

NIKOLAJ OSTROVSKI¹
PREDRAG STAMENKOVIĆ¹
FRANJA KENIG¹
SINIŠA MAUHAR²
BRANISLAVA
BARJAKTAROVIĆ²

¹AD Hemijska industrija
HIPOL, Odžaci

²Tehnološki fakultet
Univerziteta u Novom Sadu,
Novi Sad

NAUČNI RAD

547.313.3+66.048.1:66.012

POVEĆANJE TEHNOLOŠKE I ENEGRETSKE EFIKASNOSTI KOLONE ZA DESTILACIJU PROPILENA

U radu se analizira optimizacija destilacione kolone za prečišćavanje propilena. Proračun kolone je zasnovan na korišćenju Θ -metode, Soave-Redlich-Kwongove jednačine stanja za izračunavanje konstanta fazne ravnoteže (K) i entalpije komponenata. Optimizacija je sprovedena putem kombinovanih promena pritiska, temperature i protoka refluksa. Utvrđen je režim rada kolone koji omogućava povećanje energetske efikasnosti kolone i smanjenje gubitka propilena.

Procesi destilacije uvek su bili najveći potrošači energije u hemijskoj tehnologiji. Energija se troši, prvo – za isparavanje pojedinačnih komponenata ili frakcija (što je neophodno za njihovo izdvajanje), a drugo – za hlađenje (što je neophodno za njihovu kondenzaciju i docnije korišćenje u tečnom stanju). Najveća količina energije se troši za isparavanje smeše, pogotovu ako se za to koristi vodena para.

Razdvajanje smeše propilen–propan u proizvodnji polipropilena je tipičan primer energetski neefikasnog procesa. Smeša obično sadrži 93–96% propilena koji treba ispariti, jer je njegova temperatura ključanja pri $P = 1$ bar (-48°C) niža od temperature ključanja propana (-42°C). Latentna toplota isparavanja propilena iznosi 210 MJ/t, a temperature ključanja su bliske. Zbog toga specifična potrošnja vodene pare za grejanje rebojlera dostiže 1,2–1,3 tone po toni prerađenog propilena.

Zato je za ovaj proces značajno svako smanjenje potrošnje energije. Najbolji način je smanjenje refluksnog odnosa u koloni, jer toplota se troši za isparavanje čitavog protoka refluksa. Zbog toga za povećanje energetske efikasnosti kolone neophodna je optimizacija kompletnog tehnološkog režima rada kolone.

CILJ MODELIRANJA

U proizvodnji polipropilena uvek postoji pogon za prečišćavanje propilena. Za to je zadužena kolona rektifikacije (destilacije) sirovog propilena koja značajno utiče na ukupne troškove energije i toplote u procesu.

Zbog bliskih temperatura ključanja propana i propilena kolona je visoka 120 m (242 poda) i troši puno vodene pare za grejanje rebojlera kolone (1,2 tone po toni propilena, saglasno baznom dizajnu).

Adresa autora: N. Ostrovski, AD Hemijska industrija HIPOL, Odžaci, E-mail: ostrovski@hipol.com

Rad primljen: Mart 23, 2005

Rad prihvaćen: April 26, 2005

Cilj je bio procena mogućnosti smanjenja potrošnje toplote, odnosno vodene pare ili mazuta za stvaranje pare, a takođe i povećanja kapaciteta kolone.

IZBOR MODELA I PROGRAMA

Na izbor modela utiču sledeće osobine:

1. Zbog bliskih temperatura ključanja potreban je što precizniji proračun stanja smeše i fazne ravnoteže. Zbog toga je presudno značajno odabrati dobar termodinamički model sistema. U ovom slučaju odabran je Soave-Redlich-Kwong model (SRK) [1], koji je baziran na istoj jednačini stanja kao i Redlich-Kwong-Soave model (1). Međutim, model sadrži i dve značajnije korekcije:

– koristi se Peneloux-Rauzy [2] korekcija molarne zapremine tečnosti izračunate iz Redlich-Kwong-Soave jednačine stanja;

– poboljšanje proračuna fazne ravnoteže smeša koje sadrže ugljovodonike i vodu postignuto je upotrebom Kabadi-Danner [3] modifikacije pravila mešanja.

SRK model je primenljiv za termodinamički proračun ugljovodoničnih smeša koje sadrže lake gasove (H_2S , CO_2 , N_2). Kubna jednačina stanja SRK modela je:

$$P = \frac{RT}{v_m + c - b} - \frac{a(T)}{(v_m + c)(v_m + c + b)} \quad (1)$$

gde je: T – temperatura, P – pritisak, v_m – molarna zapremina, a , b , c – koeficijenti dati sledećim jednačinama:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} + \sum_i a_{wi}'' x_{wi}^2 x_i \quad (2)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}); \quad a_{ij} = a_{ji} \quad (3)$$

$$k_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T; \quad k_{ij} = k_{ji} \quad (4)$$

$$b = \sum_i x_i b_i; \quad c = \sum_i x_i c_i \quad (5)$$

U ovim jednačinama x_i i x_j predstavljaju molske udele komponenti i i j u smeši. Član $\sum_i a_{wi}'' x_{wi}^2 x_i$ koristi se

ukoliko je u smeši prisutna voda, kada se primenjuje Kabad-Danner modifikacija:

$$a_{wj} = (a_w a_j)^{0.5} (1 - k_{wj}); \quad a_j = a_{wj} \quad (6)$$

$$a_{wi} = G_i \left[1 - \left(\frac{T}{T_{cw}} \right)^{0.8} \right] \quad (7)$$

gde je: w – voda, j – odgovarajući ugljovodonik, k_{wj} – konstanta koja se određuje eksperimentalno, T_{cw} – kritična temperatura vode, G_i – suma grupnih doprinosa konstituenata molekula ugljovodonika: $G_i = \sum g_i$ (g_i je doprinos odgovarajuće grupe). Koeficijenti za čiste komponente su:

$$a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i); \quad b_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}) \quad (8)$$

$$c_i = 0,40768 \left(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) (0,29441 - z_{RAi}) \quad (9)$$

gde je: T_{ci} , P_{ci} – kritična temperatura i pritisak komponente i , R – univerzalna gasna konstanta; z_{RAi} – koeficijent stišljivosti komponente i , ω_i – faktor acentričnosti komponente i .

2. Zbog modeliranja postojeće kolone neophodno je tokom proračunavanja kontrolisati brzine pare i tečnosti na svakom podu da bi se sprečilo isušivanje i plavljenje podova. Zato nije dovoljno koristiti jednačine masenog bilansa za gornji i donji deo kolone, već su potrebne jednačine bilansa za svaku komponentu u pari i tečnosti (jedn. 10), a takođe bilansi ukupne tečnosti i toplote na svakom podu (jedn. 11).

$$\frac{d(M_j x_{i,j})}{dt} = L_{j+1} x_{i,j+1} + V_{j-1} y_{i,j-1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j},$$

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (10)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} - L_j,$$

$$\frac{dH_j}{dt} = L_{j-1} H_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - L_j H_j - V_j H_j \quad (11)$$

j – broj podova, i – broj komponente, T_j , P_j – temperatura i pritisak na j -om podu; V_j , L_j – protoci pare i tečnosti sa j -og poda, H_{Vj} , H_{Lj} – entalpija pare i tečnosti; $y_{i,j}$, $x_{i,j}$ – molarne frakcije i -te komponente na j -om podu u pari i tečnosti; M_j – količina tečnosti na j -om podu.

3. Radi uštede toplote neophodno je modelirati kolonu zajedno sa rebojlerom (jedn. 12a), kondenzatorom (jedn. 12b) i regulatorom (jedn. 13a i 13b).

$$M_B \frac{dx_{i,B}}{dt} = L_1 x_{i,1} - L_B x_{i,B} - V_B y_{i,B}, \quad (12a)$$

$$M_D \frac{dx_{i,D}}{dt} = L_N x_{i,N} - L_D x_{i,D} \quad (12b)$$

$$V_B = V_B^0 - \gamma_B \left(E_B + \frac{1}{\tau_B} \int E_B dt \right), \quad (13a)$$

$$L_D = L_D^0 + \gamma_D \left(E_D + \frac{1}{\tau_D} \int E_D dt \right) \quad (13b)$$

$$E_j = x_j^{set} - x_j; \quad \tau, \gamma - \text{parametri regulatora.}$$

4. Zbog neophodnosti proračunavanja procesa na svakom podu algoritam modeliranja mora biti iterativan sve do postizanja konvergencije masenog i toplotnog bilansa.

Sve navedene osobine definitivno pokazuju da za takvu vrstu modeliranja nije moguće koristiti samo bilansne proračune, već je neophodna prava simulacija (imitacija) rada kolone na matematičkom modelu. Zato se iskoristio specijalan program koji sumira skoro 50-godišnje iskustvo modeliranja destilacionih kolona. Program realizuje Θ -metodu [4] za rešavanje sistema od 4617 algebarskih jednačina (242 poda, 9 komponenta, temperature, fazna ravnoteža). Iteracioni postupak se završava u trenutku kada je bilans za svaku komponentu zadovoljen.

EFIKASNOST PODOVA

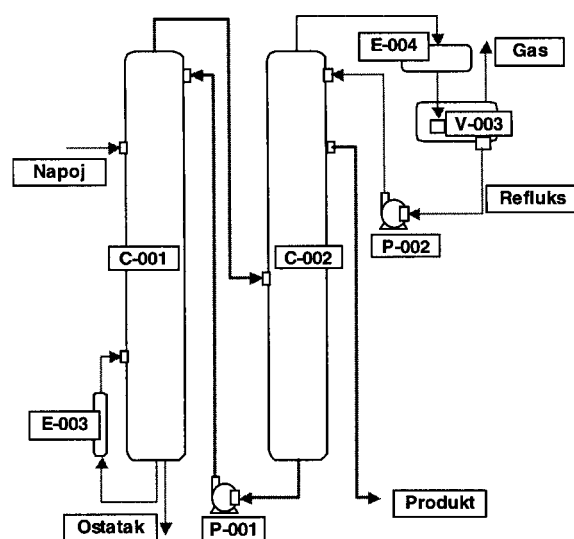
Svaki model koji se bazira na fizičko-hemijskim zakonima uvek je bolji od bilo kakvih aproksimacija i empirijskih modela. Međutim, čak i rigorozni model često sadrži koeficijente koji se mogu proceniti samo na bazi eksperimenata. Takav je koeficijent efikasnosti poda.

Efikasnost poda je izračunata iz rezultata simulacije baznog projekta kolone i njenog sadašnjeg režima rada. Principijelna shema kolone prikazana je na slici 1. Zbog velike visine (120 m) kolona se sastoji iz dva dela (po 60 m i 121 pod).

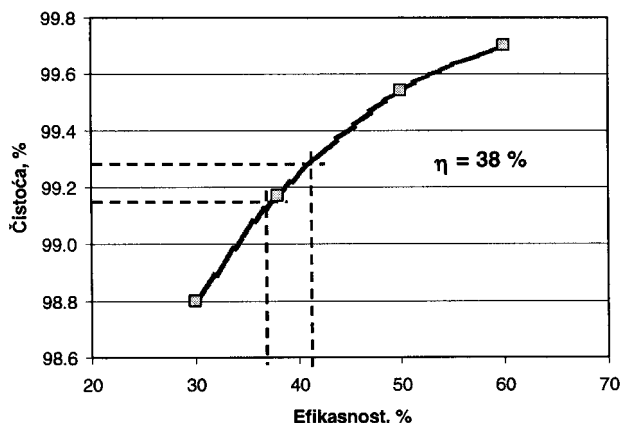
Parametri režima su sledeći:

Napoj	5,5 t/h	Pritisak u V-003	16,0 bar
Refluks	43,2 t/h	Temperatura u V-003	18,5°C
Produkt	5,3 t/h	Čistoća propilena	99,3%
Izvod sa dna	180 kg/h	Količina toplote	15,8 GJ/h
Izvod sa vrha	17 kg/h	Potrošnja vodene pare	6,8 t/h

Ukoliko su za projektni i sadašnji režim rada dostupni ne samo ulazni parametri, već i izlazni protoci i



Slika 1. Principijelna shema sekcije rektifikacije
Figure 1. Principal scheme of the distillation section



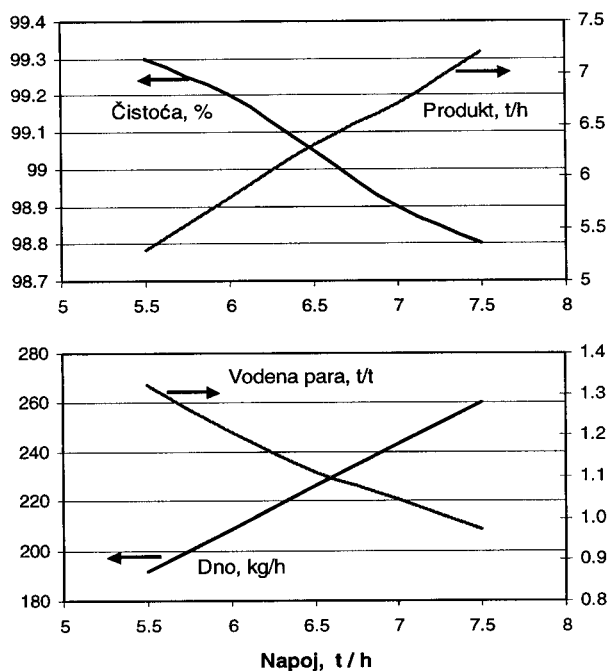
Slika 2. Procena efikasnosti podova iz rezultata modeliranja postojećeg režima rada kolone

Figure 2. Estimation of stage effectivity according to the current column operating conditions

sastavi, može se proceniti efikasnost poda (η). Ona je mnogo manja od teoretske (70% u skladu sa Marfijevom metodom [5]) i u proseku iznosi 38% (slika 2).

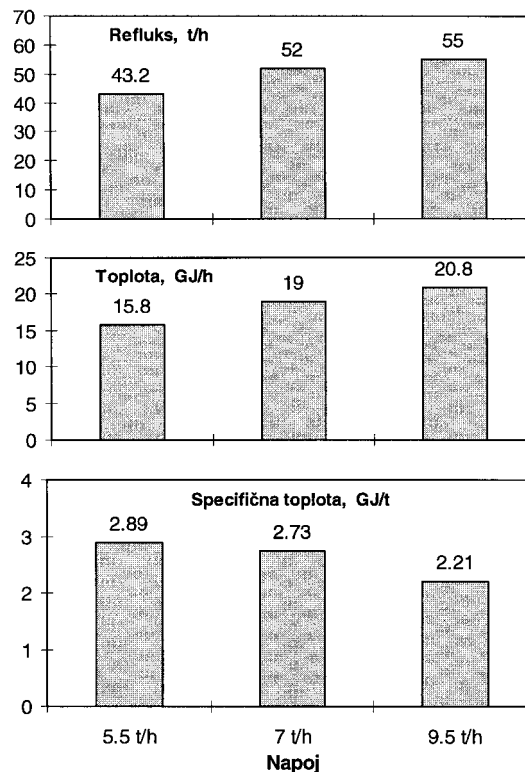
POVEĆANJE KAPACITETA

Pri optimizaciji složenih procesa, kao što je rektifikacija, promena bilo kojeg parametra izaziva neophodnost promene drugih parametara zbog postojećih ograničenja vezanih za kvalitet produkata ili stabilnost rada kolone. Na primer, sa povećanjem protoka napoja kolone proporcionalno se povećava izvođenje sa dna kolone i raste količina prečišćenog propilena (slika 3).



Slika 3. Uticaj protoka napoja na efektivnost kolone. Refluks = 43,2 t/h. Pritisak = 16 bar

Figure 3. The effect of reflux on column effectivity; reflux = 43.2 t/h; pressure = 16 bar



Slika 4. Neophodno povećanje refleksa sa rastom kapaciteta kolone
Figure 4. The increasing of reflux with feed

Istovremeno, čak se smanjuje specifična potrošnja vodene pare u odnosu na tonu prečišćenog propilena.

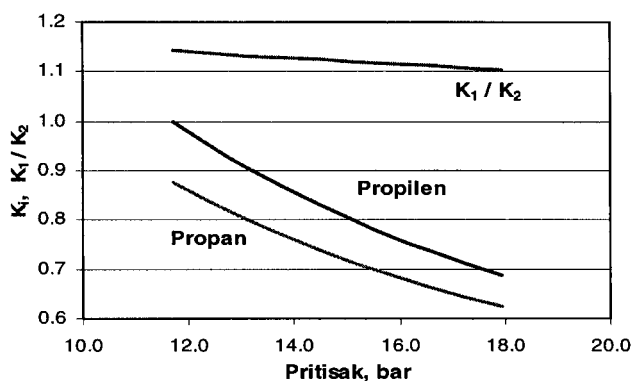
Međutim, takav način povećanja kapaciteta nije prihvatljiv, jer istovremeno se smanjuje čistoća dobijenog propilena – od 99,3 na 98,8% (slika 3). Ovo se može sprečiti putem promene drugih parametara, kao što su refleks, temperatura ili pritisak. Takva analiza je očigledna, ali ona pokazuje da je potrebna kompleksna optimizacija režima.

Na primer, ako se na svakom koraku povećanja napoja optimizira vrednost refleksa, može se obezbediti neophodna čistoća propilena (99,3%) i smanjiti potrošnja toplote, odnosno vodene pare (slika 4).

Vidi se da postojeća kolona može raditi sa kapacitetom većim za 20 do 70% u odnosu na sadašnji režim bez promene čistoće dobijenog propilena. Specifična toplota (GJ/t) se smanjuje zato što pri povećanju napoja za 70%, neophodno povećanje refleksa iznosi samo 27%, a ukupne toplote 32%. Navedeni režimi su izračunati bez promene temperature i pritiska u koloni. Optimizacija ovih parametara može omogućiti dopunsko povećanje efikasnosti rada kolone.

OPTIMIZACIJA REŽIMA

Izbor temperature i pritiska u koloni zavisi od termodinamičkih svojstava smeše. Smanjenje pritiska, sa jedne strane, izaziva smanjenje temperature isparavanja i neophodne količine toplote. Osim toga, u neidealnim



Slika 5. Uticaj pritiska na faznu ravnotežu smeše propan–propilen. K_1 – konstante ravnoteže (K_1 – propilen, K_2 – propan), $T = 25^\circ\text{C}$

Figure 5. The effect of pressure on phase equilibrium in a propane – propylene mixture. K_1 – equilibrium constant (K_1 – propylene, K_2 – propane), $T = 25^\circ\text{C}$

smešama pritisak utiče na faznu ravnotežu para–tečnost. U smeši propan–propilen smanjenje pritiska povećava koncentraciju propilena u gasnoj fazi (slika 5) i olakšava destilaciju. Sa druge strane, manji pritisak zahteva veće hlađenje destilata u refluksnoj posudi, što povećava troškove. Zbog toga može se očekivati da postoji optimum pritiska za destilaciju propilena.

Proračuni su pokazali da, ako se u koloni menja samo pritisak, njegovo smanjenje povećava čistoću propilena (slika 6). Istovremeno se smanjuje koncentracija propilena na dnu kolone, a takođe i temperatura na dnu i na vrhu kolone. Potrošnja vodene pare se ne menja zbog iste vrednosti refluksa. Vidi se da je sa smanjenjem pritiska potrebno veće hlađenje u kondenzatoru, ali i manje grejanje u rebojleru.

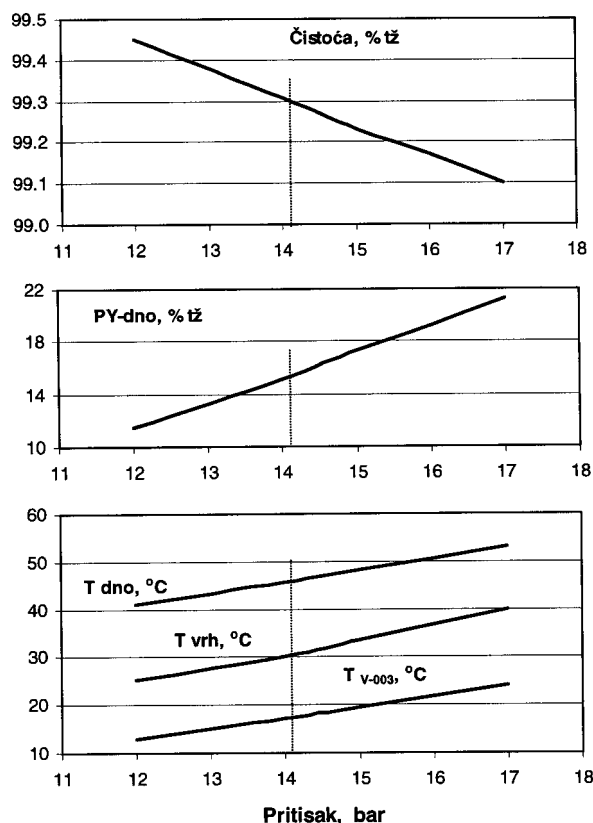
Pri sadašnjem refluksu (43,2 t/h) i protoku sa dna (180 kg/h), neophodna čistoća (99,3%) može se postići sa pritiskom oko 14 bar (slika 6). Ukoliko veća čistoća nije potrebna, dalje smanjenje pritiska može se kombinovati sa smanjenjem refluksa i potrošnje vodene pare. Zato je potrebno proanalizirati uticaj protoka refluksa na pokazatelje rada kolone.

Proračuni uticaja refluksa su urađeni prvo za sadašnji pritisak 16 bar (slika 7). Polazna tačka odgovara refluksu 43 t/h i temperaturi vrha kolone $36,7^\circ\text{C}$.

Vidi se da se odgovarajuća čistoća (99,3%) može postići pri različitom refluksu (od 48 do 38 t/h) u zavisnosti od vrednosti protoka sa dna kolone. Sa smanjenjem refluksa smanjuje se i količina toplote koju je neophodno uneti u rebojler (od 17 do 13,5 GJ/h).

Slične zavisnosti su izračunate za pritisak 14 bar (slika 8). One imaju isti oblik, ali pri manjem pritisku potreban je manji refluks za postizanje istog kvaliteta destilacije.

Na primer, pri protoku sa dna kolone 200 kg/h, neophodan je refluks 39,7 t/h sa pritiskom 16 bar i 38,5 t/h sa pritiskom 14 bar.



Slika 6. Uticaj pritiska na efektivnost kolone. Napoj = 5,5 t/h. Dno = 180 kg/h. Refluks = 43,2 t/h

Figure 6. The effect of pressure on column effectivity; feed = 5.5 t/h; bottom = 180 kg/h; reflux = 43.2 t/h

Tom prilikom se smanjuje neophodna količina toplote od 15 GJ/h do 14 GJ/h, ali istovremeno potrebno je i veće hlađenje kolone. Temperatura vrha mora biti $36,7$ i $31,3^\circ\text{C}$ za pritisak 16 i 14 bar.

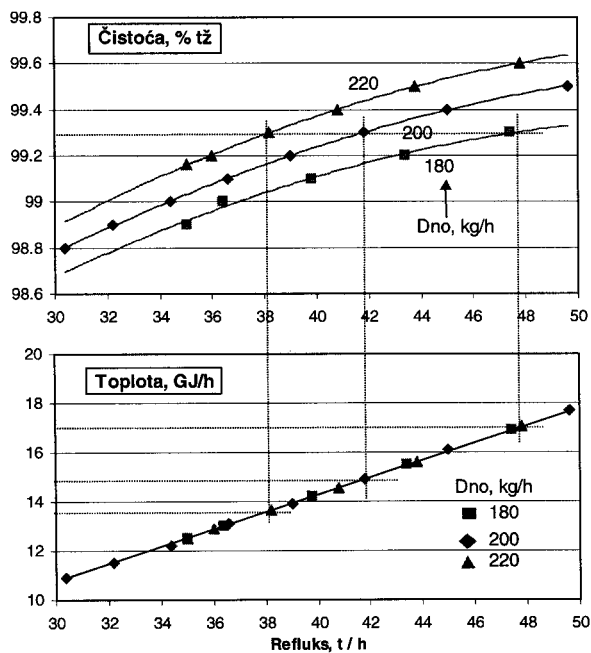
Naravno, takvi režimi mogu se smatrati samo kao teoretski zbog ograničenja temperature hladne vode u kondenzatoru. Ali oni pokazuju put kojim se može stići do smanjenja troškova.

KOMBINOVANI REŽIMI

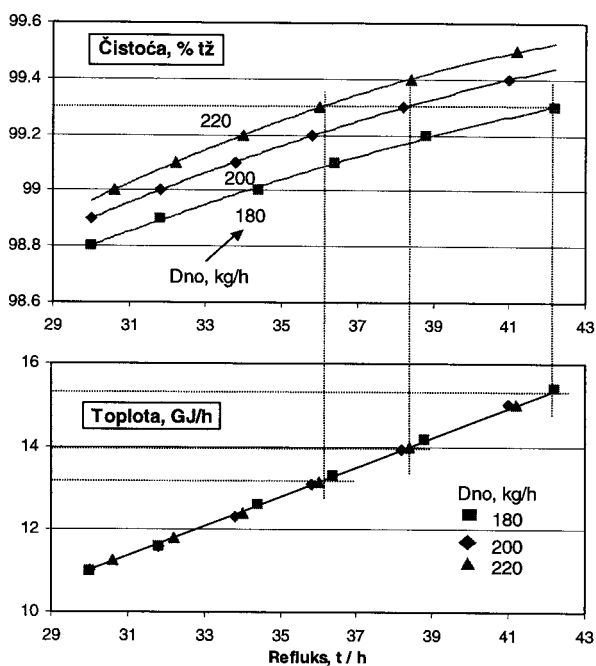
Zavisnosti, koje su navedene na slikama 7 i 8, omogućavaju analizu uzajamnog uticaja pritiska, refluksa i protoka sa dna kolone. Odgovarajući grafikoni su prikazani na slici 9 kao zavisnosti protoka refluksa, neophodne količine toplote i temperature na dnu i vrhu kolone od pritiska. Čistoća propilena u svim režimima iznosi 99,3%.

Uzimajući u obzir mogućnost hlađenja refluksnog protoka, temperatura na vrhu kolone ne može biti manja od 30°C . To znači da se može razmatrati smanjenje pritiska samo do 13,5–14 bar, refluksa do 35–37 t/h i mogućnost smanjenja količine toplote do 13–14 GJ/h.

Količina vodene pare, koja je neophodna u navedenim režimima, prikazana je na slici 10. Smanjenje pri-

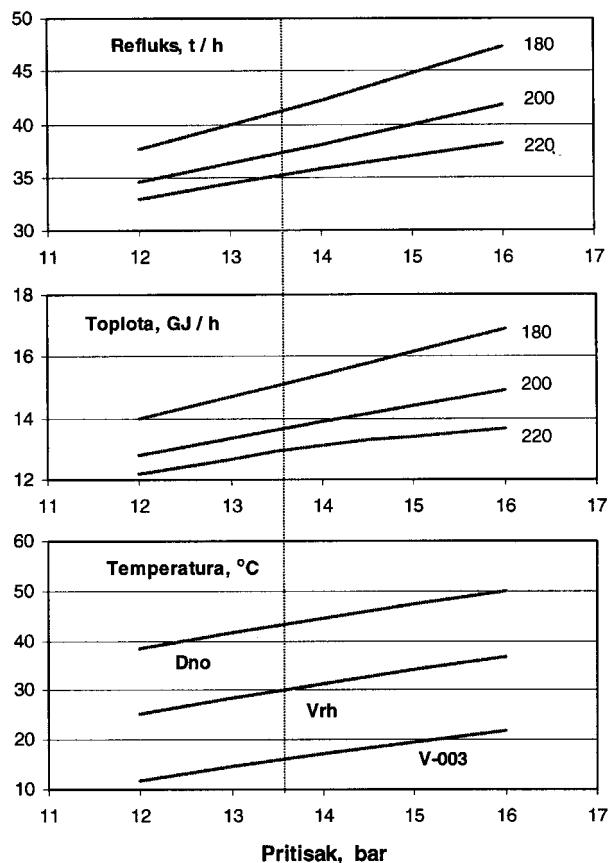


Slika 7. Uticaj refluksa na efektivnost kolone. Napoj = 5,5 t/h, P = 16 bar, Tvrh = 36,7°C
 Figure 7. The effect of reflux on column effectivity: feed = 5.5 t/h; P = 16 bar; Ttop = 36.7°C

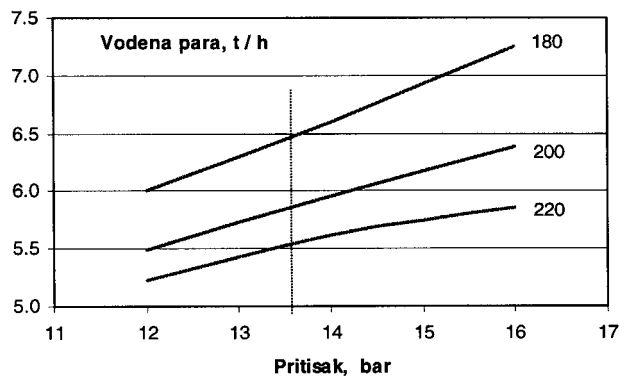


Slika 8. Uticaj refluksa na efektivnost kolone. Napoj = 5,5 t/h, P = 14 bar, Tvrh = 31,3°C
 Figure 8. The effect of reflux on column effectivity: feed = 5.5 t/h; P = 14 bar; Ttop = 31.3°C

tiska, ukupno sa smanjenjem refluksa i povećanjem protoka sa dna, omogućava uštedu vodene pare za oko 20%, od 7,2 do 5,7 t/h.



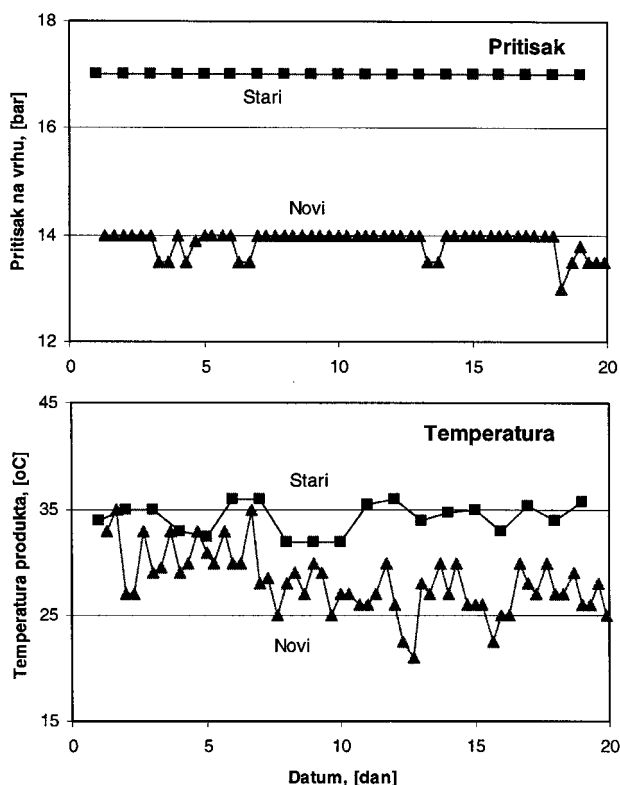
Slika 9. Uzajamni uticaj pritiska i protoka sa dna. Napoj = 5,5 t/h. Čistoća = 99,3%. Brojevi – protok sa dna, kg/h
 Figure 9. The effects of pressure and bottom flow: feed = 5.5 t/h; propylene purity = 99.3%; numbers – bottom flow, kg/h



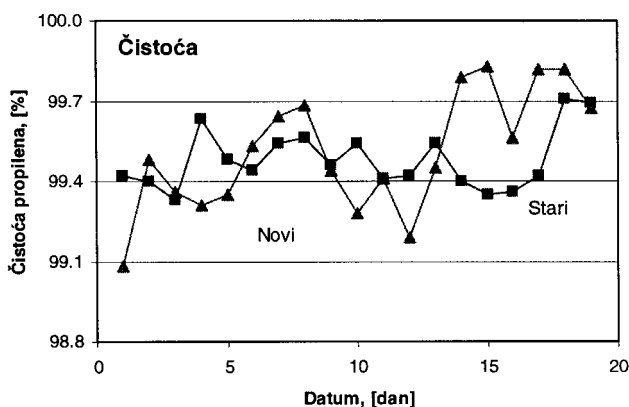
Slika 10. Potrošnja vodene pare. Napoj = 5,5 t/h. Čistoća = 99,3%. Brojevi – protok sa dna, kg/h.
 Figure 10. Steam consumption: feed = 5.5 t/h; propylene purity = 99.3%; numbers – bottom flow, kg/h

REZULTATI PRIMENE NOVOG REŽIMA

Režim rada kolone sa smanjenim pritiskom (do 14 bar) bio je ispitan u praksi pri istom napoju 5,5 t/h, što je omogućilo smanjenje temperature na vrhu kolone (slika 11). Na ovoj i ostalim slikama su prikazani rezultati pra-



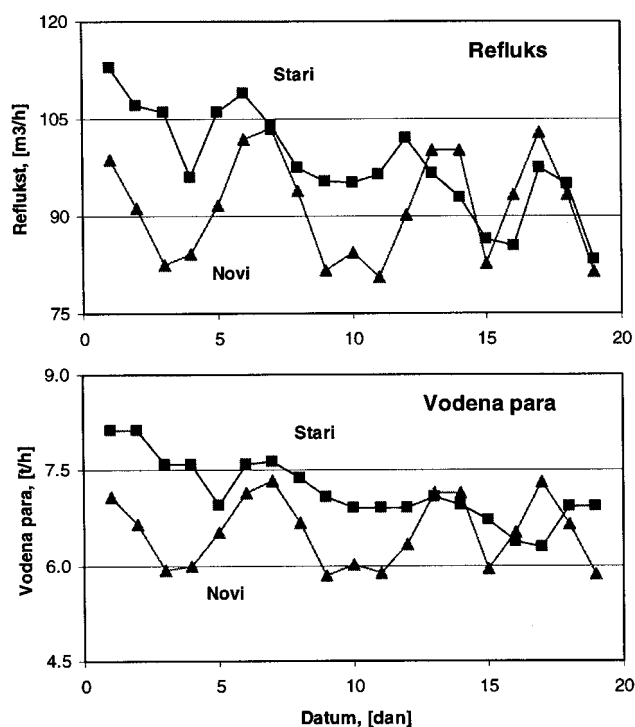
Slika 11. Upoređivanje starog i novog režima rada kolone. Napoj = 5,5 t/h. Čistoća = 99,5%. Protok sa dna = 180 kg/h
 Figure 11. Product temperature under the "old" and "new" column regimes: feed = 5.5 t/h; propylene purity = 99.5%; bottom flow = 180 kg/h



Slika 12. Čistoća propilena u starom i novom režimu rada kolone. Napoj = 5,5 t/h. Protok sa dna = 180 kg/h.
 Figure 12. Propylene purity in "old" and "new" column regimes: feed = 5.5 t/h; bottom flow = 180 kg/h

čenja rada kolone tokom 20 dana u starom i novom režimu.

Promenom ostalih parametara, saglasno rezultatima modeliranja, čistoća propilena je ostala na istom nivou (slika 12).



Slika 13. Energetska efikasnost novog režima rada kolone. Napoj = 5,5 t/h. Čistoća = 99,5%. Protok sa dna = 180 kg/h
 Figure 13. Energetic effectivity of the new column regime: feed = 5.5 t/h; propylene purity = 99.5%; bottom flow = 180 kg/h

Pošto novi režim omogućuje smanjenje refluksa (slike 7 i 8), potrošnja vodene pare za grejanje kolone takođe je smanjena (slika 13), što je u skladu sa rezultatima modeliranja (slike 9 i 10).

Osim smanjenja potrošnje energije, novi režim je omogućio da se smanji gubitak propilena koji se odvođe sa propanom sa dna kolone. Koncentracija propilena na dnu se smanjuje za 3 do 4 puta. Zbog toga se smanjio normativ potrošnje propilena po toni polipropilena od 1,1 do 1,065 t/t.

Matematičko modeliranje i optimizacija kolone destilacije propilena pokazali su mogućnost značajnog povećanja kapaciteta i efikasnosti rada kolone. Samim tim obrazložena je mogućnost razvoja (povećanja kapaciteta) ukupnog postrojenja proizvodnje polipropilena u AD Hemijska Industrija – HIPOL.

LITERATURA

- [1] G. Soave G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, **27** (1972) 1197–1203.
- [2] A. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze, A Consistent Correction For Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Eq.*, **8** (1982) 7–23.
- [3] V. Kabadi, R.P. Danner, A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation of State for Water-Hydrocarbon Phase Equilibria. *Chem. Eng. Process Des. Dev.*, **24** (1985) 537–541.

[4] C.D. Holland, A.I. Liapis A.I., Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems. McGraw-Hill, 1990.

[5] J.R. Backhurst, J.H. Harker, Process Plant Design. Hieman Educ. of Books, London, 1973.

SUMMARY

TECHNOLOGICAL AND ENERGETIC IMPROVEMENT OF A PROPYLENE DISTILLATION COLUMN

(Scientific paper)

Nikolai Ostrovski¹, Predrag Stamenković¹, Franja Kenig¹, Siniša Mauhar², Branislava Barjaktarović²

¹Chemical Industry A.D. – HIPOL, Odžaci,

²Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad

A multicomponent distillation column for propylene purification was optimised in order to increase its energetic effectivity. The Θ -method coupled with the Soave-Redlich-Kwong equation of state for generating K-values and enthalpies was used. The optimal combination of pressure, temperature and reflux flow provided the decrease of steam consumption and loss of propylene with bottom flow.

Key words: Propylene • Purification
• Distillation column • Optimization
• Energetic effectivity •

Ključne reči: Propilen • Prečišćavanje propilena • Destilacija • Optimizacija • Energetska efikasnost •