

ОСОБЕННОСТЬ ПОСТРОЕНИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОГО БЛОКА РАЗДЕЛЕНИЯ В РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

С.А. Назанский[@], доцент, А.В. Солохин, профессор, А.В. Кийко, аспирант

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: nazanski@yandex.ru

Для случая модельной реакции $A+B \rightarrow C$, протекающей в идеальной реакционной смеси, предложены различные варианты организации ректификационного блока разделения, позволяющего получать в рециркуляционной системе высокие значения конверсии при любом варианте укладки дистилляционных линий в концентрационном симплексе. Предложенные варианты включают как две ректификационные колонны, так и одну ректификационную колонну с боковым отбором рециркулирующего потока. Также предложены принципиальные технологические схемы, позволяющие получать высокие значения конверсии с использованием реакционно-ректификационных колонн. Полученные результаты подтверждены численным моделированием.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, блок разделения ректификация, конверсия.

FEATURE OF DESIGN OF THE DISTILLATION UNIT IN RECYCLED SYSTEMS

S.L. Nazanskiy[@], A.V. Solokhin, A.V. Kiyko

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

Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: nazanski@yandex.ru

On example of the $A+B \rightarrow C$ reaction which is situated in zeotropic mixture the different variants of separation unit design are suggested. Presented separation unit includes both two simple distillation columns and one side stream column. The separation unit allows obtaining high values of reagents conversion. The reactive distillation flow sheets are suggested also. Obtained results are confirmed by numerical simulation and the quality of the separation process.

Keywords: recycled systems, separation unit, distillation, conversion.

Известно, что в случае кинетически обратимых химических реакций достижение значений конверсии выше химически равновесных возможно лишь при использовании селективного обмена веществом с окружающей средой, который, в частности, реализуется в рециркуляционных системах, состоящих из химического реактора и идеального блока разделения [1–3]. Условием достижения заданной конверсии (теоретически вплоть до 100%) в таких системах является возможность идеального блока разделения формировать рециркулирующие и выходные потоки заданной величины и состава. Очевидно, что практическая реализация такой возможности будет зависеть от типа и эффективности разделительного процесса, используемого для разделения реакционной смеси.

В настоящее время в процессах основного органического и нефтехимического синтеза для разделения жидких реакционных смесей преимущественно используется процесс ректификации.

В связи с этим целью данной работы явилось

исследование особенностей построения блока разделения реакционной смеси, базирующегося на процессе ректификации.

Предположим, что в изотермическом реакторе идеального смешения протекает обратимая реакция типа $A+B \rightleftharpoons C$ при следующих допущениях: скорость реакции подчиняется закону действующих масс, на вход системы подаются только реагенты в соотношении 1:1, реакционная смесь идеальна, значения температур кипения расположены в ряду: $t_A^0 < t_B^0 < t_C^0$. Ввиду обратимости химической реакции для получения высоких значений конверсии реагентов (не зависимо от положения состояния химического равновесия) следует использовать рециркуляционную систему (рис. 1), которая включает идеальный блок разделения, и, следовательно, позволяет теоретически достигать 100%-ую конверсию реагентов.

На рис. 2 в концентрационном треугольнике Гиббса приведены линии материальных балансов идеального блока разделения, соответствующие различным значениям конверсии в системе. Сплош-

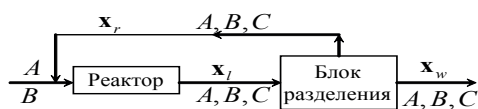


Рис. 1. Рециркуляционная система.

ные кривые на рисунке представляют собой линии изопроизводительности, на которых располагаются составы в реакторе, обеспечивающие в нем некоторое постоянное значение производительности и, следовательно, постоянное значение конверсии в рециркуляционной системе. Очевидно, что линия изопроизводительности всегда расположена в области концентраций, соответствующих преимущественному протеканию реакции в прямом направлении.

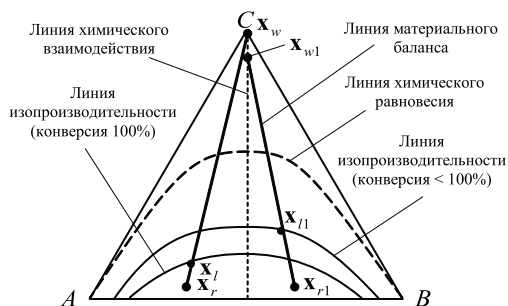


Рис. 2. Линии материальных балансов блока разделения.

Следует отметить, что независимо от используемого в рециркуляционной системе процесса разделения, выходной брутто поток должен содержать компоненты А и В в соотношении 1:1, т. е. располагаться на линии химического взаимодействия (пунктирная линия на рис. 2). При этом состав на выходе из реактора должен принадлежать некоторой линии изопроизводительности, соответствующей заданной конверсии в системе, а состав рецикла находится в области, ограниченной линией изопроизводительности и стороной треугольника А-В. Из рис. 2 следует, что в рециркуляционной системе с идеальным блоком разделения возможна реализация стационарных состояний с любыми значениями конверсии, вплоть до 100% (например, линия материального баланса $x_w - x_l - x_r$) при объеме реактора больше минимального.

Анализ стационарных состояний рециркуляционной системы с использованием ректификационного блока разделения

Рассмотрим простейшую рециркуляционную систему, состоящую из реактора и одной простой ректификационной колонны (рис. 3).

Ранее [4, 5] было показано, что при использовании ректификационной колонны с бесконечной разделительной способностью (режим ∞/∞) в рециркуляционной системе (рис. 3) теоретически возможно достижение 100%-ой конверсии. Однако, при переходе к ректификационной колонне конечной высоты

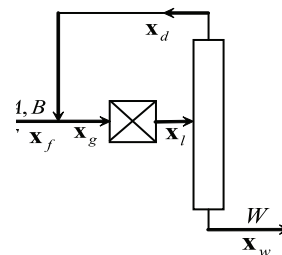


Рис. 3. Рециркуляционная система с одной колонной.

(режим h/∞) достижение высоких значений конверсии (близких к 100%) не представляется возможным [6]. Это связано с отсутствием траектории процесса дистилляции (рис. 4), стягивающей линию материального баланса $x_w - x_l - x_d$, соответствующую высокому значению конверсии (дистилляционная линия (1), проходящая через точку x_d , не может пройти через точку x_w).

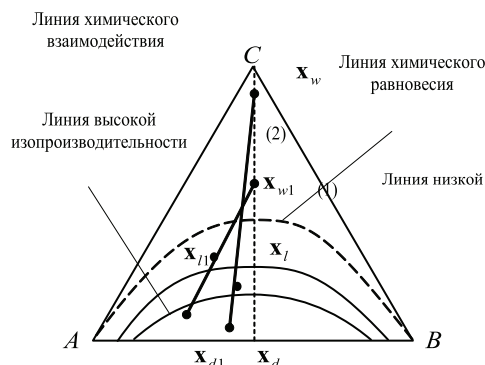


Рис. 4. Линии материальных балансов ректификационной колонны (кривые со стрелками (1) и (2) — дистилляционные линии для идеальной реакционной смеси).

При этом, стационарные состояния с низкой конверсией могут быть реализованы на практике, так как, например, линия материального баланса $x_w1 - x_l1 - x_d1$ на рис. 4 имеет стягивающую ее траекторию (2).

Для преодоления ограничений на достижение высоких значений конверсии предлагается использовать в блоке разделения рециркуляционной системы (рис.3), две простые ректификационные колонны (рис. 5).

В этом случае выходной поток из системы формируется не одной ректификационной колонной (что не позволяет получать высокое значение конверсии), а являлся результатом смешения куба и дистиллята различных колонн, что позволяет получить состав выходной смеси, лежащей на линии химического взаимодействия вблизи точки чистого продукта С. На рис. 6 представлен качественный вид линий материальных балансов, поясняющий

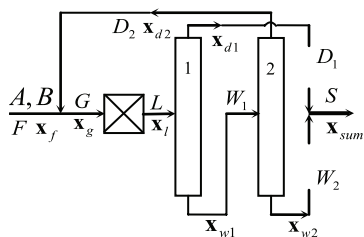


Рис. 5. Рециркуляционная система с двумя простыми ректификационными колоннами

работу рециркуляционной системы (рис. 5), включающей двухколонный разделительный комплекс, ректификационные колонны которого работают в режиме (h/∞) . Исходная смесь состава $\mathbf{x}_f$ смешивается с потоком рецикла $\mathbf{x}_{d2}$, образуя входной поток в реактор G состава $\mathbf{x}_g$. За счет работы реактора состав из точки $\mathbf{x}_g$ перемещается в точку состава $\mathbf{x}_l$. Далее поток из реактора L поступает в первую ректификационную колонну, в которой он разделяется на поток дистиллята D_1 состава $\mathbf{x}_{d1}$ и поток куба W_1 состава $\mathbf{x}_{w1}$, поступающий на разделение во вторую колонну. Результатом работы этой колонны является поток дистиллята D_2 состава $\mathbf{x}_{d2}$, который рециркулируют на вход в реактор, и кубовый поток W_2 состава $\mathbf{x}_{w2}$, смешение которого с дистиллятом первой колонны дает суммарный выходной поток из системы состава $\mathbf{x}_{sum}$, соответствующего высокому значению конверсии.

Для проверки работоспособности предложенного двухколонного рециркуляционного комплекса было проведено его численное моделирование в среде программного пакета Aspen Plus с использованием программных модулей CSTR и Rad Frac.

Моделирование выполнялось в проектном варианте путем проведения серии поверочных расчетов при закрепленных значениях следующих параметров: $f_A = f_B = 50$ кмоль/ч; константы скорости

реакции $k^+ = 5$ м³/кмоль·ч, $k^- = 20$ ч⁻¹; объем реактора $V = 0.2$ м³ (при значении минимального объема [9], равного 0.04 м³); конверсия $\gamma = 90\%$ (при химически равновесной конверсии $\gamma_{PAB} 61.0\%$). Относительные летучести компонентов предполагались постоянными и равными $\alpha_{AC} = 4$, $\alpha_{BC} = 2$.

В ходе расчетов изменяли следующие параметры: высоты ректификационных колонн в диапазоне 6-20 т.т., тарелки питания в диапазоне 2-19-я сверху, флегмовые числа в диапазоне от 0.2 до 50, величина потока рецикла от 10 до 200 кмоль/ч, величина дистиллята первой колонны от 1 до 10 кмоль/ч. В табл. 1 представлены результаты расчета, в котором была достигнута конверсия $\gamma = 90.6\%$ при следующих значениях конструктивных и режимных параметров: высота первой колонны $H_1 = 10$ т.т., номер тарелки питания $N_1 = 6$, флегмовое число $R_{1f} = 38.7$; высота второй колонны $H_2 = 10$ т.т., номер тарелки питания $N_2 = 5$, флегмовое число $R_{2f} = 3.4$.

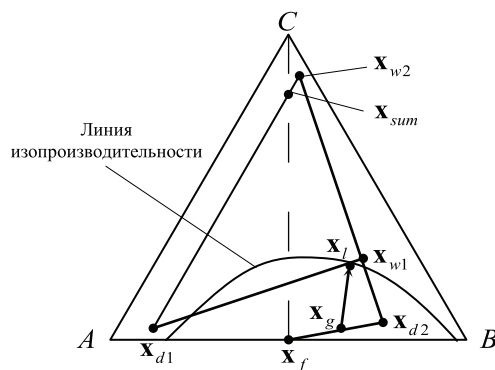


Рис. 6. Линии материальных балансов рециркуляционной системы

Из представленных данных следует, что использование в рециркуляционной системе блока разделения из двух простых ректификационных колонн позволяет получать заданное значение конверсии.

Таблица 1. Величины и составы потоков рециркуляционной системы (обозначения соответствуют рис. 5)

Величина потоков, кмоль/ч							
	G	L	D_1	D_2	W_1	W_2	S
	250.00	204.62	5.00	150.00	199.62	49.62	54.62
Составы потоков, мол. доли							
Компонент		$\mathbf{x}_l$	$\mathbf{x}_r$	$\mathbf{x}_{d1}$	$\mathbf{x}_{w1}$	$\mathbf{x}_{w2}$	$\mathbf{x}_{sum}$
A		0.1418	0.1626	0.9213	0.1222	0.0001	0.0851
B		0.5976	0.7844	0.0779	0.6106	0.0856	0.0851
C		0.2606	0.0530	0.0008	0.2672	0.9143	0.8307

В качестве альтернативного варианта для рассмотренной схемы (рис. 5) может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 7), в которой формирование выходного потока происходит так же за счет смешения различных продуктовых потоков, но

формируемых с помощью одной сложной ректификационной колонны с боковым отбором. В этом случае (рис. 7) боковой отбор представляет собой рециркулирующий поток, а выходной поток из системы S формируется, как и ранее, за счет смешения потока

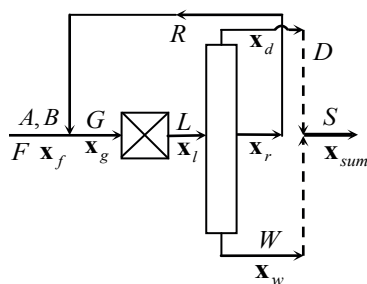


Рис. 7. Рециркуляционная система с ректификационной колонной с двумя отборами.

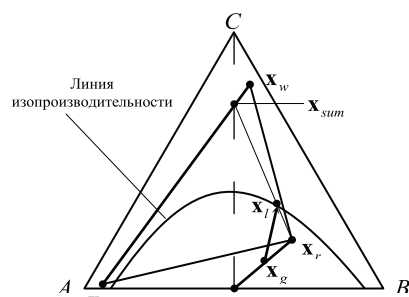


Рис. 8. Линии материальных балансов колонны с боковым отбором.

дистиллята D и кубового продукта W , что обеспечивает потенциальную возможность достижения в системе высоких значений конверсии. На рис. 8 представлены линии балансов рециркуляционной системы (рис. 7).

Входной поток F состава x_f смешивается с потоком рецикла R , образуя входной поток в реактор G с составом x_g . За счет работы реактора образуется его выходной поток L состава x_l , который делится на поток рецикла R и потоки D и W , за счет смешения которых образуется выходной поток S состава x_{sum} . При этом треугольник $x_d - x_w - x_r$ на рис. 8 представляет собой балансовый симплекс сложной ректификационной колонны с центром тяжести в точке X_i .

Для проверки работоспособности предложенной системы (рис. 7), как и ранее, был проведен ее

расчет в проектном варианте путем серии проверочных расчетов.

Поскольку реакция протекает в жидкой фазе, предполагалось, что боковой отбор из ректификационной колонны (рецикл) будет осуществляться в виде жидкости.

В ходе расчетов изменяли следующие параметры: высота ректификационной колонны в диапазоне 10-25 т.т.; тарелки питания в диапазоне 3-13-я сверху; тарелка бокового отбора в диапазоне 6-16-я; флегмовое число в диапазоне от 0.2 до 400; величина бокового отбора от 10 до 200 кмоль/ч; величина дистиллята от 1 до 5 кмоль/ч. В табл. 2 представлены результаты расчета (соответствующие $\gamma = 90.7\%$), полученные при следующих значениях конструктивных и режимных параметров: высота колонны $H = 19$ т.т., номер тарелки питания $N_{m.n.} = 6$, номер тарелки бокового отбора $N_{m.об.} = 14$, флегмовое число $R_{lf} = 303.4$.

Из данных табл. 2 следует, что и в случае использования одной сложной ректификационной колонны существуют конструктивные и режимные параметры рециркуляционной схемы, позволяющие реализовывать стационарные состояния с заданным значением конверсии.

Помимо рециркуляционных процессов, принцип селективного обмена веществом реализуется и в так называемых совмещенных процессах, в частности реакционно-ректификационных, в которых процессы синтеза и разделения проходят одновременно и в рамках одной ректификационной колонны [7]. Ранее было показано [8], что возможен переход от рециркуляционных реакционно-ректификационных процессов к совмещенным, при этом, внешние рециркулирующие потоки заменены на внутренние.

В соответствии с таким подходом, рециркуляционные системы, представленные на рис. 5 и 7, могут быть трансформированы в принципиальные технологические схемы (рис. 9 и 10), включающие в

Таблица 2. Величины и составы потоков рециркуляционной системы (обозначения соответствуют рис. 7)

Величина потоков, кмоль/ч						
	G	L	R	D	W	S
	480.00	434.66	380.00	4.50	50.16	54.66
Величина потоков, мол. доли						
Компонент	x_g	x_l	x_r	x_d	x_w	x_{sum}
A	0.4296	0.3700	0.4111	0.9931	0.0033	0.0848
B	0.4078	0.3460	0.3835	0.0067	0.0927	0.0856
C	0.1626	0.2840	0.2054	0.0002	0.9040	0.8296

себя совмещенные реакционно-ректификационные колонны. Представленные схемы также способны обеспечивать достижение высоких значений конверсии, близких к 100% [9].

При решении вопроса о дискриминации рассмо-

тренных выше принципиальных химико-технологических схем (рис. 5, 7, 9 и 10) следует использовать экономические критерии, например, необходимые энергетические и капитальные затраты.

Закключение

На примере обратимой реакции типа $A+B \leftrightarrow C$ показано, что для получения высоких значений конверсии в рециркуляционных системах, использующих для разделения реакционной смеси процесс

ректификации, необходимо использование блоков разделения с несколькими выходными потоками, на состав каждого из которых не распространяются ограничения, связанные со стехиометрией химической реакции.

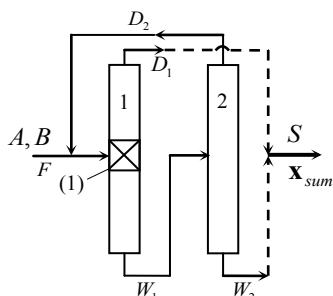


Рис. 9. Рециркуляционная система с совмещенной реакционно-ректификационной колонной, (1) – реакционная зона.

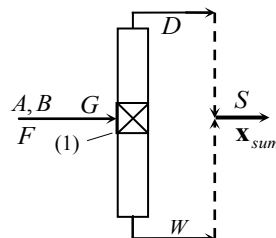


Рис. 10. Совмещенный реакционно-ректификационный процесс, (1) – реакционная зона.

Список литературы:

1. Нагиев М.Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М.: АН СССР. 1962. 325 с.
2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Солохин А.В. // Теор. основы хим. технологии. 1994. Т. 28. № 5. С. 465–470.
3. Дуев С.И., Бояринов А.И. У// Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 1. С. 50–56.
4. Солохин А.В., Назанский С.Л., Благов С.А., Тимофеев В.С. // Наука и технология углеводородов. 2000. №4 (11). С. 110–115.
5. Назанский С.Л., Солохин А.В., Благов С.А., Тимофеев В.С. // Теор. основы хим. технологии.

2001. Т. 35. № 5. С. 506–513.

6. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 1 С. 163–172.
7. Писаренко Ю.А., Кардона К.А., Серафимов Л.А. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования. М.: Луч, 2001. 266 с.
8. Благов С.А., Солохин А.В., Клемешова С.А., Тимофеев В.С. // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 15–24.
9. Писаренко Ю.А., Данилов Р.Ю., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 1. С. 49–54.