

Э. Р. Галеев, В. В. Елизаров, Р. В. Аширов,
Ю. М. Казаков, В. С. Станкевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ПРОПАН-МЕТАНОЛ ПО ДАННЫМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКИ

Ключевые слова: азеотроп, пропан, метанол, равновесие, промышленный эксперимент, бинарное взаимодействие.

В работе приведены результаты расчета фазового равновесия азеотропной смеси пропан-метанол на основе уравнения Вильсона в диапазоне давлений 5 – 30 атм. Параметры бинарного взаимодействия идентифицированы по данным промышленной эксплуатации установки разделения широкой фракции углеводородов. Определены зависимости параметров бинарного взаимодействия от температуры в системе.

Keywords: azeotrope, propane, methanol, equilibrium, industrial experiment, binary interaction.

The results of Propane-Methanol phase equilibrium simulation based on Wilson equation in a range of pressures 5–30 bar are presented. Parameters of binary interaction are identified according to the data of wide light hydrocarbon fraction commercial production. Dependence of the parameters of binary interaction on temperature is specified.

В настоящее время метанол активно используется при перекачке природного газа и широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) в целях предотвращения возникновения гидратов углеводородов. Недостатком такого применения метанола является образование азеотропных смесей пропан-метанол и бутан-метанол, что впоследствии осложняет процесс разделения ШФЛУ, одного из первостепенных сырьевых источников нефтехимии. Особые сложности вызывает задача выделения из ШФЛУ пропановой фракции требуемого качества. Проблема весьма актуальна для крупнотоннажных производств, таких как ООО «Тобольск-Нефтехим», ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Из справочных источников известно: образование азеотропной смеси пропана (температура кипения при нормальных условиях $-42,05\text{ }^{\circ}\text{C}$) с метанолом (температура кипения при нормальных условиях $64,65\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит при максимальных давлениях [1]. Исследованию равновесия в системе пропан-метанол посвящено достаточное количество работ [2, 3], однако эти исследования проведены либо в лабораторных условиях при ограниченном диапазоне рабочего давления, либо основываются на приближенных расчетных моделях. Кроме того, значения равновесных концентраций в точке азеотропа при одних и тех же значениях температуры и давления в различных источниках неодинаковы.

Целью данной работы является определение равновесных составов азеотропной смеси, построение фазовых диаграмм $y-x$, $p-x$, $p-y$ в диапазоне давлений 5 – 30 атм на основе математической модели равновесия бинарной системы пропан-метанол, полученной по данным промышленной эксплуатации действующей центральной газофракционирующей установки.

Расчет состава азеотропной смеси проводится на основе уравнения равновесия, составленного для неидеальных смесей. Концентрация компонента (мол. доли) в паровой фазе, равновесной с жидкостью [4]:

$$y_i^* = K_i x_i \gamma_i, \quad i = 1, 2 \quad (i = 1 - \text{пропан}, i = 2 - \text{метанол}), \quad (1)$$

где x_i – концентрация компонента в жидкой фазе (мол. доли), K_i – константа фазового равновесия, γ_i – коэффициент активности, характеризующий степень отклонения свойств реального раствора от идеального.

$$K_i = \frac{P_i^*}{P}, \quad i = 1, 2, \quad P = \sum_{i=1}^2 p_i, \quad (2)$$

здесь P_i^* – давление насыщенного пара чистого компонента (атм), P – давление паров в системе (атм), p_i – парциальное давление (атм).

Для неидеальной системы:

$$p_i = P_i x_i \gamma_i, \quad i = 1, 2. \quad (3)$$

Давление насыщенного пара чистого компонента определяется с помощью уравнения Риделя-Планка-Миллера [5]:

$$\ln \frac{P_i^*}{P_{C_i}} = -\frac{G}{T_{r_i}} \left[1 - T_{r_i}^2 + k(3 + T_{r_i})(1 - T_{r_i})^3 \right];$$

$$G = 0,4835 + 0,4605h^* ;$$

$$h^* = T_{r_i}^b \frac{\ln P_{C_i}}{1 - T_{r_i}^b}, \quad T_{r_i} = \frac{T}{T_{C_i}}, \quad T_{r_i}^b = \frac{T_i^b}{T_{C_i}}, \quad i = 1, 2,$$

где T_{r_i} – приведенная температура, $T_{r_i}^b$ – приведенная нормальная температура кипения, T_i^b – нормальная температура кипения ($^{\circ}\text{K}$), T – температура в системе ($^{\circ}\text{K}$); T_{C_i} , P_{C_i} – критические значения, соответственно, температуры ($^{\circ}\text{K}$) и давления (атм); h^* , G – параметры уравнения Риделя-Планка-Миллера.

Выбор уравнения для расчета коэффициентов активности γ_i является наиболее сложной задачей. Среди многочисленных моделей стоит отметить следующие: классические модели Маргулеса, Ван-Лаара и более современные Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК [5]. Проведенные расчеты показали, что двухпараметрические модели Маргулеса и Ван-Лаара не обнаруживают точку азеотропа на диаграмме $y-x$. В то же время двухпараметрическая модель Вильсона и трехпараметрическая НРТЛ определяют наличие азеотропа в системе и качественно одинаково описывают поведение точки азеотропа при различных давлениях. Наиболее сложная с математической точки зрения модель ЮНИКВАК описывает систему пропан-метанол аналогично модели НРТЛ. Согласно результатам исследований, проведенных для широкого класса систем, для сильно неидеальных бинарных смесей, например растворов спиртов в углеводородах, полезным может оказаться использование уравнения Вильсона [5]. Кроме того, модель содержит только два настраиваемых параметра, что существенно упрощает процесс идентификации модели. В связи с этим авторами выбрана модель Вильсона для исследования фазового равновесия системы пропан-метанол и расчета состава азеотропной смеси.

Выражения для расчета коэффициентов активности согласно модели Вильсона:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right), \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где Λ_{12} , Λ_{21} – параметры бинарного взаимодействия, значения которых устанавливаются эмпирическим путем.

Уравнения (1) – (4) совместно с уравнениями материального, теплового балансов, рас-

чета эффективности [6] и гидравлического расчета образуют математическое описание процесса ректификации. Проверка достоверности предложенной модели равновесия проводится на основе анализа данных промышленной эксплуатации колонн К-1 и К-6, входящих в состав центральной газофракционирующей установки ООО «Тобольск-Нефтехим». Установка состоит из последовательности простых ректификационных колонн. На вход колонны К-1 подается ШФЛУ, с верха колонны отбирается этан-пропановая фракция с примесями метана и метанола и поступает в колонну К-6, предназначенную для получения пропановой фракции требуемой чистоты. Кубовый остаток колонны К-1 разделяется в колоннах К-2, К-3, К-4, К-5 на изобутановую, бутановую, изопентановую, пентановую и гексановую фракции.

Расчетные значения и экспериментальные данные (среднемесячные) параметров технологического режима, составы продуктов разделения колонн К-1 и К-6, а также относительные погрешности расчета приведены в таблицах 1 – 3. Представленные результаты получены при значениях Λ_{12} и Λ_{21} , обеспечивающих наименьшую погрешность расчета.

Таблица 1 - Параметры технологического режима колонн

Наименование параметра	Колонна К-1			Колонна К-6		
	промыш. данные	расчет	погрешность, %	промыш. данные	расчет	погрешность, %
Давление верха, атм	19,5	19,5	0,0	27,0	27,0	0,0
Давление куба, атм	20,0	20,0	0,0	27,3	27,3	0,0
Температура верха, °С	54,0	50,6	6,3	56,0	47,4	15,4
Температура куба, °С	128,0	125,3	2,1	70,0	70,9	1,3
Температура питания, °С	69,0	70,0	1,5	65,0	65,0	0,0
Флегмовое число	2,2 – 2,8	2,5	–	6,0 – 7,0	6,8	–

Из таблицы 1 следует, что погрешность расчета параметров технологического режима ректификационной колонны К-1 не превышает 6,3 %, колонны К-6 – 15,4 %. В обоих случаях наибольшая погрешность характерна для температуры верха моделируемого аппарата.

Экспериментальные данные о составе некоторых материальных потоков исследуемой промышленной установки, не являющихся продуктовыми, отсутствуют. В связи с этим анализ качественных характеристик проводится только по дистилляту колонны К-1 и кубовому остатку колонны К-6, сведения о которых имеются в существующих производственных листах аналитического контроля (таблицы 2, 3).

Погрешность расчета концентрации пропана в дистилляте колонны К-1 – 1,2 % от среднего значения промышленных данных, метанола – 13,8 %; в кубовом остатке колонны К-6 погрешность по пропану – 1,2 %, по метанолу – 21,8 %. Высокими погрешностями расчета концентрации этана, метана в колонне К-1 можно пренебречь, т.к. данные легколетучие компоненты полностью отбираются с верха колонны, что соответствует термодинамическим закономерностям процесса ректификации. В то же время низкое содержание изобутана в дистилляте колонны объясняется высоким содержанием этана и метана. Несмотря на высокую относительную погрешность расчета концентрации изобутана в кубе колонны К-6 абсолютное отклонение рассчитанной концентрации от промышленного значения незначительно.

Таблица 2 - Составы исходного сырья и продуктов разделения колонны К-1

Компонент	Питание, % мас.	Дистиллят, % мас.			Кубовый продукт, % мас.		
		промыш. данные	расчет	погреш- ность, %	промыш. данные	расчет	погреш- ность, %
Метан	0,06	0,1	0,21	110,0	–	0,00	–
Этан	1,45	3,49 – 4,47	5,06	27,1	–	0,00	–
Пропан	26,91	94,6 – 95,6	93,92	1,2	–	0,01	–
Изобутан	12,71	0,51 – 1,12	0,17	79,1	–	17,74	–
н-Бутан	24,84	0,00	0,07	–	–	34,78	–
Изопентан	10,51	0,00	0,00	–	–	14,73	–
н-Пентан	10,23	0,00	0,00	–	–	14,34	–
Гексан	12,69	0,00	0,00	–	–	17,78	–
Метанол	0,60	0,60 – 0,70	0,56	13,8	–	0,62	–

Таблица 3 - Составы исходного сырья и продуктов разделения колонны К-6

Компонент	Питание, % мас.	Дистиллят, % мас.			Кубовый продукт, % мас.		
		промыш. данные	расчет	погреш- ность, %	промыш. данные	расчет	погреш- ность, %
Метан	0,10	–	1,60	–	–	0,00	–
Этан	3,49	–	27,14	–	1,27	1,91	50,4
Пропан	95,06	–	70,89	–	97,86	96,67	1,2
Изобутан	0,70	–	0,00	–	0,88	0,75	14,8
н-Бутан	0,00	–	0,00	–	–	0,00	–
Изопентан	0,00	–	0,00	–	–	0,00	–
н-Пентан	0,00	–	0,00	–	–	0,00	–
Гексан	0,00	–	0,00	–	–	0,00	–
Метанол	0,65	–	0,37	–	0,5 – 0,6	0,67	21,8

Максимальное значение погрешности расчета по наиболее значимым компонентам (пропан, метанол) – 21,8 %, среднее значение погрешности для указанных компонентов – 9,5 %, что можно считать вполне приемлемым результатом. Таким образом, выбранная авторами модель (4) для расчета коэффициентов активности позволяет получить адекватные промышленным данным результаты и может быть использована для исследования равновесия бинарной системы пропан-метанол.

Исследование равновесия проводится в диапазоне давлений 5 – 30 атм. Расчет равновесных составов бинарной смеси пропан-метанол проводится на основе уравнений (1) – (4) с

шагом изменения давления 1 атм. По результатам расчета построены диаграммы равновесия p-x, p-y при постоянной температуре (рис. 1).

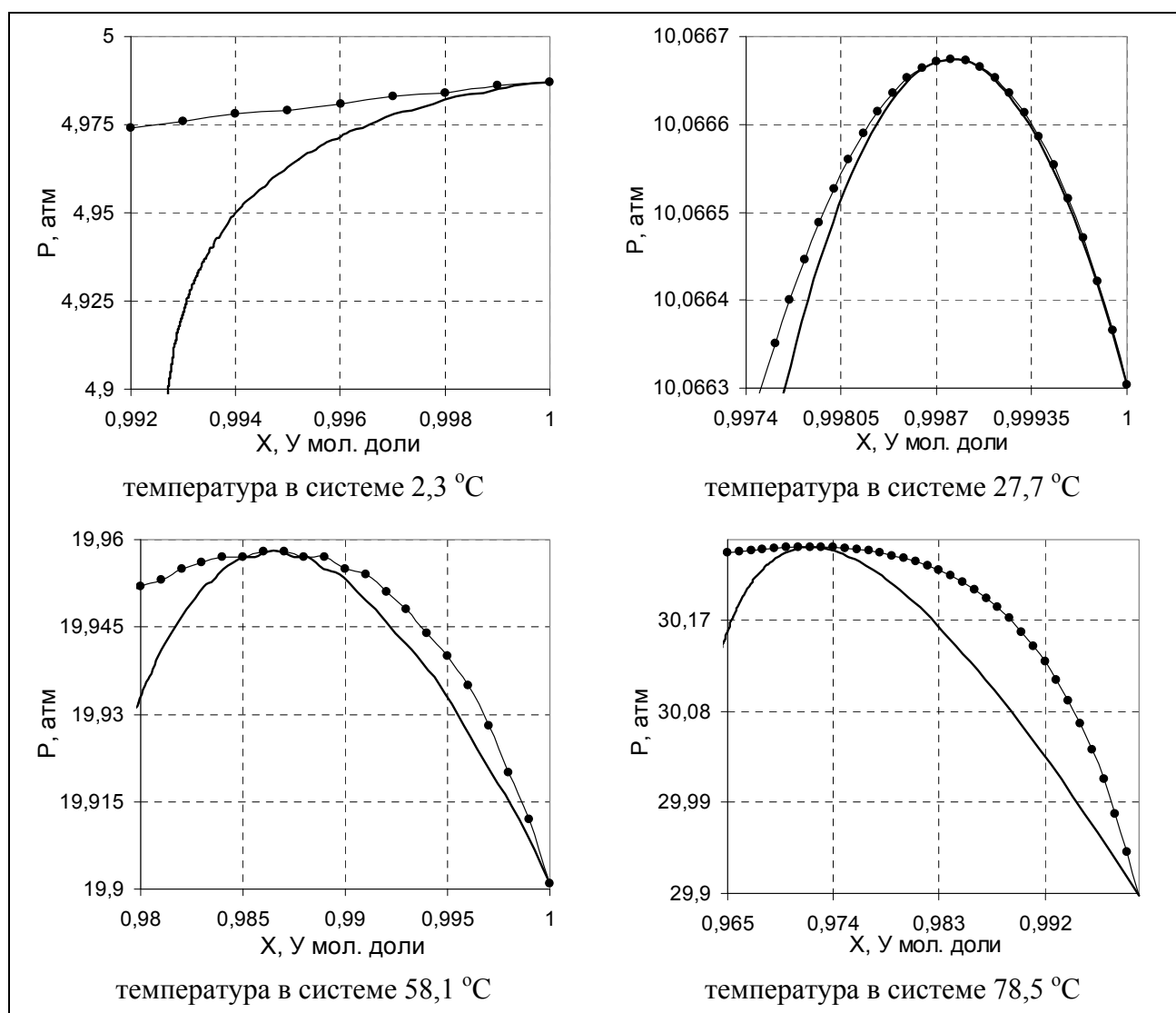


Рис. 1 - Диаграммы равновесия при t-const (● P-X, — P-Y)

Для построения диаграмм y-x рассматривался диапазон давлений 1 – 50 атм с шагом 1 атм. Полученные кривые равновесия представлены на рис. 2.

Из рис. 1, 2 видно, что при давлении в системе ниже 10 атм образование азеотропа не наблюдается. При давлении 10 атм и выше предложенная модель обнаруживает образование азеотропа, при этом с ростом давления увеличивается содержание метанола в азеотропной смеси.

В результате многократного расчета установлена зависимость коэффициентов бинарного взаимодействия Λ_{12} и Λ_{21} от температуры T:

$$\Lambda_{21} = 7 \cdot 10^{-11} T^5 - 10^{-7} T^4 + 6 \cdot 10^{-5} T^3 - 0,017 T^2 + 2,587 T - 150,65; \quad (5)$$

$$\Lambda_{12} = -5 \cdot 10^{-10} T^5 + 8 \cdot 10^{-7} T^4 - 0,0005 T^3 + 0,1459 T^2 - 21,566 T + 1264,9. \quad (6)$$

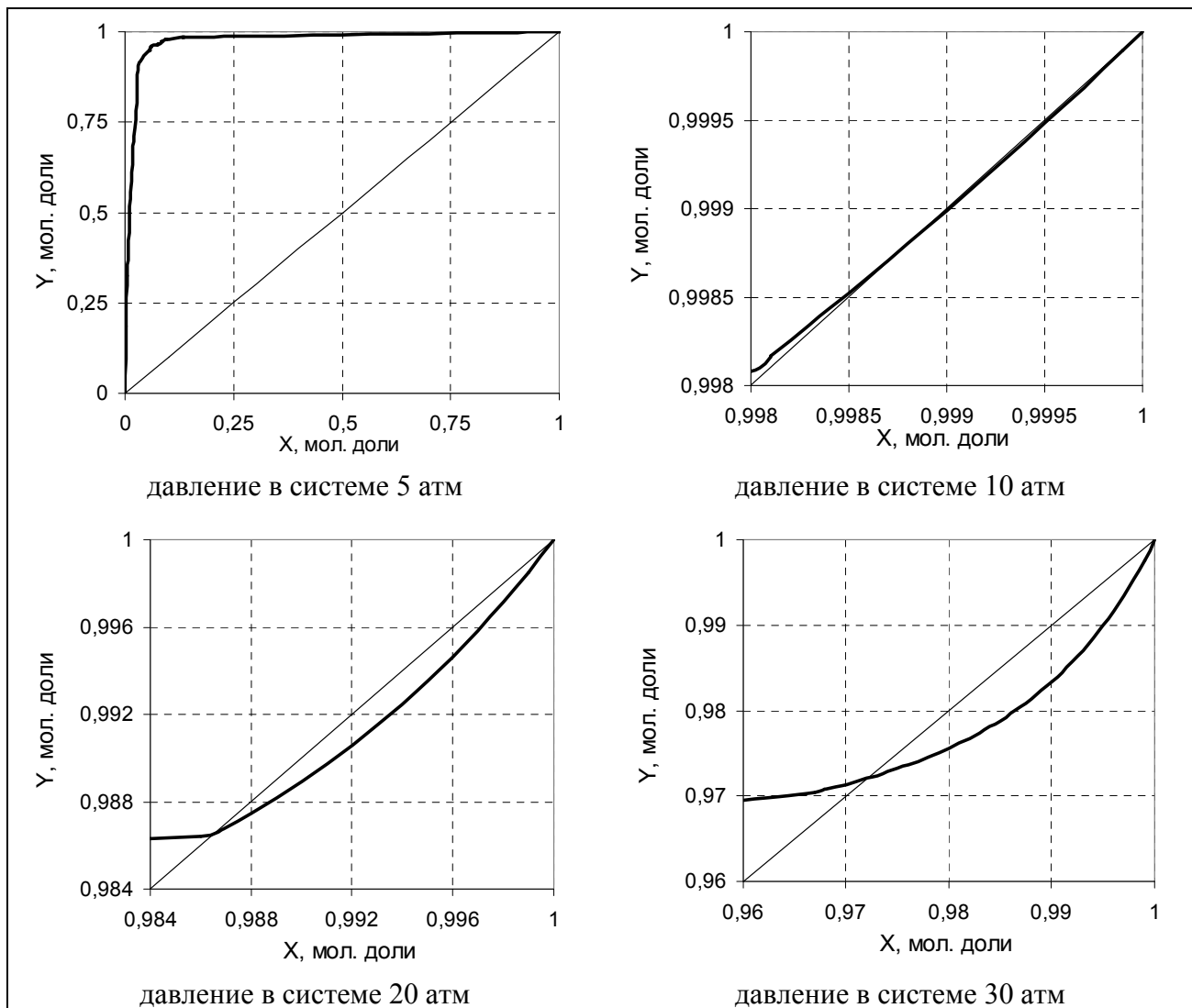


Рис. 2 - Диаграммы равновесия при P-const

Полученные равновесные составы бинарной системы пропан-метанол и результаты исследований работ [2] и [3] приведены в таблице 4. Как видно из таблицы 4 качественные закономерности поведения системы во всех случаях одинаковы.

Таблица 4 - Физические свойства азеотропной смеси пропан-метанол

Давление, атм	Температура, °К	Мольная доля пропана		
		Источник [2]	Источник [3]	Расчет
4,72	271,5	0,9998*	—	—
5,00	275,5	—	—	1,0000
9,65	298,2	—	0,9933*	—
10,07	302,9	—	—	0,9988
13,36	310,7	0,9792	—	—
19,96	333,3	—	—	0,9870
30,20	351,7	—	—	0,971
31,16	352,2	0,958	—	—

Величины, отмеченные символом *, получены расчетным путем. Из таблицы 4 следует, что результаты расчета, полученные авторами по данным промышленной эксплуатации, удовлетворительно согласуются с данными [3]. Однако содержание метанола в азеотропной смеси значительно ниже в сравнении с результатами [2].

Обратимся вновь к дистилляту колонны К-1. Наличие в дистилляте высококипящего метанола объясняется лишь образованием азеотропа с пропаном. Рассматривая в дистилляте исключительно пропан и метанол, обнаружим, что мольная доля пропана в бинарной смеси составит 0,9906 при давлении 19,5 атм, что значительно ближе к расчетному значению, полученному по модели (1) – (6). По данным [2] содержание пропана должно быть не менее 0,9792 мол. доли. Для получения такого низкого содержания пропана и, следовательно, высокой концентрации метанола (0,0208 мол. доли) на вход колоны К-1 подается достаточное количество метанола – 1250 кг/ч. Даже, с учетом образования азеотропа метанола с бутаном, наблюдается значительное отклонение промышленного значения концентрации пропана от представленного в работе [2].

Таким образом, рассматривая результаты исследований, представленные в данной работе и в работах [2], [3] с точки зрения процессов, происходящих на промышленной установке разделения ШФЛУ, можно сделать вывод о целесообразности применения уравнения Вильсона и зависимостей (5), (6) для описания равновесия в системе пропан-метанол.

Литература

1. *Огородников, С.К.* Азеотропные смеси. Справочник. Под ред. проф. В.Б. Когана / С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 848 с.
2. *Ah-Dong Leo.* The Equilibrium Phase Properties of the Propane-Methanol and n-Butane-Methanol Binary Systems / Ah-Dong Leo, Donald B. Robinson, Samuel Y.-K. Chung, C.-J. Chen // The Canadian Journal of Chemical Engineering. Volume 70. April, 1992.
3. *Michail J. Murphy.* Use of Methanol for Controlling Water Freezing in LP Gas. Docked 11992. Final Report / Michail J. Murphy, Rodney L. Osborne. May, 2007.
4. *Коган, В.Б.* Равновесие между жидкостью и паром / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – Л. : Наука, 1966. – 1427 с.
5. *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.
6. *Дьяконов, С.Г.* Определение эффективности контактных устройств на основе гидродинамической аналогии / С.Г. Дьяконов, В.В. Елизаров, Д.В. Елизаров, С.А. Мерзляков // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. – № 3. – С. 57-63.

© **Э. Р. Галлеев** – канд. техн. наук, доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств НХТИ КГТУ, eldargaleev@inbox.ru; **В. В. Елизаров** – д-р техн. наук; доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств НХТИ КГТУ, elizarov_vv@mail.ru; **Р. В. Аширов** – канд. хим. наук, дир. по науке и технологиям ООО «НИОСТ», arv@niost.ru; **Ю. М. Казаков** – канд. техн. наук, доц., зав. лаб. синтеза пластмасс ООО «НИОСТ», kum@niost.ru; **В. С. Станкевич** - асп., мл. науч. сотр. лаб. синтеза пластмасс ООО «НИОСТ», svse@niost.ru.