

ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЯ ПИТАНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

*А.К. Фролова, профессор, Л.А. Хахин, аспирант
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: dlinn@ya.ru*

Разработаны критерии оценки оптимального уровня питания ректификационных колонн на основе составляющих производства энтропии для случая бинарных и многокомпонентных смесей любой физико-химической природы. С помощью этих критериев определены уровни оптимальной подачи, подтвержденные данными натурального эксперимента.

Ключевые слова: ректификация, оптимизация, энтропия

Как известно, для расчета ректификации смесей, содержащих n компонентов, существует три вида задач: проектная, поверочная и проектно-поверочная [1]. Отнесение к тому или иному виду определяется набором независимых переменных, в то время как само число независимых переменных инвариантно относительно вида задачи.

Каждая из задач, кроме проектно-поверочной, имеет свою область применения, однако общим для всех видов является необходимость поиска оптимального расположения уровня питания колонны с целью сокращения затрат энергии, приходящихся на единицу получаемого целевого продукта. Таким образом, определение оптимального уровня подачи исходной смеси в колонну непрерывного действия является одной из задач термодинамической оптимизации ректификационных процессов.

В общем случае число независимых переменных процесса ректификации n -компонентной смеси в двухсекционной колонне определяется уравнением [2]:

$$f = n + 2N^l + 2N^m + 10 \quad (1)$$

Ранее нами была исследована ректификация бинарных смесей в режиме проектного [3] и поверочного расчета [4]. С использованием энтропийного критерия было установлено, что в случае проектного расчета, когда составы конечных продуктов закреплены, на оптимальной тарелке питания наблюдается минимум производства энтропии. При решении поверочной задачи наблюдался максимум этой величины [4].

В случае бинарных смесей решать проектно-поверочную задачу не имеет смысла. Эта задача возникает при переходе к многокомпонентным смесям, ректификация которых по сравнению с бинарными смесями

приобретает новые свойства и особенности.

Во-первых, в случае ректификации многокомпонентных смесей, особенно азеотропных, концентрация компонента, имеющего наименьшую температуру кипения, может понижаться при приближении траектории ректификации к составу дистиллята. Это связано с тем, что понятия «легколетучий» и «тяжелолетучий компонент» носят локальный характер, т.е. летучесть компонента здесь выражается значением коэффициента распределения i -го компонента K_i между паровой и жидкой фазами большим или меньшим единицы. В определенной области концентрационного симплекса это касается всех многокомпонентных смесей, включая идеальные смеси, подчиняющиеся законам Рауля и Дальтона.

Во-вторых, в случае ректификации идеальных и зетропных смесей в колонне нет ни одного состава, равного составу исходной смеси. Это связано с тем, что компоненты, занимающие промежуточное положение по коэффициентам распределения K_i , как правило, имеют максимумы концентраций вдоль траектории ректификации. При бесконечном флегмовом числе в n -компонентной смеси количество таких максимумов наибольшее и равно $n-2$ при условии, что в кипятильнике будет чистый тяжелолетучий компонент, а в дистилляте – чистый легколетучий компонент. При конечном флегмовом числе их количество обычно меньше и зависит от выбранного заданного разделения, которое может быть первым, вторым или промежуточным [5].

В-третьих, в случае ректификации многокомпонентных смесей, содержащих азеотропы различной компонентности, при бесконечном флегмовом числе наблюдаются как мак-

симумы, так и минимумы концентраций компонентов вдоль траектории ректификации [6].

Кроме перечисленных особенностей, проектный расчет в чистом виде может быть осуществлен только для бинарных смесей. Дело в том, что в случае многокомпонентных смесей согласно уравнению (1) в проектной задаче нужно задать по одной концентрации в дистилляте, кубовом продукте и на уровне питания. Кроме этого необходимо задать первое приближение полных составов конечных продуктов и использовать процедуру многих итераций. Таким образом, для многокомпонентной смеси проектный вариант решается в режиме проектно-проверочной задачи. Как результат, составы дистиллята, кубового продукта и на уровне питания сохраняют только постоянные концентрации заданных компонентов и изменяются при переходе от одного итерационного цикла к другому. Наконец, определение минимального флегмового числа для многокомпонентных смесей, особенно для неидеальных, на сегодняшний день представляет собой задачу, решенную лишь частично для трех- и четырехкомпонентных смесей.

Рассмотренные выше закономерности резко отличают ректификацию многокомпонентных даже идеальных смесей (не говоря уже о неидеальных смесях) от ректификации бинарных смесей. Наличие единичных α -многообразий в многокомпонентных смесях приводит к возникновению S -образных траекторий ректификации. Последнее при определенных условиях, в том числе определенных соотношениях дистиллята и кубового продукта, позволяет получить состав на уровне питания, равный составу исходной смеси [5, 6]. Подобная ситуация иногда проявляется и в ректификации многокомпонентных смесей, имеющих азеотропы различной компонентности.

В настоящее время наиболее изученными являются диаграммы траекторий ректификации неидеальных трёхкомпонентных смесей [7]. Для них определены все фазовые портреты при бесконечном флегмовом числе и бесконечном числе тарелок, т.е. в условиях четкой ректификации [6–8], диаграммы единичных K - [8] и α -линий [9].

Указанные особенности порождают множество случаев поведения трёхкомпонентных смесей в процессе ректификации. Таким образом, переход к многокомпонентным смесям приводит к задачам, решение которых отличается от решения подобных задач для бинарных смесей.

Для бинарных смесей оптимальное распо-

ложение уровня питания ректификационной колонны определяется следующими соотношениями:

- для колонн с дифференциальным изменением составов в контактирующих потоках (пленочных и насадочных)

$$x_1^{III} = x_1^F; \quad (2)$$

- для колонн с дискретным изменением состава (тарельчатых)

$$x_1^{m+1} \geq x_1^F \geq x_1^{m-1}. \quad (3)$$

В работе [10] было предложено для тарельчатых колонн сохранить неравенство (3) в относительных долях для так называемых ключевых компонентов. Авторы пришли к заключению о приближенном характере этого неравенства и рассмотрели различные эмпирические соотношения. Попытки автора работы [11] доказать теорему об оптимизации уровня подачи исходной смеси на основе концепции ключевых компонентов не привели к успеху. Однако эта идея оказалась весьма востребованной на стадии создания приближенных методов расчета ректификации многокомпонентных смесей. В работах [12–15] предложено определять оптимальное положение тарелки питания, используя соотношение (3) для относительных концентраций компонентов так называемой разделяемой пары.

Исследования, посвященные оптимальному расположению тарелки питания при ректификации многокомпонентных смесей, за исключением работ [12–15], в основном относились к идеальным или близким к идеальным смесям. В работе [16] исследовался уровень подачи питания, на котором в общем случае происходит смешение двух паровых потоков и двух жидких потоков. Составы и количества, а также температура пара и жидкости, поступающих на тарелку питания, являются функцией температуры питания и номера тарелки питания. Наиболее выгодные температура и агрегатное состояние питания соответствуют такому значению критерия $\varphi = \varphi(T_F, N_F)$, которое будет минимальным среди всех оптимальных значений Φ_T , найденных по одной переменной $\varphi_T = \varphi(N_F)$, т.е. при $T_F = const$. Для разных составов исходной смеси авторы нашли локальные минимумы функции φ по переменной N_F . Одновременно авторы предложили термодинамический критерий, в соответствии с которым оптимальная температура питания T_F и оптимальный уровень подачи исходной смеси отвечают минимальному приращению энтропии ΔS , обусловленной нали-

чем конечных разностей концентраций ΔS_z и температур ΔS_T смешиваемых потоков, т.е.: $\Delta S = \Delta S_z + \Delta S_T$, (4)

$$\Delta S_z = \Delta S_x + \Delta S_y = -L_F R \sum_1^n x_i^{(F)} \ln x_i^{(F)} - L_{N+1} R \sum_1^n x_i^{(N+1)} \ln x_i^{(N+1)} + L_N R \sum_1^n x_i^{(N)} \ln x_i^{(N)} - V_F R \sum_1^n y_i^{(F)} \ln y_i^{(F)} - V_{N-1} R \sum_1^n y_i^{(N-1)} \ln y_i^{(N-1)} + V_N R \sum_1^n y_i^{(N)} \ln y_i^{(N)}$$
 (5)

$$a \quad \Delta S_T = L_F C_{P;L} \ln \frac{T_N}{T_F} + L_{N-1} C_{P;L} \ln \frac{T_N}{T_{N-1}} + V_F C_{P;V} \ln \frac{T_N}{T_F} + V_{N-1} C_{P;V} \ln \frac{T_N}{T_F}.$$
 (6)

В уравнении (6) учтено, что тепло подводится в кубе и отводится в дефлегматоре. [16] результаты оптимизации температуры питания при разделении смеси, содержащей водород, метан, этилен, этан, а также углеводороды C₃ и C₄.

В табл. 1 приведены полученные авторами [16] результаты оптимизации температуры питания процесса деметанизации [16].

Таблица 1. Оптимизация температуры питания процесса деметанизации [16].

| Температура потока питания, К | ΔS_z кДж/град | ΔS_T кДж/град | ΔS кДж/град |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 247 | 58.23 | 49.31 | 107.54 |
| 237 (оптимум) | 59.51 | 38.58 | 98.09 (min) |
| 227 | 61.59 | 54.53 | 116.11 |

Результаты расчетов показали, что критерий Φ и термодинамический критерий оптимальности ΔS дают одинаковый оптимум (минимум) по обеим переменным. Таким образом, подтверждено, что оценка экономичности и, следовательно, правильности подачи питания сводится к расчету необратимости на тарелке питания.

Сопоставление этих результатов, полученных для многокомпонентной смеси, с результатами работ [3, 4] позволяет сделать вывод, что решаемая задача относится к проектному варианту расчета. Последнее означает, что минимальное флегмовое число определялось одним из известных в то время приближенных методов расчета, например, изложенным в работе [17].

Авторы [16] утверждают, что при фиксированной температуре питания можно применять более простые критерии, предложенные Хенстебеком [17]. Далее они указывают, что

$$\eta = \frac{\sum_1^n x_i^{(F)} \ln x_i^{(F)} - \frac{D}{F} \sum_1^n x_i^{(D)} \ln x_i^{(D)} - \left(1 - \frac{D}{F}\right) \sum_1^n x_i^{(W)} \ln x_i^{(W)}}{\sum_1^n x_i^{(F)} \ln x_i^{(F)}} \quad (8)$$

Оптимальное расположение уровня питания обеспечивает максимум критерия η . В работе [19] критерий η рекомендован как универсальный для близких к идеальности многокомпонентных смесей, содержащих углеводороды, при постоянстве энергии, затрачиваемой на ректификацию. Вместе с тем, помимо огра-

общепринятый критерий:

$$\frac{x_{iN}}{x_{jN}} \leq \frac{x_{iF}}{x_{jF}} \leq \frac{x_{i(N+1)}}{x_{j(N+1)}} \quad (7)$$

в общем случае не применим, особенно при близком к минимальному флегмовому числу.

Исследование результатов, полученных авторами [16], показывает, что наличие минимума на зависимости ΔS от температуры питания не решает проблемы выбора оптимального уровня питания, а лишь свидетельствует о том, что оптимальным агрегатным состоянием исходной смеси при закреплении числа тарелок и уровня подачи является состояние насыщения при выбранном давлении.

В работе [18] для определения оптимального уровня питания при ректификации идеальных многокомпонентных смесей использовалось отношение минимальной (η) работы разделения к работе разделения исходной смеси на чистые компоненты:

ничения, связанного с идеальностью смеси, этот критерий может быть использован только для приближенного решения поверочной задачи, так как для проектной задачи величины составов дистиллята и куба являются постоянными величинами, заданными заранее. Автор [18] исключил из рассмотрения температуру, однако это возможно сделать

только для идеальных смесей, в то время как для неидеальных смесей активность каждого компонента a_i является функцией концентрации и коэффициентов активности:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (9)$$

а коэффициент активности каждого из компонентов является функцией температуры

$$\eta = \frac{\sum_1^n x_i^{(F)} \ln(\gamma_i^{(F)} x_i^{(F)}) - \frac{D}{F} \sum_1^n x_i^{(D)} \ln(\gamma_i^{(D)} x_i^{(D)}) - \left(1 - \frac{D}{F}\right) \sum_1^n x_i^{(W)} \ln(\gamma_i^{(F)} x_i^{(W)})}{\sum_1^n x_i^{(F)} \ln(\gamma_i^{(F)} x_i^{(F)})} \quad (11)$$

В работе [21] исследовалась взаимосвязь между энергозатратами на разделение методом ректификации и термодинамической эффективностью предложенных технологических решений. В качестве критерия термодинамической эффективности было принято количество энтропии, произведенной в процессе необратимой ректификации [22]. В основу вычисления последней положена идея работы разделения [23], при этом использовалось уравнение:

$$\Delta S = \int_{T_D}^{T_W} \frac{C_p(T)}{T} dT + \sum_{T_D}^{T_W} \frac{1}{T_i} C_p(T) dT \quad (12)$$

Вычисленные зависимости носили кусочно-линейный характер, скачки на которых соответствовали уровню ввода потоков в колонну. В работе [22] показано, что имеет место корреляция между данными по энергозатратам и данными по производству энтропии. Автор рассматривал экстрактивную ректификацию в двухколонной установке, одна из колонн которой имела стриппинг. Производство энтропии считалось на каждой ступени с последующим суммированием. Подобная методика, безусловно, верна для случая прямотока, однако является приближенной для случая противотока. Необходимо отметить, что ранее потарельчатый расчет производства энтропии был выполнен в работе [24]. Кроме этого, в работе [21] использовалась в качестве переменных только температура, т.е. концентрационная составляющая игнорировалась. Это допущение в конкретном рассмотренном случае не внесло существенных погрешностей в полученные результаты.

Приведенный обзор научных источников показывает необходимость дальнейшей разработки подходов к определению оптимального уровня подачи исходной смеси в ректификационную колонну непрерывного действия, разделяющую многокомпонентные и бинарные смеси различной физико-химической

и состава, так как

$$\frac{d \ln \gamma_i}{dT} = \frac{\overline{H_i} - H_i^0}{RT^2} \quad (10)$$

Исключение здесь составляют атермические растворы, для которых коэффициенты активности не зависят от температуры, а зависят только от состава [20]. Для них уравнение (8) может быть переписано в виде:

природы. Создание такого подхода, базирующегося на совокупности критериев, и является целью данной работы. Первый этап заключается в определении полной величины возникновения энтропии. Для упрощения предположим, что исходная смесь подается в состоянии кипящей жидкости. Согласно закону Гленсдорфа-Пригожина [25] производство энтропии в ректификационной колонне непрерывного действия, работающей в стационарном режиме, является минимальным по сравнению с нестационарным процессом, но представляет собой конечную величину. Произведенная энтропия выводится в окружающую среду вместе с материальными и тепловыми потоками. В связи с этим, в отличие от рассмотренных выше методов, необходимо из полного баланса энтропии определить величину ее возникновения (источник энтропии). Здесь нет необходимости в использовании метода, изложенного в работе [21], поскольку любое изменение пути дает другое значение величины источника, что в конечном итоге отразится на величине энтропии, отводимой в окружающую среду.

В общем случае производство энтропии σ определяется уравнением [4]:

$$\sigma = \frac{q_D}{T_D} - \frac{q_W}{T_W} + DS^{(D)} + WS^{(W)} - FS^{(F)} \quad (13)$$

Это уравнение получено из баланса энтропии, в котором производство энтропии рассматривается как источник.

Выделим в уравнении (13) две составляющие, связанные с энергетическими (σ_T) и массовыми (σ_x) потоками. Тогда можно записать:

$$\left(\frac{q_D}{T_D} - \frac{q_W}{T_W} \right) = \sigma_T \quad (14)$$

$$DS^{(D)} + WS^{(W)} - FS^{(F)} = \sigma_x \quad (15)$$

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_x \quad (16)$$

Каждая из составляющих уравнения (16), как показали наши исследования, может

выступать критерием оптимального расположения уровня питания, при этом все составляющие достигают экстремума, но для ряда смесей σ_x может оставаться постоянной величиной. Последнее справедливо всегда в случае проектной задачи.

Рассмотрим также уравнение энергетического баланса процесса ректификации:

$$q_w - q_D + FH^{(F)} - DH^{(D)} - WH^{(W)} = 0 \quad (17)$$

Для него характерна следующая закономерность: при оптимальном уровне питания максимальному значению составляющей $(FH^{(F)} - DH^{(D)} - WH^{(W)})$ соответствует минимум разности $q_w - q_D$ и наоборот.

Если решается поверочная задача, то можно использовать в качестве дополнительного критерия разность обратных температур $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_w}$, величина которой достигает максимума при оптимальном уровне питания. Это особенно важно, так как при обычной ректификации многокомпонентных смесей температура является единственным однонаправленным свойством вдоль траектории процесса. И при максимально возможной разности температур кипения кубового продукта и дистиллята, т.е. при оптимальном уровне питания, траектория ректификации имеет наибольшую протяженность на скалярном температурном поле.

Таким образом, каждый из приведенных выше критериев можно использовать для определения оптимального расположения уровня питания в случае поверочного расчета. Однако следует учитывать, насколько ярко выражен экстремум величины того или иного критерия при варьировании тарелки питания, и отдавать предпочтение тому из них, который однозначно указывает на оптимальный уровень подачи питания.

Проиллюстрируем возможность применения набора критериев на примере ректификации бинарных смесей различной физико-химической природы. Нами были проведены серии вычислительных экспериментов с использованием программного комплекса ChemCad и уравнения NRTL.

В табл. 2 представлена обобщающая информация о величинах выбранных критериев $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_w}$, $q_w - q_D$, σ_T , σ_x и σ (вид экстремума и его знак при оптимальной тарелке питания) для ряда бинарных смесей при различных составах исходной смеси, флегмовых числах, соотношениях W/D и разном

общем числе тарелок N в поверочном варианте расчета. Нумерация тарелок ведётся сверху колонны (1-я тарелка – конденсатор).

Вычислительный эксперимент показал, что при оптимальном уровне питания колонны:

1) величина $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_w}$ всегда положи-

тельна и достигает максимума. Последнее подтверждает положение о наибольшей протяженности в этом случае траектории ректификации на температурном скалярном поле.

2) Величина $q_w - q_D$ может иметь минимум или максимум. Соответственно, $FH^{(F)} - DH^{(D)} - WH^{(W)}$ может иметь максимум или минимум, что определяется характером зависимости мольных энтальпий $H^{(D)}$, $H^{(W)}$ и $H^{(F)}$ от состава, температуры и физико-химической природы смеси.

3) σ_T – всегда положительна и характеризуется максимальным или постоянным значением.

4) σ_x – имеет минимум, максимум или является постоянной величиной. Это может быть следствием сложной зависимости энтропий потоков $S^{(D)}$, $S^{(W)}$ и $S^{(F)}$ от состава, температуры и физико-химической природы смеси.

5) Общее производство энтропии σ всегда характеризуется положительной максимальной величиной (для ряда систем постоянной в некотором диапазоне тарелок питания).

Все составляющие производства энтропии являются нелинейными функциями состава, температуры и давления. Как показывает вычислительный эксперимент, зависимости величин этих составляющих от уровня питания ректификационной колонны являются в общем случае также нелинейными.

Рассмотрим на примере ректификации бинарных смесей еще один вопрос. Как известно, в случае проектного расчета каждому составу исходной смеси в определенном агрегатном состоянии при заданном составе дистиллята и постоянном давлении соответствует своя величина минимального флегмового числа R_{\min} , а коэффициент избытка флегмы задается с использованием методики, описанной в [26].

В случае поверочного расчета количество ступеней разделения и флегмовое число являются независимыми переменными (задаются), а составы дистиллята и кубового продукта (так как величина W/D задана) при варьировании уровня питания изменяются. В

табл. 2 (режимы 1-4) обобщенные данные для смеси метанол – этанол, при разных флегмовых числах (0.5; 2; 5 и 8.5) показывают, что уже при флегмовом числе 0.5 разница величин σ_x и σ_T , которые имеют разные знаки, равна положительной величине σ . Таким образом, в этом случае σ , $x^{(W)}$ и $x^{(D)}$ асимптотически приближаются к постоян-

ным значениям, что соответствует минимальному флегмовому числу, определяемому в проектной задаче.

Необходимо также отметить, что оптимальный уровень питания практически не зависит от флегмового числа. Ниже приведены данные о составе на тарелке питания при исследуемых флегмовых числах и общем числе тарелок, равном десяти (табл. 3).

Таблица 2. Критерии оптимального расположения уровня питания при ректификации бинарных смесей.

| № пп | Характеристика смеси и показатели процесса | N _{опт} | Значения критериев | | | | |
|------|--|------------------|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$ | $q_W - q_D$ | σ_T | σ_x | σ |
| 1 | Метанол-Этанол X _F =0.5, R=0.5, N=10, W/D=1 | 5 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | min, <0 | max, >0 |
| 2 | X _F =0.5, R=2, N=10, W/D=1 | 5 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | min, <0 | max, >0 |
| 3 | X _F =0.5, R=5, N=10, W/D=1 | 6 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | min, <0 | max, >0 |
| 4 | X _F =0.5, R=8.5, N=10, W/D=1 | 6 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | min, <0 | max, >0 |
| 5 | Ацетон-Метанол X _F =0.5, X _{а3} =0.782, R=2, N=6, W/D=0.564 | 4 | max, >0 | min, <0 | max, >0 | min, <0 | max, >0 |
| 6 | Вода – Муравьиная к-та X _F =0.2, X _{а3} =0.398, R=2, N=6, W/D=1.01 | 4 | max, >0 | min, <0 | max, >0 | const, 0 | max, >0 |
| 7 | X _F =0.7, X _{а3} =0.398, R=2, N=6, W/D=0.992 | 4 | max, >0 | min, <0 | max, >0 | const, >0 | max, >0 |
| 8 | Ацетон – Гексан X _F =0.8, X _{а3} =0.643, R=2, N=6, W/D=0.785 | 4 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | const, <0 | max, >0 |
| 9 | X _F =0.4, X _{а3} =0.643, R=2, N=6, W/D=0.608 | 4 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | max, >0 |
| 10 | Бензол – ИПС X _F =0.7, X _{а3} =0.587, R=2, N=6, W/D=0.377 | 4 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | const, <0 | max, >0 |
| 11 | Бензол – Толуол X _F =0.5, R=2, N=8, W/D=1 | 4 | max, >0 | max, >0 | max, >0 | min, <0 | max, >0 |
| 12 | Ацетон – Этанол X _F =0.5, R=0.5, N=20, W/D=1 | 9-11 | const, m=4-16 | const, m=4-16 | const, m=4-16 | const, m=4-16 | const, m=4-16 |
| 13 | Ацетон – Этанол X _F =0.5, R=0.5, N=30, W/D=1 | 4-27 | const, m=6-28 | const, m=6-28 | const, m=6-28 | const, m=6-28 | const, m=6-28 |

ИПС - Изопропиловый спирт

Таблица 3. Составы на тарелке питания колонны разделения смеси метанол-этанол при различных флегмовых числах.

| Флегмовое число | $x_1^{(III)}$ | N _{опт} |
|-----------------|---------------|------------------|
| 0.5 | 0.494 | 5 |
| 2 | 0.495 | 5 |
| 5 | 0.442 | 6 |
| 8.5 | 0.436 | 6 |

Как видно из табл. 3, состав на оптимальной тарелке питания колеблется около состава исходной смеси. Эти колебания обусловлены дискретной величиной числа тарелок.

Рассмотрим пример ректификации эквимолярной смеси ацетон – этанол при флегме равной 0.5 и двух значениях эффективности колонны: 20 и 30 теоретических тарелок (режимы 12, 13 в табл. 2).

При числе тарелок, равном 20, наблюдается зона практически постоянного состава, примыкающая к составу исходной смеси с двух сторон и охватывающая номера тарелок с четвертой по шестнадцатую.

Дальнейшее увеличение числа тарелок до 30 приводит к тому, что составы дистиллята, кубового продукта и тарелки питания, начиная с шестой и кончая двадцать восьмой, остаются практически постоянными. Здесь минимальное флегмовое число равно примерно 0.5. Таким образом, при данном флегмовом числе и увеличении числа тарелок поверочная задача переходит в проектную. При этом составы конечных продуктов и на тарелке питания являются сколь угодно близкими, но не равными соответствующим составам в режиме минимального орошения, так как число тарелок велико, но не бесконечно.

Рассмотрим еще один аспект процесса ректификации. Во многих источниках рекомендуется сделать серию поверочных расчетов при разных флегмовых числах и таким образом определить минимальное рабочее флегмовое число. Проанализируем такую ситуацию.

Согласно числу степеней свободы в проектном варианте расчета для случая ректификации бинарной смеси известного состава задаются составы дистиллята, кубового продукта, состав на тарелке питания. Варьируя флегмовые числа, мы получим вполне определенную зависимость числа тарелок от флегмового числа. Эта зависимость будет представлена кривой гиперболического типа, имеющей две асимптоты ($R_{\min} \div N_{\infty}$ и $R_{\infty} \div N_{\min}$). Для других составов дистиллята, кубового продукта и состава на тарелке питания варьирование флегмового числа даст другую кривую со своими асимптотами и т.д. Если вместо состава кубового продукта задать (наряду с составом исходной смеси и составом дистиллята) постоянное соотношение W/D , то, варьируя флегмовое число, получим серию кривых со своими асимптотами. Качественная картина зависимости N от R представлена на рисунке 1.

В поверочном варианте расчета возможно варьировать флегмовое число при постоянном числе тарелок или число тарелок при постоянном флегмовом числе, при этом в обоих случаях состав дистиллята будет изменяться. Следовательно, двигаясь по прямым $R = const$ или $N = const$ мы будем пересекать различные кривые $N = f(R)$ и в конце кон-

цов получим величину R , близкую к R_{\min} , но при этом состав дистиллята может не удовлетворять заданным требованиям. Таким

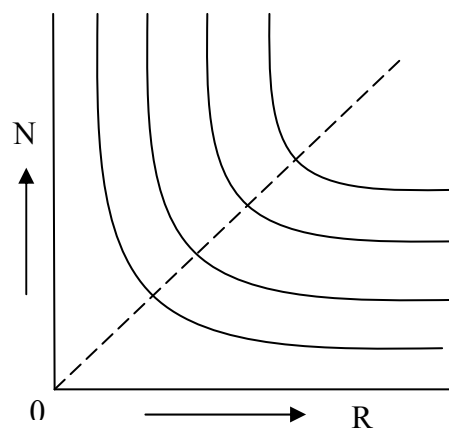


Рис. 1. Зависимости числа тарелок (N) от флегмового числа (R) для ректификации бинарной смеси при $x^F = const$, $W/D = const$ и разных составах дистиллята x^D .

образом, даже для бинарных смесей переход от поверочной задачи к проектной, который бы удовлетворял техническому заданию, является проблематичным. Для многокомпонентных смесей подобного графика построить нельзя.

Дальнейшее исследование было направлено на оптимизацию ректификации трехкомпонентных смесей.

При исследовании трехкомпонентных смесей были использованы результаты натурального эксперимента, изложенные в работе [12]. Опыты проводились на тарельчатой ректификационной колонне непрерывного действия диаметром 60 мм, состоящей из 14 одноколпачковых тарелок, кипятильника и водяного конденсатора, с которых можно было одновременно отбирать пробы в количествах, необходимых для анализа. Флегмовое число определялось по методу, основанному на тепловом балансе. Для предотвращения тепловых потерь в окружающую среду колонна была изолирована асбестом толщиной 65 мм. Поиск оптимального расположения уровня питания осуществлялся при подаче на разные тарелки исходной смеси в жидкой фазе при температуре, близкой к температуре кипения смеси. Для исследования выбраны трехкомпонентные гомогенные по жидкой фазе смеси ацетон – метанол – этанол и ацетон – изопропиловый спирт – вода.

Диаграммы траекторий ректификации этих смесей при четком разделении ($R = \infty$ и $N = \infty$) приведены на рис.2. Эти диаграммы относятся к классу 3.1.0 типам 1а и 2 по модифицированной классификации [8].

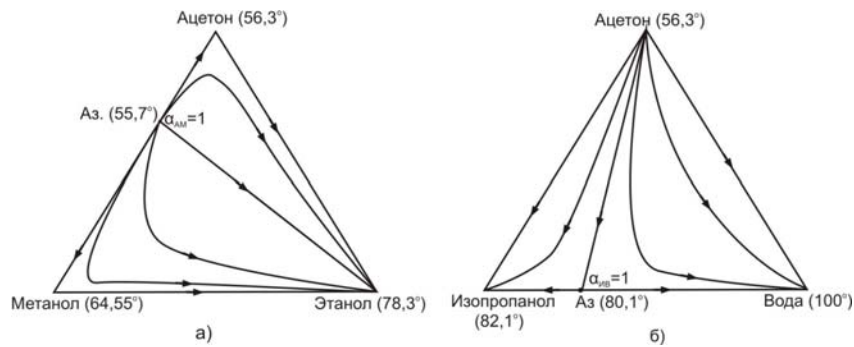


Рис. 2. Диаграммы траекторий ректификации при четком разделении ($R = \infty$, $N = \infty$) исследуемых трехкомпонентных смесей: а) ацетон-метанол-этанол; б) ацетон-изопропиловый спирт-вода.

Система ацетон – метанол – вода имеет бинарный азеотроп ацетон – метанол, содержащий – 0.75 мол.д. ацетона, $t=55.7^{\circ}\text{C}$ (760 мм.рт.ст).

Первая серия опытов была проведена для следующего состава исходной смеси: ацетон – 0.48 мол.д., метанол – 0.12 мол.д., этанол – 0.40 мол.д.

Эксперимент проводили при флегмовом

числе $R \approx 8.5$, соотношении количеств кубового продукта к дистилляту $W/D=1.18$,

исходная смесь подавалась в кипятильник, на 2, 7, 10 и 14 тарелки (отсчет с низа колонны) [12]. Результаты данного эксперимента приведены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты эксперимента по ректификации смеси ацетон – метанол – этанол при $W/D=1.18$.

| Уровень подачи питания, $N_{ТП}$ | Состав дистиллята, мол.д. | | | T_D , К | Состав кубового продукта, мол.д. | | | T_W , К |
|----------------------------------|---------------------------|---------|--------|-----------|----------------------------------|---------|--------|-----------|
| | ацетон | метанол | этанол | | ацетон | метанол | этанол | |
| Кипятильник | 0.8350 | 0.1362 | 0.0288 | 329.2 | 0.1650 | 0.1175 | 0.7145 | 346.7 |
| 2 | 0.8300 | 0.1550 | 0.0150 | 328.9 | 0.1740 | 0.1180 | 0.7080 | 346.5 |
| 7 | 0.8440 | 0.1270 | 0.0290 | 329.2 | 0.1988 | 0.1245 | 0.6767 | 345.9 |
| 10 | 0.8299 | 0.1343 | 0.0358 | 329.3 | 0.1931 | 0.1230 | 0.6839 | 346.0 |
| 14 | 0.7680 | 0.1195 | 0.1125 | 331.1 | 0.2550 | 0.1290 | 0.6160 | 344.5 |

На рис. 3 в концентрационном треугольнике показано распределение компонентов по высоте ректификационной колонны для различных опытов. Как видно из рисунка, с учетом разброса экспериментальных данных все траектории ректификации сливаются в одну траекторию, которая имеет слабо выраженный S-образный характер. В этом случае, как указано в работе [27],

подбором условий ректификации можно получить состав на тарелке питания, сколь угодно близким к составу исходной смеси. Так, при подаче исходной смеси на вторую тарелку состав на ней равен 0.48 мол.д. ацетона, 0.13 мол.д. метанола и 0.39 мол.д. этанола, что весьма близко к составу исходной смеси. Этот факт не является для неидеальных смесей чем-то исключительным.

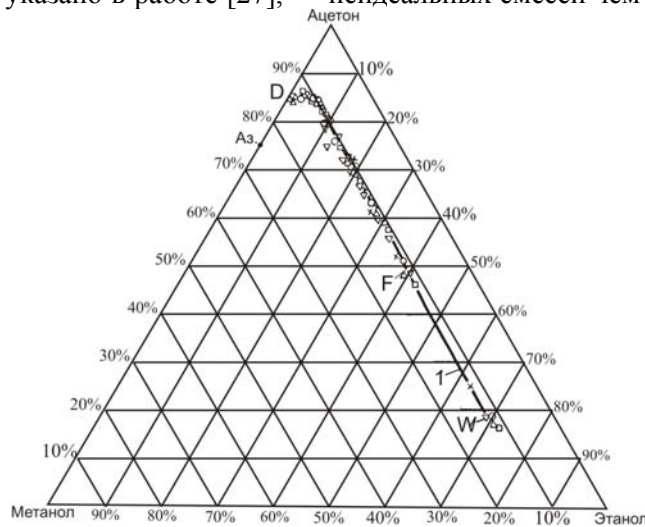


Рис. 3. Распределение компонентов по высоте ректификационной колонны при различных уровнях подачи исходной смеси состава ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.): кипятильник (∇), на 2 тарелку (\square), 7 тарелку (\circ), 10 тарелку (Δ) и на 14 тарелку (x).

Второй случай, в котором состав на тарелке питания равен составу исходной смеси, наблюдается при минимальном флегмовом числе в случае реализации первого класса фракционирования. В этом случае векторнода жидкость-пар, соответствующая исходной смеси, является направляющим вектором линии материального баланса [1], поэтому множество сопряженных составов дистиллята и кубового продукта могут соответствовать этой балансовой линии независимо от соотношения W/D и наличия нулевых концентраций отдельных компонентов в конечных продуктах.

Первый класс фракционирования дает промежуточное разделение и реализуется как в обратной, так и необратимой ректификации. В случае возможности равенства состава на тарелке питания составу исходной смеси определение оптимального уровня питания может быть осуществлено для неидеальной многокомпонентной смеси всеми известными методами, в том числе эмпирическими, которые в других случаях дают приближенные результаты [12].

На основе данных о составе конечных продуктов и исходной смеси для всех опытов были рассчитаны температуры кипения, эн-

тальпии и энтропии всех входящих и выходящих материальных потоков. Для этой цели использовался комплекс программ ChemCad версии 5.2.0, парожидкостное равновесие моделировали по уравнению NRTL. Полученные данные были использованы для расчета разности обратных температур, величин $q_w - q_D$, σ_x . Величина σ_x оказалась постоянной (рис. 4в). Так как не были известны теплотраты в кипятильнике и конденсаторе, определить величину σ_T и величину полного производства энтропии σ не представлялось возможным. На рис. 4а приведены зависимости $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_w}$ от уровня ввода

исходной смеси, а на рис. 4б – величины $q_w - q_D$. В данном случае экстремумы двух показателей приходятся на одну и ту же тарелку, что является вполне достаточным для определения оптимального уровня питания. Согласно этим двум показателям, оптимальной является вторая тарелка, считая от кипятильника, что совпадает с результатом работы [12], полученным с помощью метода разделяемых пар.

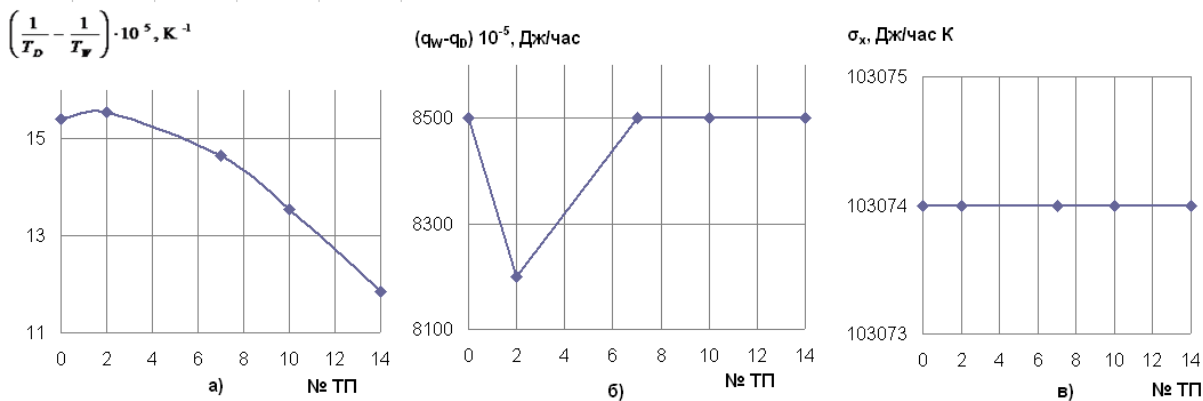


Рис. 4. Зависимости: а) $\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_w}\right) \cdot 10^4$, б) $q_w - q_D$; в) σ_x от положения уровня ввода исходной смеси

состава ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.) при $R = 8.5$, $W/D = 1.18$.

Также были использованы данные экспериментов по определению оптимального уровня питания при ректификации той же трехкомпонентной смеси (состав питания ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.)) при $W/D = 1.76$ [12]. Полученные составы дистиллята и кубового продукта приведены в табл. 5.

Для составов дистиллята, кубового продукта и исходной смеси были рассчитаны энтропии, энтропии и температуры кипения.

В этом случае оптимальному уровню питания отвечает 9 тарелка, считая от кипятильника. Её выбор был осуществлен по критериям $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_w}$, σ_x и $q_w - q_D$. Зависимости величин критериев от уровня подачи исходной смеси приведены на рис. 5. Полученные результаты совпадают так же с результатами работы [12], где оптимальный уровень подачи исходной смеси рассчитывался по двум разделяемым парам компонентов.

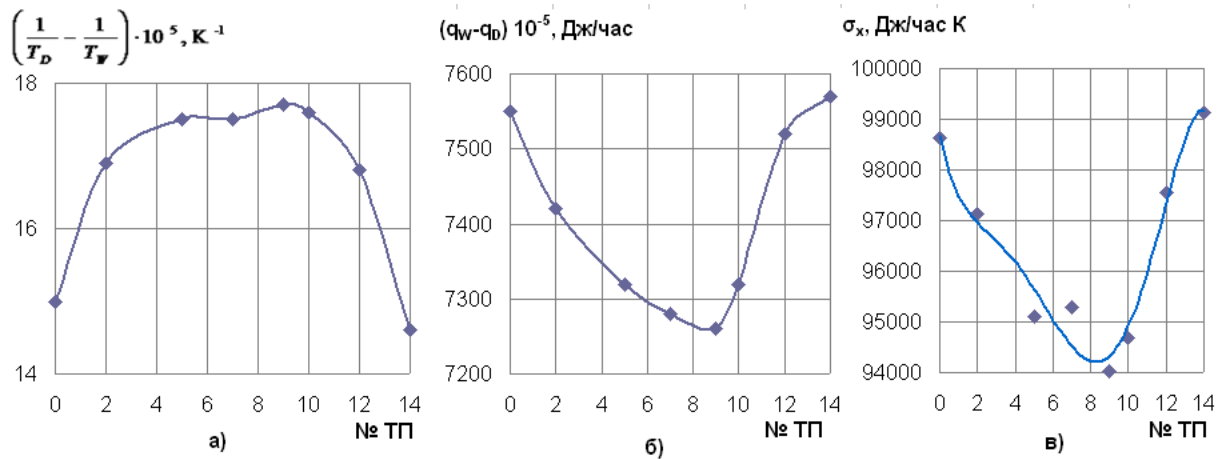


Рис. 5. Зависимости а) $\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}\right) \cdot 10^5$, б) $q_W - q_D$; в) σ_x от уровня ввода исходной смеси состава ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.) при $R = 8.5$, $W/D = 1.76$.

Таблица 5. Результаты эксперимента по ректификации смеси ацетон – метанол – этанол при $W/D = 1.76$.

| Уровень подачи питания, N _{ТП} | Состав дистиллята, мол.д. | | | T _D , К | Состав кубового продукта, мол.д. | | | T _W , К |
|---|---------------------------|---------|--------|--------------------|----------------------------------|---------|--------|--------------------|
| | ацетон | метанол | этанол | | ацетон | метанол | этанол | |
| Кипятильник | 0.7080 | 0.140 | 0.1520 | 332.2 | 0.0670 | 0.0780 | 0.8550 | 349.3 |
| 2 | 0.7519 | 0.1472 | 0.1009 | 330.9 | 0.0150 | 0.0665 | 0.9189 | 350.4 |
| 5 | 0.7530 | 0.1530 | 0.0940 | 330.7 | 0.0010 | 0.0480 | 0.9510 | 350.9 |
| 9 | 0.7470 | 0.1630 | 0.0900 | 330.6 | 0.0001 | 0.0290 | 0.9709 | 351.1 |
| 10 | 0.7632 | 0.1500 | 0.0868 | 330.5 | 0.0006 | 0.0446 | 0.9548 | 351.0 |
| 12 | 0.7740 | 0.1220 | 0.1040 | 330.9 | 0.0030 | 0.0960 | 0.9010 | 350.3 |
| 14 | 0.7090 | 0.1240 | 0.1670 | 332.5 | 0.0440 | 0.1000 | 0.8560 | 349.5 |

Были также использованы результаты натурного эксперимента по ректификации трехкомпонентной смеси состава ацетон – 0.0592 мол.д., изопропиловый спирт (ИПС) – 0.0445 мол.д., вода – 0.8963 мол.д., полученные в работе [12] на колонне, имеющей 14 тарелок. Ректификация осуществлялась при флегмовом

числе 3 и соотношении количеств дистиллята и кубового продукта $W/D = 5.5$, исходную смесь подавали в кипятильник, на 2, 4, 5, 7, 10 и 14 тарелки. В табл. 6 приведены составы и температуры дистиллята и кубового продукта при ректификации данной смеси.

Таблица 6. Результаты эксперимента по ректификации смеси ацетон – ИПС – вода при $W/D = 5.5$.

| Уровень подачи питания, N _{ТП} | Состав дистиллята, м.д. | | | T _D , К | Состав кубового продукта, м.д. | | | T _W , К |
|---|-------------------------|--------|--------|--------------------|--------------------------------|--------|--------|--------------------|
| | ацетон | ИПС | вода | | ацетон | ИПС | вода | |
| Кипятильник | 0.8600 | 0.1050 | 0.0350 | 331.4 | 0.0080 | 0.041 | 0.9597 | 371.8 |
| 2 | 0.9100 | 0.0709 | 0.0191 | 330.6 | 0.0011 | 0.0412 | 0.9577 | 372.0 |
| 4 | 0.9306 | 0.0554 | 0.0240 | 330.4 | 0.0006 | 0.0445 | 0.9548 | 371.9 |
| 5 | 0.9050 | 0.0670 | 0.0280 | 330.6 | 0.0004 | 0.0444 | 0.9550 | 371.9 |
| 7 | 0.8650 | 0.0880 | 0.0470 | 331.2 | 0.0012 | 0.0295 | 0.9693 | 372.3 |
| 10 | 0.8300 | 0.1210 | 0.0490 | 332.0 | 0.0005 | 0.0341 | 0.9694 | 372.2 |
| 14 | 0.7500 | 0.0870 | 0.1630 | 334.6 | 0.0039 | 0.0365 | 0.9595 | 372.0 |

На рис. 6 представлены зависимости $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$, σ_x и $q_W - q_D$ от уровня подачи исходной смеси. Несмотря на некоторый разброс точек, полученных расчетом из данных

натурного эксперимента, сопоставление трех величин как функций уровня питания позволяет определить его оптимум, который в этом случае находится на 4 или 5 тарелке, что совпадает с данными работы [12].

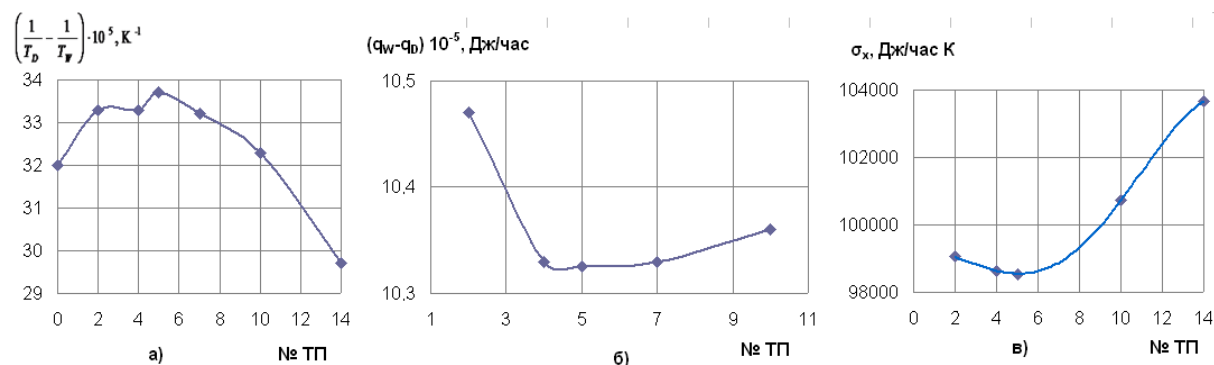


Рис. 6. Зависимости а) $\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}\right) \cdot 10^4$, б) $(q_W - q_D) \cdot 10^{-5}$; в) σ_x от уровня ввода исходной смеси состава ацетон (0.0592 мол.д.) – изопропиловый спирт (0.0445 мол.д.) – вода (0.8963 мол.д.) при $R = 3$, $W/D = 5.56$.

Полученные на примере трехкомпонентных смесей результаты определения оптимального уровня питания на основе предложенного набора критериев для случая поверочной задачи позволяют утверждать, что предлагаемый нами подход вполне работоспособен и может с успехом использоваться в практике ректификации многокомпонентных

смесей. Особенно важно подчеркнуть, что данный подход может быть использован как в случае теоретических ступеней разделения, так и в случае реальной ректификации, где осуществляется массообмен между контактирующими потоками пара и жидкости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00976-а.

Обозначения

n – число компонентов; N – число тарелок; N' – число тарелок в укрепляющей части колонны; N'' – число тарелок в исчерпывающей части колонны; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол.доли; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол.доли; S – энтропия, Дж/час К; T – температура, К; L – количество жидкой фазы; D – количество дистиллята, моль/час; W – количество кубового продукта, моль/час; F – количество исходной смеси, моль/час; a – активность компонента; \bar{H} – парциальная энтальпия компонента при данной температуре и составе, Дж/час; H^o – энтальпия чистого компонента при данной температуре, Дж/час; C_p – теплоемкость, Дж/моль·К; q – тепло, подаваемое в систему или отбираемое из системы, Дж/час; R – флегмовое число; σ_x – концентрационная составляющая источника энтропии, Дж/(час К); σ_T – температурная составляющая источника энтропии, Дж/(час К); γ – коэффициент активности компонента; η – термодинамический критерий работы разделения; σ – источник энтропии, Дж/моль К; φ – критерий, учитывающий агрегатное состояние исходной смеси и уровень подачи.

Верхние индексы: F – исходная смесь; D – дистиллят; W – Кубовый продукт; $ТП$ – тарелка питания; $N + 1$ – тарелка выше тарелки питания; $N - 1$ – тарелка ниже тарелки питания, L – жидкая фаза; V – паровая фаза.
Нижние индексы: i, j – компоненты; z – концентрационная составляющая энтропии; T – температурная составляющая энтропии; F – относится к исходной смеси; W – относится к кубовому продукту; D – относится к дистилляту, L – жидкая фаза; V – паровая фаза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк, Ф. Б. Ректификация. Теория и расчёт / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
2. Gilliland, S. R. Degrees of freedom of a rectification column / S. R. Gilliland, C. F. Reed // 2nd Eng Chem. - 1942. – Vol. 34, № 5. – P. 551.
3. Хахин, Л. А. Оптимальное расположение уровня подачи исходной смеси при ректификации бинарных зеотропных смесей / Л. А. Хахин, В. М. Раева, А. К. Фролова // Учёные записки МИТХТ. – 2004. – Вып.11. – С. 84-91.

4. Фролкова, А.К. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса / А. К. Фролкова, Л. А. Хахин // Вестник МИТХТ. – 2008 – Т. 3, №2. – С. 53.
5. Львов, С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей / С. В. Львов. – М. : Изд. АН СССР, 1960. – 167 с.
6. Serafimov, L. A. Rectification multicomponent mixtures I. Topological analysis of Liquid-Vapour phase equilibrium diagrams / L. A. Serafimov, V. T. Zharov, V. S. Timofeev // Acta chimica academial Scientarum hangarical. – 1971. – Vol. 69, №4. – P. 383-396.
7. Serafimov, L. A. Rectification multicomponent mixtures II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ration / L. A. Serafimov, V. S. Timofeev, M. I. Balashov // Acta chimica academial Scientarum hangarical. – 1973. – V. 75, №5. – P. 193-211.
8. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журнал физической химии. – 1970. – Т.44, № 4. – С.1021-1027.
9. Основные свойства единичных α -многообразий и их расположение в концентрационных пространствах / Л. А. Серафимов [и др.] // в сборнике научных трудов. – Иваново – Владимир : Химия, 1972. – С. 166-175.
10. Robinson, C. E. Elements of fractional distillation / C. E. Robinson, E. R. Gilliland. – New York, Toronto, London : Fourth cd, 1950. – 502 p.
11. Багатуров, С. А. Курс теории перегонки и ректификации / С. А. Богатуров. – М.: Гостоптехиздат, 1954. – 479 с.
12. Серафимов, Л. А. Направленное изучение фазового равновесия жидкость-пар и расчет ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : дис...канд. техн. наук : 02.00.06 : защищена 20.09.61 : утв. 29.03.61 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1961. – 292 с.
13. Кондратьев, А. А. Режим работы ректификационной колонны и минимальное флегмовое число / А. А. Кондратьев, Л. А. Серафимов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1962. – №4. – С. 65-69.
14. Серафимов, Л. А. Исследование кривых фазового равновесия разделяемых пар / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – 1958. – Вып. 8. – С. 83.
15. Серафимов, Л. А. Исследование равновесия пар-жидкость неидеальных многокомпонентных (трехкомпонентных) смесей по разделяемым парам / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Научно-технический сборник работ по нефтехимии. – М. : Госпечать, 1961. – С. 376-398.
16. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей. / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. - М. : Химия, 1965. – 368 с.
17. Hengstebeck, R. J. Distillation principles and desing procedures / R. J. Hengstebeck // Petrol Eng. – 1957. – P. 296.
18. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчётах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел – 1972. – №5. – С. 40.
19. Демиденко, И. Д. Моделирование, распределенный контроль и управление процессами ректификации / И. Д. Демиденко, Н. П. Ушатинская. – Новосибирск : Наука, 1978. – 286 с.
20. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611.
21. Иванова, Л. В. Разработка термодинамически эффективных схем ректификации многокомпонентных промышленных смесей : автореф. дис...канд. техн. наук : 05.17.04 / Иванова Людмила Викторовна – М., 2005. – 23 с.
22. Тимошенко, А. В. Структура синтеза множества схем необратимой ректификации зеотропных смесей / А. В. Тимошенко, Л. А. Серафимов // Теоретические основы химической технологии. – 2001. – Т. 35, № 6. – С. 603.
23. Salamon, P. Simple example of control to minimize entropy production / P. Salamon [et al.] // J. non equilibrium thermodynamics. – 2002. – V. 27, № 1. – P. 45.
24. Фролкова, А. К. Теоретические основы разделения многокомпонентных систем с использованием функциональных комплексов : автореф. дис...докт. техн. наук : 05.17.04 / Фролкова Алла Константиновна. - М. МИТХТ, 2000г. – 48 с.
25. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй.- Новосибирск : Наука.,1968. – 510 с.
26. Гельперин, Н. И. Дистилляция и ректификация / Н. И. Гельперин. – М. : Госхимиздат., 1947. – 312 с.
27. Серафимов, Л. А. К вопросу о составе на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Химия и технология топлив и масел. – 1961. – № 11. – С. 32.