

УДК 621.59

К расчету фазового равновесия процессов разделения разбавленных растворов с получением особо чистых продуктов

Д-р техн. наук Е. И. БОРЗЕНКО, В. А. ЯРИЦА

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

The number of theoretical plates at calculation of process of Rectification of the diluted solution propylene-propane depends, including from a design procedure of constants of phase balance. Various methods of their definition, including calculation for this purpose of volatility factor и on the equation of a condition of Redlich-Kwong in updating to Soava are considered. It is shown that in this case the dependence is used for an ideal solution.

Keywords: rectification, binary mixture, column, traces, separation of products, constant phase equilibrium.

Ключевые слова: ректификация, бинарная смесь, колонна, примеси, разделение продуктов, константа фазового равновесия.

В настоящее время в ряде современных технологических процессов применяются вещества особой чистоты. Нередко к чистоте продуктов предъявляются требования, в соответствии с которыми содержание в них примесей должно быть существенно ниже допускаемых действующими ГОСТами. Так, например, для синтеза полупроводниковых материалов используется особо чистый пропилен.

Среди различных технологий, применяемых для очистки продуктов технической чистоты, особое место занимает низкотемпературная ректификация.

При расчете процесса ректификации для определения количества теоретических тарелок в укрепляющей секции $n_{\text{укр}}^I$ и исчерпывающей секции $n_{\text{исч}}^I$ используются следующие аналитические формулы [1]:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{укр}}^I &= \frac{\lg \left[(x_{VT}^B - x_{D1}^B) \frac{(a_1 - K_1^B)}{(1 - K_1^B)x_{D1}^B} + 1 \right]}{\lg(a_1^I / K_1^B)}, \\ n_{\text{исч}}^I &= \frac{\lg \left[(x_{R1}^B - x_{VT}^B) \frac{(K_1^B - a_2)}{(1 - K_1^B)x_{R1}^B} + 1 \right]}{\lg(K_1^B / a_2^I)}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где K_1^B — константа фазового равновесия;

a_1^I и a_2^I — угловые коэффициенты рабочих линий укрепляющей и исчерпывающей секций колонны соответственно;

$x_{VT}^B, x_{R1}^B, x_{D1}^B$ — концентрации высококипящего компонента в исходной смеси, кубовой жидкости и дистилляте соответственно.

Видно, что количество теоретических тарелок зависит от константы фазового равновесия. С этим связана необходимость расчета фазового равновесия.

В качестве примера рассмотрим расчет фазо-

вого равновесия процесса разделения разбавленного раствора пропилен—пропан в автономном ректификационном модуле.

В автономный модуль поступает жидкая смесь, в составе которой содержится пропилен с концентрацией 99,6 об. % C_3H_6 и остальное — пропан (C_3H_8). В процессе разделения смеси в качестве целевого продукта необходимо получить пропилен с концентрацией 99,992 об. % C_3H_6 . Среднее давление в колонне составляет 0,15 МПа.

При расчете фазового равновесия смеси пропилен—пропан решался вопрос о возможности использования законов идеальной смеси. Если разбавленный раствор C_3H_6 — C_3H_8 подчиняется законам идеального газа, то это позволяет считать, что число теоретических тарелок в ректификационной колонне равно числу единиц переноса массы (ЧЕП) [2].

При нахождении равновесных концентраций пара или жидкости используют константу фазового равновесия. В общем случае она может быть найдена как отношение молярной доли компонента в паровой фазе y_i к молярной доле в жидкой фазе x_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad (2)$$

а также

$$K_i = \frac{f_{Li}}{f_{Gi}}, \quad (3)$$

где f_{Li}, f_{Gi} — летучести компонента в жидкой и паровой фазах соответственно.

В частном случае для идеальных газов, подчиняющихся закону Дальтона, и растворов, подчиняющихся закону Рауля, константа фазового равновесия может быть найдена как отношение давления насыщенных паров $P_{\text{нас},i}(T)$ к давлению в колонне P :

$$K_i = \frac{P_{\text{нас},i}(T)}{P}.$$

Однако поскольку отсутствуют достоверные

данные о равновесии между жидкостью и паром системы пропилен–пропан и нет возможности проведения эксперимента, для расчета фазового равновесия можно использовать уравнения состояния реальных веществ. Для расчета углеводородных смесей наибольшую сходимость дает уравнение Редлиха–Квонга в модификации Соаве [3]:

$$z_m = \frac{v_m}{v_m - b_m} - \frac{OAb_m F_m}{OB(v_m + b_m)}, \quad (4)$$

где z_m — коэффициент сжимаемости для смеси;
 v_m — молярный объем смеси, м³/кмоль.

Расчет летучести компонентов базируется на основе уравнения Соаве и выражения для расчета коэффициента летучести:

$$\ln \Psi_i = \frac{b_i}{b_m} (z_m - 1) - \ln z_m + \ln \frac{v_m}{v_m - b_m} - \frac{a'(T)}{b_m RT} \left\{ \frac{b_i}{b_m} - 2 \sum_j \frac{(1 - \bar{k}_{ij}) [a'_i(T)^{0.5}]}{a'_i(T)} y_j \right\} \ln \frac{v_m + b_m}{v_m}, \quad (5)$$

где $b_i = \frac{OBRT_{кpi}}{P_{кpi}}$; $b_m = \sum_i b_i y_i$
 (здесь $T_{кpi}$, $P_{кpi}$ — критическая температура и критическое давление i -го компонента смеси);

$$a'(T) = \frac{OA}{OB} RT F_m b_m;$$

$$a'_i(T) = \frac{OA}{OB} RT F_i b_i$$

(здесь OA , OB — коэффициенты ($OA = 0,4274802327$; $OB = 0,08664035$)).

В свою очередь

$$F_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \left\{ \left[\frac{T_{кpi} T_{кpj}}{P_{кpi} P_{кpj}} \right] F_i F_j \right\}^{0.5}}{\sum_j y_j T_{кpj} / P_{кpj}}; \quad (6)$$

$$F_i = \frac{1}{T_{0i}} \left[1 + (0,48 + 1,574 \omega_i^2) (1 - T)^{0.5} \right]^2, \quad (7)$$

где $T_{0i} = T / T_{кpi}$ — приведенная температура;
 ω_i — фактор ацентричности молекул i -го вещества;

y_i и y_j — содержание i -го и j -го компонентов смеси;

k_{ij} — параметр бинарного взаимодействия компонентов смеси.

На базе приведенного выше алгоритма был создан программный продукт для расчета фазового равновесия многокомпонентной смеси [4].

Авторами данной статьи проведен расчет константы фазового равновесия двумя способами: как идеальной смеси по отношению давления насыщенных паров пропана к давлению пропилена в ректификационной колонне и как реальной смеси по отношению молярной доли компонента в паровой фазе к молярной доле компонента в жидкой фазе. И третьим, контрольным способом, по уравнению Редлиха–Квонга в модификации Соаве.

Результаты расчета константы фазового равновесия различными способами представлены в таблице.

Результаты расчета константы фазового равновесия

Используемое уравнение	Значение константы фазового равновесия
(C_3H_8) $K_i = \frac{P_{нас}(T)}{P_k}$	0,796
$K = \frac{y_i}{x_i}$	1,003
Уравнение Редлиха–Квонга–Соаве	0,844

Из таблицы видно, что константа фазового равновесия, вычисленная по уравнению состояния, отличается от значения константы фазового равновесия, найденного по первому способу, на 5,7 %, а от значения, полученного по второму способу, — на 16 %.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что разбавленный раствор пропилен–пропан подчиняется законам идеального газа, поэтому значение константы фазового равновесия разбавленного раствора может быть найдено как отношение давления насыщенных паров пропана к давлению пропилена в ректификационной колонне. Данный вывод позволяет считать, что число теоретических тарелок равно числу единиц переноса массы.

Список литературы

1. Budnevich S. S., Borzenko E. I. Production of superclear gases by cryogenic methods: process calculation // Cryogenics. 1996. Vol. 36. N 8.
2. Справочник по физико-техническим основам криогеники/М. П. Малков, И. Б. Данилов, Л. Г. Зельдович, А. Б. Фрадков; Под ред. М. П. Малкова. 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982.
4. Борзенко Е. И., Зайцев А. В. Установки и системы низкотемпературной техники. Автоматизированный расчет и моделирование процессов криогенных установок и систем: Учеб. пособие. — СПб.: СПбГУНиПТ, 2006.