

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ ПОТОКА РЕЦИКЛА НА ВЕЛИЧИНУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ

С.Л. Назанский, доцент, А.В. Солохин, профессор,

О.Ю. Истомина, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе, на примере реакции $A \leftrightarrow B$ исследовано влияние организации потока рецикла на величину минимальных энергетических затрат, необходимых для полного превращения заданного количества реагента А в чистый продукт В.

The influence of recycled flow operation on the value of minimum energy consumption for total conversion of A reagent to B product was studied with $A \leftrightarrow B$ reaction as an example.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, минимальное флегмовое число, энергетические затраты, производительность системы, конверсия.

Key words: recycled systems, minimum reflux ratio, energy consumption, system productivity, conversion.

Пусть в реакторе протекает обратимая реакция типа $A \leftrightarrow B$, и имеется G кмоль чистого легкокипящего реагента А, который необходимо полностью переработать в тяжелокипящий

продукт В. В данном случае возможны две принципиальные технологические схемы для полной переработки реагента в целевой продукт (рис. 1).

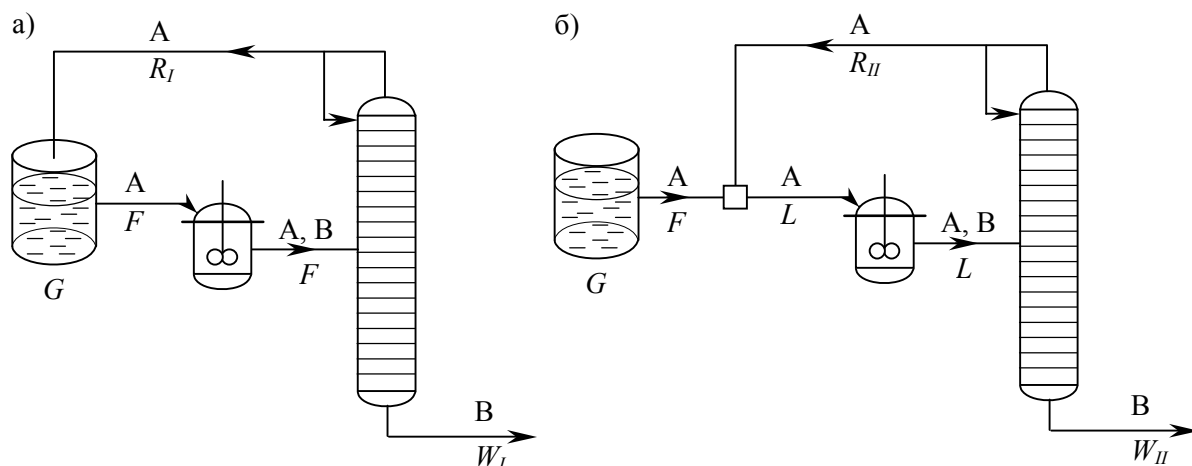


Рис. 1. Способы организации рецикла по реагенту А.

В соответствии с первой схемой (рис. 1а) реагент из емкости подается непосредственно в проточный реактор. Поток, выходящий из реактора, поступает на разделение в ректификационную колонну, которая выделяет из смеси чистый продукт В, а непрореагировавший реагент А возвращается в емкость. Во втором случае (рис. 1б) непрореагировавший реагент возвращается не в емкость, а попадает в смеситель, где смешивается со свежим реагентом, поступающим из емкости. Ранее [1] для данного типа реакции при организации непрерывного процесса была показана возможность полного превращения реагента и оценена величина минимальных энергетических затрат.

Рассмотрим влияние организации подачи рециркулирующего потока на величину мини-

мальных энергетических затрат, необходимых для полного превращения зафиксированного количества реагента А в продукт В. На первом этапе рассмотрим случай, когда величина потока реагента F из емкости в обоих вариантах схемы одинакова. Величину энергозатрат будем оценивать по количеству пара, поднимающегося по ректификационной колонне. При анализе примем следующие допущения: мольный объем реакционной смеси подчиняется правилу аддитивности $v(\mathbf{x}) = v_A x_A + v_B x_B$; мольные объемы компонентов одинаковы ($v_A = v_B \equiv v$); скорость химической реакции подчиняется закону действующих масс; гидродинамический режим в реакторе соответствует идеальному смешению; реакционная смесь идеальная с постоянной относительной летучестью компонентов $\alpha_{AB} \equiv \alpha = const > 1$;

ректификационная колонна имеет бесконечную эффективность по разделению [2]; величины потоков жидкости и пара по высоте каждой секции колонны постоянны; питание колонны подается в виде кипящей жидкости; в обеих технологических схемах реактор и ректификационная колонна работают в стационарном режиме.

Для определения энергетических затрат, необходимых для превращения исходного количества реагента А в продукт В, запишем в соответствии с обозначениями на рис. 1 материальные балансы для обоих вариантов схем.

Вариант I (рис. 1а). Материальный баланс по реагенту для реактора:

$$F - Fx_A - P = 0, \quad (1)$$

где x_A – мольная доля реагента на выходе из реактора; F – поток на входе и выходе из реактора, кмоль/ч; P – производительность реактора по реагенту, кмоль/ч, при принятых допущениях о законе действующих масс и режиме идеального смешения равная:

$$P = Vk_C^+ C_A - Vk_C^- C_B, \quad (2)$$

где V – объем реактора, м³; k_C^+ , k_C^- – константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно, ч⁻¹; C_A , C_B – концентрации в реакторе компонентов А и В, соответственно, кмоль/м³.

При принятых допущениях мольные концентрации связаны с мольными долями соотношением:

$$C_A = \frac{x_A}{v}, \quad C_B = \frac{x_B}{v}, \quad (3)$$

где v – мольный объем смеси, м³/кмоль.

Подставляя (3) в (2) с учетом условия нормировки $x_B = 1 - x_A$ получим:

$$P = Vk_C^+ \frac{x_A}{v} - Vk_C^- \frac{1 - x_A}{v}. \quad (4)$$

С учетом обозначений:

$$k^+ = \frac{k_C^+}{v}, \quad k^- = \frac{k_C^-}{v} \quad (5)$$

из (2) получим значение производительности,

$$P = Vk^+ x_A - Vk^+ (1 - x_A) \quad (6)$$

подстановка которого в (1) дает:

$$F - Fx_A - V(k^+ + k^-)x_A + Vk^- = 0. \quad (7)$$

откуда можно выразить мольную долю реагента в реакторе, как

$$x_A = \frac{F + Vk^-}{F + V(k^+ + k^-)}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (6) получим окончательное выражение для производительности реактора:

$$P = \frac{FVk^+}{F + V(k^+ + k^-)} \equiv P_I. \quad (9)$$

Поток на выходе из реактора содержит реагент в количестве Fx_A , который полностью выделяется в виде дистиллята (рецикла). Тогда поток дистиллята (рецикла) будет равен

$$R_I = Fx_A = \frac{F^2 + FVk^-}{F + V(k^+ + k^-)}, \quad (10)$$

где R_I – поток рецикла, кмоль/ч. При допущении о постоянстве потоков жидкости и пара по высоте секций колонны величину парового потока можно определить по выражению:

$$U = R_I(R_f + 1), \quad (11)$$

где U – поток пара, кмоль/ч; R_f – флегмовое число.

Очевидно, что для обеспечения минимальных энергетических затрат ректификационная колонна должна работать при минимальном флегмовом числе [3], которое для случая присутствия в дистилляте чистого легкокипящего реагента определяется как:

$$R_{f \min} = \frac{1 - y_A^*}{y_A^* - x_A}, \quad (12)$$

где y_A^* – мольная доля реагента А в паре, равновесном жидкости в питании колонны. При принятом допущении о постоянной относительной летучести α , равновесный состав пара определяется как:

$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{(\alpha - 1)x_A + 1}. \quad (13)$$

Тогда подстановка (13) в (12) дает выражение для минимального флегмового числа:

$$R_{f \min} = \frac{1 - x_A}{(\alpha - 1)x_A + 1} \cdot \frac{(\alpha - 1)x_A + 1}{\alpha x_A - (\alpha - 1)x_A^2 - x_A} = \frac{1 - x_A}{(\alpha - 1)x_A - (\alpha - 1)x_A^2} = \frac{1}{(\alpha - 1)x_A}, \quad (14)$$

или с учетом (8) окончательно получим:

$$R_{f \min} = \frac{F + V(k^+ + k^-)}{(\alpha - 1)(F + Vk^-)}. \quad (15)$$

Подставляя (15) и (10) в (11), получим выражение для парового потока

$$U_I = \frac{FVk^+ + \alpha F(F + Vk^-)}{(\alpha - 1)[F + V(k^+ + k^-)]}. \quad (16)$$

Очевидно, что суммарные затраты пара (кмоль), необходимые для полного превращения исходного количества реагента G , будут равны $E = U\tau$,

где τ – время проведения процесса.

Время проведения процесса будет зависеть от количества реагента G и производительности реактора, как:

$$\tau_I = \frac{G}{P_I} = \frac{G[F + V(k^+ + k^-)]}{FVk^+}. \quad (18)$$

Далее из (17) с учетом (16) и (18) окончательно получим выражение для величины минимальных энергетических затрат:

$$E_I = U_I \tau_I = \frac{G[Vk^+ + \alpha(F + Vk^-)]}{(\alpha - 1)Vk^+} = \frac{G}{(\alpha - 1)} \left(1 + \frac{\alpha(F + Vk^-)}{Vk^+} \right) \quad (19)$$

Вариант II (рис. 16). В данном случае для обеспечения полной конверсии реагента производительность реактора должна равняться количеству реагента, поступающего из емкости, т.е.

$$P_{II} = F \quad (20)$$

С учетом (6) из (20) получим выражение

$$P_{II} = F = Vk^+ x_A - Vk^- (1 - x_A), \quad (21)$$

из которого определим мольную долю реагента в реакторе, соответствующую полному превращению:

$$x_A = \frac{F + Vk^-}{V(k^+ + k^-)} \quad (22)$$

Для определения величины потока рецикла используем уравнение материального баланса ректификационной колонны по реагенту:

$$Lx_A = R_{II} \quad (23)$$

Поток питания колонны, являющийся потоком на выходе из реактора, в соответствии с условиями эквимольности запишется как

$$L = R_{II} + F \quad (24)$$

Подставляя (24) в (23), получим выражение, связывающее величину рецикла:

$$(R_{II} + F)x_A = R_{II} \quad (25)$$

Из (25) выразим величину рецикла:

$$R_{II} = \frac{Fx_A}{1 - x_A} \quad (26)$$

Подставляя в (26) значение x_A из (22), получим минимальную величину рецикла, необходимую для полного превращения реагента А

$$R_{I \text{ min}} = \frac{F(F + Vk^-)}{Vk^+ - F} \quad (27)$$

Выражение для минимального флегмового числа может быть найдено из (14) и (22):

$$R_{III} = \frac{V(k^+ + k^-)}{(\alpha - 1)(F + Vk^-)} \quad (28)$$

Подставляя (28) в (11) получим выражение для потока пара, поднимающегося по колонне:

$$U_{II} = \frac{FVk^+ - F^2 + \alpha F(F + Vk^-)}{(\alpha - 1)(Vk^+ - F)} \quad (29)$$

Время проведения процесса определяется из (18) с учетом (20):

$$\tau_{II} = \frac{G}{P_{II}} = \frac{G}{F} \quad (30)$$

Подставляя (29) и (30) в (17) окончательно получим выражение для количества затраченного пара:

$$E_{II} = U_{II} \tau_{II} = \frac{G[Vk^+ - F + \alpha(F + Vk^-)]}{(\alpha - 1)(Vk^+ - F)} = \frac{G}{(\alpha - 1)} \left(1 + \frac{\alpha(F + Vk^-)}{Vk^+ - F} \right) \quad (31)$$

Из сравнения (31) и (19) видно, что суммарные затраты пара (а, следовательно, и энергозатраты) при фиксированном потоке реагента из емкости F , в первом варианте схемы меньше, чем во втором. Это связано с тем, что второй вариант схемы работает с более высокой производительностью (см. (20) и (9)), для обеспечения которой требуется больший поток рецикла (см. (27) и (10)). Следует отметить, что время переработки заданного количества реагента в продукт в случае второго варианта схемы меньше, чем в первом случае (см. (30) и (18)). То же самое касается и величин флегмовых чисел (см. (28) и (15)).

Далее исследуем влияние времени расходования реагента на величину энергетических затрат. Из (18) следует, что при заданном исходном количестве время расходования связано с производительностью реактора. В случае, если время расходования для обоих вариантов схем одинаково, то оба варианта схемы обладают одинаковой производительностью ($P_I = P_{II}$), т.е. оба варианта производят в единицу времени одинаковое количество продукта и, следовательно, $W_I = W_{II}$. Поскольку объемы реактора и величины констант скорости в обеих схемах одинаковы, при условии одинаковой производительности из (6) видно, что потоки на выходе из реактора в обеих схемах будут иметь одинаковый состав ($x_{AI} = x_{AII}$). Кроме того, из условия, что на вход в реактор поступает чистый реагент А следует, что одинаковый состав на выходе из реактора в обеих схемах может быть получен только при одинаковых величинах потоков, входящих в реактор. Все это приводит к тому, что при одинаковых временах расходования ($\tau_I = \tau_{II}$) в обоих вариантах схемы ректификационные колонны работают в одинаковых условиях: у них одинаковые потоки питания, потоки кубового отбора, а, следовательно, и дистиллята (рециклы) и одинаковые минимальные флегмовые числа. Таким образом, при одинаковых временах расходования оба варианта схемы характеризуются равными энергетическими затратами, необходимыми для переработки заданного количества реагента А в чистый продукт В.

Определим связь между временем расходования исходного реагента и величиной энергетических затрат. Производительность реактора P , необходимая для переработки заданного количества реагента G за время τ , определяется как:

$$P = \frac{G}{\tau}. \quad (32)$$

При этом состав на выходе из реактора в соответствии с (6) имеет вид:

$$x_A = \frac{P + Vk^-}{V(k^+ + k^-)}. \quad (33)$$

Величину рецикла, обеспечивающую заданную производительность, можно определить из уравнений материального баланса для колонны с учетом условия четкого разделения:

$$\begin{aligned} Lx_A &= R \\ L &= R + W. \end{aligned} \quad (34)$$

В свою очередь, величина кубового отбора равна количеству продукта В, произведенного реактором, т.е.

$$W = P. \quad (35)$$

Подставка (35) в (34) дает выражение рецикла:

$$R = \frac{Px_A}{1 - x_A}, \quad (36)$$

откуда с учетом (33) окончательно получаем:

$$R = \frac{P(P + Vk^-)}{Vk^+ - P}. \quad (37)$$

Полученное выражение определяет величину рецикла, необходимую для достижения заданной производительности в обоих вариантах технологических схем. Подставляя (32) в (37) получим зависимость величины рецикла от времени расходования реагента:

$$R = \frac{G(G + Vk^- \tau)}{\tau(Vk^+ \tau - G)} \quad (38)$$

Минимальное флегмовое число может быть найдено из (14) с учетом выражений (33) и (32):

$$\begin{aligned} R_{f \min} &= \frac{V(k^+ + k^-)}{(\alpha - 1)(P + Vk^-)} = \\ &= \frac{V(k^+ + k^-)\tau}{(\alpha - 1)(G + Vk^- \tau)}. \end{aligned} \quad (39)$$

Подстановка (38) и (39) в (11) дает выражение для парового потока, поднимающегося по колонне:

$$\begin{aligned} U &= R(R_{f \min} + 1) = \\ &= \frac{G(G + Vk^- \tau)}{\tau(Vk^+ \tau - G)} \left(\frac{V(k^+ + k^-)\tau}{(\alpha - 1)(G + Vk^- \tau)} + 1 \right). \end{aligned} \quad (40)$$

Тогда с учетом (17) суммарные затраты пара имеют вид:

$$E = U\tau = \frac{G(G + Vk^- \tau)}{(Vk^+ \tau - G)} \left(\frac{V(k^+ + k^-)\tau}{(\alpha - 1)(G + Vk^- \tau)} + 1 \right). \quad (41)$$

Из (38), (40) и (41) видно, что величины рецикла, парового потока и суммарных затрат пара имеют положительное значение только в том случае, когда $\tau(Vk^+ \tau - G) > 0$. Отсюда

следует, что время расходования должно быть больше некоторого минимального значения:

$$\tau \geq \tau_{\min} = \frac{G}{Vk^+}. \quad (42)$$

При $\tau \rightarrow \tau_{\min}$ значения рецикла и энергетических затрат стремятся к бесконечности. При увеличении времени расходования величины рецикла, парового потока и затрат пара уменьшаются, достигая предельных значений:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} R &= 0 \\ \lim_{\tau \rightarrow \infty} U &= 0 \end{aligned} \quad (43)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} E = \frac{Gk^-}{k^+} \left(\frac{k^+ + k^-}{(\alpha - 1)k^-} + 1 \right) \equiv E_{\min}.$$

На рис. 2 приведены качественные зависимости парового потока и суммарных затрат пара, построенные на основе (40) и (41). Из представленных графиков видно, что существует некоторое минимальное время расходования, ниже которого переработка всего количества исходного реагента не представляется возможной. При $\tau = \tau_{\min}$ паровой поток и суммарные затраты пара стремятся к бесконечности. При увеличении времени расходования величина необходимых энергетических затрат уменьшается и достигает некоторого предельного значения E_{\min} при $\tau \rightarrow \infty$.

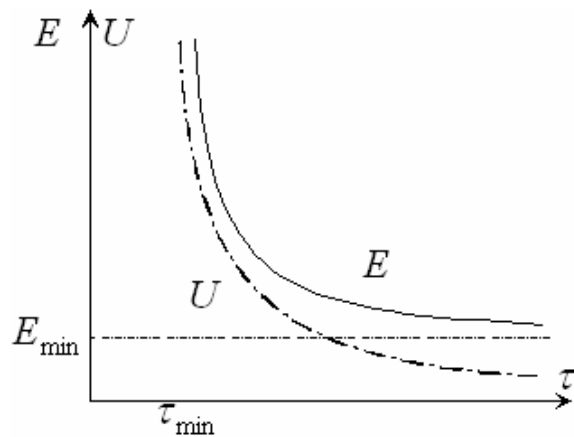


Рис. 2. Зависимость парового потока и суммарных затрат от времени проведения процесса.

Таким образом, на примере реакции типа $A \leftrightarrow B$ было установлено, что для переработки заданного количества реагента в чистый продукт можно использовать два варианта рециркуляционной схемы: а) с возвратом непрореагировавшего реагента в исходную емкость; б) с возвратом непрореагировавшего реагента непосредственно на вход в реактор.

Второй вариант является более предпочтительным, так как при его реализации нет необходимости перемешивания больших количеств реагента в исходной емкости. В случае, если время расходования реагента для обоих вариантов схемы одинаково, то энергетические затраты обоих вариантов одинаковы. Также было установлено, что существует некоторое минимальное время τ_{\min} , за которое можно переработать заданное

количество реагента и при $\tau = \tau_{\min}$ энергетические затраты стремятся к бесконечности. При времени расходования больше минимального энергетические затраты конечны, причем с ростом времени наблюдается снижение энергетических затрат, вплоть до некоторого минимального значения E_{\min} при $\tau \rightarrow \infty$. По-видимому, выбор конкретного значения времени расходования должен осуществляться на основе технико-экономических критериев.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Благов С.А., Солохин А.В., Клемешова С.А., Тимофеев В.С. Сравнительный анализ системы реактор–колонна и совмещенного реакционно-ректификационного процесса на основе энергетических затрат // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 15–21.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. – М.: Химия, 1999. 887 с.