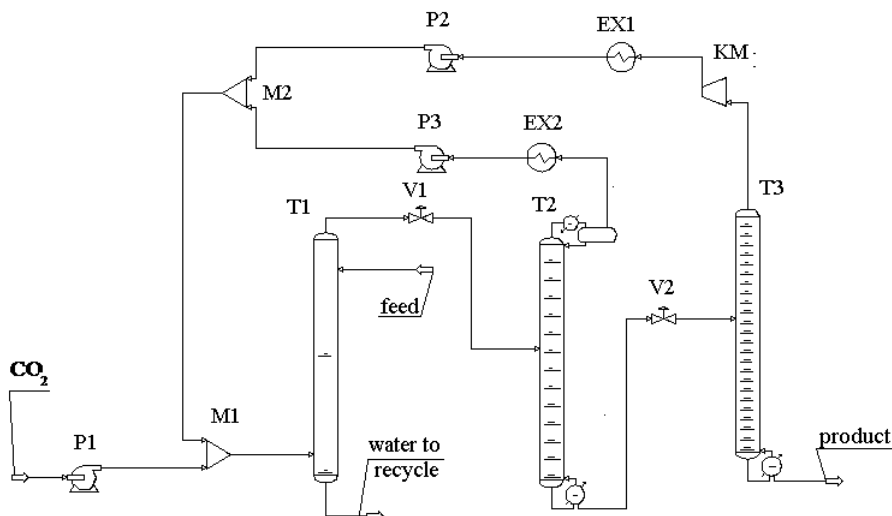


Рис. 1. Технологическая схема выделения оксида этилена из его водного раствора с использованием сверхкритического флюидного CO_2 экстракционного процесса: *P* – насос; *M* – смеситель; *T* – колонна; *EX* – теплообменник; *V* – регулирующий вентиль; *KM* – компрессор

В качестве теплоносителя для подвода тепла в кипятыльник колонны *T1* используется теплая вода (отработанный конденсат). Для поддержания необходимой температуры

конденсации диоксида углерода в верхней части колонны необходима захлажденная вода, в связи с чем схема предполагает использование неглубокого искусственного холода. Диоксид углерода из верхней части колонны $T2$ конденсируется в конденсаторе $EX2$ и насосом $P3$ возвращается рециклом в процесс. Оксид этилена из кубовой части колонны $T2$ поступает в колонну $T3$ для окончательной очистки. Как высококипящий компонент он концентрируется в нижней части колонны, а низкокипящие компоненты возвращаются рециклом в процесс, для чего предварительно сжимаются до давления конденсации, конденсируются и нагнетаются насосом в $T1$. В колонне $T3$ поддерживается давление 1 МПа, температура в кипятильнике составляет 348,15 К. В качестве теплоносителя в кипятильнике используется горячая вода.

Соотношение диоксид углерода/сырье, равное 1,06/1 выбрано в результате оптимизационного расчета. В схеме предусмотрена циркуляция диоксида углерода, которая обеспечивается компрессором KM и насосами $P2$, $P3$. Совокупная нагрузка на них составляет примерно 4 МВт. Вследствие больших потоков диоксида углерода нагрузка на конденсаторы достаточно существенна (47 МВт). Необходимость использования искусственного холода делает такую схему энергетически менее эффективной, чем традиционные схемы. Авторы патента [5] для улучшения технико-экономических показателей экстракционной схемы предлагают использовать добавки к экстрагенту, которые могут повысить температуру конденсации в верхней части колонны. При выборе добавки необходимо учитывать влияние выбранного вещества на сорбент и на качество реакционных газов, а вследствие наличия рециклов – и на основную реакцию. В качестве оптимальных добавок определены нормальные алканы [5]. Авторами настоящей работы этот процесс описан, однако не учтено наличие таких примесей, как ацетальдегид и уксусная кислота. В работе [6] сделан вывод о целесообразности использования в роли добавки пропана. При моделировании процесса выделения оксида этилена с использованием добавок появляется необходимость в очистке от них целевого продукта. Поэтому схема, изображенная на рис. 1, претерпевает некоторые изменения за счет включения в схему после колонны $T3$ колонны для разделения смеси оксида этилена и н-алкана.

Расчетное исследование схемы сверхкритической флюидной экстракции оксида этилена из его водного раствора с использованием в качестве добавок н-бутана и н-пентана показывает, что в этом случае не удастся получить необходимую концентрацию целевого продукта. В частности, н-бутан образует с оксидом этилена азеотропную смесь, которую сложно разделить. Тогда как пропан, наоборот, хорошо отделяется от оксида этилена, что и предопределяет его выбор в качестве основной добавки.

Для сравнения вариантов технологического оформления процесса смоделирована и схема очистки оксида этилена традиционным методом (рис. 2). Так как различия между используемыми традиционными схемами очистки и концентрирования оксида этилена незначительны, при моделировании расчетной схемы за основу взята схема, описанная в патенте [7]. Из этого же источника заимствованы и основные параметры технологического режима работы установки (распределение профилей давления и температур).

На рис. 2 показана расчетная схема, моделирующая традиционную технологию выделения оксида этилена. Сырье из колонны абсорбции подается в колонну $T1$, в которой происходит выпаривание оксида этилена и легких примесей из сорбента. Температура, поддерживаемая в кипятильнике колонны $T1$, составляет 393÷388 К. Затем газ, отходящий из верхней части колонны $T1$, компремируется в компрессоре $KM1$ и поступает в колонну $T2$. В $T2$ происходит очистка газов от воды. Температура в кипятильнике 373 К. Далее смесь газов из верха колонны поступает в колонну $T3$, в которой из смеси отделяются летучие газы. Выделенные газы направляются в абсорбер, орошаемый водой. При этом газообразный оксид этилена абсорбируется, а диоксид углерода выводится с верха колонны и выбрасывается в атмосферу. В нижней части колонны $T3$ концентрируются оксид этилена и

менее летучие газы. Кубовый остаток направляется в колонну окончательной очистки оксида этилена $T4$ от более тяжелых примесных компонентов (ацетальдегидов). Оксид этилена в виде товарного продукта отводится из верхней части колонны $T4$ в жидком состоянии. В результате моделирования определены характеристики всех потоков и нагрузки на основное оборудование, после чего проведен расчет и подбор основного оборудования.

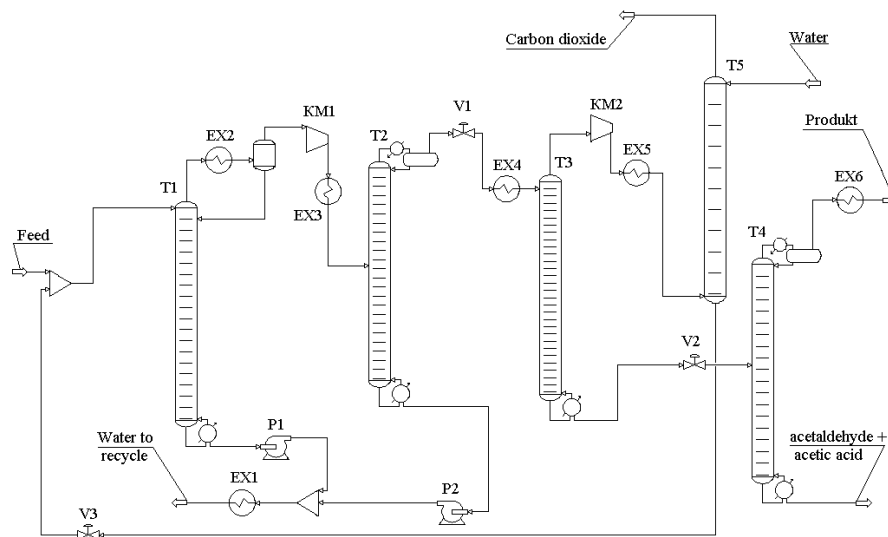


Рис. 2. Традиционная схема выделения оксида этилена из его водного раствора (обозначения см. рис. 1)

На основе моделирования схем разделения проведен сравнительный анализ всех трех схем: традиционной и разработанных в рамках настоящей работы экстракционных схем с использованием в качестве экстрагента сверхкритического диоксида углерода без добавки и с добавкой пропана (рис. 3). Как результат, тепловая нагрузка на кипятильники колонн для традиционной схемы значительно выше, чем в случае СК- CO_2 экстракционных схем. Одновременно следует отметить, что для традиционной схемы наибольшая тепловая нагрузка приходится на аппараты, работающие при температурах превышающих 373 К, что, как отмечено выше, ведет к образованию нежелательных побочных продуктов.

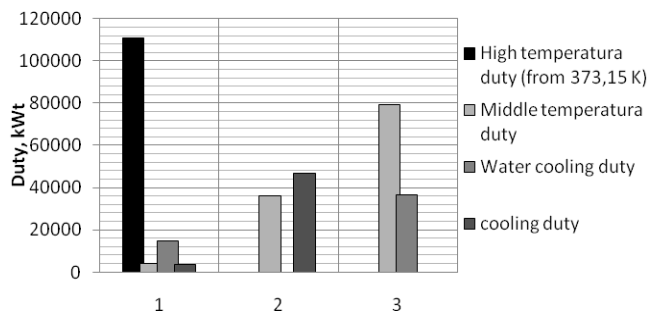


Рис. 3. Тепловые нагрузки на теплообменные аппараты: 1 – традиционная технология; 2 – экстракционная технология (без добавки пропана к экстрагенту); 3 – экстракционная технология (с добавкой пропана к экстрагенту)

Относительно тепловой нагрузки на теплообменное оборудование выявлено, что традиционная схема 1 заметно выигрывает у сравниваемых схем 2 и 3. Это объясняется тем обстоятельством, что при использовании экстракционной технологии возникает необходимость конденсации большого количества диоксида углерода, циркулирующего в системе разделения. По этой же причине экстракционные схемы проигрывают традиционной и в отношении затрат на обеспечение работы насосного оборудования. Наибольшая величина данных затрат характерна для схемы 3 (7 МВт). В то же время важное значение приобретает учет степени извлечения оксида этилена в сравниваемых технологиях. При использовании традиционной технологии она составляет 0,92, а при использовании экстракционной технологии – 0,82 для схемы 2 и 0,996 для схемы 3 соответственно. Поэтому при отнесении затрат к единице массы производимой продукции показатели экстракционной схемы 3 заметно возрастают.

В итоге, проведенное исследование позволяет сделать вывод о достаточно высокой эффективности использования экстракционного метода дегидратации и концентрирования оксида этилена с применением в качестве экстрагента сверхкритического диоксида углерода с добавкой пропана. Данная технология не требует использования высокопотенциального теплоносителя и искусственного холода, совокупная нагрузка на кипятильники колонн значительно ниже по сравнению с традиционной схемой, а степень извлечения продукта существенно превышает соответствующий показатель для существующей технологии. Добавление к экстрагенту пропана позволяет практически полностью очистить оксид этилена от диоксида углерода, который является наиболее вредной примесью.

Литература

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: «Фэн», 2007. 336 с.
2. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N. , Gumerova G.I. , Gabitov F.R. , Maksudov R.N., Kuznetsov E.V. Separation of ethylene oxide from its aqueous solution by supercritical fluid extraction. Theor. Found. Chem. Eng. 2006. Vol. 8, No. 3, P. 265–269.(doi.org/10.1134/S00405795060 30079) [Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И., Габитов Ф.Р., Максудов Р.Н., Кузнецов Е.В. Выделение оксида этилена из его водного раствора в процессе сверхкритической экстракции // Теоретические основы химической технологии. 2006. Т. 40, № 3. С. 285–301.]
3. Brunner G. Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. Hamburg, Germany : Elsevier, 2004. 650 p.
4. Ахметлатыйпова Д.Д., Гумеров Ф.М., Теляков Э.Ш., Габитов Ф.Р. Энергетический анализ перспектив применения сверхкритических технологий при получении оксида этилена // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 113–118.
5. Bishe V.S., Hoch R. Process for separating ethylene oxide from aqueous solution. GreatBritanPatentno. 110 678AUS, 1983.
6. Ахметлатыйпова Д.Д., Хайруллин И.М. Сравнительный анализ использования инертных добавок при разделении смеси оксид этилена – диоксид углерода // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 18. С. 78–80.
7. Coles, Andrea Birgit et all. Metod for producing ethylene oxide. European patent no. 2 980 081 A1 2014.

Авторы публикации

Ахметлатыйпова Дания Дамировна – ассистент кафедры «Холодильная техника и технологии» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ). E-mail: daminija@mail.ru.

Гумеров Фарид Мухамедович – д-р техн. наук, профессор кафедры «Теоретические основы теплотехники» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ). E-mail: tot@kstu.ru.

Теляков Эдуард Шархиевич – д-р технических наук, профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

References

1. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. Sub- i sverkhkriticheskie flyuidy v protsessakh pererabotki polimerov. Kazan': «Fen», 2007. 336 p.
2. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N. , Gumerova G.I. , Gabitov F.R. , Maksudov R.N., Kuznetsov E.V. Separation of ethylene oxide from its aqueous solution by supercritical fluid extraction. Theor. Found. Chem. Eng. 2006. Vol. 8. No. 3, R. 265–269.(doi.org/10.1134/S00405795060 30079) [Gumerov F.M, Sabirzyanov A.N, Gumerova G.N, Gabitov F.R, Maksudov R.N, Kuznetsov E.V. Vydelenie oksida etilena iz ego vodnogo rastvora v protsesse sverkhkriticheskoy ekstraktsii. Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii, 2006. Vol. 40. No. 3. P. 285–301.]
3. Brunner G. Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. Hamburg, Germany : Elsevier, 2004. 650 p.
4. Akhmetlatyypova D.D., Gumerov F.M., Telyakov E.SH., Gabitov F.R. Energeticheskiy analiz perspektiv primeneniya sverkhkriticheskikh tekhnologiy pri poluchenii oksida etilena // Butlerovskie soobsheniya. 2014. Vol. 39. No. 8. P. 113–118.
5. Bishe V.S., Hoch R. Process for separating ethylene oxide from aqueous solution. GreatBritanPatentno. 110 678AUS, 1983.
6. Akhmetlatyypova D.D., KHayrullin I.M. Sravnitel'nyy analiz ispol'zovaniya inertnykh dobavok pri razdelenii smesi oksid etilena-dioksid ugleroda // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. Vol. 16. No. 18. P. 78–80.
7. Coles, Andrea Birgit et all. Metod for producing ethylene oxide. European patent no. 2 980 081 A1 2014.

Authors of the publication

Daniya D. Akhmetlatyypova – assistant of refrigeration engineering and refrigerating machinery department, Kazan National Research Technological University, e-mail: daminija@mail.ru.

Farid M. Gumerov – dr. of technical sciences, professor of heat engineering department, Kazan National Research Technological University, e-mail: tot@kstu.ru.

Eduard Sh. Telyakov – dr. of technical sciences, professor of mechanical engineering for chemical industry department, Kazan National Research Technological University.

Поступила в редакцию

07 марта 2018 г.