

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

М.К. Захаров, профессор

*Кафедра процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

@ Автор для переписки, e-mail: mkzakharov@gmail.com

В научной литературе термодинамическая эффективность процесса ректификации оценивается в 5–15%. Предложено оценивать эффективность процесса ректификации по затратам теплоты в кипятильнике с учетом трудности и качества разделения смеси.

Ключевые слова: ректификация, критерий разделения, термодинамическая эффективность, энергетическая эффективность, внутреннее энергосбережение.

ENERGY EFFICIENCY OF THE RECTIFICATION PROCESS

M.K. Zakharov

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

@ Corresponding author e-mail: mkzakharov@gmail.com

The thermodynamic efficiency of the rectification process as quoted in various credible scientific sources is estimated to be 5-15%. An evaluation of the rectification process efficiency was proposed where consideration is given to the expenses of heat in the boiler and to the difficulty and the quality of the separation process.

Keywords: rectification, criterion of separation, thermodynamic efficiency, energy efficiency, internal energy-saving.

Процесс ректификации наряду с выпариванием и сушкой, без сомнения, относится к числу наиболее энергоемких. В этом ряду самым энергоемким процессом является, безусловно, сушка влажных материалов, так как для удаления 1 кг влаги в калорифере сушильной установки затрачивается теплоты в 1.5–2 раза больше, нежели удельная теплота парообразования испаряемой жидкости. Применение тепловых насосов с целью использования теплоты отработанного сушильного агента ограничено [1]. Для уменьшения затрат теплоты в процессах выпаривания применяют как тепловые насосы, так и многокорпусное выпаривание [2–4].

В последнем случае необходимо уменьшение давления от корпуса к корпусу и, как правило, создание вакуума в последнем корпусе, что сопряжено с дополнительными затратами энергии. Области рационального применения этих вариантов энергосбережения определены достаточно точно [2–4]. Затраты теплоты при ректификации бинарных и многокомпонентных смесей зачастую превышают теплоту их испарения (иногда в несколько раз). Это

имеет место при малой разделяемости смеси (малой относительной летучести компонентов разделяемой смеси) и высокой степени чистоты получаемых продуктов разделения. Для уменьшения затрат теплоты при разделении жидких смесей методом ректификации применяют различные способы энергосбережения [5–9]. Отметим, что название одной из работ [7] на русский язык переводится как «Энергосберегающая ректификация».

Уникальность процесса ректификации заключается в том, что за счет совмещенных процессов теплообмена на тарелках колонны (конденсация пара и испарение жидкости) и массообмена (изменение состава пара и его температуры) создаются условия для многократной (по числу тарелок в колонне) работы пара, поднимающегося по колонне вверх. Это, очевидно, обеспечивает значительно большее энергосбережение, чем, например, при выпаривании в двух- или трехкорпусной выпарной установке.

Учитывая отсутствие теплопередающей стенки при теплообмене на тарелках и высокие коэффициенты теплоотдачи при конденсации пара и кипении жидкости, можно говорить о значительном внутреннем

энергосбережении самого процесса ректификации оценка процесса ректификации («низкая термодинамическая эффективность процесса ректификации») является, на наш взгляд, заниженной, учитывая высокую степень энергосбережения в самой колонне, а именно, многократную работу пара на каждой тарелке. Так, согласно расчету, приведенному в [11], термодинамический к.п.д. процесса ректификации для разделения эквимольной смеси бензола и толуола составляет 14.7% при работе с минимальным флегмовым числом. При рабочих флегмовых числах термодинамическая эффективность процесса ректификации существенно ниже [11]. По приведенным в [12] данным термодинамическая эффективность процесса ректификации составляет от 4 до 20% (в усовершенствованных схемах ректификации – с использованием внешнего энергосбережения). Подробный анализ низкой термодинамической эффективности ректификационных колонн приведен в [13], где дана оценка величин различных источников необратимости. Следует отметить, что наибольшая потеря термодинамической эффективности обусловлена необратимостью процессов при адиабатической ректификации в сравнении с обратимой [13].

В случае ректификации напрашивается другой, энергетический к.п.д. процесса ректификации, характеризующий эффективность использования затраченной теплоты в кипятильнике на разделение бинарных и многокомпонентных смесей. В самом деле, разделение жидких смесей методом ректификации предполагает образование парового потока в колонных аппаратах, где противотоком ему (вниз) движется жидкостной поток. Именно на образование этого парового потока и затрачивается теплота в кипятильнике колонны. Эти затраты, естественно, зависят от состава и количества (потока) исходной смеси, а также от требуемого качества получаемых продуктов разделения. Теория реальной адиабатной ректификации дает однозначный ответ на вопрос о минимальных затратах теплоты при бесконечном числе теоретических тарелок в колонне. При конечном числе реальных тарелок в колонне затраты на ректификацию увеличиваются, так как флегмовое число R в этом случае больше минимального $R_{\min}$. Энергетическая эффективность (энергетический к.п.д.) использования затрат теплоты в кубе колонны может быть оценена отношением минимальных затрат (при минимальном флегмовом числе) к затратам в реальных условиях работы ректификационной колонны.

Технико-экономические расчеты затрат на изготовление и эксплуатацию ректификационных установок показали [3, 6], что оптимальные значения коэффициентов избытка флегмы $\sigma = R/R_{\min}$ находятся в пределах от 1.1 до 1.3 – реже достигают 1.5 и более.

¹Минимальные затраты теплоты при обратимой ректификации не приняты за основу из-за отдаленности ее от реальной ректификации, прежде всего, из-за нулевой движущей силы процесса массопередачи и непрерывного подвода теплоты в отгонной колонне и ее отвода – по всей высоте укрепляющей.

Поскольку тепловые потоки с поступающей на разделение смесью и выходящие с продуктами разделения примерно одинаковы (при условии подачи в колонну исходной смеси при температуре кипения и вывода продуктов в виде кипящих жидкостей), то можно принять тепловую нагрузку в кипятильнике Q_k равной тепловой нагрузке в конденсаторе $Q_{\text{конд}}$. Фактически это означает, что поток флегмы, возвращаемый в колонну, целиком испаряется в кипятильнике [2]. Благодаря этому допущению можно считать, что затраты теплоты в режиме работы колонны с минимальным флегмовым числом $R_{\min}$ равны [1–3]:

$$Q_k^{\min} = \Pi(R_{\min} + 1)r_2 \quad (1)$$

При работе колонны с реальным флегмовым числом затраты теплоты в кипятильнике:

$$Q_k = \Pi(R + 1)r_2 \quad (2)$$

Отношение минимальных¹ затрат на разделение методом адиабатной ректификации к реальным затратам в колонне и есть энергетический к.п.д. процесса ректификации:

$$\frac{Q_k^{\min}}{Q_k} \equiv \eta_b = \frac{R_{\min} + 1}{R + 1} = \frac{R_{\min} + 1}{\sigma R_{\min} + 1} \quad (3)$$

При больших значениях $R_{\min}$ (больше 10) с погрешностью, не превышающей 2.0%, можно считать:

$$\eta_b = \frac{1}{\sigma} \quad (4)$$

При малых значениях $R_{\min}$ энергетический к.п.д. процесса ректификации приближается к 1. Парадоксальный, на первый взгляд, вывод из этого анализа заключается в том, что наибольшее значение энергетического к.п.д. (η_b) характерно для простой дистилляции ($R_{\min} = 0$).

Следует отметить, что при малых значениях флегмового числа, например при $R=0.2$ отношение противотока движущихся потоков жидкости и пара в колонне равно $\frac{L}{D} = \frac{R}{R+1} = \frac{0.2}{1.2} = 0.167$.

Здесь можно говорить лишь о 16.7% коэффициенте использования пара, а при $R=0.1$ еще меньше – всего 9.1%. Это не «настоящая» ректификация. Она становится «настоящей» при больших флегмовых числах. Подражая известному советскому поэту, можно сказать:

*Ректификация и флегма – это слова-близнецы.
Другие сравнения – не столь точны.
Мы говорим ректификация, подразумеваем – флегма.
Мы говорим флегма, подразумеваем – ректификация.*

Общепринято [2, 3, 6], что ректификация лучше дистилляции. Первым, неоспоримым, преимуществом процесса ректификации в сравнении с дистилляцией является возможность получения продуктов разделения требуемой чистоты. Это достигается путем оптимального выбора потока флегмы и числа тарелок в колонне.

Естественно, что с увеличением возвращаемой в колонну флегмы затраты теплоты в кипятыльнике колонны возрастают пропорционально $(R+1)$. Чем труднее разделяется смесь и выше требования к чистоте получаемых продуктов (характеризуемой критерием разделения E [14, 15]), тем больше затраты теплоты на разделение. Приведенный нами [14] сравнительный анализ затрат теплоты на полное разделение методами дистилляции и ректификации

показал, что в случае ректификации они меньше, нежели при дистилляции. Это второе преимущество ректификации связано с многократной «работой» пара на тарелках, то есть с внутренним энергосбережением при проведении этого процесса.

На рис. 1 представлена зависимость относительных удельных затрат теплоты на единицу разделения $\frac{q}{E \cdot r}$ от разделяемости смеси P [14], методом непрерывной дистилляции (кривая 2) и ректификацией (кривая 1) в режиме минимальной флегмы. Сравнение выполнено на примере разделения бинарной смеси с начальной концентрацией НКК в исходной смеси $x_1 = 0.5$ кмоль НКК/кмоль смеси. Концентрации целевых компонентов в продуктах разделения ректификацией составляли 98% мольн.

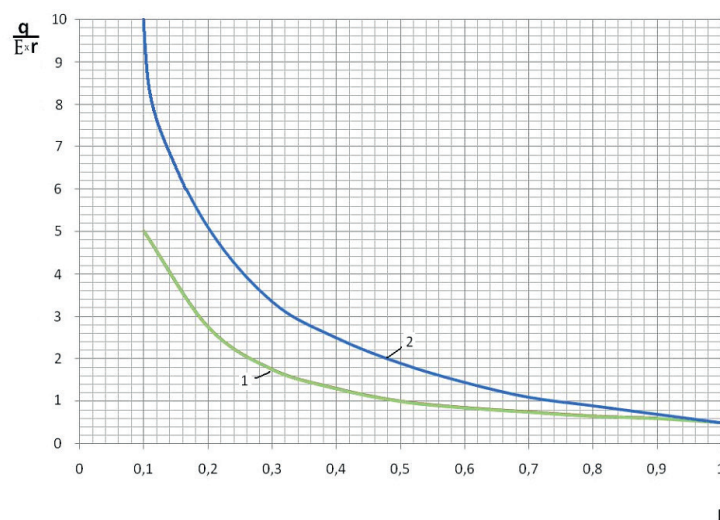


Рис. 1. Относительные удельные затраты теплоты на разделение методами ректификации (кривая 1) и непрерывной дистилляции (кривая 2).

Критерий разделения E при ректификации бинарных смесей существенно больше, чем при дистилляции, и может приближаться к единице. Заметим, что в некоторых случаях (и в упомянутом выше расчете) критерий разделения E численно совпадает с разностью концентраций НКК в верхнем (x_2) и в нижнем (x_0) продуктах [14]. Естественно, что при увеличении критерия разделения E (разности $x_2 - x_0$) затраты теплоты на разделение растут из-за необходимости работать с большими флегмовыми числами (см. рис. 2), но в расчете на полное разделение смеси они существенно меньше. Это объясняется [14] внутренним энергосбережением в процессах ректификации (многократная «работа» пара на тарелках ректификационной колонны) и его отсутствием в процессах дистилляции.

Как и в других энергоемких разделительных процессах химической технологии, в процессах дистилляции возможно внешнее энергосбережение, например, с помощью теплового насоса [5], но внутреннее энергосбережение (экономия пара за счет его многократной «работы») присуще только процессу ректификации, благодаря противоточному те-

чению флегмы (сверху вниз) по колонне и возможности поднимающемуся вверх пару реализовать свой температурный потенциал [10]. Вертикальные отрезки между кривыми на рис. 1 характеризуют это внутреннее энергосбережение. Оно увеличивается с ростом флегмового числа R (при этом затраты в кипятыльнике на создание парового потока в колонне, естественно, растут быстрее).

В работе [14] приводятся некоторые результаты расчетов разделения 1 кг/с смеси бензол – толуол с получением в дистилляте 98% бензола и в кубовом продукте – 98% толуола. При одинаковых критериях разделения E , но различных составах исходной смеси x_1 большим значениям флегмового числа соответствуют меньшие затраты теплоты в кубе. Так, например, при $E = 0.9141$ и флегмовом числе $R = 4.333$ затраты теплоты составляют 351 кВт, а при $R = 0.722$ затраты теплоты равны 554 кВт.

Заметим также, что меньшим отношениям L/D соответствуют большие затраты теплоты в кубе. Это полностью отвечает выводам из теоретического анализа энергосбережения при ректификации [15].

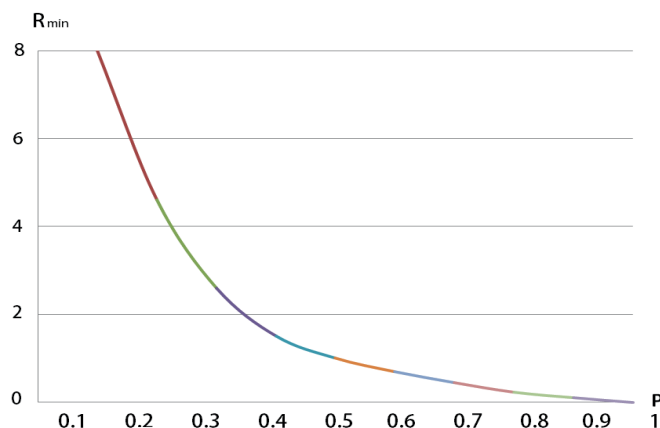


Рис. 2. Зависимость минимального флегмового числа от разделяемости смеси.

Величина	$x_1=0.2$	$x_1=0.8$	$x_1=0.3$	$x_1=0.7$	$x_1=0.4$	$x_1=0.6$
Критерий разделения E	0.9141		0.9444		0.9566	
Флегмовое число R	4.333	0.772	2.890	1.012	2.143	1.279
Поток продукта П, кг/с	0.165	0.787	0.260	0.675	0.359	0.566
Поток пара из колонны $D = P(R+1)$, кг/с	0.878	1.395	1.011	1.357	1.127	1.289
Поток флегмы $L = PR$, кг/с	0.713	0.608	0.751	0.683	0.769	0.724
Затраты теплоты, кВт	351	554	406	545	453	516
Отношение L/D	0.812	0.436	0.743	0.503	0.682	0.562

Энергетический к.п.д. процесса ректификации в случае питания колонны исходной смесью при температуре t_x меньшей температуры кипения t_1 , может быть найден как отношение минимальных затрат теплоты для обеспечения процесса ректификации (при минимальном флегмовом числе в этих условиях) к затратам теплоты в реальных условиях работы колонны с оптимальным флегмовым числом.

$$\eta_b = \frac{Q_{\kappa}^{\min}}{Q_{\kappa}} = \frac{\Pi(R_{\min}^x + 1)r_2 + L_0 c_0 t_0 + \Pi c_2 t_2 - L_1 c_1 t_x}{\Pi(\sigma R_{\min}^x + 1)r_2 + L_0 c_0 t_0 + \Pi c_2 t_2 - L_1 c_1 t_x} \quad (5)$$

С учетом принятого ранее допущения о равенстве тепловых потоков – входящего с исходной смесью при температуре кипения t_1 ($L_1 c_1 t_1$) и уходящих с продуктами разделения ($L_0 c_0 t_0 + \Pi c_2 t_2$) – выражение (5) приводится к виду:

$$\eta_b^x = \frac{\Pi(R_{\min}^x + 1)r_2 + L_1 c_1 (t_1 - t_x)}{\Pi(\sigma R_{\min}^x + 1)r_2 + L_1 c_1 (t_1 - t_x)} \quad (6)$$

Естественно, что при $t_x = t_1$ выражение (6) переходит в (3).

Из (6) следует, что с увеличением степени недогрева исходной смеси до температуры кипения увеличивается энергетический к.п.д. процесса ректификации. Но налицо и увеличение затрат теплоты

в кипятильнике в связи с дополнительными затратами на догрев исходной смеси в колонне до температуры кипения. Это кажущееся противоречие объясняется просто [16]: повышенные затраты теплоты в кипятильнике при питании колонны «холодной» исходной смесью, тем не менее, меньше, чем суммарные затраты теплоты в отдельном подогревателе исходной смеси от t_x до температуры кипения t_1 и в кипятильнике колонны. Эта экономия затрат объясняется именно увеличенным внутренним энергосбережением за счет возрастания парового потока в отгонной части колонны. Другими словами, больше пара многократно «работает» в отгонной колонне.

При подаче в колонну парожидкостной смеси (ψ – доля пара) энергетический к.п.д. процесса ректификации будет меньше за счет уменьшения парового потока в отгонной части колонны [16]. Ранее [14] показано, что эффективность использования пара в укрепляющей части колонны определяется отношением потока флегмы L к потоку пара D , так что $L/D = \Pi R / \Pi(R+1) = R/(R+1)$.

Относительное уменьшение парового потока в нижней (отгонной) колонне D_H/D при подаче исходной смеси в парожидкостном состоянии зависит от доли пара ψ в подаваемой в колонну смеси:

$$\frac{D_H}{D} = \frac{D - \psi L_1}{D} = 1 - \frac{\psi \cdot L_1}{(R+1)\Pi} = 1 - \frac{\psi(x_2 - x_0)}{(R+1)(x_1 - x_0)} \quad (7)$$

Отсюда следует условие равной эффективности использования пара в укрепляющей и отгонной колоннах:

$$\frac{R}{R+1} = 1 - \frac{\psi(x_2 - x_0)}{(R+1)(x_1 - x_0)} \quad (8)$$

Преобразование (8) приводит к выражению:

$$\psi = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (9)$$

Заметим, что при таком паросодержании исходной смеси энергетический к.п.д. процесса не явля-

ется максимальным, так как в отгонной колонне «работает» не весь паровой поток, необходимый для ректификации в укрепляющей колонне.

При питании колонны кипящей исходной смесью в отгонной части поток жидкости L' больше парового D . На каждой тарелке конденсируется пар, испаряя лишь часть жидкости на тарелке. С энергосберегающей точки зрения важно, что при $D < L'$ весь пар может конденсироваться, производя новый поток пара. Поэтому энергосбережение в отгонной колонне можно считать максимальным.

Общий эффект внутреннего энергосбережения в полной колонне зависит от условий работы обеих частей колонны.

Таким образом, расчет внутреннего энерго-сбережения (среднего по колонне) может быть выполнен по формулам:

при подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости:

$$\Theta_n = \frac{R}{R+1} \frac{n_y}{n_y + n_0} + \frac{n_0}{n_y + n_0} \quad (10)$$

где n_y – число тарелок в укрепляющей части колонны, n_0 – число тарелок в отгонной части колонны;

при подаче в колонну парожидкостной смеси с любым числом компонентов:

Условные обозначения:

c – теплоемкость, кДж/(кмоль*К); E – критерий разделения; L – поток флегмы, кмоль/с; L_1 – поток исходной смеси, кмоль/с; L_0 – поток нижнего продукта, кмоль/с; P – поток верхнего продукта, кмоль/с; n – количество тарелок в колонне; R – разделяемость смеси; Q – затраты теплоты; R – флегмовое число; $R_{\min}$ – минимальное флегмовое число; r – теплота парообразования, кДж/кмоль; t – температура потока; x – концентрация НКК в жидкости; y – концентрация НКК в паре; ψ – доля пара в исходной смеси; σ – коэффициент избытка флегмы; Θ_n – внутреннее энергосбережение. Индексы: 1 – исходная смесь; 2 – верхний продукт; 0 – нижний продукт, отгонная колонна; y – укрепляющая колонна; x – холодная смесь.

Список литературы:

1. Захаров М.К. // Хим. пром. 2002. № 9. С. 43–47.
2. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран Л.А., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник. В 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Логос; Высшая школа, 2006. 1760 с.
3. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В 2-х кн. М.: Химия, 1981. 812 с.
4. Захаров М.К., Носов Г.А., Коваль А.В. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 1. С. 53–59.
5. Захаров М.К. // Технологии нефти и газа. 2006. № 1. С. 63–72.
6. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации / Под ред. Л.А. Серафимова. В 2-х т. М.: Химия, 2004. Т. 1. 270 с. Т. 2. 415 с.
7. Halvorsen I.J., Skogestad S. // J. Natural Gas Sci. and Eng. 2011, doi: 10.1016/j.ngse.2011.06.002
8. Тимошенко А.В., Анохина Е.А. // Хим. пром. 2002. № 5. С. 3–6.
9. Nakaiwa M., Ohmori T. // Transl. from Synthesiology. 2009. V. 2. № 1. P. 51–59.
10. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 2. С. 94–98.
11. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика. Пер. с англ. М.Л. Карапетянц. / Под ред. В.А. Киреева. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1950. 786 с.
12. Alcantara-Avila J.R., Cabrera-Ruiz J., Segovia-Hernandez J.G., Hernandez S., Ben-Guang Rong // Chem. Eng. Research and Design. 2008. P. 23–37.
13. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1965. 368 с.
14. Захаров М.К. // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 4. С. 177–182.
15. Захаров М.К., Козлова А.С. // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 56–62.
16. Захаров М.К., Аббаси Моханд // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 40–43.
17. Захаров М.К., Довбиш А.А. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 9–12.