

УДК 678.5

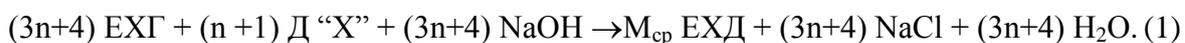
Рассоха М.А., Черкашина А.Н.

**ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА  
ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА МАРКИ ЭХД***Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

В настоящее время стремительное подорожание всех традиционных источников энергии и угроза исчерпания ее возобновляемых источников в обозримом будущем заставляют искать пути наиболее эффективного использования имеющейся энергии. Одним из методов, позволяющих с высокой степенью наглядности указать пути повышения эффективности процесса, является эксергетический анализ [1–3].

Ключевым понятием в данном методе является эксергия – максимальная работа, совершаемая системой при взаимодействии с окружающей средой, если в конце этого процесса все участвующие в нем виды материи приходят в состояние термодинамического равновесия со всеми компонентами окружающей среды. Другими словами, эксергия – это избыток энергии в ее термической, химической или механической форме, которым обладает система относительно окружающей среды. Эксергетический анализ выявляет эффективность преобразования эксергии входящих материальных, тепловых и механических составляющих при достижении поставленной перед установкой целей.

Цель данной работы является анализ эффективности использования эксергии, подводимой к установке по синтезу олигомера марки ЭХД путем конденсации диамета «Х» с избытком эпихлоргидрина (ЭХГ) с последующим дегидрохлорированием., проводимого по реакции:



На рис. 1 представлена технологическая схема установки по синтезу ЭХД. Она несколько упрощена по сравнению с реальной, но, тем не менее, дает наглядное и достаточное для целей данной работы описание технологического процесса. Синтез продукта состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка и загрузка сырья (диамета «Х», воды и ЭХГ) в реактор 1;
- 2) конденсация ЭХГ с диаметом «Х»;
- 3) отстаивание реакционной массы, а затем слив олигомерного слоя в вакуум-приемник 4, а водяного – в приемник 6;
- 4) подача олигомерного раствора из поз.4 в реактор с добавлением в реактор щелочи – 1-ая стадия дегидрохлорирования;
- 5) подача в реактор рецептурного количества воды на промывку;
- 6) отгон азеотропа воды с ЭХГ через холодильник 2 в вакуум-приемник 3;
- 7) вторая стадия дегидрохлорирования (подача гидроксида натрия)
- 8) фильтрация реакционной массы через нутч-фильтр 5;
- 9) подача фильтрата обратно в реактор и нейтрализация его углекислым газом;
- 10) промывка реакционной массы водой по рецептуре
- 11) отгон азеотропа воды с ЭХГ через холодильник 2 в вакуум – приемник 3;

- 12) фильтрация реакционной массы через патронный фильтр в вакуум – приемник 4, с последующей подачей его обратно в реактор.
- 13) отгон чистого ЭХГ;
- 14) слив олигомера ЭХД.

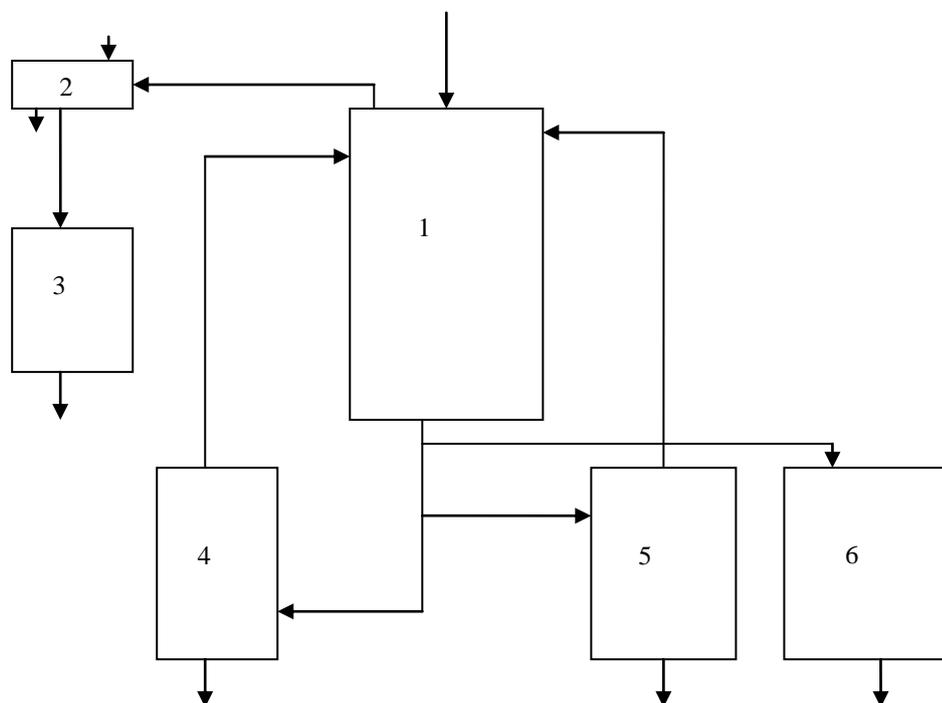


Рисунок 1 –Аппаратурно-технологическая схема синтеза эпоксидного олигомера марки ЭХД:  
 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – вакуум-приемник для отгона воды и ЭХГ;  
 4 – вакуум-приемник для раствора олигомера в ЭХГ; 5 – нутч-фильтр;  
 6 – приемник для водных растворов

К данной системе подводится эксергия в виде химической эксергии (изобарно-изотермического потенциала исходных веществ), тепловой эксергии теплоносителей (водяного пара) и механической работы мешалки и насосов, отводится же в виде химической эксергии продуктов реакции и термической эксергии продуктов реакции и реакционной среды. Эксергетический анализ дает на выходе результаты, физический смысл которых прямо зависит от условий и допущений, принятых на начальном этапе.

Обозначим, что, хотя химическое превращение веществ и является целью любого химико-технологического процесса, не будем явно учитывать изменение химической эксергии реагентов, так как вызванные этим тепловые эффекты уже учтены с помощью изменения количества теплоты, передаваемого теплоносителями для поддержания оптимальных температурных параметров функционирования системы. И хотя в глобальном смысле такой подход несколько исказит результаты и усложнит сравнение различных по химизму технологических процессов получения эпоксидных олигомеров, а также затруднит оценку „эксергетической стоимости” интегрированных цепочек химических производств, в рамках данной проблемы такая позиция себя оправдывает: значительно сокращается объем вычислений при полном сохранении физического смысла поставленной задачи – установления эффективности использования тепловой эксергии теплоносителей. Следует также отметить, что в качестве температуры окружающей

среды, при которой вещества имеют нулевую термическую эксергию при температуре 20 °С.

Таким образом, эксергия входа  $E'$  будет состоять из суммы теплот, переданных реакционной системе на  $i$  стадиях процесса  $\sum Q_i$ , и суммы работ  $j$  механических устройств, являющихся производением мощности этих устройств  $N_j$  на время их работы  $t_j$  за один производственный цикл -  $\sum W_j = \sum N_j t_j$ :

$$E' = \sum Q_i + \sum N_j \cdot t_j, \quad (2)$$

где  $Q_1$  – количество теплоты, подводимой на стадии конденсации;  $Q_2$  – количество теплоты, подводимой на подогрев перед дегидрохлорированием;  $Q_3$  – количество теплоты, подводимой на стадии первого отгона азеотропа;  $Q_4$  – количество теплоты, подводимой на стадии второго отгона азеотропа;  $Q_5$  – количество теплоты, подводимой на стадии отгона ЭХГ;  $N_1, t_1$  – соответственно мощность и время работы в течении цикла мешалки реактора;  $N_2, t_2$  – соответственно мощность и время работы в течении цикла вакуум насоса;  $N_3, t_3$  – соответственно мощность и время работы в течении цикла мешалки нутч-фильтра;  $N_4, t_4$  – соответственно мощность и время работы в течении цикла центробежного насоса; Рассчитывая эксергетические показатели технологического процесса, исходим из следующих соображений: эксергетический коэффициент полезного действия (к.п.д.) является отношением эксергии, давшей полезный эффект, к общему количеству эксергии  $E'$ . Рассчитываем два эксергетических к.п.д. Первый,  $\eta_{e1}$  – отношение эксергии, затраченной на подогрев до температуры реакции стехиометрически необходимых количеств реагентов к общему количеству эксергии. Данный показатель характеризует долю эксергии, затраченную непосредственно на создание условий реакции.

$$\eta_{e1} = \frac{\sum c_k \cdot m_k \cdot (t_r - 20)}{E'}, \quad (3)$$

где  $c_k, m_k, t_k$  – соответственно теплоемкость, масса и необходимая температура  $k$ -го реагента.

К.п.д.  $\eta_{e2}$  – это отношение эксергии, затраченной на нагрев и перемешивание технологически необходимого количества веществ к общему количеству эксергии. Этот показатель характеризует долю затрат эксергии, обусловленную технологическим процессом. Разность ( $\eta_{e2} - \eta_{e1}$ ) представляет собой долю эксергии, которую невозможно изменить при данном технологическом процессе, но часть которой можно сэкономить, изменив способ ведения синтеза, например, уменьшив долю избыточного ЭХГ и, таким образом, является оценочной характеристикой, позволяющей судить об эксергетической рациональности технологии синтеза. Расчет  $\eta_{e2}$  проводили исходя из эксергетического баланса:

$$E' = E_{\text{пол}} + E_{\text{в.р.}} + E_{\text{дисс.}}, \quad (4)$$

где  $E_{\text{дисс}}$  – эксергия, рассеиваемая необратимо в виде теплового излучения с поверхности реактора и вспомогательного оборудования.  $E_{\text{дисс}} = 0.05E'$ ;  $E_{\text{в.р.}}$  – эксергия вторичных ресурсов, то есть тех потоков, которые отводятся из реакционной массы и не будут

в дальнейшем использоваться в данном производственном цикле, но имеют избыточную эксергию. В настоящем процессе можно различить два типа вторичных ресурсов. Первый – это жидкости, с эксергией

$$E_{в.р.ж.} = \sum c_n \cdot m_n \cdot (t_n - 20),$$

где  $c_n$ ,  $m_n$ ,  $t_n$  – соответственно теплоемкость, масса и температура n-ной жидкости. Характеристики данного типа вторичных ресурсов отображены в табл. 1. Второй – насыщенные пары, отгоняемые из реактора с эксергией

$$E_{в.р.п.} = \sum (\lambda_u \cdot m_u + c_u \cdot m_u \cdot (t_u - 20)),$$

где  $\lambda_u$ ,  $m_u$ ,  $c_u$ ,  $t_u$  – соответственно теплота конденсации, масса, теплоемкость, температура конденсации u-го потока пара. Характеристики данного типа вторичных ресурсов отображены в табл. 2 (температуры и теплоты конденсации приведены при давлении 200–250 мм.рт.ст).

Запишем расширенное выражение для эксергии вторичных ресурсов:

$$E_{в.р.} = E_{в.р.ж.} + E_{в.р.п.} = \sum c_n \cdot m_n \cdot (t_n - 20) + \sum m_u \cdot (\lambda_u + c_u \cdot (t_u - 20)) \quad (5)$$

Запишем выражение для технологического к.п.д.:

$$\eta_{e2} = \frac{E_{пол.}}{E'} = \frac{E' - E_{в.р.} - E_{дисс}}{E'} = \frac{E' - E_{в.р.} - 0.05 \cdot E'}{E'} = 0.95 - \frac{E_{в.р.}}{E'} = 0.95 - \frac{\sum c_n \cdot m_n \cdot (t_n - 20) + \sum m_u \cdot (\lambda_u + c_u \cdot (t_u - 20))}{E'} \quad (6)$$

Таблица 1 – Характеристики жидких вторичных ресурсов

Название вторичного ресурса	m, кг	c, кДж/(кг °С)	t, °С	$E_{в.р.ж.}$ , кДж
1. Вода после конденсации	1078.3	4.19	65	203257
2. Водно-солевой раствор после первой промывки	2102	3.21	48.3	190952
3. Водно-солевой раствор после второй промывки	1606	3.17	30	50910

Таблица 2 – Характеристики парообразных вторичных ресурсов

Название вторичного ресурса	m, кг	$\lambda$ , кДж/кг	c, кДж/(кг °С)	$t_{конд.}$ , °С	$E_{в.р.п.}$ , кДж
1. Первый отгон азеотропа ЭХГ и воды	2039	987	2.55	65	2246468
2. Второй отгон азеотропа ЭХГ и воды	568	987	2.55	65	625794
3. Отгон ЭХГ	5540	461	2	90	3329540

Расчет показателей эффективности использования эксергии для технологического процесса синтеза эпоксидного олигомера марки ЭХД следующие результаты:  $\eta_{e1} = 0.025$  (2.5 %) – то есть лишь 2.5 % подводимой к системе эксергии используется для создания условий непосредственно реагирующим (стехиометрически) веществам;  $\eta_{e2} = 0.5$  (50 %) – то есть 50 % эксергии, подводимой к системе, расходуется на технологическое обеспечение химизма данного синтеза, позволяющее получить продукт заданного качества.

Как видно из разности  $\eta_{e2} - \eta_{e1} = 0.475$  (47.5 %) существуют серьезные возможности по снижению расхода эксергии на единицу выпущенного олигомера путем изменения технологии синтеза, сократив затраты на термическое регулирование среды, в которой проходит реакция. Наиболее вероятным направлением данного пути снижения энергоемкости, является поиск катализаторов процесса. Однако путь этот сложен, и неоднозначен. Существует тем не менее другая возможность – использовать вторичные ресурсы в качестве источника эксергии для осуществления подогрева реагентов до технологически заданных температур [4]. Трудность, с которой мы сталкиваемся на этом пути, – необходимость передачи теплоты от менее нагретого вещества (вода промышленная, конденсат, вода, нагреваемая в холодильнике за счет конденсации) к более (водяной пар), относительно легко решается с помощью тепловых насосов или других технически вполне разработанных способов, применение которых никак не влияет на суть технологи синтеза и, тем самым, позволяет получать продукт стандартного качества.

#### Литература

1. Шаргут Я., Петеле Р. Эксергия. – М: Энергия, 1968. – 287с.
2. Бродянский В.М., Фратшер В., Михалек К. Эксергетический метод и его применение. – М.: Энергоатомиздат
3. Сажин Б.С., Сажин В.Б. Научные основы техники сушки. – М.: Наука, 1997. – 448 с.
4. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Хавин Г.Л., Арсеньева О.П. Тепловые насосы в системах теплоснабжения//Інтегровані технології та енергозбереження. 2005. №4., С. 3–10.

УДК 678.5

Рассоха М.О. Черкашина Г.М.

#### **ЭКСЕРГЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ МАРКИ ЕХД**

В роботі проведений ексергетичний аналіз процесу синтезу епоксидного олигомеру марки ЕХД і дана оцінка ефективності використання енергії в наведеному технологічному процесі. Вказані шляхи збільшення долі ефективно використаної енергії.