

## РЕКТИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ: НОРМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ И ОТКЛОНЕНИЯ ОТ НЕГО

**Л.А. Серафимов профессор, К.А. Морозов<sup>@</sup> аспирант**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: kamorozov@mitht.ru*

*Рассмотрено отклонение от нормального режима ректификации в случае подачи в колонну недогретой жидкости. Последнее приводит к завышению энергозатрат на ректификацию. Приводятся основные показатели нормального режима относительно уровня подачи, температуры подаваемой жидкости.*

**Ключевые слова:** *нормальный режим ректификации, проектный расчет, виртуальные режимы ректификации, специальные режимы ректификации, минимальное флегмовое число, максимальное паровое число.*

## DISTILLATION OF BINARY TWO-PHASE MIXTURES WITH VARIOUS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES: NORMAL MODE AND DEVIATIONS FROM IT

**L.A. Serafimov, K.A. Morozov<sup>@</sup>**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: kamorozov@mitht.ru*

*In this article, the normal continuous mode of distillation is considered using an example of binary two-phase mixture distillation. In practice, there are often deviations from the normal mode. It has been proved that the deviation leads to an increase in energy consumption for the ongoing process.*

*In the industry, columns separating binary mixtures are normally the finishing apparatuses in the flow-sheet separation of multicomponent mixtures, which are obtained in the reactor as a result of main reactions as well as by-reactions. The distillation of binary mixtures is relatively simpler than that of multicomponent mixtures. In this regard, the fundamental parts of monographs especially in the thirties-forties of the last century started with the study of binary mixtures, although multicomponent mixtures were the main focus.*

*The aim of analyzing this complex and the highly energy-intensive process is to facilitate the choice of a mathematical model for the process and the determination on its basis variance. Variance is a set of independent variables that allow calculation of a process only after taking into account the number of independent equations related to these variables.*

*A case of deviation from the normal distillation regime where an under-heated liquid enters the column feed has been revised. This leads to an increase in energy consumption during distillation. Key indicators of the normal regime relative to the level of feed and the temperature of the liquid are shown in the text.*

**Keywords:** *normal distillation mode, design calculations, virtual modes of distillation, special modes of distillation, minimum reflux ratio, maximum boilup ratio.*

В представленной работе на примере ректификации бинарной двухфазной смеси рассматривается нормальный режим непрерывной ректификации, а также отклонения от него, которые часто встречаются на практике. При анализе этих отклонений доказано, что они приводят к повышению расхода энергии на проводимый процесс.

В промышленности колонны, разделяющие бинарные смеси, как правило, являются замыкающими аппаратами в технологической схеме разделения многокомпонентных смесей, получающихся в реакторе в результате протекания целевых и побочных реакций. Ректификация бинарных смесей по сравнению с многокомпонентными является наиболее простым процессом. В связи с этим основная часть монографий, особенно в тридцатых–сороковых годах прошлого столетия, начинается с рассмотрения бинарной ректификации, хотя рассматриваются и многокомпонентные смеси [1–13].

Важное значение в анализе этого сложного и весьма энергоемкого процесса имеет выбор математической модели процесса и определение на этой основе его вариантности [14, 15]: набора независимых переменных, позволяющих после их задания с учетом числа независимых уравнений, связывающих эти переменные, приступить к расчету рассматриваемого процесса.

Абстрактное понятие «вариантности» трактуется как разница общего числа переменных выбранной модели и числа уравнений, связывающих эти переменные [16]. Системы уравнений такого типа после выбора независимых переменных часто называют математически замкнутыми. В связи с этим сложность модели тесно связана с числом учитываемых в ней переменных реального процесса.

В начале XX века сформировались два направления исследования ректификации. Первое основано на приближенной модели, базирующейся на понятии «теоретической тарелки». Второе направление связано с учетом достаточно большого числа явлений, присущих реальному процессу ректификации. В этом случае общей является математическая модель, учитывающая массоперенос, продольное перемешивание, брызгоунос, относительное направление движения контактирующих фаз и другие факторы. Исследования в этом направлении проводятся до сих пор, однако в предпроектных исследованиях [10–13] и в проектных работах предпочтение отдают понятию теоретической тарелки (или понятию теоретической ступени). В научной практике даже укоренилось мнение, что процессы, протекающие в насадочных и пленочных колоннах, т.е. в аппаратах с дифференциальным изменением составов контактирующих фаз, можно измерять числом теоретических тарелок. Хотя давно показано, что траектории

этих процессов, особенно в средней части колонн, различны. В практическую работу это не вносит существенных ошибок, чего нельзя сказать о работах по теории ректификации.

Напомним, понятие теоретической ступени предусматривает, что паровой и жидкий потоки, уходящие с тарелки, являются термодинамически равновесными. Это определяет число уравнений наряду с балансowymi в рассматриваемых процессах и позволяет представить вариантность в виде уравнения [17]:

$$F = n + Q_1^{nom} + Q_2^{nom} + \xi_1 + \xi_2 + 10 \quad (1)$$

где  $n$  – число разделяемых компонентов;  $Q_1^{nom}$  и  $Q_2^{nom}$  – теплотери на каждой тарелке;  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – давление на каждой тарелке в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны.

Уравнение (1) включает интенсивные, экстенсивные и конструктивные переменные и этим существенно отличается от известного правила фаз, которое оперирует только интенсивными переменными или как интенсивными, так и экстенсивными переменными.

Обычно рассматривают два типа теоретических тарелок:

1) теоретическая тарелка, имеющая вполне определенную задержку по жидкой фазе;

2) теоретическая тарелка, представляемая на диаграмме точкой, в которой сходятся два входящих потока различного состава и температуры и два выходящих потока жидкости и пара различного состава, но одинаковой температуры. При этом параметры входящих потоков подчиняются правилу Бошняковича [18], а выходящие потоки термодинамически равновесны.

В целом система (ректификационная колонна) является проточной, т.е. термодинамически открытой. В простейшем случае она имеет три внешних материальных потока: исходная смесь ( $F$ ), дистиллят ( $D$ ) и кубовый продукт ( $W$ ) и два внешних энергетических потока: энергия, подаваемая в испаритель ( $Q_{кип}$ ), и энергия, отбираемая в конденсаторе ( $Q_{конд}$ ). В остальном процесс протекает адиабатически при постоянной температуре и давлении в каждом сечении. На рис. 1 представлена в общем виде простейшая двухсекционная ректификационная тарельчатая колонна и ее элементы. Там же изображены потоки жидкости ( $L$ ) и пара ( $V$ ) в колонне, исходной смеси, дистиллята и кубового продукта, а также энергетические потоки.

При использовании концепции теоретической тарелки предполагается, что жидкость на каждом уровне находится в кипящем состоянии, начиная от верхней тарелки и заканчивая испарителем. Более

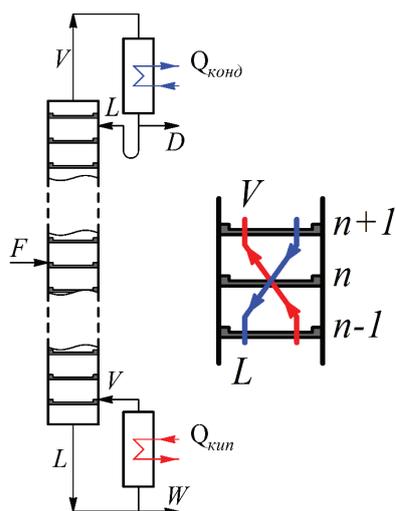


Рис. 1. Общий вид ректификационной колонны и ее элементы:

- а) колонна, кипятильник, конденсатор;
- б) схема потоков на тарелке (обозначения см. в тексте).

того, дистиллят и кубовый продукт отбираются также в кипящем состоянии или в сколь угодно близком к кипящему состоянию.

Обычно различают нормальный режим ректификации и различные отклонения от него, образующие серию режимов, которые будем называть «режимы с отклонением от нормального» [4, 6]. Аналоги таких режимов в той или иной форме реализуются на практике, что в конечном итоге приводит к завышению затрат энергии на ректификационный процесс.

По-видимому, авторами понятия «нормальный режим» ректификации следует считать Киршбаума [4] и Сореля [5], так как такой режим тесно связан с понятием теоретической тарелки. Этот термин встречается также в работе [6]. Нормальный режим рабо-

ты предусматривает подачу исходной смеси и состояние всех жидких потоков в виде кипящей жидкости. Для описания такого режима обычно и используется концепция теоретической тарелки.

По нашему мнению, характеристика нормального режима несколько сужена, когда ограничивается подачей смеси в жидком состоянии при кипении. По-видимому, к нормальным необходимо относить режимы, где исходная смесь подается в определенном агрегатном состоянии: жидком, паровом или в виде смеси жидкости и парового потока. Дело в том, что подача исходной смеси – внешний фактор по отношению к работе колонны, который в определенной степени определяет нормальный режим. В связи с этим возникают и возрастают отклонения от нормальных режимов.

Данная работа посвящена анализу динамических систем непрерывной ректификации бинарных смесей, функционирующих в режимах, отличных от нормальных. В настоящее время исследователи проявляют определенный интерес к данному вопросу [10–26].

В основу анализа положим модель теоретической тарелки, как наиболее простую. Независимо от того, рассматривается ли вопрос элемента колонны в виде тарелки или единицы переноса, постановка задачи может быть или в проектной, или в поверочной варианте. При этом независимо от того, рассматривается дискретная система или непрерывная модель, число независимых переменных инвариантно относительно вида расчета.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие инвариантность числа независимых переменных в проектной и поверочной постановке задачи. Выбор модели ректификации определяет общее число вариантности рассматриваемой системы, приведенной в табл. 1.

Таблица 1. Независимые переменные в проектной и поверочной постановке задачи

Оцениваемая переменная (обозначение)		Число переменных
Проектная задача	Поверочная задача	
Состав исходной смеси ( $x^f$ )		$n - 1$
Количество исходной смеси ( $F$ )		1
Давление исходной смеси ( $P$ )		1
Энтальпия исходной смеси ( $H$ )		1
Концентрация одного компонента в дистиллате ( $x^D$ )	Задание флегмового числа ( $R$ )	1
Концентрация одного компонента в кубе ( $x^W$ )	Задание общего числа ступеней ( $N$ )	1
Концентрация одного компонента на уровне питания ( $x^f$ )	Задание соотношения числа ступеней двух секций	1
Коэффициент избытка флегмы (на основе определения $R_{min}$ ) ( $\sigma$ )	Задание соотношений отборов $W/D$ , или $W$ , или $D$	1
Теплопотери в окружающую среду на каждой ступени, в дистиллате и кубе		
Давление на каждой ступени, в кубе и конденсаторе (учет местных сопротивлений $2\xi_1+2$ )		$\xi_1 + \xi_2 + 2$
<b>Всего:</b>		$F = n + Q_1^{nom} + Q_2^{nom} + \xi_1 + \xi_2 + 10$

Составы всех точек, создающих траекторию развития динамической системы, подразделяются на составы, образуемые протеканием процесса, и на составы, которые образуют особую точку рассматриваемой динамической системы. На самом деле, в простой ректификационной колонне имеется две секции, каждой из которых соответствует своя динамическая система. Таким образом, рассматриваемые две динамические системы образуют одну шитую (или склеенную) дискретную систему. Сшивание происходит при переходе от одной (например, укрепляющей) секции к другой (исчерпывающей, нижней) секции. Точками сшивания являются простые точки обрыва траекторий при флегмовом числе больше минимального или особые точки с односторонней или двусторонней бесконечностью. В этом случае число ступеней разделения стремится к бесконечности, а состав – к постоянной величине. Такие точки образуют зону постоянного состава (ЗПС) и являются граничными для двух шитых динамических систем, или конечными точками.

Отметим, что нормальный режим ректификации предусматривает одну особую точку с двусторонней бесконечностью в секциях. В этом случае в окрестности данных точек, что было отмечено Льюисом, допустимо, в общем дискретном процессе, дифференцирование. Отметим также, что составы этих точек для одних и тех же независимых переменных одни и те же, как для дискретных, так и для дифференциальных динамических систем. Для дальнейшего анализа как нормального режима, так и режимов, отличающихся от нормального, получим общее уравнение затрат на ректификацию бинарной смеси в виде соотношения затрат, определяемых с помощью минимального флегмового числа и максимального парового числа. Такой подход вызван необходимостью представления механизма взаимодействия независимых переменных.

Как известно, минимальное флегмовое число для нормального режима при отнесении всех составов к первому (легколетучему) компоненту определяется уравнением:

$$R_{\min} = \frac{V-D}{D} = \frac{L}{D} = \frac{x_1^D - y_1^F}{y_1^F - x_1^F} \quad (2)$$

Максимальное паровое число определяется соответственно уравнением:

$$\Theta_{\max} = \frac{L-W}{W} = \frac{V}{W} = \frac{x_1^F - x_1^W}{y_1^F - x_1^F} \quad (3)$$

Зависимости величин, представленных уравнениями (2) и (3), приведены на рис. 2.

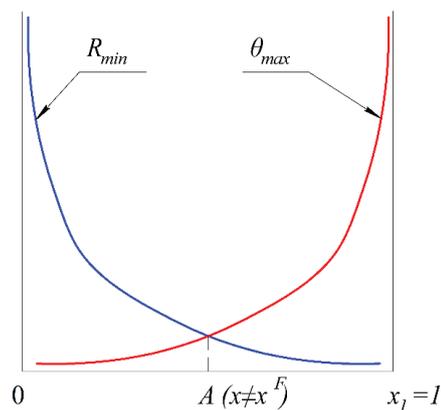


Рис. 2. Общий вид зависимостей  $R_{\min}$  и  $\Theta_{\max}$  при четкой ректификации бинарной смеси ( $x_1^D = 1, x_1^W = 0$ ).

Расположение кривых  $R$  и  $\Theta$  таково, что при увеличении концентрации легколетучего компонента, т.е. при движении вдоль оси  $x_1$ , величина  $R$  достигает наименьшего значения по сравнению с предыдущими величинами, в то время как величина  $\Theta$  достигает наивысшего значения. Это и определяет значения нижних индексов величин. Точка  $A$  пересечения этих кривых соответствует случаю, когда касательная к кривой равновесия бинарной смеси параллельна диагонали диаграммы  $XU$ .

В табл. 2 представлены данные по величинам  $R_{\min}$  и  $\Theta_{\max}$  при условии четкой ректификации как функции  $x_1^F$  (состав исходной смеси в нормальном режиме).

Ректификация бинарных смесей по сравнению с многокомпонентными имеет одну особенность: она допускает четкую ректификацию для обоих конечных продуктов.

В этом случае уравнения (2) и (3) принимают вид:

$$R_{\min} = \frac{1 - y_1^F}{y_1^F - x_1^F} \quad (4)$$

$$\Theta_{\max} = \frac{x_1^F}{y_1^F - x_1^F} \quad (5)$$

Примем количество исходной смеси 1 моль.

Тогда  $D = x_1^F$ , а  $W = 1 - x_1^F$ .

В этом случае количество паров вверху колонны определяется уравнением:

$$V = (R_{\min} + 1) * D = \frac{1 - x_1^F}{y_1^F - x_1^F} * x_1^F \quad (6)$$

Поток флегмы внизу колонны аналогично выражается уравнением:

$$L = (\Theta_{\max} + 1) * W = \frac{y_1^F}{y_1^F - x_1^F} * (1 - x_1^F) \quad (7)$$

Таблица 2. Величины  $R_{min}$  и  $\Theta_{max}$  как функции состава исходной смеси бензол–толуол в нормальном режиме<sup>[1]</sup>

$x_1^F$	$y_1^F$	$R_{min}$	$\Theta_{max}$
0.010	0.023	76.006	0.778
0.100	0.208	7.340	0.927
0.200	0.376	3.556	1.139
0.300	0.511	2.311	1.419
0.400	0.622	1.698	1.799
0.500	0.714	1.336	2.336
0.600	0.790	1.100	3.150
0.700	0.855	0.934	4.512
0.800	0.910	0.812	7.247
0.900	0.958	0.719	15.471
0.990	0.996	0.653	163.647

Если теплоты испарения компонентов обозначить  $\lambda_1^D$  и  $\lambda_2^W$ , то получим:

$$Q_{min}^D = \frac{1-x_1^F}{y_1^F-x_1^F} * x_1^F * \lambda_1^D; \quad (8)$$

$$Q_{max}^W = \frac{y_1^F}{y_1^F-x_1^F} * (1-x_1^F) * \lambda_2^W. \quad (9)$$

Разделив уравнение (8) на уравнение (9), получим:

$$\frac{Q_{min}^D}{Q_{max}^W} = \frac{x_1^F}{y_1^F} * \frac{\lambda_1^D}{\lambda_2^W} = \frac{1}{K_1^F} * \frac{\lambda_1^D}{\lambda_2^W}. \quad (10)$$

Следовательно, соотношение  $\frac{Q_{min}^D}{Q_{max}^W}$  зависит от коэффициента распределения компонента 1 и теплот фазового перехода первого и второго компонента.

Таким образом, в нормальном режиме при подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости энергия, поступающая в кипятильник, равна энергии, уходящей в конденсаторе, например, в случае, если ректификации подвергается чистый компонент или азеотропная смесь.

Если теперь обратиться к типичному рис. 2, то согласно данным рисунка флегмовое число  $R_{min}$  уменьшается при увеличении концентрации легколетучего компонента в исходной смеси  $x_1^F$ .

Таким образом, использовать минимальное флегмовое число как характеристику трудности разделения той или иной смеси необходимо с определенной осторожностью. Этот факт характеризует сложность механизма взаимодействия переменных уже в бинарных смесях, не говоря уже многокомпонентных.

Из табл. 2 видно, что энергосодержание увеличивается по мере увеличения содержания легколетучего компонента. Последнее означает, что с увеличением высоты колонны растет число молей в контактирующих потоках. Более того, нагрузка конденсатора и кипятильника различны. Здесь играют роль два фактора. Во-первых, изменение исходной смеси, а именно увеличение содержания легколетучего компонента в исходной смеси по условию проектной задачи, приводит к увеличению количества дистиллята. С другой стороны, теплота испарения при том же давлении у тяжелолетучего компонента, как правило, выше. Следовательно, в кипятильник подается для испарения больше энергии. В то же время флегмовое число в этом случае уменьшается, по мере роста концентрации тяжелолетучего компонента в смеси. Перечисленные сопоставления, во-первых, говорят об определенной роли парового числа, а во-вторых, о сложности взаимосвязи переменных в процессе ректификации.

Анализ ректификации в нормальном режиме можно было бы продолжить, но мы в дальнейшем сосредоточим внимание на ряде характерных отклонений от нормального режима.

Вначале рассмотрим уровень подачи исходной смеси.

Уже отмечалось, что балансовые уравнения каждой секции имеют в пределе конечную протяженность от одной особой точки к другой. В этом случае рассматриваемый режим исчерпывает возможности математической модели, на основе которой ведется исследование. В конкретном рассматриваемом случае одной особой точкой является точка конечного продукта, а второй особой точкой является пересечение балансовой линии с кривой фазового равновесия.

Если уровень питания завышен, используется

<sup>[1]</sup>Результаты получены студенткой Чавапивой Мапосой.

балансовая линия исчерпывающей секции колонны, а если занижен – укрепляющей секции. При этом необходимо учитывать, что обе балансовые линии должны быть согласованы с общим материальным балансом колонны. Этот факт находит отражение на диаграмме  $x$ - $y$  в том, что обе балансовые линии пересекаются в точке, которая всегда соответствует со-

ставу исходной смеси в данном состоянии. В исследуемом случае эта точка исходной смеси  $x_1^F$  (рис. 3).

Особая точка стыковки (сшивания) секций соответствует зоне постоянного состава ЗПС в исчерпывающей или укрепляющей секции колонны. Эта зона примыкает, принадлежа одна секции, к другой секции.

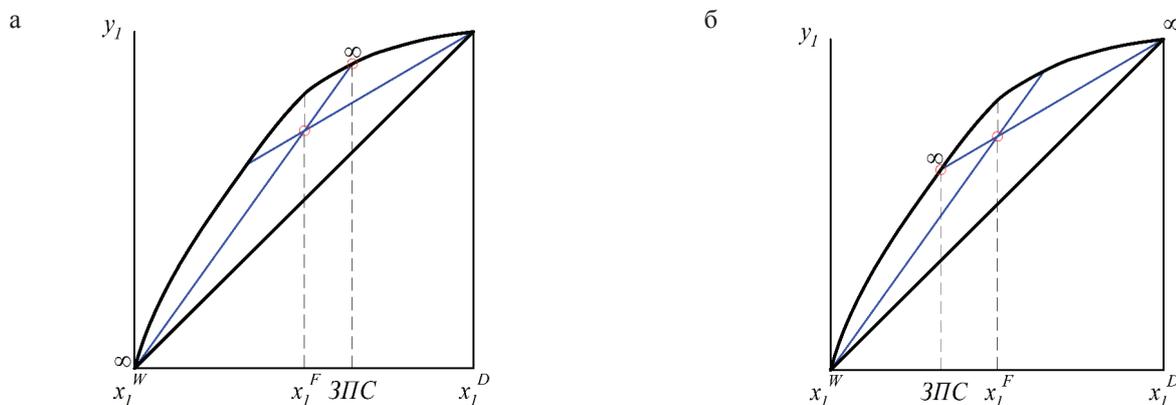


Рис. 3. Различные случаи подачи исходной смеси:  
а) завышение питания; б) занижение питания.

Варьирование отклонений от нормального режима за счет уровня подачи исходной смеси дает две ветви ЗПС, которые в свою очередь сходятся к исходной смеси  $x_1^F$ . До этого имелось в виду, что в каждом случае, описанном нами, говорилось об односторонней бесконечности, принадлежащей одной из двух балансовых линий.

В точке, соответствующей  $x_1^F$ , т.е. составу исходной смеси, реализуется двусторонняя бесконечность, которая представлена на рис. 4.

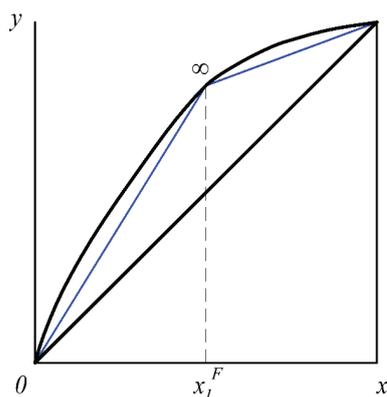


Рис. 4. Минимальное флегмовое число нормального режима ректификации бинарных смесей.

Отметим, что точка пересечения балансовых линий при различной степени удаления от уровня подачи нормального режима мигрирует от точки, расположенной на кривой фазового равновесия, до точки, лежащей на диагонали диаграммы. При этом на кривой фазового равновесия образуется континуум точек, каждая из которых характеризуется определенным значением флегмового числа и определенным

значением парового числа. Каждая точка континуума соответствует минимальному флегмовому числу при рассмотрении укрепляющей секции или максимальному паровому числу при рассмотрении исчерпывающей секции. Пересечение континуумов соответствует нормальной ректификации.

Таким образом, завышение или занижение уровня подачи исходной смеси приводит к завышению энергии, необходимой для разделения.

Минимальному расходу энергии соответствует нормальный режим ректификации. При подаче в другом фазовом состоянии полученная закономерность сохраняется.

Необходимо отметить, что при рассмотрении колонн дифференциального типа минимальному флегмовому числу соответствует условие:

$$x^{III} = x^F \quad (11)$$

Если же рассматривается дискретная модель, то исследования показывают, что условия оптимальности имеют вид:

$$x_{n-1} < x_n^F < x_{n+1} \quad (12)$$

При решении задачи в поверочном режиме уровень расположения тарелки питания следует также критерию (12), приведенному выше. Это соответствует нормальному режиму ректификации. Исследование, проведенное в этом направлении, показало, что в общем случае при любых значениях флегмовых чисел и числе тарелок, а также любых разумных

конечных составах дистиллята и кубового продукта при соблюдении выше приведенных критериев (11), (12) наблюдается наивысшая эффективность разделения. На рис. 5 показана зависимость состава дистиллята и кубового продукта от уровня питания.

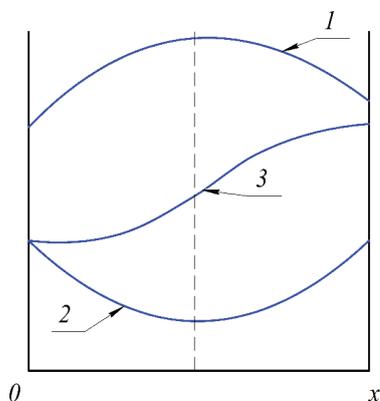


Рис. 5. Зависимость составов колонны от уровня подачи исходной смеси на различные уровни:

- 1) состав дистиллята;
- 2) состав кубового продукта;
- 3) состав на тарелке питания.

Точки в этом случае заменены линиями. Данные такого типа получены в натурных экспериментах [27]. Математический эксперимент был осуществлен в работе [17]. Таким образом, в обоих случаях справедливость критериев (11) и (12) для колонн различного типа была полностью обоснована. В тарельчатых колоннах критерий (12) не требует равенства состава смеси и состава на тарелке питания. Причина заключается в дискретности динамической системы. В редких случаях такое совпадение может наблюдаться.

Большое количество отклонений от нормально-го режима связано с температурой исходной смеси, направляемой на ректификацию.

Переменные состояния исходной смеси приведены в табл. 1. Вопрос об их изменении рассмотрен в работах [17, 22–26]. На сегодняшний день сформировалось два метода решения этого вопроса. Оба метода определяют точку пересечения балансовых линий, которая в нормальном режиме соответствует подаче исходной смеси в жидком состоянии при температуре кипения  $x^F = const$ . Точка пересечения является инвариантом относительно флегмового и парового числа.

В методе Мак-Кэба и Тиле геометрическое место точек пересечения рабочих и балансовых линий секций колонны определяется уравнением:

$$q = \frac{H^V - H^F}{H^V - H^L} \quad (13)$$

В нефтяной промышленности обычно используется доля отгона  $e$ , определяемая уравнением:

$$e = \frac{H^F - H^L}{H^V - H^L} \quad (14)$$

Очевидно,

$$e + q = 1. \quad (15)$$

В работе [17] приведена таблица агрегатных состояний исходной смеси в зависимости от величин  $H^V, H^L, H^F$ , которую мы считаем целесообразным повторить в тексте (табл. 3).

Таблица 3. Влияние энтальпии исходной бинарной смеси на значения  $e$  и  $q$  [17]

№	Состояние исходной смеси	Состояние энтальпий	$q$	$e$	Температура смеси
1	Недогретая до температуры кипения	$H^F < H^L$	$> 1$	$< 0$	$T_F < T_{кип}$
2	Кипящая жидкость	$H^F = H^L$	1	0	$T_F = T_{кип}$
3	Парожидкостная смесь	$H^L < H^F < H^V$	$0 < q < 1$	$0 < e < 1$	$T_{кип} < T_F < T_{конд}$
4	Насыщенный пар	$H^F < H^V$	0	1	$T_F = T_{конд}$
5	Перегретый пар	$H^F > H^V$	$< 0$	$> 1$	$T_F > T_{конд}$

На рис. 6 приведены линии 1–8, описываемые уравнением (11) и соответствующие разным агрегатным состояниям исходной смеси заданного состава  $x^F$ . Показана подача исходной смеси в недогретом состоянии (позиции 1, 2, 3 рис. 6) и подача исходной смеси в виде перегретого пара (позиции 7, 8 рис. 6). Подача исходной смеси в смешанном состоянии, так же как недогретой жидкости в данной работе [17] не рассматривается.

При использовании величины  $q$  уравнения пересечения балансовых линий секций при составе  $x^F$  дается в виде (16):

$$y_1 = \frac{q}{q-1} * x_1 - \frac{x_1^F}{q-1} \quad (16)$$

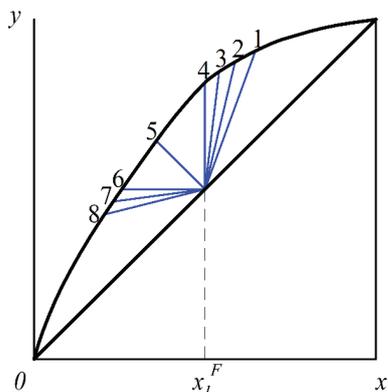
При переходе к доле отгона  $e$  с учетом уравнения (15) получаем:

$$y_1 = \frac{x_1^F}{e} + \frac{1-e}{e} * x_1 \quad (17)$$

или

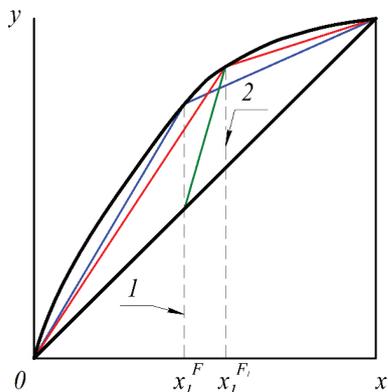
$$e * y_1 = x_1^F + (1-e) * x_1. \quad (18)$$

На рис. 7 приведен случай подачи недогретой жидкости в ректификационную колонну. В нормальном режиме и при отклонении наблюдается двусторонние бесконечности числа тарелок. Однако, несмотря на уменьшение флегмового числа, расход энергии при этом увеличивается и, следовательно, как и можно было ожидать, отклонение от нормального режима приведет к увеличению затрат энергии на разделение.



**Рис. 6.** Расположение прямых пересечения балансовых (рабочих) линий при варьировании температуры исходной смеси:

- 1–3 – недогретая жидкость;
- 4 – жидкость при температуре кипения;
- 5 – парожидкостная смесь;
- 6 – пар при температуре конденсации;
- 7, 8 – перегретый пар.



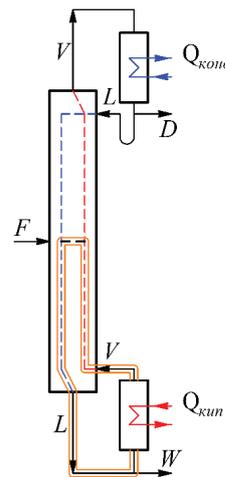
**Рис. 7.** Подача жидкости в недогретом состоянии:

- 1) пересечение рабочих линий в нормальном режиме;
- 2) пересечение рабочих линий при недогретой исходной смеси.

Не приводя расчетных формул, рассмотрим, за счет чего это происходит. Дело в том, что поступление на тарелку питания недогретой жидкости приводит к частичной конденсации паров с доведением жидкости на тарелке питания до кипения. Сконденсировавшаяся часть паров в виде флегмы попадает в кипятыльник и испаряется в нем, таким образом, в исчерпывающей секции колонны образуется рецикл,

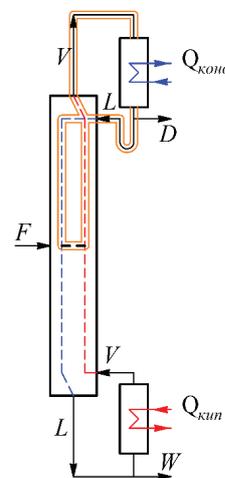
который в укрепляющей секции отсутствует. Задача решается в проектом варианте, составы дистиллята по условиям задачи нечувствительны к флегмовому числу, так как рассматривается четкая ректификация. Расчеты показывают, что при содержании в дистилляте тяжелолетучего компонента получается тот же результат: расход энергии увеличивается.

На рис. 8 изображен рецикл, охватывающий только исчерпывающую секцию колонны. Наличие рецикла – одна из основных причин увеличения энергоемкости рассматриваемого процесса по сравнению с нормальным режимом.



**Рис. 8.** Образование внутреннего рецикла (отмечен оранжевым контуром, сплошная линия) по потокам пара (пунктирная (красная) линия справа) и жидкости (пунктирная (синяя) линия слева) при подаче исходной смеси в виде недогретой жидкости.

Рассмотрим подачу перегретого пара в качестве исходной смеси. В этом случае образуется рецикл в укрепляющей части колонны (рис. 9), что приводит к увеличению расхода на конденсатор (т.е. к увеличению расхода хладагента).



**Рис. 9.** Образование внутреннего рецикла (отмечен оранжевым контуром, сплошная линия) при подаче исходной смеси в виде перегретого пара.

Согласно вариантности процесса ректификации, в рамках модели теоретической тарелки выбор тех или иных независимых переменных в математическом смысле произволен. В технологическом аспекте этот выбор имеет принципиальное значение. Так, например, в некоторых работах вместо состава флегмы задаются ее температурой. Так как давление в колонне уже выбрано, можно варьировать только степень захлаживания флегмы. В этом случае по сравнению с нормальным режимом ректификации расход энергии в испарителе и, следовательно, паровое число будут завышены, и образуется рецикл вещества, минуя конденсатор, ибо часть пара конденсируется на последней тарелке (рис. 10).

Таким образом, закрепление одновременно давления в колонне и температуры флегмы приводит к отклонению от нормального режима и к увеличению энергозатрат на ректификацию.

В связи с этим, выбор температуры в качестве независимой переменной при закреплённом давлении приводит к режимам с завышенными расходами энергии, т.е. к режимам, отличающимся от нормального. Во всех случаях отклонения от нормального режима наблюдаются вынужденные рециклы. Конечно, при решении предпроектной задачи необходимо обязательно учитывать стоимость тепло- и хладагентов, необходимых для ректификации. Для уяснения необходимо сравнить затраты на ректификацию воздуха и обычных жидких продуктов с температурой 0–100°C.

### Заключение

В заключение отметим, что выбор в рамках модели теоретической тарелки как эталона нормального режима, который характеризуется подачей исходной смеси в виде кипящей жидкости, позволяет провести сравнение с ним любого отличающегося режима. Отклонения связаны с изменением агрегатного состояния исходной смеси. Однако каждому агрегатному состоянию соответствует свой нормальный режим. При рассмотрении рис. 6, переход от одного агрегатного состояния к другому в двухфазных системах характеризуется переходом с позиции 4 к позиции 6. В первом случае нормальному режиму соответствует подача жидкости в состоянии кипения. Во-втором – подача насыщенного пара. Переход от кипящей жидкости к насыщенному пару сопровождается скачком энергоёмкости процесса ректификации в сторону его увеличения [28] и основательно увеличивает затраты на разделение. Таким образом, независимо от механизма отклонения от нормального режима всегда происходит увеличение энергоёмкости рассматриваемого процесса. При переходе к конечному числу теоретических ступеней разделения в зависимости

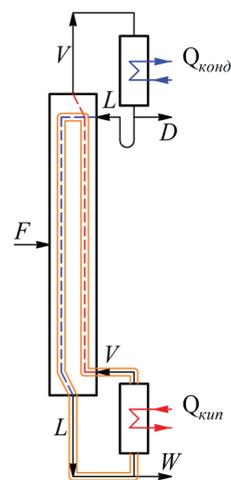


Рис. 10. Схема образования рецикла (отмечен оранжевым контуром, сплошная линия) при подаче в колонну захлаженной флегмы.

от состава исходной смеси потребуются разное количество капитальных затрат, которые не представляют особого интереса в случае бинарной ректификации, но особенно важны при ректификации многокомпонентных смесей, где приходится сравнивать энергетические и капитальные затраты различных вариантов разделения.

В связи с проведенным анализом тезис в монографии [29] можно уточнить так: исходная смесь должна подаваться в колонну в том агрегатном состоянии, в котором она приходит, покидая предыдущий аппарат. Исключением здесь является случай, рассмотренный Львовым [28].

### Обозначения:

$x$  – концентрация компонента в жидкой фазе, мол.д.;  $y$  – концентрация компонента в паровой фазе, мол.д.;  $T$  – температура, °C;  $P$  – давление, Па;  $\xi$  – давление на каждой тарелке;  $D$  – количество дистиллата, моль/с;  $W$  – количество кубового продукта, моль/с;  $L$  – поток жидкости в колонне, моль/с;  $V$  – поток пара в колонне, моль/с;  $F$  – вариантность;  $R$  – флегмовое число;  $\theta$  – паровое число;  $K$  – коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами;  $\lambda$  – удельная теплота полной конденсации парового потока, Дж/моль;  $Q$  – количество теплоты, Дж/моль;  $q$  – мольная доля жидкости в потоке питания по методу Мак-Кабе–Тиле;  $e$  – доля отгона;  $H$  – энтальпия, Дж/моль;  $n$  – количество компонентов смеси.

### Индексы

1 – легкокипящий компонент; 2 – тяжелокипящий компонент;  $F$  – поток питания;  $D$  – дистиллят;  $W$  – кубовый поток;  $V$  – поток пара;  $L$  – поток жидкости; ТП – тарелка питания; max – максимальное значение; min – минимальное значение; кип – кипятильник (испаритель), температура кипения; конд – конденсатор (дефлегматор), температура конденсации; пот – теплопотери;  $n$  – порядковый номер тарелки.

Список литературы:

1. Робинзон К.Ш. Основные начала дробной перегонки: пер. с англ. П.И. Котлярова / под ред. И.А. Красуского. Харьков: Гос. ин-т по проектированию и строительству коксо-хим. установок. – Коксострой, 1930. 177 с.
2. Торман К. Перегонка и ректификация. Л.: Научное хим. тех. изд-во, 1931. 128 с.
3. Трегубов А.М. Основные начала перегонки и ректификации. Баку-Москва: Азнефть издат., 1932. 158 с.
4. Kirschbaum E. Destillier und Rektifizierttechnik. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1940. 282 p.
5. Sorel E. Le Distillation. Paris: Encyclopedic Scientifique, 1960. 220 p.
6. Гельперин Н.И. Дистилляция и ректификация: авториз. перевод с немецкого (Киршбаум) с добавлениями. М.-Л.: Госхимиздат, 1947. 312 с.
7. Багатуров С.А. Курс теории перегонки и ректификации. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1954. 480 с.
8. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
9. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия, 1981. 352 с.
10. 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. Бинарные смеси. 270 с. Т. 2. Ректификация многокомпонентных смесей. 415 с.
11. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
12. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. М.: Владос, 2010. 139 с.
13. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных азеотропных смесей. М.: Владос, 2014. 192 с.
14. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. // Теор. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 274–281.
15. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 5. С. 21–29.
16. Gilliland E.R., Reed E.F. // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551–557.
17. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: дис. . . . канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2008. 218 с.
18. Бошнякович Ф. Техническая термодинамика: пер. с нем: в 2-х т. М.-Л.: Госэнергоиздат. Т. 1. 1955. 438 с. Т. 2. 1956. 255 с.
19. Захаров М.К., Родинская Н.В. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 62–66.

References

1. Robinzon K.Sh. Osnovnye nachala drobnogo peregonki (Elements of Fractional Distillation): trans. from Engl. P.I. Kotlyarov; ed. by. I. A. Krasuskiy. Khar'kov: Gos. in-t po proektirovaniyu i str-vu kokso-him. ustanovok. Koksostroj, 1930. 177 p. (in Russ.)
2. Torman K. Peregonka i rektifikacija (Distillation and Rectification). Leningrad: Nauchnoe him. teh. izd-vo, 1931. 128 p. (in Russ.)
3. Tregubov A.M. Osnovnye nachala peregonki i rektifikacii (Elements of Distillation and Rectification). Baku-Moskva: Azneft' izdat., 1932. 158 p. (in Russ.)
4. Kirschbaum E. Destillier und Rektifizierttechnik. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1940. 282 p.
5. Sorel E. Le Distillation. Paris: Encyclopedic Scientifique, 1960. 220 p.
6. Gel'perin N.I. Distilljacija i rektifikacija (Distillation and Rectification) Avtoriz. trans. from Ger. (Kirshbaum) with add. M.-L.: Goshimizdat, 1947. 312 p. (in Russ.)
7. Bagaturov P. A. Kurs teorii peregonki i rektifikacii. (Course Theory of Distillation and Rectification). Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo nefljanoy i gomo-toplivnoj literatury, 1954. 480 p. (in Russ.)
8. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-himicheskie osnovy distilljicii i rektifikacii (Physico-Chemical Foundations of Bath Open Distillation and Distillation) L.: Khimiya, 1975. 240 p. (in Russ.)
9. Aleksandrov I.A. Peregonka i rektifikacija v neftepererabotke (Distillation and Rectification in Oil Refining). M.: Khimiya, 1981. 352 p. (in Russ.)
10. Komissarov Ju.A., Gordeev L.P., Vent D.P. Nauchnye osnovy processov rektifikacii. (Scientific Foundations of Processes of Distillation) / Ed. by. L.A. Serafimov in 2 books. M.: Khimiya, 2004. V. 1. Binarnye smesi (Binary mixtures). 270 p. V. 2. Rektifikacija mnogokomponentnyh smesej (Distillation of Multicomponent Mixtures). 415 p. (in Russ.)
11. Petlyuk F.B., Serafimov L.A. Mnogokomponentnaja rektifikacija. Teorija i raschet. (Distillation of Multicomponent Mixtures. Theory and Calculation). M.: Khimiya, 1983. 304 p. (in Russ.)
12. Frolkova A.K. Razdelenie azeotropnyh smesej (The separation of azeotropic mixtures). M.: Vlados, 2010. 139 p. (in Russ.)
13. Reshetov S.A. Predsintez shem rektifikacii mnogokomponentnyh azeotropnyh smesej. (The Initial Development of the Rectification Schemes of Multicomponent Azeotropic Mixtures) M.: Vlados, 2014. 192 p. (in Russ.)
14. Serafimov L.A., Cheljuskina T.V. // Theor. Bases of Chem Technol. 2014. V. 48. № 3. P. 274–281. (in Russ.)
15. Serafimov L.A., Cheljuskina T.V., Frolkova A.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.), 2014. V. 9. № 5. P. 21–29. (in Russ.)
16. Gilliland E.R., Reed E.F. // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551–557.

20. Захаров М.К. // Хим. технологии. 2008. Т. 9. № 4. С. 177–182.
21. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 60–63.
22. Захаров М.К., Довбиш А.А. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 9–12.
23. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 22–24.
24. Захаров М.К., Старостин Ю.А., Назаров Д.Г. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 23–29.
25. Захаров М.К., Аббаси Моханд, Зверева Е.Н. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 34–38.
26. Аббаси Моханд Кадир Баки. Энергосбережение в процессах ректификации бинарных и многокомпонентных смесей: дис. . . . канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2014. 122 с.
27. Серафимов Л.А. Направленное изучение фазового равновесия и расчет ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. . . . канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1961. 262 с.
28. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: АН СССР, 1960. 107 с.
29. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1963. 368 с.
17. Khakhin L.A. Razrabotka jentropijnoj ocenki raboty rektifikacionnyh kolonn i funkcional'nykh kompleksov (Development of Entropy Evaluation of the Distillation Columns and Functional Complexes): abstract of PhD dissertation. M.: MITHT, 2008. 218 p. (in Russ.)
18. Boshnyakovich F. Tekhnicheskaja termodinamika (Engineering Thermodynamics): trans. from Ger. in 2 books. Moskva-Leningrad: Gosjenergoizdat. V. 1. 1955. 438 p. V. 2. 1956. 255 p. (in Russ.)
19. Zakharov M.K., Rodinskaja N.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2006. V. 1. № 2. P. 62–66. (in Russ.)
20. Zakharov M.K. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2008. V. 9. № 4. P. 177–182. (in Russ.)
21. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2009. V. 4. № 1. P. 60–63. (in Russ.)
22. Zakharov M.K., Dovbish A.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2010. V. 5. № 6. P. 9–12. (in Russ.)
23. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 3. P. 22–24. (in Russ.)
24. Zakharov M.K., Starostin Ju.A., Nazarov D.G. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2011. V. 6. № 6. P. 23–29. (in Russ.)
25. Zakharov M.K., Abbasi Mohand, Zvereva E.N. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 2. P. 34–38. (in Russ.)
26. Abbasi Mohand Kadir Baki. Jenergosberezhenie v processah rektifikacii binarnyh i mnogokomponentnyh smesej (Energy Efficiency in the Processes of Distillation of Binary and Multicomponent Mixtures): abstract of the PhD dissertation. M.: MITHT, 2014. 122 p. (in Russ.)
27. Serafimov L.A. Napravlennoe izuchenie fazovogo ravnovesija i raschet rektifikacii neideal'nyh mnogokomponentnyh smesej (Directed Study of Phase Equilibrium and Calculation of Rectification of Non-Ideal Multicomponent Mixtures): abstract of the PhD dissertation. M.: MIHM, 1961. 262 p. (in Russ.)
28. L'vov P.V. Nekotorye voprosy rektifikacii binarnyh i mnogokomponentnyh smesej (Some Questions of Distillation of Binary and Multicomponent Mixtures). M.: AN SSSR, 1960. 107 p. (in Russ.)
29. Platonov V.M., Bergo B.G. Razdelenie mnogokomponentnyh smesej (Separation of Multicomponent Mictures). M.: Khimiya, 1963. 368 p. (in Russ.)