

УДК 574.495

А.С. Родионов, А.А. Сидягин

РАСЧЕТ ГАЗОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ НА СТАДИИ ДИСТИЛЛЯЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА

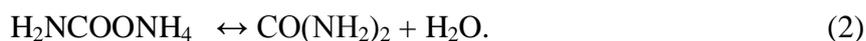
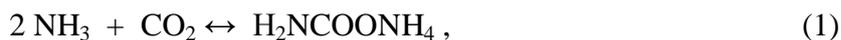
Дзержинский политехнический институт (филиал НГТУ им. Р.Е. Алексеева)

В статье приводится методика расчета параметров равновесного состояния между жидкой и газовой (паровой) фазами на стадии дистилляции низкого давления в производстве карбамида по технологии полного жидкостного рецикла. Предложен краткий обзор существующих аналогичных методик. Сделаны и обоснованы допущения, позволяющие рассмотреть данную систему с упрощенных позиций, позволяющих подойти к расчету газожидкостного равновесия как для простых смесей, поскольку в расчёт вводятся концентрации химически не связанных компонентов. Процесс дистилляции рассматривается как обычная ректификация, что существенно упрощает расчеты.

Ключевые слова: производство карбамида, дистилляция, фазовое равновесие, фугитивность, расчет.

Среди производимых азотных удобрений карбамид (мочевина) занимает одно из лидирующих положений. Сегодня в мире он производится в количестве порядка 100 млн т в год. Его широкое применение в сельском хозяйстве обусловлено тем, что карбамид удобен в транспортировке и обладает самым высоким среди азотных удобрений удельным содержанием азота. Также карбамид применяется как пищевая добавка и химическое сырьё в производствах пластмасс, взрывчатых веществ, клея и смол.

Для промышленного производства карбамида во всем мире используют реакцию А.И. Базарова [1] которая в упрощенном виде состоит из двух стадий: образования из аммиака и углекислого газа карбамата аммония и разложения карбамата аммония на карбамид и воду:



В реакторе синтеза карбамида происходит преобразование исходных компонентов: углекислого газа на 60–65 %, аммиака на 40–45%.

Плав, выходящий из узла синтеза, содержит карбамид, как целевой продукт, карбамат аммония, избыток аммиака и углекислого газа, а также воду, образовавшуюся при разложении карбамата аммония по реакции (2). С целью более полного использования сырья необходимо разложить карбамат аммония, находящийся в плаве, а газы (CO_2 и NH_3) выделить и вернуть в реактор синтеза, для этого плав поступает на стадию дистилляции.

Особенностью производства является многостадийность, причем процессы на разных стадиях протекают в различных режимных условиях, в первую очередь, при существенно различных давлениях. Если для стадий высокого давления, особенно для условий синтеза карбамида, методы расчета газо(паро)-жидкостного равновесия разработаны достаточно хорошо [2–4], то для стадий низкого давления методы практически отсутствуют. Оптимизация стадии дистилляции низкого давления, проектирование и модернизация оборудования производятся преимущественно на основании опыта работы аналогичных установок, в основном, методом проб и ошибок, так как теоретические расчеты затруднены из-за отсутствия надежных методик вычисления газожидкостного равновесия в многокомпонентной системе. В лучшем случае при проведении оценочных расчетов рассматривается бинарная система аммиак – вода, равновесные характеристики которой значительно отличаются от существующих.

Известные методики расчета равновесия в данной системе [5–7] можно разделить на две большие группы. К первой относятся методики, учитывающие химические превращения в рассматриваемой системе, они подходят для стадий производства, где преобладают хими-

ческие процессы: синтез, стриппинг-процесс или первая ступень дистилляции схемы с полным жидкостным рециклом. Ко второй – методики, созданные для инженерных расчётов путём простой аппроксимации экспериментальных данных.

При низком и среднем давлениях смеси обычно представляют собой концентрированные растворы карбамида и аммиака в воде. Диоксид углерода содержится в таких системах преимущественно в связанном с аммиаком виде, образуя карбамид и карбамат аммония. Значительное число работ существует для водных кислых систем без растворенного карбамида [8, 9].

Одной из первых методик, в которой рассмотрено взаимодействие аммиак – карбамид и диоксид углерода – карбамид, является методика С. Вичара [10], который предположил, что в определяемые аналитически концентрации жидкой фазы входят вещества в свободной и связанной форме. Для расчёта равновесия в системе он предложил вычислять концентрации компонентов, находящихся в свободной форме. Анализируя преобразование ионов в жидкой фазе, С. Вичар оценил количества CO_2 и NH_3 в жидкости и, применив закон Генри, нашел соответствующие концентрации данных компонентов в газе.

Анализируя данный метод, отметим, что он преимущественно учитывает химические превращения и упрощенно трактует термодинамические процессы, влияющие на равновесие. В работе С. Вичара приведены экспериментальные данные по составу смеси, приходящей на стадию дистилляции в диапазоне давлений 2–25 атм. При ближайшем рассмотрении данных, положенных в основу работы, выясняется, что они представляют собой, по сути, зависимость давления паров аммиака над смесью от концентрации компонентов в смеси, температуры и давления. Концентрации же остальных компонентов паровой фазы являются пренебрежимо малыми и имеют точность в одну значащую цифру, которой нередко является единица. Поэтому расчёты, произведённые в работе, являются чисто эмпирическими.

Большая часть оценок постоянных фазового равновесия K основывается на соотношениях

$$K = \frac{f_i^L / (x_i p_i^0)}{f_i^V / (y_i P)}, \quad K = \frac{\alpha_i f_i^0 / (x_i p_i^0)}{f_i^V / (y_i P)}, \quad (3)$$

где f_i^L – фугитивность i -го компонента в жидкости; f_i^V – фугитивность (летучесть) i -го компонента в паре (газе); f_i^0 – стандартная фугитивность i -го компонента при температуре системы; x_i – концентрация i -го компонента в жидкости; y_i – концентрация i -го компонента в паре (газе); P – полное давление в системе; p_i^0 – давление чистого i -го компонента в паровой фазе; α_i – активность i -го компонента.

Фугитивность – искусственно введенное понятие как мера химического потенциала для неидеальных веществ, используемая как удобный инструмент в термодинамических расчетах. Для каждого i -го компонента смеси условие термодинамического равновесия записывается как

$$f_i^V = f_i^L, \quad (4)$$

то есть при равновесии фугитивности для каждого компонента в обеих фазах должны быть одинаковыми.

Вообще полярные и неидеальные химические системы традиционно рассчитываются с помощью комплексных моделей. В них для расчета коэффициентов фугитивности паров используются уравнения состояния, а для жидкой фазы применяется одна из моделей коэффициентов активности. Модели активности по своей природе являются гораздо более эмпирическими, чем уравнения состояния, и они, как правило, не могут быть использованы для обобщенного применения или экстраполяции на рабочие условия с высокой надежностью. Это, например, модели Ван-Лаара, Маргулиса, Вильсона, NRTL (Non-Random-Two-Liquid), UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) [11].

Относительно новые модели (Вильсона, NRTL, UNIQUAC) вполне надежны, но достаточно сложны и используют дополнительные настраиваемые параметры, выявление кото-

рых представляет определенную сложность. Когда количество данных по смеси ограничено, это приводит к необходимости рассчитывать коэффициенты активности с помощью какой-либо подходящей корреляции, которых на сегодняшний день разработано немного, да и те являются чисто эмпирическими.

Заметим, что рассматриваемая нами стадия производства карбамида имеет место, когда большинство химических превращений в системе уже завершено и может протекать только реакция разложения карбамата аммония с образованием аммиака и диоксида углерода. Анализ опытных данных показывает, что эта реакция преимущественно протекает в кипятильнике, а не в самой колонне дистилляции, причем диоксид углерода вследствие крайне низкой растворимости в воде [12] практически полностью переходит в парогазовую фазу. Выделившийся в кипятильнике диоксид углерода поднимается в колонне дистилляции снизу вверх в качестве инерта, а содержание несвязанного CO_2 в жидкой фазе пренебрежимо мало, в связи с чем его присутствие фактически не оказывает влияния на равновесное состояние системы. Водный раствор карбамида при этом можно рассматривать как идеальную систему [13]. В связи с изложенным отметим, что собственно для процесса дистилляции, протекающего в колонне, большую роль на равновесие оказывает термодинамическое состояние системы.

В этом случае, как и во многих задачах, связанных с равновесием пар – жидкость, можно в принципе обойтись и без использования понятия активности (коэффициента активности), если использовать достаточно надежное уравнение состояния, которое позволяет осуществить оценку равновесных значений термодинамических величин.

Для расчета равновесия в системе газ (пар) – жидкость разработано достаточно много уравнений состояния, начиная с классического уравнения Ван дер Ваальса. Из наиболее широко применяемых на сегодняшний день уравнений состояния можно назвать уравнение Редлиха – Квонга, модифицированное Соувом [14, 15], уравнение Пенга – Робинсона [16] и уравнение Бенедикта – Вебба – Рубина, модифицированное Старлингом [17]. У каждого уравнения состояния есть свои преимущества и недостатки. Первые два уравнения являются двухпараметрическими, постоянные которых могут быть определены на основе эмпирических данных для каждого компонента смеси. Последнее имеет одиннадцать постоянных, которые приходится определять для каждого из компонентов. Это требует гораздо большего объема данных и существенно усложняет расчеты.

Для сложных систем опасность применения уравнений состояния заключается в том, что результаты расчетов являются надежными только для того диапазона температур и давлений, при которых были рассчитаны эмпирические константы, входящие в состав этих уравнений. Для расчетов вне этого диапазона необходимо экстраполировать данные, что может привести к серьезным ошибкам, особенно если уравнения состояния сложны и содержат много параметров. В связи с данным замечанием отметим, что для решения поставленной задачи разумно использовать достаточно простое уравнение состояния, но ограничить его применение условиями рассматриваемого процесса дистилляции.

В качестве основы для расчета газо(паро)-жидкостного равновесия в рассматриваемых условиях принимаем уравнение состояния Пенга – Робинсона. Это уравнение успешно используется для описания состояния равновесия углеводородных систем, однако опыт его применения показывает, что оно позволяет описывать большой круг систем в широком интервале условий.

Связь фугитивности с температурой и давлением в системе выражается формулой

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP, \quad (5)$$

где v – мольный объем, $\text{м}^3/\text{моль}$; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, $R=8314$, Дж/(кмоль·К).

Фугитивность конкретного k -го компонента в смеси на основе уравнения состояния Пенга – Робинсона определяется по формуле

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right), \quad (6)$$

где k, i – номера компонентов, x_i – концентрация компонента в жидкости, Z – фактор сжимаемости газа ($Z = P_0 / RT$); A, B – константы уравнения ($A = aP / (R^2 T^2)$, $B = bP / (RT)$); a, b – обобщенные параметры ($a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_i^{0,5} a_j^{0,5} (1 - \delta_{ij})$; $b = \sum_i x_i b_i$).

Константы уравнения (6) и фактор сжимаемости связаны соотношением

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (7)$$

Обобщенные параметры a и b , входящие в уравнение (6), для определения фугитивности рассчитываются на основе бинарных коэффициентов попарного взаимодействия компонентов δ_{ij} , отражающих неидеальность раствора и подлежащих определению из экспериментальных данных; параметров a_i и b_i для конкретных веществ при конкретной температуре, которые могут быть рассчитаны по значениям критического давления $P_{кр*i*}$, критической температуры $T_{кр*i*}$ для каждого i -го компонента, масштабного коэффициента, зависящего от редуцированной температуры $T_{ред}$ и фактора ацентричности молекулы вещества ω .

Для компонентов H_2O , NH_3 применимость данного подхода вполне возможна, однако задачу осложняет присутствие карбамида и карбамата аммония. Как отмечалось, при малом давлении, соответствующем условиям дистилляции второй ступени, карбамид в растворенном состоянии относится к жидкой фазе и образует с водой идеальную смесь, частично растворяющую аммиак. Для того чтобы расчёт стал возможен, вводим допущение, что карбамид, не обладающий в природе критическим состоянием, в растворенном виде подчиняется термодинамическим закономерностям, характерным для веществ, имеющих критическое состояние. Для определения псевдокритических параметров карбамида параллельно использовались методы Мейснера и Риделя [18], которые дали сопоставимые результаты. Согласно расчётам псевдокритические параметры для карбамида составили $T_{кр} = 540^\circ K$; $P_{кр} = 74,6$ ат. Затем были определены ацентрические факторы [19] для всех компонентов системы.

Достаточно большую трудоемкость составило определение бинарных коэффициентов взаимодействия компонентов. Для этого использовался массив экспериментальных данных по равновесию систем аммиак – вода, карбамид – аммиак, карбамид – вода, приведенный в [1]. Массив данных анализировался и приводился к условиям рассматриваемой задачи, после чего обрабатывался для получения искомого результата.

Например, данные по равновесию в системе аммиак – вода проиллюстрированы на рис. 1. На графике имеются две ярко выраженные области. Первая область, в пределах которой кривая концентраций близка к прямой линии, может быть ограничена концентрациями в газе 0...60%. Вторая область, при концентрациях в газе выше 60%, характеризуется нелинейным поведением равновесных кривых. Учитывая, что на рассматриваемой стадии производства концентрация аммиака составляет около 5%, нами при выполнении расчетов использованы данные только из первой области.

При обработке данных проводился поиск значения бинарного коэффициента δ соответствующего наименьшему значению качественного параметра σ :

$$\sigma = \sum (f_i^V - f_i^L)^2. \quad (8)$$

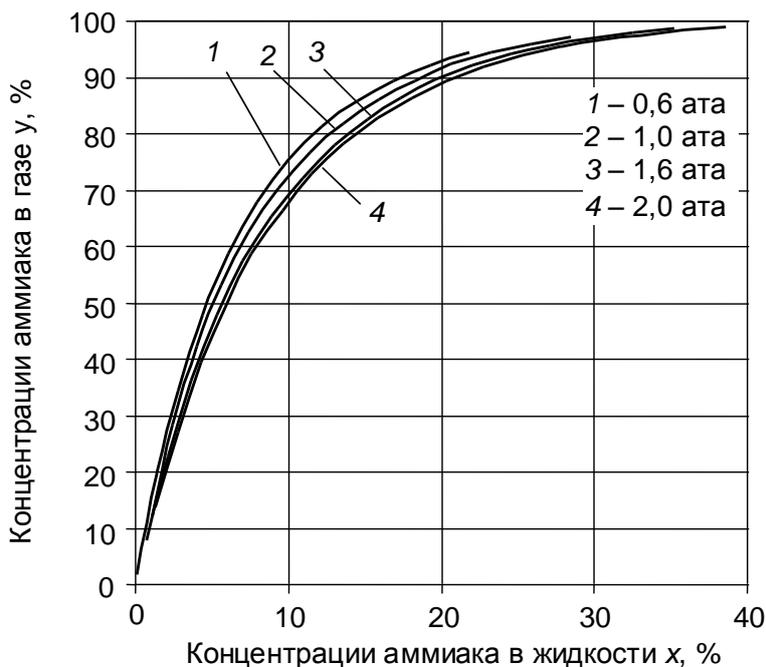


Рис. 1. Равновесие в системе аммиак – вода

При выполнении расчётов возникла необходимость поиска корней уравнения третьей степени, для чего выбран численный способ поиска корня. Для этого составлена специальная программа, с помощью которой происходит сканирование исследуемой функции в заданном интервале с уменьшающимся шагом до момента обнаружения трёх знакопеременных интервалов. Затем, для уточнения корня, процедура повторялась с уменьшающимся шагом. Точность вычисления корня составила $\pm 0,00001$. В результате расчётов получено значение $\delta = -0,25$. По полученным данным по уравнению (6) получены значения фугитивности аммиака в жидкой и газовой фазах для бинарной системы аммиак – вода. Из графика (рис. 2) видно, что при найденном значении δ достаточно четко выполняется условие термодинамического равновесия $f_i^V = f_i^L$.

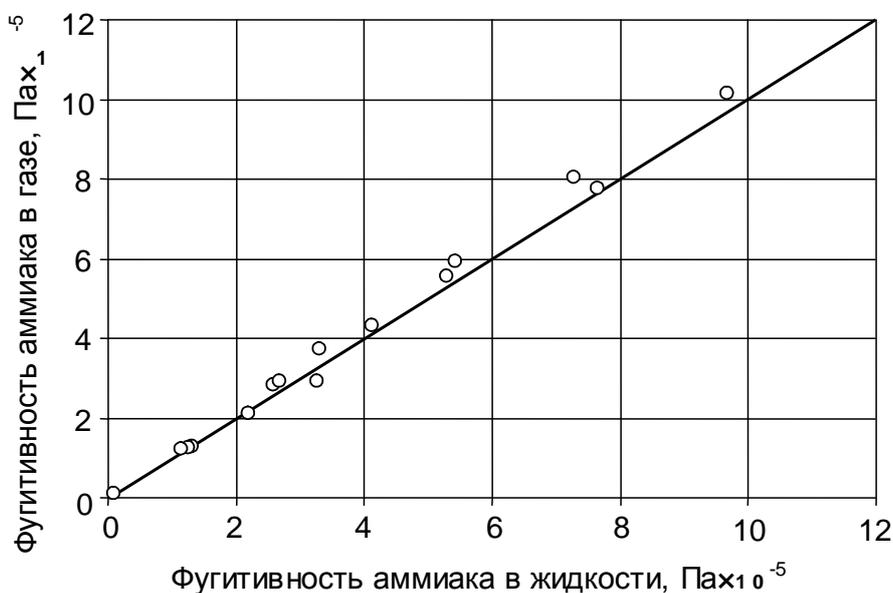


Рис. 2. Рассчитанные значения фугитивности аммиака в жидкости и газе для бинарной системы аммиак - вода

Для выполнения расчётов необходимо знание коэффициента парного взаимодействия δ для системы аммиак – диоксид углерода. Анализ диаграммы тройной системы $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ с нанесёнными изобарами давления насыщенных паров [20] показал, что растворимость диоксида углерода в аммиаке пренебрежимо мала. Вследствие этого, коэффициент δ для данной пары был принят равным нулю.

Аналогично, параметр δ для системы диоксид углерода – вода из-за низкой растворимости CO_2 при данных условиях [12], принят равным нулю. Данные допущения не внесут в расчёт значительной погрешности.

Для определения бинарных параметров равновесия системы аммиак – карбамид использованы экспериментальные данные по растворимости карбамида в жидком аммиаке [1, с. 248] и давлению паров аммиака над насыщенными растворами карбамида в жидком аммиаке [1, с. 252]. Последние аппроксимированы выражением

$$p_{\text{ам}} = 0,0112 t + 0,443, \quad (9)$$

где $p_{\text{ам}}$ – давление паров аммиака над раствором, МПа; t – температура, °С.

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0,988$. Затем данные по растворимости пересчитаны в виде функции давления аммиака от концентрации карбамида в растворе (табл. 1), которая послужила отправной точкой для расчета газожидкостного равновесия бинарной системы карбамид – аммиак. При этом введено допущение, что карбамид в газовой фазе отсутствует.

Таблица 1

Параметры газожидкостного равновесия карбамид – аммиак

| Температура, °С | -20 | -10 | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация карбамид, % масс | 23,1 | 28,2 | 34,3 | 41,3 | 49,2 | 58,0 | 67,7 | 75,9 | 78,7 | 81,7 |
| Давление аммиака, МПа | 0,219 | 0,331 | 0,443 | 0,555 | 0,667 | 0,779 | 0,891 | 1,003 | 1,115 | 1,227 |

Определение параметра бинарного взаимодействия производилось аналогично рассмотренному для системы аммиак – вода. В результате расчёта получено пренебрежимо малое значение $\delta = -0,01$. Для проверки найденных значений производился обратный расчёт концентрации аммиака в жидкости по давлению аммиака над раствором. Вычисленная обратным расчётом концентрация сопоставлена с табличными данными [1] с удовлетворительным результатом.

Определение коэффициента бинарного взаимодействия пары карбамид – вода проводилось на базе экспериментальных данных растворимости карбамида в воде [1, с. 248], температуры кипения водных растворов карбамида и содержания карбамида в парах над его водными растворами [1, с. 250]. Пересчет табличных данных позволил проанализировать поведение системы при равновесии. На рис. 3 показана диаграмма равновесия системы при давлениях, близких к атмосферному.

Для корректировки данных при более высоких давлениях, а также для расчета коэффициента бинарного взаимодействия карбамат аммония – аммиак использованы экспериментальные данные по составу системы аммиак – диоксид углерода – вода – карбамид, приведенные в работе [10]. Эти данные были пересчитаны нами с учетом следующих предположений:

- взаимная растворимость аммиака и диоксида углерода пренебрежимо мала;
- диоксид углерода при рассматриваемых условиях практически не растворяется в воде.

На основании этого примем, что весь экспериментально определяемый в жидкости диоксид углерода связан в форме карбамата аммония. Так как анион карбамата аммония химически связывает две молекулы аммиака и одну молекулу диоксида углерода, то

концентрация свободного аммиака в жидкости определяется вычитанием из количества экспериментально определенного аммиака удвоенной концентрации диоксида углерода. Кроме того, отметим, что карбамид и карбамат аммония при рассматриваемых условиях практически не присутствуют в паровой фазе, поэтому упругость их паров принята равной нулю, однако результаты расчета фазового равновесия будут меняться в зависимости от наличия карбамида, что учитывается ненулевым значением параметров бинарного взаимодействия карбамид – аммиак, карбамид – вода, карбамат аммония – аммиак.

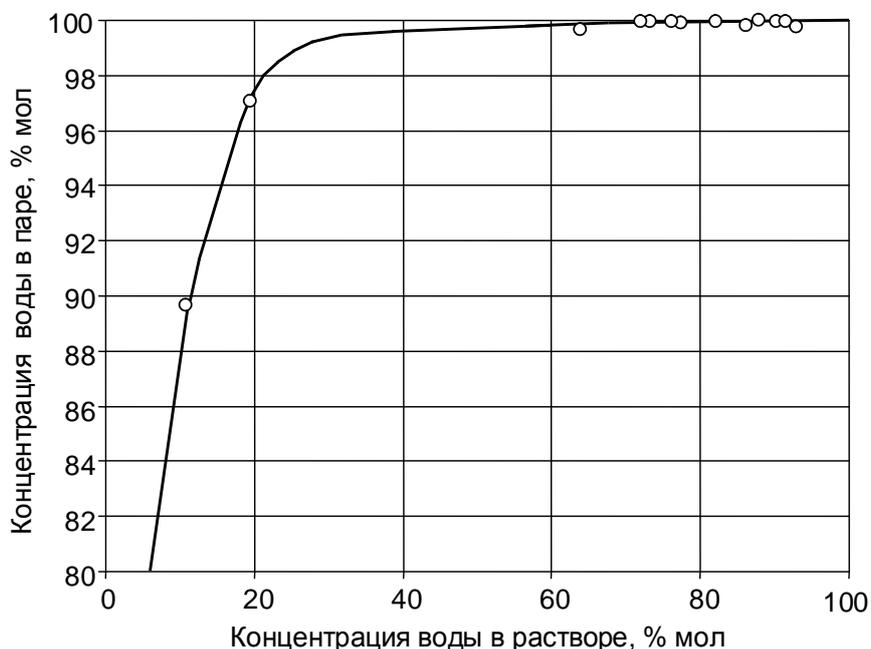


Рис. 3. Диаграмма равновесия системы карбамид – вода

Результаты пересчета приведены в табл. 2. Концентрации веществ нормированы на единицу.

Таблица 2

Результаты пересчета экспериментальных [10] концентраций веществ

| Температура, °С | Давление (абс), атм | Содержание веществ в жидкости, (% мольн.)* | | |
|-----------------|---------------------|--|--------|------------------|
| | | аммиак | вода | карбамат аммония |
| 60 | 7,8 | 0,4475 | 0,3557 | 0,0536 |
| 60 | 4,0 | 0,3082 | 0,4508 | 0,0591 |
| 60 | 3,3 | 0,3032 | 0,4050 | 0,1283 |
| 60 | 7,0 | 0,3674 | 0,3626 | 0,1249 |
| 60 | 2,0 | 0,1437 | 0,5151 | 0,1337 |
| 60 | 8,5 | 0,4400 | 0,2508 | 0,0567 |

* – остальное карбамид

По данным рис. 3 и табл. 2 производился расчёт параметров бинарного взаимодействия карбамид – вода и карбамат аммония – аммиак, которые составили 0,1 и – 0,09 соответственно.

Определённые коэффициенты бинарного взаимодействия использовались для обратного расчёта равновесных концентраций, которые сопоставлялись с экспериментальными данными [1, 10]. Заметим, что для сопоставления использовались только значения, соответствующие условиям близким к условиям, дистилляции второй ступени. Результаты сравнения показали неплохую сходимость.

Таким образом, задача расчетов составов фаз заключается в том, чтобы с учетом найденных ранее бинарных коэффициентов произвести расчет фугитивностей в фазах по уравнению (6) и выразить концентрации компонентов смеси через фугитивности компонентов по соотношению (3). Разумеется, эта задача требует итерационных расчетов и реализуется с помощью вычислительной техники.

В результате сопоставления экспериментальных и расчетных данных установлено, что они вполне удовлетворительно согласуются. Это позволяет сделать вывод о достоверности предложенной методики и её пригодности для выполнения расчетов.

Библиографический список

1. Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты: Производство азотных удобрений: Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений: Энергоснабжение производств связанного азота и органических продуктов: Техника безопасности производств связанного азота и органических продуктов / 2-е изд. перераб., под общ. ред. Е.Я.Мельникова. М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. **Piotrowski, J.** Thermodynamic model of chemical and phase equilibrium in the urea synthesis process / J. Piotrowski, R. Kozak, M. Kujawska // *Chemical Engineering Science*. 1998. V. 53. N 1. Pp. 183–186.
3. **Lemkowitz, S. M.** An empirical thermodynamic model for the ammonia-water-carbon dioxide system at urea synthesis conditions / S. M. Lemkowitz, M. De Cooker, P.J. Van Den Berg // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 2007. V.23. N 1. Pp.63–76.
4. **Lemkowitz, S.M.** Phase equilibria in ammonia - carbon dioxide systems at and above urea synthesis conditions / S.M. Lemkowitz, J.C. Van Erp, D.M. Rekers, P.J. Van Den Berg // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1980. V. 30. N 1. Pp. 85–101.
5. **Горловский, Д.М.** Технология карбамида / Д.М. Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981. – 320 с.
6. **Кучерявый, В.И.** Синтез и применение карбамида / В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев. – М.: Химия, 1970. – 448 с.
7. **Кучерявый, В.И.** Расчет равновесного распределения NH_3 , CO_2 , H_2O между жидкостью и паром и давления в системах $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ / В.И. Кучерявый, Г.Н. Зиновьев // *Химическая промышленность*. 1969. № 5. С. 354.
8. **Pawlikowski, E.M.** Phase Equilibria for Aqueous Solutions of Ammonia and Carbon Dioxide / E.M. Pawlikowski, J. Newman, J.M. Prausnitz // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982. V. 21. №4. Pp. 764-770.
9. **Kawazuizhi, K.** Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium for the System Ammonia-Carbon Dioxide-Water / K. Kawazuizhi, J.M. Prausnitz // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V.26. №7. Pp. 1482–1485.
10. **Wicar, S.** Calculation of Vapour-Liquid Equilibrium in the System Urea-Ammonia-Carbon Dioxide and Water // *Brit. Chem. Eng.*, 1963. V. 8. №12. Pp. 818–822.
11. **Рид, Р.** Свойства газов и жидкостей: справочное пособие: пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; под ред. Б.И.Соколова. – 3-е изд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
12. **Пасманик, М.И.** Производство хлора и каустической соды: справочник / М.И. Пасманик, Б.А. Сасс-Тисовский, Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1966. – 312 с.
13. **Дыбина, П.В.** Расчеты по технологии неорганических веществ / П.В. Дыбина, А.С. Соловьева, Ю.И. Вишняк; под ред. П.В. Дыбиной. – М.: Высш. школа, 1967. – 523 с.
14. **Redlich, O.** The Thermodynamics of Solutions V: An Equation of State / O. Redlich, Kwong J.N.S. // *Chem. Reviews.*, 1949. V. 44. Pp. 233–244.
15. **Soave, G.** Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State // *Chem. Eng. Sci.* 1972. V. 27. N 6. Pp. 1197–1203.
16. **Peng, D.Y.** A New Two-Constant Equation of State / D.Y. Peng, D.B. Robinson // *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976. V. 15. N1. Pp. 59–64.
17. **Starling, K.E.** Thermodata Refined for LPG Industrial Applications / K.E. Starling, M.S. Han // *Hydrocarbon Proc.* 1972. V. 51. Pp. 107–115.

18. **Бретшнайдер, С.** Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета: пер. с польск.; под ред. П.Г. Романкова. – М.-Л.: Химия, 1970. – 535 с.
19. **Pitzer, K.S.** The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization / K.S. Pitzer, D.Z. Lippmann, Carl R.F. Jr., C.M. Hug-gins, D.E. Peterson // J.Am.Chem.Soc. 1955. V. 77. N 13. Pp. 3433–3440.
20. Frejacques, M. Les bases theoriques de la synthese industrielle de l'ure // Chim. & Ind. (Paris). 1948. V. 60. N 1. Pp. 22–27.

*Дата поступления
в редакцию 02.02.2010*

A.S. Rodionov, A.A. Sidiagin

CALCULATION OF GAS-LIQUID EQUILIBRIA AT THE DISTILLATION STAGE IN UREA PRODUCTION

In this paper the technique of calculating characteristics of an equilibrium condition between liquid and gas (vapor) phases is presented. The technique is considered for a distillation stage of low pressure in urea production on the technology of a total liquid recycle. In the paper the brief review of existing similar techniques is resulted. The assumptions permitting to consider the given system from simplified positions are made and justified. These positions enable to approach the calculation of gas (vapor)-liquid equilibrium as for simple mixtures because concentrations of chemically unbound components are put into calculation. Thus, the process is considered from a thermodynamic point of view. The calculation is based on equation of state. The main idea is to look at the process as at usual distillation that will allow to essentially simplify calculations.

Key words: urea production, distillation, phase equilibrium, fugacity, calculation.