

СРАВНЕНИЕ РЕЖИМОВ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ЗАДАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

П.О. Мавлеткулова, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор,
Т.В. Архипова, магистр

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

e-mail: eleven-thirteen@mail.ru

С использованием современных методов математического моделирования рассчитаны значения минимального флегмового числа при ректификации трехкомпонентных зеотропных смесей в режимах первого и второго заданного разделения. Проведен сравнительный анализ указанных режимов на основании критерия величины парового потока. В концентрационном симплексе определены области энергетически более выгодного ведения процесса при том или ином заданном разделении в зависимости от состава исходной смеси.

Ключевые слова: минимальное флегмовое число, первое и второе заданное разделение, оптимизация, минимальные энергетические затраты

Введение

Долгое время не существовало строгого надежного метода расчета минимального флегмового числа для процесса ректификации многокомпонентных смесей, несмотря на многочисленные работы в этом направлении. Их подробный обзор изложен в [1, 2]. В связи с этим все коммерческие программные комплексы ориентированы на проверочный и проектно-проверочный варианты расчета. При этом используются или график Джилленда, или другие полуэмпирические методы (например, метод наименьшего угла [3] или метод Андервуда [4]).

Недавно был предложен строгий научно-обоснованный метод расчета минимального флегмового числа для многокомпонентных смесей любой физико-химической природы при решении проектной задачи [2].

Режим минимальной флегмы является специальным предельным режимом [5], предполагающим бесконечную эффективность колонны. Он входит в группу так называемых виртуальных режимов, которые невозможно осуществить на практике. Первым приближением такого режима является допущение о постоянстве потоков пара и жидкости по высоте колонны [4]. В общем случае в силу теплового взаимодействия этих потоков, обусловленного различными теплотами испарения и разными температурами кипения компонентов, эти потоки не являются постоянными. Нужно иметь в виду, что, в отличие от режима обратимой ректификации, бесконечная эффективность колонны в данном случае адресна, то есть, условия фазового равновесия достигаются только в определенных сечениях колонны, называемых зонами постоянного состава (ЗПС). Режим минимальной флегмы представляет большой практический интерес.

Если при переходе к рабочему режиму принимается один и тот же коэффициент избытка флегмы для всех колонн технологической схемы, то появляется возможность сравнивать отдельные варианты схем, используя критерий энергетических затрат на ректификацию, паровой поток отдельной колонны или суммарный паровой поток технологической схемы в целом. Последнее оказывается полезным в связи с отсутствием данных по дифференциальной и интегральной теплотам испарения многих отдельных компонентов и смесей.

Для определения минимального флегмового числа удобно использовать режим четкого разделения, который подразумевает, что все компоненты распределяются между дистиллятом и кубовым продуктом колонны. Данный режим может быть организован в диапазоне флегмовых чисел от минимального до равного бесконечности [5].

Известно, что для случая многокомпонентных зеотропных смесей возможны различные последовательности выделения фракций и, следовательно, различные варианты технологической схемы разделения. Эти варианты, число которых резко возрастает с увеличением числа компонентов, отличаются последовательным использованием в колоннах так называемых первого, второго и промежуточного заданных разделений. В общем случае число вариантов является функцией числа возможных разделений, которыми может быть разделена n -компонентная смесь в двухсекционной ректификационной колонне.

При условии четкого разделения трехкомпонентной зеотропной смеси возможны две технологические схемы, которые отличаются тем, какой компонент выделяется в первой колонне – самый легколетучий или самый тяжелолетучий. Далее разделяются бинарные

смеси 23 или 12. Этим двум вариантам разделения в первой колонне соответствуют два вида технологических схем разделения трехкомпонентной зеотропной смеси (рис. 1).

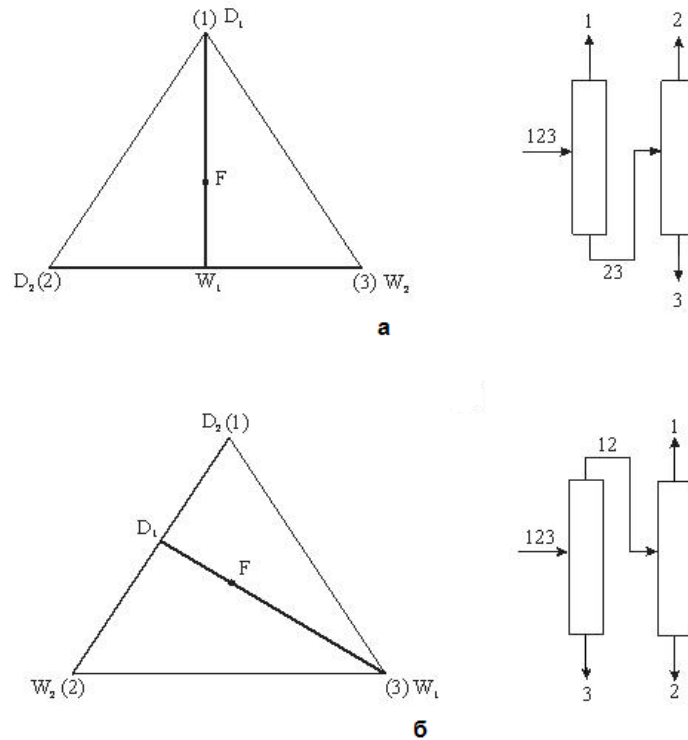


Рис. 1. Четкое разделение трехкомпонентной зеотропной смеси: (а) – первое заданное, (б) – второе заданное. D – дистиллат; F – исходная смесь; W – кубовый продукт.

Понятие четкой ректификации предусматривает, что составу дистиллата или кубового продукта соответствует зона постоянных концентраций. Эта продуктовая точка совпадает с одной из вершин концентрационного симплекса и является особой точкой типа узел. Если же в одном или в обоих продуктах отсутствует ряд компонентов исходной смеси, но продуктовая точка не является особой, то говорят о четком разделении.

Таким образом, в случае первого заданного разделения трехкомпонентной зеотропной смеси четкая ректификация осуществляется относительно самого легколетучего компонента (состав, соответствующий особой точке, является дистиллатом). Сопряженный состав кубового продукта в данном случае может содержать все три компонента (нечеткое разделение относительно кубового продукта), два компонента с примесью легколетучего компонента (практически четкое разделение) или два компонента с концентрацией первого компонента, равной нулю (четкое разделение).

Аналогично, в случае второго заданного разделения о четкой ректификации можно говорить относительно самого тяжелолетучего компонента, выделяемого в кубе колонны с концентрацией, равной единице.

Понятие «заданного разделения» впервые было введено С.В. Львовым [6]. В зарубежной литературе первое заданное разделение принято называть direct, а второе – indirect.

В обоих случаях речь идет о четком разделении, так как в первом случае концентрация самого легколетучего компонента в кубовом продукте равна нулю, а во втором случае концентрация самого тяжелолетучего компонента в дистиллате равна нулю.

Целью настоящей работы является сравнение технологических схем ректификации трехкомпонентных зеотропных смесей в режиме первого и второго заданного разделения.

Критерий выбора оптимального варианта разделения

Как известно, в общем случае поток паровой фазы в ректификационной колонне изменяется по величине даже для идеальных смесей. Для неидеальных смесей это изменение составляет существенную величину. В связи с этим для сравнения энергетических затрат различных схем процесса ректификации все расчеты должны производиться на одном и том же уровне. Такими уровнями могут быть уровень конденсатора или уровень кипятыльника. В связи с этим при использовании уровня конденсатора в режиме минимального флегмового числа энергетические затраты на разделение в ректификационной колонне можно определить с помощью уравнения [7]:

$$Q^D = \lambda D(R_{\min} + 1), \quad (1)$$

где λ – удельная теплота полной конденсации парового потока, D – количество дистиллята, $R_{\min}$ – минимальное флегмовое число.

Как уже указывалось, на сегодняшний день в справочной литературе данные о теплотах испарения (конденсации) смесей любой физико-химической природы, как правило, отсутствуют, и их определение является сложной задачей. Поэтому можно либо рассчитать по аддитивности теплоты испарения смесей, используя данные о теплотах испарения чистых компонентов для заданных составов, либо для сравнения в качестве критерия использовать величину парового потока. Проверка показала, что зависимости, полученные при расчетах по двум приведенным методикам, в концентрационном симплексе качественно идентичны. Поэтому в качестве критерия оптимизации в дальнейшем будем использовать величину парового потока на уровне конденсатора.

Рассматривая величина для отдельной колонны имеет вид:

$$V = D(R_{\min} + 1), \quad (2)$$

а для технологической схемы:

$$V^{\Sigma} = \sum_{i=1}^n D_i (R_{\min i} + 1), \quad (3)$$

где $i = 1 - n$ – порядковый номер ректификационной колонны в схеме.

В случае трехкомпонентной смеси минимальное флегмовое число определяется соотношением [5]:

$$R_{\min} = \frac{L}{D} = \frac{x_1^D - y_1^{ТП}}{y_1^{ТП} - x_1^{ТП}} = \frac{x_2^D - y_2^{ТП}}{y_2^{ТП} - x_2^{ТП}} = \frac{x_3^D - y_3^{ТП}}{y_3^{ТП} - x_3^{ТП}}. \quad (4)$$

В общем случае состав на тарелке питания не равен составу исходной смеси (исключение составляют режимы первого класса фракционирования и обратимой ректификации [5]). Следовательно, состав потока жидкости на тарелке питания $x^{ТП}$ и равновесный ему состав пара $y^{ТП}$ заранее неизвестны.

Строгий и научно-обоснованный метод определения минимального флегмового числа для смесей любой физико-химической природы, изложенный в [2], был воплощен в программе DistillDesigner. С ее помощью в настоящей работе были определены минимальные флегмовые числа ректификационных колонн, работающих при первом и втором заданном разделении, а также составы продуктовых потоков. Данный метод позволяет учесть тот факт, что в многокомпонентных неидеальных смесях коэффициенты относительной летучести не являются постоянными величинами. Причем потоки пара и жидкости по высоте колонны также непостоянны. Допущение постоянства величин

коэффициентов относительной летучести в концентрационном симплексе было применено Андервудом для подсчета минимального флегмового числа [8] и использовано в работе [9]. Но в [6] было показано, что это не соблюдается даже для идеальных смесей.

Минимальное флегмовое число в случае разделения бинарных смесей определяется по формуле:

$$R_{\min} = \frac{x_1^D - y_1^F}{y_1^F - x_1^F}. \quad (5)$$

В качестве объектов исследования были выбраны трехкомпонентные зеотропные смеси: 1) метанол – этанол – изобутанол; 2) бензол – толуол – этилбензол; 3) гексан – толуол – хлорбензол; 4) хлороформ – толуол – хлорбензол; 5) тетрагидрометан – толуол – анилин.

По методу секущих и сечений, аналогично тому, как это было сделано в работе [10], были определены составы исходных смесей. В качестве исходных данных для расчета давлений насыщенных паров компонентов были использованы коэффициенты уравнения Антуана [11]. Расчет коэффициентов активности компонентов проводился по уравнению NRTL. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в тройных и бинарных смесях проводилось с учетом допущения об идеальности паровой фазы и неидеальности жидкой фазы.

Результаты и их обсуждение

Минимальное флегмовое число является скалярной функцией состава исходной смеси, подаваемой в ректификационную колонну. Следовательно, возникает возможность построить поверхность минимальных флегмовых чисел над концентрационным треугольником Гиббса [10]. В качестве наглядной характеристики такой поверхности могут выступать линии постоянной величины минимального флегмового числа. На основании вычислительного эксперимента были построены изолинии $R_{\min}$ для каждого из рассматриваемых вариантов разделения исследуемых трехкомпонентных смесей. На рис. 2 приведен пример такого построения для смеси бензол – толуол – этилбензол.

Скалярной функцией от состава исходной смеси является также величина парового потока, как отдельных колонн, так и суммарного парового потока аппаратов технологической схемы. При этом, если рассматривается суммарный паровой поток одного из вариантов разделения, то он является скалярной функцией состава исходной смеси, поступающей в первую колонну. Последнее связано с тем, что состав, поступающий во вторую колонну, зависит от варианта разделения.

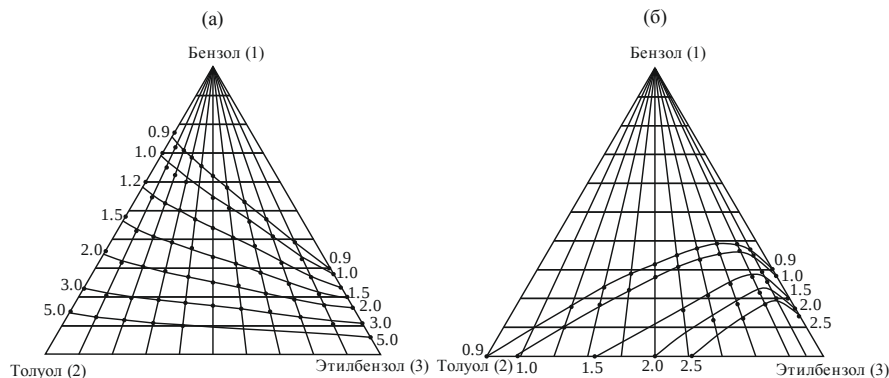


Рис. 2. Изолинии $R_{\min}$ на примере разделения смеси бензол – толуол – этилбензол.
(а) – первое заданное разделение; (б) – второе заданное разделение.

По уравнению (3) нами был подсчитан суммарный паровой поток для обоих вариантов технологической схемы разделения. Установлено, что вся область треугольника Гиббса распадается на две подобласти, в каждой из которых наименьшую величину суммарного парового потока имеет один из рассмотренных вариантов технологической схемы (рис. 3). К вершине, соответствующей компоненту 1, примыкает подобласть, в которой наименьшие значения суммарного парового потока соответствуют варианту, когда в первой колонне

используется первое заданное разделение (I). Область, примыкающая к стороне 23, соответствует наименьшему суммарному паровому потоку при организации процесса по второму варианту (II).

Вместе с тем, качественно ход кривых, разделяющих две рассматриваемые области, отличается от приведенного в [9]. Последнее件件件件, так как в [9] принималось, что относительные летучести компонентов не зависят от состава и температуры.

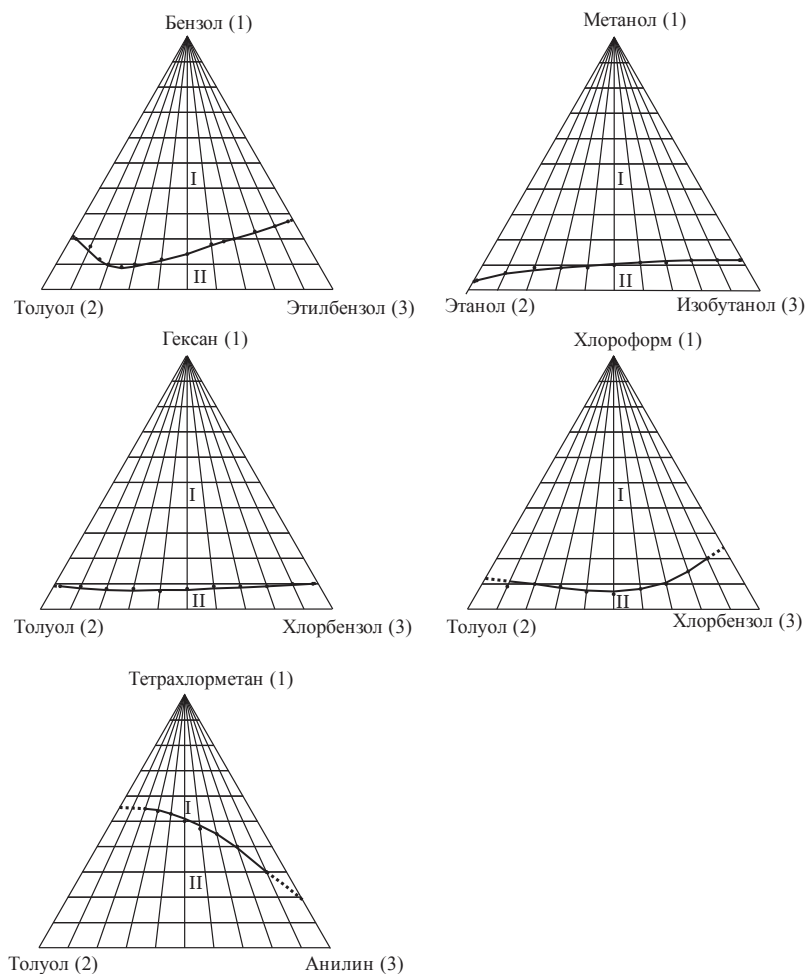


Рис. 3. Положение границ оптимального проведения процесса при первом и втором заданном разделении.

Заключение

Полученные закономерности позволяют сделать вывод о том, что при расчетах минимального флегмового числа, независимо от степени неидеальности зеотропной смеси, необходимо

учитывать изменение относительной летучести компонентов по высоте аппарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00222-а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

D – количество дистиллата, моль/с; L – поток жидкости, моль/с; Q – количество теплоты, Дж/моль; $R_{\min}$ – минимальное флегмовое число; V – паровой поток в колонне, моль/с; V^{Σ} – суммарный паровой поток технологической схемы, моль/с; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол. д.; λ – удельная теплота полной конденсации парового потока, Дж/моль. D – дистиллат; F – исходная смесь; $i = 1 - n$ – порядковый номер колонны; $j = 1 - 3$ – номер компонента; $\min$ – минимальное значение; ТП – тарелка питания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Koehler J., Poellmann P., Blass E. A Review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 1003–1020.
2. Данилов Р.Ю., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Режим минимальной флегмы в простых ректификационных колоннах // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 394–406.
3. Koehler J., Aguirre P., Blass E. minimum reflux calculations for nonideal mixtures using the reversible distillation model // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46. P. 3007–3021.
4. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. Специальные режимы ректификации многокомпонентных смесей и их значение в химической технологии // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 370–378.
6. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: АН СССР, 1960. 166 с.
7. Серафимов Л.А., Хахин Л.А., Мавлеткулова П.О. Сравнительный анализ универсальных критериев оптимизации процесса ректификации // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 634–640.
8. Underwood A.J.V. Fractional distillation of multicomponent mixtures // Chem. Eng. Progr. 1948. V. 44. № 8. P. 603–614.
9. Береговых В.В., Корабельников М.М., Серафимов Л.А. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации тройных зеотропных смесей // Хим.-фарм. журн. 1984. № 3. С. 350–355.
10. Тархов К.Ю., Серафимов Л.А., Андреева А.М. Изомногообразия минимального флегмового числа для случая ректификации смеси хлороформ-бензол-толуол в режиме первого класса фракционирования // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 126–137.
11. Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Дж. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. 592 с.

A COMPARISON OF DIRECT AND INDIRECT SPLITS BASED ON THE ENERGY COSTS

P.O. Mavletkulova[@], L.A. Serafimov, T.V. Arkhipova

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

[@] Corresponding author e-mail: eleven-thirteen@mail.ru

The values of minimum reflux ratio for distillation of zeotropic ternary mixtures were calculated in case of direct and indirect splits. A comparative analysis of these regimes was carried out using the vapor flow criterion. Depending on the feed composition the areas of more favorable process organization were determined in a concentration simplex. It was concluded that when calculating of minimum reflux it is necessary to consider that the relative volatilities of components are not constant along the apparatus even for ideal mixtures.

Key words: minimal reflux ratio, direct and indirect split, optimization, minimal energy costs.