

ЭНТРОПИЙНАЯ ОЦЕНКА РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ РАСЧЁТА ПРОЦЕССА

А.К. Фролкова, Л.А. Хахин

Оптимизация уровня питания двухсекционной ректификационной колонны на предпроектной стадии разработки узла разделения неразрывно связана с используемым вариантом расчета процесса, которому отвечает определенный набор независимых переменных. В статье рассмотрено производство энтропии в качестве критерия оптимального расположения тарелки питания при ректификации бинарных смесей различной природы. Проведен анализ производства энтропии при проектном и поверочном вариантах.

В настоящее время известны три варианта расчёта процесса непрерывной ректификации: проектный, поверочный и проектно-поверочный [1-2]. Каждый из них характеризуется специфическим набором независимых переменных, число которых определяется как разность между общим числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих эти переменные. Такой подход был предложен в работе Д.В. Гиббса [3] при выводе им известного правила фаз, и использован впоследствии в стехиометрическом анализе [4], а также для определения числа независимых переменных отдельного аппарата [5-6] и технологических схем, состоящих из нескольких колонн [7]. Необходимо отметить, что общее число независимых переменных остается постоянным при переходе от одного варианта расчета к другому.

Уравнение для общего числа независимых переменных (степеней свободы, f) двухсекционной тарельчатой ректификационной колонны непрерывного действия было получено в работе [8]:

$$f = n + 2m + 2m' + 10 \quad (1)$$

Здесь n - число компонентов, m - число тарелок в укрепляющей секции, m' - число тарелок в исчерпывающей секции.

Для всех вариантов расчёта независимыми переменными являются:

- состав исходной смеси, определяемый $(n-1)_F$ концентрацией компонентов;
- энергетическое состояние смеси, определяемое величиной энтальпии H_F ;
- общее количество исходной смеси F ;
- давление над ней P_F .

То есть перед любым вариантом расчета необходимо задать $n+2$ переменных, характеризующих только исходную смесь.

Также должны быть известны сопротивления потоку паров на каждой тарелке, в кипятильнике и в конденсаторе, что определяет давление на каждом уровне колонны. Если используется приближение, что на любом уровне давление одинаково и равно давлению над исходной смесью, то это равносильно заданию $m + m' + 2$ переменных, так же как и в случае различия давлений.

Кроме этого необходимо задать потери тепла в окружающую среду на уровне каждой ступени, в кипятильнике и разделителе флегмы, что равносильно закреплению ещё $m + m' + 2$ переменных.

Таким образом, перед расчетом должны быть известны $n + 2m + 2m' + 6$ переменных.

Сравнивая полученный результат с уравнением (1), нетрудно установить, что число оставшихся переменных равно четырем.

Если решается проектная задача, то должны быть заданы концентрации одного компонента в дистилляте и одного компонента в кубовом продукте, что определяет требования к качеству получаемых продуктов. В этом варианте переменной является также концентрация одного компонента на тарелке питания. В случае ректификации бинарных смесей указанные три концентрации позволяют рассчитать минимальное флегмовое число при варьировании состава на тарелке питания. Четвёртым параметром является коэффициент избытка флегмы.

Проектный вариант расчета непрерывной ректификации бинарных смесей в отличие от многокомпонентных смесей не встречает особых затруднений, так как задание одной концентрации в материальном потоке полностью определяет состав на любом уровне колонны и именно поэтому расчет может быть начат с любого уровня колонны. Некоторая корректировка необходима для

тарельчатой колонны только в силу дискретности задачи. Если же рассматривается насадочная колонна с дифференциальным изменением фаз по высоте, то корректировка не требуется. Здесь имеются те же четыре переменные, которые приведены выше.

В случае поверочной задачи помимо переменных исходной смеси, давления и потерь тепла на каждом уровне, задают: общее число тарелок в колонне, номер тарелки питания, флегмовое число, соотношение отборов кубового продукта (W) и дистиллята (D) или величину одного из отборов. После закрепления указанных переменных степени свободы объекта исчерпаны, т.е. $f = 0$.

Необходимо отметить, что поверочный вариант расчета соответствует пуску и функционированию реальной лабораторной или промышленной ректификационной колонны. Последнее понятно, т.к. результат разделения в этом случае определяется параметрами, которые являются независимыми переменными этого варианта расчета.

Проектно-поверочный вариант предусматривает определение части параметров ректификации по заданным требованиям к продуктам разделения, другая часть представлена параметрами поверочного расчета. В этом случае входная информация включает число ступеней разделения по секциям и флегмовое число, а также некоторые требования к конечным продуктам разделения. Обычно этот вариант используется при ректификации многокомпонентных смесей. Для бинарных смесей проектно-поверочный вариант теряет смысл и как правило, не используется [1].

В любом варианте расчета должен быть определен оптимальный уровень подачи исходной смеси в ректификационную колонну. Эта задача относится к классу задач термодинамической оптимизации и по своей природе является статической, поскольку не зависит от того, рассчитываем мы процесс по уравнениям тепломассообмена или по теоретическим ступеням разделения. Для оптимизации технологического режима ректификации предложено свыше двухсот частных критериев [9]. На практике их применяется гораздо меньше. Среди этих критериев выделим термодинамические критерии. Рекомендую те или иные термодинамические критерии для определения оптимального уровня питания, авторы [9], к сожалению, не указывают, для какого варианта расчета они предназначены, что вносит некоторую неопределенность при

попытках их использования. Более того, все критерии такого типа разработаны для идеальных смесей, которые подчиняются законам Рауля для жидкой фазы и Дальтона для паровой, что резко уменьшает область их применения. Последнее связано с тем, что идеальными условно можно считать смеси при небольших давлениях в газоразделении и некоторые смеси жидких углеводородов типа бензол – толуол или смеси близких членов гомологического ряда. В промышленности же получения органических веществ жидкие смеси, как правило, неидеальны, а идеальной при достаточном удалении от критического состояния можно считать только паровую фазу. Для таких смесей критериев оптимального расположения тарелки питания пока не предложено.

Настоящая работа посвящена оптимизации расположения тарелки питания при ректификации любых смесей, независимо от идеальности жидкой и паровой фазы. В качестве критерия оценки различных режимов выбрано производство энтропии σ_i . Известный закон Гленсдорфа-Пригожина [10] определяет производство энтропии в стационарном режиме как минимальную величину по сравнению с нестационарными, так называемыми переходными режимами. Это отличает стационарный режим от равновесного состояния, которому соответствует нулевое производство энтропии.

В общем случае баланс энтропии имеет вид [11]:

$$\sigma_e + \sigma_i = \sigma_s \quad (2)$$

где σ_e – суммарное изменение энтропии в результате обмена энтропией системы с окружающей средой; σ_i – возникновение энтропии в системе; σ_s – общее изменение энтропии системы.

В силу второго закона термодинамики σ_i всегда больше нуля. Величина σ_e может быть больше или меньше нуля, или равна нулю, если система изолирована. В случае закрытых систем, как известно, наблюдается обмен только энергией с окружающей средой. Открытые системы обмениваются с окружающей средой как энергией, так и массовыми потоками.

На рис.1 показаны кривые возникновения энтропии σ_i и роста энтропии в бинарной системе σ_s (показана пунктиром) для изолированной системы, приходящей в

равновесное состояние (1а) и открытой проточной системы (1б), приходящей в стационарное состояние. В первом случае $\sigma_e = 0$ и, следовательно, $\sigma_s = \sigma_i$. Общее изменение энтропии в каждый момент времени возрастает, в то время как производство энтропии падает. Таким образом, общее изменение энтропии возрастает с замедлением, при этом вся возникшая энтропия поглощается системой вплоть до достижения равновесного состояния. В равновесном состоянии общая энтропия системы достигает максимума в полном соответствии со вторым законом термодинамики, а её возникновение достигает минимума равного нулю.

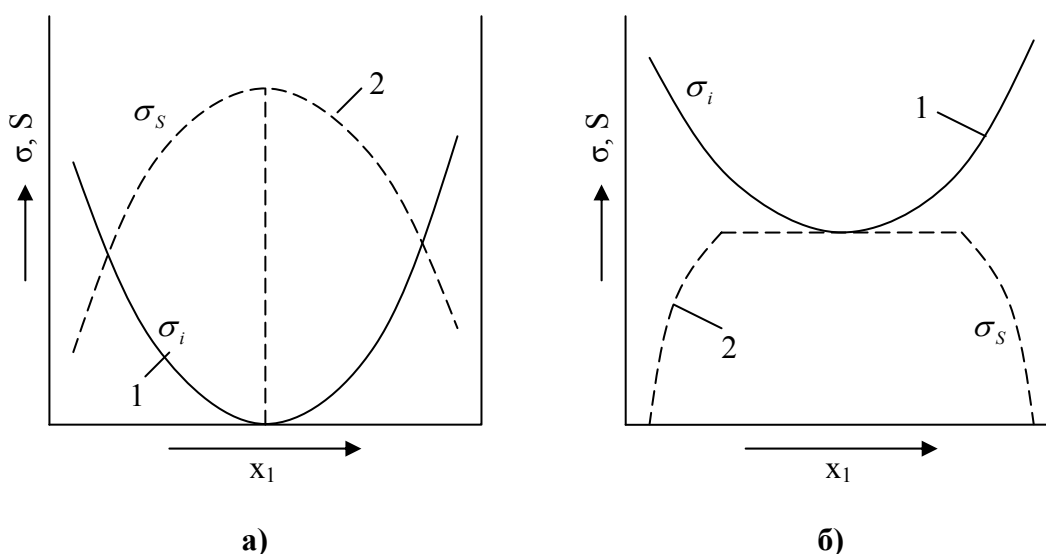


Рис.1. Кривая возникновения энтропии σ_i (1) и кривая прироста энтропии (2) в бинарной системе.

а) Изолированная система, приходящая в равновесное состояние. б) Открытая проточная система, приходящая в стационарное состояние.

Процесс ректификации в стационарном состоянии соответствует случаю открытой термодинамической системы, так как в ректификационную колонну вводятся энергетический и массовый потоки и выводятся из нее также энергетический и массовые потоки. В силу того, что $\sigma_e = \sigma_i$, можно рассматривать непрерывную ректификацию как стационарный процесс, при этом определяя баланс энтропии во входящих и выходящих потоках. Разность между энтропией выходящих и входящих потоков в этом случае равна энтропии, возникшей в системе. Таким образом, отпадает необходимость определять производство энтропии на каждом уровне колонны с последующим суммированием полученных величин [12].

Предложенный в [12] подход, на наш взгляд, правомерен для прямоточных двухфазных

Иная картина наблюдается в случае перехода открытой проточной системы от нестационарного состояния к стационарному. В этом случае общее изменение энтропии σ_s , которая сбрасывается в окружающую среду, постепенно уменьшается, пока не достигнет нуля. Поэтому вначале в нестационарном процессе σ_e превышает σ_i . По достижении стационарного состояния, энтропия системы остаётся постоянной ($\sigma_e = 0$), причём $\sigma_e + \sigma_i = 0$, т.е. вся возникающая в системе энтропия сбрасывается в окружающую среду. Поэтому в этом случае энтропия растёт в соответствии со вторым законом термодинамики только в окружающей среде (рис.1 б).

процессов, в то время как в ректификационной колонне осуществляется противоток и энтропия возрастает в потоке пара снизу вверх, а в потоке жидкости сверху вниз. Поэтому, вполне достаточно рассматривать общий баланс энтропии колонны.

Вернемся к поставленной задаче исследования – поиску оптимального расположения уровня питания с использованием критерия производства энтропии σ_i . Исследуя баланс энтропии только на тарелке питания, как это было сделано в работе [13], мы не будем учитывать многократное смешение потоков на каждом уровне ректификационной колонны. И можем рассматривать производство энтропии σ_i как разность между конечным и начальным состояниями процесса в колонне в целом. Начальное состояние системы включает энтропию исходной смеси и

энтропию, вносимую в кипятильник, в виде тепла. Конечное состояние системы – энтропия, уходящая в конденсаторе и с массовыми потоками дистиллята и куба. Исходная смесь подается в виде кипящей жидкости. Отбор продуктов осуществляется в жидкой фазе при температуре кипения смесей T_D и T_W . Следовательно, если учесть энтропию, получаемую колонной с входящими потоками энергии и массы и отдаваемую окружающей среде с уходящими потоками тепла и массы и добавить σ_i , то можно составить энтропийный баланс колонны в целом. При этом входящие потоки берутся со знаком плюс, с плюсом берётся также величина σ_i , так как она в силу второго закона термодинамики всегда больше нуля. Уходящие потоки берутся со знаком минус. Таким образом, баланс энтропии в данном случае есть баланс с источником ($\sigma_i > 0$) и равным нулю членом накопления [14].

Предлагаемый подход не противоречит концепции, согласно которой процесс, производящий энтропию, определяется диаграммой фазового равновесия жидкость-пар и, следовательно, важное значение имеет путь, проходимый процессом. В данном случае путь представлен траекторией ректификации, которая для тарельчатой колонны определяется С-линией [15]. Задание независимых переменных при расчете ректификации бинарных смесей определяет единственную С-линию конечной протяженности. Иными словами, в этом случае, путь процесса располагается в одномерном концентрационном симплексе и представляет собой отрезок, граничными точками которого являются точки составов дистиллята и кубового продукта.

При варьировании тарелки питания траектория ректификации бинарной смеси видоизменяется, что отражается в балансе энтропии (2), и в частности, изменяется величина ее производства. В случае непрерывной ректификации все потоки относятся к единице времени, поэтому в общем случае изменение энтропии в нестационарном процессе [11] определяется уравнением:

$$\frac{dS}{d\tau} = \sum \frac{d_e S}{d\tau} + \sigma_i \quad (3)$$

Здесь $\frac{dS}{d\tau} = \sigma_s$ – есть общее изменение энтропии системы в единицу времени;

τ – время; $\sum \frac{d_e S}{d\tau} = \sigma_e$ есть изменение

энтропии за счёт её прихода и ухода с потоками энергии и массы; σ_i – производство энтропии в единицу времени за счет неравновесности процессов. Необходимо отметить, что в уравнении (3) полным дифференциалом является только член, соответствующий общему изменению энтропии, в то время как составляющие алгебраической суммы и σ_i полными дифференциалами не являются. В связи с этим производная, определяющая приход и уход энтропии, обозначена индексом e .

В случае стационарного процесса $\frac{dS}{d\tau} = 0$,

и следовательно,

$$\sum \frac{d_e S}{d\tau} + \sigma_i = 0 \quad (4)$$

Как уже указывалось, вся произведённая в колонне энтропия уходит с потоками энергии и массы в окружающую среду. Таким образом, в стационарном режиме энтропия в колонне остается постоянной, а энтропия в окружающей среде растет в единицу времени. Так как энтропия помимо свойства постоянно возрастать является функцией состояния, очевидно, каждый поток характеризуется определенной величиной энтропии. Тогда баланс энтропии для стационарного процесса можно записать в виде:

$$S_F + S_q^W + \sigma_i - S_q^D - S_D - S_W = 0 \quad (5)$$

Откуда

$$\sigma_i = S_q^D + S_D + S_W - S_F - S_q^W \quad (6)$$

В уравнении (6) $S_q^D = \frac{Q_D}{T_D}$, $S_q^W = \frac{Q_W}{T_W}$,

$Q_W = V_W r_W$, $Q_D = V_D r_D$, где r_W и r_D – теплоты равновесного испарения кубового продукта и полной конденсации паров дистиллята. В общем случае $Q_D \neq Q_W$.

Если представить величины энтропии массовых потоков как произведение мольной энтропии на число молей потока, то получим:

$$\sigma_i = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_W}{T_W} + D S_D^L + W S_W^L - F S_F^{L,V} \quad (7)$$

Здесь D, W, F – количество молей дистиллята, кубового остатка и исходной смеси, соответственно; S_D^L и S_W^L – мольные энтропии дистиллята и кубового продукта, а

$S_F^{L,V}$ – мольная энтропия потока исходной смеси, подаваемого в виде жидкости, пара или в смешанном виде.

$$FS_F^{LV} = [eS_F^V + (1-e)S_F^L]F, \quad (8)$$

где e – доля паровой фазы в исходной смеси, S_F^L – мольная энтропия жидкости, S_F^V – мольная энтропия пара.

В дальнейшем для простоты будем рассматривать подачу исходной смеси при заданном давлении в виде кипящей жидкости. Тогда уравнение (7) принимает вид:

$$\sigma_i = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_W}{T_W} + DS_D^L + WS_W^L - FS_F^L \quad (9)$$

Уравнение (9) используется нами для оценки оптимального уровня подачи питания в ректификации бинарных смесей различной природы. Можно предположить, что при варьировании тарелки питания или концентрации на ней оптимальному положению этой тарелки будет соответствовать экстремум величины σ_i . Для проверки данного предположения нами исследована ректификация 8 бинарных смесей, среди которых представлены идеальные, неидеальные зеотропные и азеотропные смеси с разным типом отклонений от закона Рауля (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики исследуемых смесей.

Смесь 1-2	Вид смеси	$T_{аз.}, K$	$x_{аз}$	T_1^0, K	T_2^0, K
1. Бензол – Толуол	Идеальная	-	-	353.25	383.78
2. Метанол – Этанол	Зеотропная	-	-	337.9	351.7
3. Метанол – Вода	Зеотропная	-	-	337.9	373.2
4. Ацетон – Изопропанол	Зеотропная	-	-	329.7	355.5
5. Ацетон – Гексан	Азеотропная	322.79	0.643	329.7	342.09
6. Бензол – Изопропанол	Азеотропная	344.86	0.587	353.25	355.5
7. Ацетон – Метанол	Азеотропная	328.48	0.782	329.7	337.9
8. Вода – Муравьиная кислота	Азеотропная	375.85	0.398	373.2	373.92

T_i^0 – температура кипения чистого вещества при 760 мм.рт.ст.; $T_{аз.}$ – то же для смеси азеотропного состава.

Расчет ректификации проводили с помощью комплекса программ «ChemCad 5.2.0». Парожидкостное равновесие (ПЖР) моделировали уравнением Вильсона. Паровую фазу принимали за идеальный газ для всех систем, кроме системы вода - муравьиная кислота, которая характеризуется сильной неидеальностью как жидкой, так и паровой фаз за счет ассоциации компонентов. Одновременно определяли все составляющие производства энтропии. И для каждого случая рассчитывали величину σ_i .

Для зеотропных смесей выбран эквимольный состав. Для азеотропных смесей состав исходной смеси принадлежит разным областям ректификации. При расчете ректификации изменяли общее число ступеней разделения и в каждом случае варьировали уровень подачи исходной смеси.

Рассмотрим сначала проектную задачу. В общем виде эта задача представлена в работе [7]. Проанализируем уравнение (9).

Так как составы потоков исходной смеси, дистиллята и кубового продукта в проектном варианте известны и величины D , W и F постоянны, то алгебраическая сумма

$DS_D^L + WS_W^L - FS_F^L = const$, и следовательно, из уравнения (9) имеем:

$$\sigma_i = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_W}{T_W} + const \quad (10)$$

Запишем уравнение энергетического баланса:

$$Q_W - Q_D + FH_F - DH_D - WH_W = 0 \quad (11)$$

Здесь H_F , H_D и H_W – энтальпии исходной смеси, дистиллята и кубового продукта, соответственно. Потери тепла приняты равными нулю.

Из уравнения (11) следует, что неравенство величин Q_D и Q_W обусловлено тем, что энтальпии входящих и выходящих потоков не аддитивны. Здесь наблюдаются следующие закономерности:

Если $FH_F - DH_D - WH_W > 0$,

то $|Q_D| > |Q_W|$.

Если $FH_F - DH_D - WH_W < 0$,

то $|Q_D| < |Q_W|$.

Если $FH_F - DH_D - WH_W = 0$,

то $|Q_D| = |Q_W|$.

Бенедикт в работе [16] принял, что $|Q_D| = |Q_W|$. Другая концепция была принята в работе [7], она излагается ниже.

Так как температуры верха и низа колонны в проектном варианте закреплены и, следовательно, постоянны, оптимальный уровень тарелки питания определяется только одной из величин Q_D или Q_W . Если в качестве независимой переменной выбрана величина Q_D , то она определяется количеством молей пара, конденсируемого в дефлегматоре, которое, в свою очередь, зависит от флегмового числа R . Ранее, нами [7] было показано, что оптимальное расположение

уровня питания колонны соответствует наименьшему значению флегмового числа. Таким образом, в проектном варианте расчёта при оптимальном расположении тарелки питания величина σ_i при ректификации любой бинарной смеси должна достигать наименьшего значения. Необходимо отметить, что эта наименьшая величина не является аналитическим минимумом. На рис. 2 для смеси метанол – вода изображены характерные две ветви (2а) для укрепляющей и исчерпывающей секций колонны [7], точка их пересечения соответствует наименьшей величине $R_{\min}$, и следовательно наименьшей величине производства энтропии σ_i .

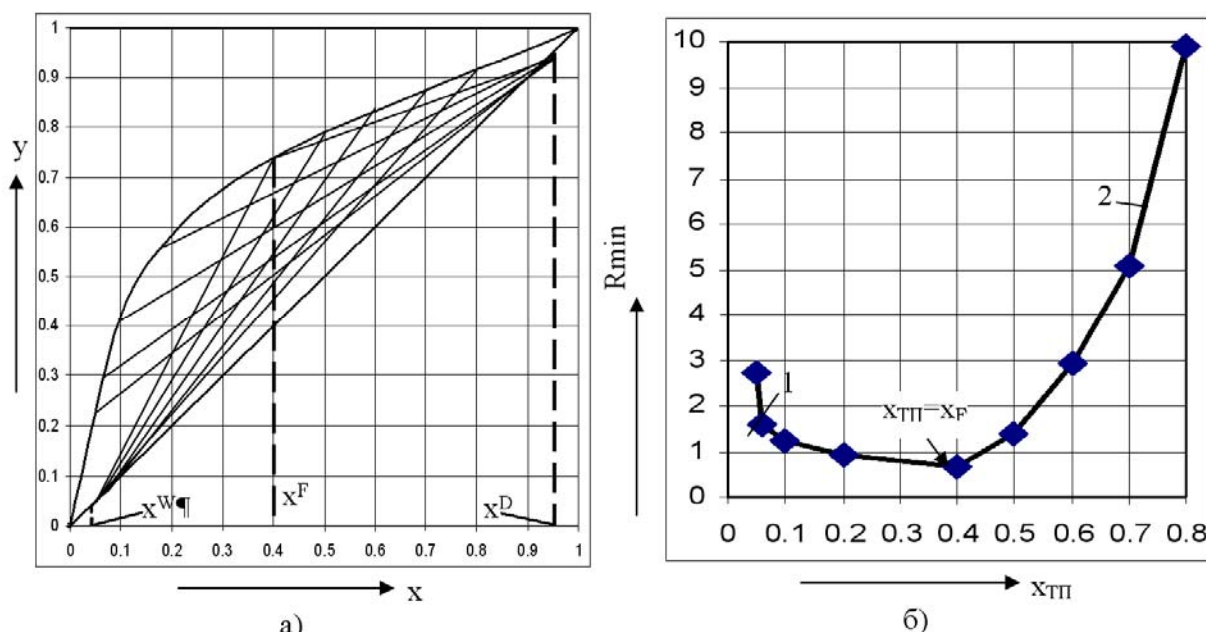


Рис.2. Зависимость минимального флегмового числа от уровня подачи исходной смеси метанол-вода. а) Диаграмма X – Y. б) Вычисленные флегмовые числа: для укрепляющей секции (1), исчерпывающей секции (2). Точка пересечения кривых 1 и 2 соответствует минимальному расходу тепла в кубе (проектная задача).

Иная картина наблюдается при переходе к поверочному варианту расчета. Поверочный расчет был проведен для всех бинарных смесей, приведенных в табл. 1.

Установлено, что во всех случаях поверочного расчета оптимальному расположению тарелки питания отвечает максимум величины производства энтропии σ_i .

Таким образом, механизм производства энтропии σ_i в ректификации с закрепленными параметрами, отвечающими проектному и поверочному вариантам расчета, разный, что приводит к разному виду экстремума. На первый взгляд, это противоречит критериям определения оптимального уровня питания

ректификационной колонны, приведённым в работах [7, 14], согласно которым оптимуму соответствует минимум используемого критерия.

Единственным объяснением этого факта является то, что авторами [7, 14] решалась проектная задача, а не поверочная. Но так как тип задачи не был указан, рассмотренный критерий [14] был определен как общий для любого типа задач. Таким образом, несмотря на то, что в обоих вариантах расчета число независимых переменных одно и то же, эти варианты принципиально отличаются друг от друга величиной критерия оптимального уровня питания ректификационной колонны.

Полученные результаты вполне закономерны. В самом деле, в табл. 2 в качестве

примера представлены результаты поверочного расчета ректификации эквимолярной смеси метанол – этанол при закреплённых переменных: состав и состояние подаваемой смеси, эффективность колонны, количество отбора дистиллята, соотношение количеств отбора кубового продукта и дистиллята, флегмовое число колонны. Нумерация тарелок начиналась с верха колонны, первая тарелка – дефлегматор, последняя – кипятильник. Рассматриваемая смесь имеет незначительное отклонение от идеального поведения. Разделение велось при флегмовом числе 2, для моделирования ПЖР использовалось уравнение Вильсона, состав

исходной смеси $x_1^F = 0.5$.

Как видно, варьирование уровня питания приводит к одновременному изменению составов дистиллята и кубового продукта. При этом изменяются и температуры этих потоков. Достижению оптимального уровня питания соответствует максимальная разница в составах и температурах продуктов ректификации. При этом состав на тарелке питания максимально приближен к составу исходной смеси (см. составы, соответствующие четвертой тарелке питания). Аналогичная картина наблюдается для всех исследованных восьми бинарных смесей.

Таблица 2. Влияние уровня подачи питания на составы потоков при ректификации смеси метанол (1) – этанол (2).

№ ТП	x_1^D	x_1^{TP}	x_1^W	σ_i
2	0.7293	0.6095	0.2707	1.20519
3	0.7679	0.5681	0.2321	0.80052
4	0.7888	0.5311	0.2112	0.55625
5	0.7975	0.4957	0.2025	0.45279
6	0.7964	0.4609	0.2036	0.46732
7	0.7860	0.4264	0.2140	0.58818
8	0.7658	0.3916	0.2342	0.82341
9	0.7338	0.3550	0.2662	1.16018
10	0.6860	0.3140	0.3140	1.61185

На рис. 3 приведены зависимости состава дистиллята, кубового продукта, тарелки питания и величины σ_i от уровня подачи исходной смеси бензол – изопропиловый спирт эквимолярного состава. Как видно из рисунка, оптимальному уровню питания соответствует максимальная разница концентраций легколетучего компонента в дистилляте и кубовом продукте и максимальное приближение состава на тарелке питания к составу исходной смеси, что наблюдается при ее подаче на четвертую тарелку, которая и является оптимальной. Этому режиму отвечает и максимум величины σ_i .

Рассмотрим понятие работы разделения [15], которая часто используется в качестве термодинамического критерия оптимизации ректификации бинарных идеальных смесей. Работа разделения – есть изменение g – потенциала при смешении, взятое с обратным знаком.

Изменение g – потенциала Гиббса при смешении составов дистиллята и кубового продукта при определенных давлении и температуре, а также количествах F , D и W соответственно будет равно:

$$\Delta g_{TP} = (Fg_F^L - Dg_D^L - Wg_W^L) \quad (12)$$

Поскольку изменение g – потенциала происходит при постоянных давлении и температуре, то выбор этих величин, в общем, произволен. Важно только, чтобы система была двухфазна и состояла из пара и жидкости. Назначим давление, равным давлению, используемому нами в расчетах, а температуру, равную температуре кипения дистиллята T_D .

Тогда работу разделения при $T = T_D$ можно определить из выражения:

$$A = Dg_D^L + Wg_W^{L*} - Fg_F^{L*} = -\Delta g_{TP} \quad (13)$$

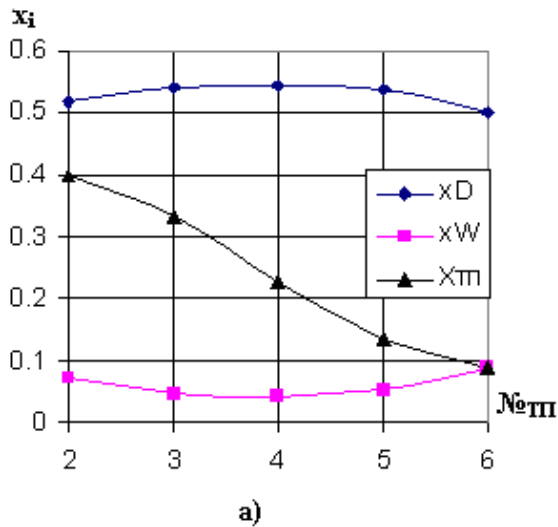
Отнеся работу разделения, например, к температуре дистиллята, можно получить ее выражение в энтропийных единицах:

$$\frac{A}{T_D} = \frac{1}{T_D} (Dg_D^L + Wg_W^{L*} - Fg_F^{L*}) \quad (14)$$

Выраженная в энтропийных единицах работа разделения остается постоянной в случае проектного расчета и возрастает, достигая наибольшей величины ($T_D \rightarrow \min$) при оптимальном уровне питания, при реализации поверочного расчета.

Таким образом, уравнение (14) как критерий оптимального уровня питания ректификационной колонны непрерывного действия в случае проектного варианта

расчета в принципе неприменимо. В какой-то мере для качественных оценок это уравнение и его аналоги можно использовать для поверочного варианта, учитывая, что ректификация протекает при переменной



температуре, тогда как работа разделения определяется при постоянной температуре и давлении. Критерий, в основу которого было положено уравнение (14), был предложен только для идеальных смесей [17-21].

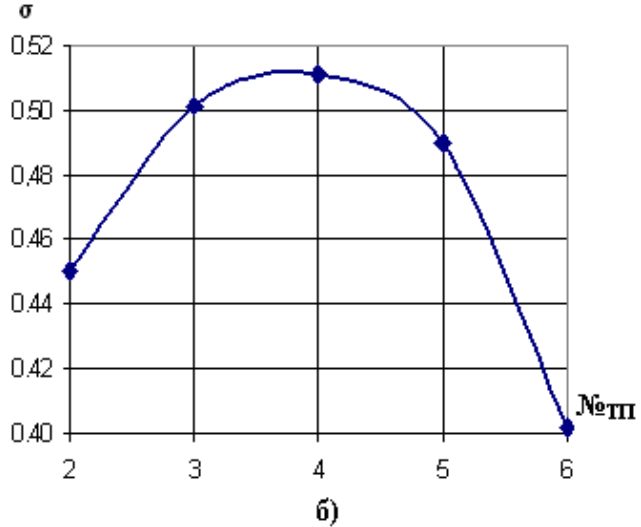


Рис.3. Влияние уровня подачи исходной смеси на составы дистиллята (x_D), кубового продукта (x_W), и на тарелке питания (x_{TP}) (а) и величину производства энтропии σ_i (б) при ректификации смеси бензол – изопропиловый спирт: $x_F = 0.3$, $N = 6$, $R = 2$ (поверочная задача).

При переходе к неидеальным смесям величины g – потенциала становятся функциями температуры и состава, поэтому критерии такого типа, являясь приближенными для идеальных смесей, неприменимы к неидеальным системам.

Необходимо также отметить следующее: если в поверочном расчете задается большое число тарелок, то в случае бинарныхazeotropic смесей состав дистиллята практически представляет 100% легколетучий компонент. В кубовом продукте концентрация легколетучего компонента будет близкой нулю. Если изменение этих величин при вариации тарелки питания находится в пределах ошибки расчёта на ЭВМ, то

поверочный вариант практически становится проектным вариантом. То же происходит, если задать в конечных продуктах концентрации, соответствующие четкой ректификации [1].

Таким образом, проведенный нами общий анализ баланса энтропии и расчеты производства энтропии в процессе непрерывной ректификации бинарных смесей различной природы показали перспективность использования предлагаемого критерия для оценки оптимального уровня подачи питания в двухсекционную колонну.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-03-32958.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

f – число степеней свободы ректификационной колонны непрерывного действия; n – число компонентов; m – число ступеней разделения в укрепляющей секции колонны; m' – число ступеней разделения в исчерпывающей секции колонны; S – энтропия; σ_i – возникновение энтропии; Q – тепло, подаваемое в кипятыльник или отбираемое в конденсаторе; T – абсолютная температура; e – доля паровой фазы в исходной смеси; D – количество дистиллята, моль/ч; W – количество кубового продукта, моль/ч; F – количество исходной смеси, моль/ч; g – функция Гиббса; H – энтальпия; x_i – концентрация i -го компонента в потоке; A – работа разделения.

ИНДЕКСЫ относятся:

Нижние: D – к дистилляту; W – к кубовому продукту; F – к исходной смеси; i – к чистому компоненту i , $i = 1, 2$; q – к тепловому потоку; ТП – тарелка питания.

Верхние: D – к конденсатору; W – к кипятыльнику; 0 – к чистому компоненту; L, V – к парожидкостной смеси; L – к жидкости; L^* – к жидкости при температуре дистиллята T_D .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк, Ф. Б. Ректификация. Теория и расчёт / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
2. Petluk, F. B. Distillation theory and its application to optimal design of separation units / F. B. Petluk. – Cambridge : Cambridge university press, 2004. – 336 p.
3. Гиббс, Д. В. Термодинамика, статистическая механика / Д. В. Гиббс. – М. : – Наука, 1982. – 384 с.
4. Тёмкин, О. Н. Стехиометрия сложных реакций / О. Н. Тёмкин, А. В. Солохин. – М. : МИТХТ, 1984. – 56 с.
5. Seader, J. D. Separation process principles / J. D. Seader, E. Henley. – NY : John Wiley & Sons, 1998. – 920 p.
6. Henley, E. Equilibrium Stage Separation operation in Chemical Engineering / E. Henley, J. D. Seader. – NY : John Wiley & Sons, 1956. – 768 p.
7. Хахин, Л. А. Оптимальное расположение уровня подачи исходной смеси при ректификации бинарных азеотропных смесей / Л. А. Хахин, В. М. Раева, А. К. Фролова // Учёные записки МИТХТ. – 2004. – Вып. 11. – С. 84–91.
8. 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.
9. Автоматические системы управления процессами ректификации / В. Н. Обремская [и др.] // Метод. пособие для студ. – Куйбышев, 1974. – С. 34.
10. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск : Наука, 1966. – 310 с.
11. Рубин, А. Б. Термодинамика биологических процессов / А. Б. Рубин. – М. : Изд. МГУ, 1976. – 240 с.
12. Salomon, P. A simple example control minimize entropy production / P. Salomon, J. D. Nulton, G. Suragussa // Non-Equilib. Thermodyn. – 2002. – Vol. 27, № 1. – P. 45.
13. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей. / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. – М. : Химия, 1965. – 368 с.
14. Захаренко, В. В. Модуль баланса / В. В. Захаренко, Л. А. Серафимов, В. Г. Айнштейн // Высшее образование России. – 1994. – № 1. – С. 173.
15. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
16. Бенедикт, М. Многоступенчатые процессы разделения / М. Бенедикт // Физическая химия разделения смесей. – М., 1949. – С. 11.
17. Майков, В. П. Синтез оптимальной структуры ректификационных систем / В. П. Майков // Теор. основы хим. технологии. – 1974. – № 3. – С. 435.
18. Майков, В. П. Термодинамическое оптимальное проектирование многоколонных ректификационных установок / В. П. Майков, Т. Т. Вилков, А. В. Гальцов // Химия и технология топлив и масел. – 1971. – № 6. – С. 19.
19. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчетах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 9. – С. 12.
20. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчётах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 5. – С. 40.
21. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчётах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 5. – С. 40.
22. Гольцов, А. В. Оптимизация процесса ректификации на основе термодинамического критерия / А. В. Гольцов, В. П. Майков // Теор. основы хим. технологии. – 1971. – Т.5, № 2. – С. 308.