

ПОВЕРОЧНЫЙ И ПРОЕКТНЫЙ ВАРИАНТЫ РАСЧЕТА РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

С.Л. 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

e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе рассмотрена математическая модель рециркуляционной системы, определено количество ее степеней свободы, рассмотрены различные постановки задачи моделирования. Проведен аналитический и численный расчет возможных стационарных состояний.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, математическое моделирование, степени свободы.

В настоящее время одним из универсальных методов исследования, проектирования и оптимизации химико-технологических систем (ХТС) является математическое моделирование, использующее достаточно сложные математические модели как отдельных аппаратов технологической схемы, так и элементарных физико-химических процессов, протекающих в них. В связи с этим при расчете и оптимизации ХТС возникает нетривиальная задача решения систем нелинейных уравнений с большим числом параметров. Именно многомерность решаемой задачи и существенная нелинейность используемых моделей являются основными причинами, не позволяющими применять точные аналитические методы исследования моделей ХТС, а также приводящими в ряде случаев к различным проблемам, связанным с использованием численных методов расчета.

В связи с этим на начальных этапах проектирования целесообразно использование простейших математических моделей, позволяющих прогнозировать теоретически возможные предельные стационарные состояния ХТС, т.е. рассматривать так называемые предельные технологические схемы, состоящие из некоторых абстрактных идеализированных аппаратов, работающих в режимах, максимально эффективных по отношению к протекающим в них процессам. При такой постановке задачи можно считать, например, что все ректификационные колонны обладают бесконечной разделительной способностью (имеют бесконечную высоту и работают в режиме бесконечного орошения) [1], а химические реакторы имеют бесконечный объем. Тогда можно предположить, что если даже при этих допущениях рассматриваемая ХТС окажется неработоспособной (не будет обеспечивать желаемые показатели процесса), то эта ХТС останется неработоспособной и при любых конечных значениях высот колонн и объемов реакторов.

Введение подобных ограничений позволяет существенно упростить математическое описа-

ние как отдельных аппаратов, так и схемы в целом и свести задачу поиска предельных стационарных состояний ХТС к анализу структурных особенностей диаграмм состояния реакционной смеси, таких как диаграммы химического и фазового равновесия [2]. Полученные при этом решения позволяют оценить предельные возможности ХТС, а также являются необходимыми начальными приближениями для численного моделирования с использованием сложных математических моделей, достаточно полно отражающих реальные процессы, протекающие в аппаратах.

Варианты постановки задачи расчета ХТС

При математическом моделировании ХТС, в частности, включающих реакционные и массообменные аппараты, различают два варианта постановки задачи расчета: проверочный и проектный [3]. В проверочном варианте расчета в качестве заданных рассматриваются параметры состояния входных потоков (расходы, составы, температуры и давления), конструктивные параметры аппаратов (например, длина/объем реакторов, общая высота и местоположение питаний и отборов ректификационных колонн и т.д.), а также значения управляющих режимных параметров (флегмовые или паровые числа, соотношения или абсолютные значения расходов выходных потоков, коэффициенты рециркуляции или величины потоков рецикла) рассматриваемого химико-технологического процесса. В результате проведения расчетов определяются значения параметров выходных потоков, а также распределенные и нераспределенные внутренние переменные ХТС, такие, например, как профили изменения температуры и составов фаз по высоте ректификационной колонны, температуры или давления в аппарате и т.д.

В случае проектной постановки задачи расчета ХТС заданными считаются параметры состояния (расходы, составы, температуры и давления) входных и выходных потоков. Кроме

этих параметров в качестве задаваемых, свободных параметров рассматривается ряд конструктивных и/или режимных параметров процесса, причем число таких переменных определяется числом степеней свободы (вариантностью) рассматриваемой ХТС. Остальные конструктивные и режимные параметры, также как и внутренние переменные, рассматриваются как решение задачи.

С формальной точки зрения обе постановки задачи расчета ХТС равноправны, поскольку в обоих случаях из полного множества параметров/переменных процесса в качестве свободных выделяется некоторый набор в соответствии с вариантностью процесса. Однако свободные параметры математической модели ХТС при поверочном варианте расчета находятся в прямом соответствии с конструктивными и режимными параметрами реального процесса. Это означает, что для каждого из таких параметров известен диапазон значений, который определяется физическим смыслом параметра. В пределах своей области определения значение параметра может выбираться независимым образом. Так как при поверочном варианте расчета существует взаимосвязь между свободными параметрами модели и управляющими параметрами реального процесса, то можно ожидать, что для каждого физически осмысленного набора значений свободных параметров существует решение математической модели ХТС, соответствующее некоторому состоянию реального процесса.

В проектном варианте расчета между выбранными свободными параметрами модели и управляющими параметрами процесса прямой взаимосвязи нет. Наоборот, в этом случае задача расчета заключается в поиске такого набора управляющих параметров, который обеспечивал бы достижение заданных показателей процесса. Так как в этом случае область определения всех или некоторых свободных параметров неизвестна, то, в общем случае, без специального анализа нельзя ответить на вопрос, существует или нет какое-либо физически осмысленное решение (стационарное состояние), соответствующее заданному набору значений выбранных свободных параметров.

При разработке и проектировании ХТС важность проектного расчета очевидна, так как в этом случае результаты расчетов позволяли бы дать прямой ответ не только на вопрос о том, возможно ли достижение заданных показателей процесса или нет, но и определить необходимые значения управляющих параметров.

Математическая модель рециркуляционной системы реактор–ректификационная колонна

Известно, что наличие химического равновесия является основным термодинамическим

ограничением, препятствующим полному превращению исходного сырья в продукты за его однократный пропуск через химический реактор. При этом максимально возможное значение конверсии соответствует состоянию химического равновесия в реакционной смеси. Для достижения конверсии реагентов выше химически равновесной используется рециркуляция непрореагировавшего сырья, которая способствует возрастанию производительности реактора за счет увеличения скорости реакции по реагенту [4, 5]. В связи с этим на начальных этапах проектирования рециркуляционных систем возникает необходимость в разработке простых математических моделей, позволяющих определять их предельные стационарные состояния.

Рассмотрим простейшую обратимую химическую реакцию типа $A \rightleftharpoons B$ (например, реакцию изомеризации). Допустим, что реакционная смесь зеотропна и может быть теоретически разделена на чистые компоненты с помощью простой ректификационной колонны.

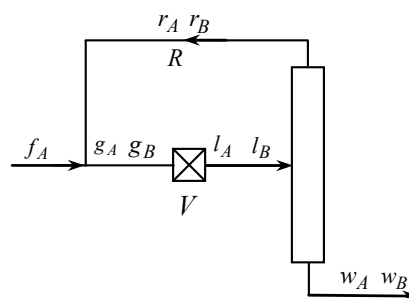


Рис. 1. Рециркуляционная система.

Тогда, считая, что реагент А является легкокипящим компонентом ($t_A < t_B$), для обеспечения теоретической возможности получения его 100%-ой конверсии может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 1), состоящая из реактора и простой ректификационной колонны [6]. При составлении математической модели стационарных состояний рециркуляционной системы (рис. 1) примем следующие допущения: скорость реакции подчиняется закону действующих масс; реакция протекает в реакторе идеального смешения, работающего в изотермических условиях при заданной температуре; ректификационная колонна обладает бесконечной разделительной способностью (имеет бесконечную высоту и работает при бесконечной величине орошения (∞/∞)); на вход в рециркуляционную систему подается только реагент А. С учетом принятых допущений запишем математическую модель рециркуляционной схемы (рис. 1), определим для неё число степеней свободы и рассмотрим различные варианты постановки задачи ее расчета.

С учетом обозначений на рис. 1 запишем систему материальных балансов для смесителя, реактора и ректификационной колонны:

$$\begin{aligned} f_A + r_A - g_A &= 0, \\ r_B - g_B &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

реактор

$$g_A - l_A - V(k^+ x_A - k^- x_B) = 0. \quad (2)$$

$$g_B - l_B + V(k^+ x_A - k^- x_B) = 0,$$

ректификационная колонна

$$\begin{aligned} l_A - r_A - w_A &= 0, \\ l_B - r_B - w_B &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где f_i , r_i , g_i , l_i , w_i , $i = \overline{A, B}$ - мольный поток i -го компонента на входе в систему, в потоке рецикла, на входе в реактор, на выходе из реактора, в кубовом потоке соответственно, кмоль/ч; V - объем реактора, м³; k^+ , k^- - константы скорости прямой и обратной реакции соответственно, кмоль/(м³ ч); x_i - мольная доля i -го компонента в реакторе и на выходе из него.

Учитывая связь между мольными потоками на выходе из реактора и мольными долями компонентов

$$x_A = l_A / L, \quad x_B = l_B / L, \quad (4)$$

из (2) получим уравнения материального баланса реактора, записанные относительно мольных потоков:

$$\begin{aligned} g_A(l_A + l_B) - l_A(l_A + l_B) - V k^+ l_A + V k^- l_B &= 0, \\ g_B(l_A + l_B) - l_B(l_A + l_B) + V k^+ l_A - V k^- l_B &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнения материальных балансов (1), (3), (5) могут быть дополнены условием нормировки по мольным потокам в рецикле:

$$r_A + r_B - R = 0, \quad (6)$$

где R - суммарный мольный поток рецикла, кмоль/ч.

Принятое допущение о бесконечной разделительной способности ректификационной колонны позволяет использовать понятия четких и получетких разделений [2]. В рассматриваемом случае бинарной азеотропной смеси возможно два варианта разделений: первое получеткое

$$r_B = 0. \quad (7)$$

и второе получеткое

$$w_A = 0. \quad (8)$$

Таким образом, стационарные состояния рециркуляционной системы описываются двумя математическими моделями, содержащими уравнения (1), (3), (5), (6), и отличающиеся друг от друга (в зависимости от рассматриваемого типа разделения) использованием уравнения (7) (модель №1) или (8) (модель №2). Каждая из этих моделей содержит 8 уравнений,

включающих 11 переменных: f_A , V , r_A , r_B , R , g_A , g_B , l_A , l_B , w_A , w_B . Следовательно, число степеней свободы рециркуляционной системы (разность между числом переменных и числом уравнений) равно 3. В связи с этим, все переменные, входящие в математическую модель, разбиваются на две группы: на свободные переменные, число которых равно числу степеней свободы, и на оставшиеся зависимые переменные. В общем случае для проведения расчета ХТС свободным переменным необходимо присвоить некоторые численные значения. Величины остальных зависимых переменных определяются из решения уравнений математической модели, число которых в данном случае уже равно числу неизвестных (числу зависимых переменных). С точки зрения математики, вопрос о том, какие переменные принять за свободные, а какие за зависимые не имеет принципиального значения. Однако при математическом моделировании конкретных ХТС выбор свободных переменных является существенным, так как он определяет тип постановки задачи расчета [7, 8, 9].

Поверочный вариант расчета рециркуляционной системы

При поверочном варианте расчета в качестве трех свободных переменных задаются конструктивные и режимные параметры системы: объем реактора V , величина потока питания в систему f_A и величина потока рецикла R . В случае реализации в ректификационной колонне первого получеткового разделения (модель №1), с использованием уравнений (1), (3), (5), (6) и (7), могут быть получены выражения для всех зависимых переменных:

$$r_A = R \quad r_B = 0, \quad (9)$$

$$g_A = f_A + R \quad g_B = 0, \quad (10)$$

$$l_A = \frac{(R + f_A)^2 + V k^- (R + f_A)}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}, \quad (11)$$

$$l_B = \frac{V k^+ (R + f_A)}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}$$

$$w_A = \frac{f_A^2 + V k^- f_A + (f_A - V k^+) R}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}. \quad (12)$$

$$w_B = \frac{V k^+ (R + f_A)}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}.$$

Для случая второго получеткового разделения (модель №2) выражения для зависимых переменных, полученные из системы уравнений (1), (3), (5), (6) и (8) имеют вид:

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{(R + f_A)(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)}, \\ r_B &= \frac{R(V k^+ - f_A) - f_A(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)} \end{aligned} \quad (13)$$

$$g_A = \frac{f_A V(k^+ + k^-) + (R + f_A)(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)}, \quad (14)$$

$$g_B = \frac{R(V k^+ - f_A) - f_A(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)},$$

$$l_A = \frac{(R + f_A)(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)}, \quad (15)$$

$$l_B = \frac{(R + f_A)(V k^+ - f_A)}{V(k^+ + k^-)},$$

$$w_A = 0 \quad w_B = f_A. \quad (16)$$

Очевидно, зная величины мольных потоков компонентов, из (4) могут быть найдены мольные концентрации реагента А и продукта В во всех потоках рециркуляционной системы.

На рис. 2 представлены результаты порочного расчета рециркуляционной системы (мольные концентрации реагента А в потоках

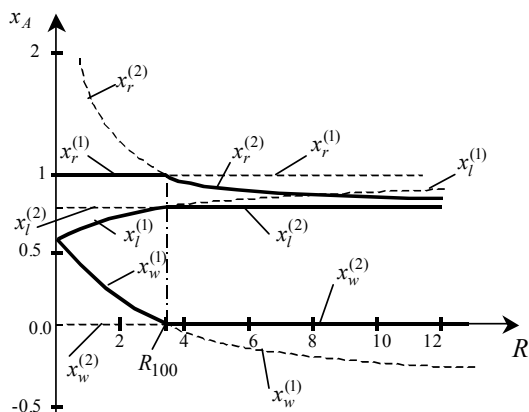


Рис. 2. Зависимости концентраций реагента А в реакторе x_r , кубе x_w и рецикле x_l от величины потока рецикла, полученные с использованием различных моделей.
(жирные линии соответствуют стационарным состояниям, имеющим физический смысл)

рецикла, кубового продукта и на выходе из реактора) для различных значений потока рецикла с использованием первой и второй моделей (уравнения (9) – (12) и (13) – (16) соответственно). Расчет проводился при зафиксированных значениях объема реактора, потока питания и констант скоростей реакций: $V = 0.075 \text{ м}^3$; $f_A = 1 \text{ кмоль/ч}$; $k^+ = k^- = 23.8 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{ч}$. На рис. 2 верхний индекс у значений концентраций означает номер модели, по которой проводились вычисления. Например, при $0 \leq R \leq R_{100}$ решения, полученные по первой модели, не противоречат физическому смыслу (значения всех концентраций $0 \leq x_i^{(1)} \leq 1$). С другой стороны, среди решений, полученных по второй модели, есть решения, противоречащие физическому смыслу ($x_r^{(2)} > 1$). При $R > R_{100}$ все решения, полученные по второй модели, не противоречат физическому смыслу,

тогда как одно из решений, найденное по первой модели не соответствует физическому смыслу ($x_w^{(1)} < 0$). Таким образом, если $0 \leq R \leq R_{100}$ то для расчета концентраций следует использовать первую модель. В противном случае, при $R > R_{100}$ следует пользоваться второй моделью. Если значение R_{100} априори не известно, то расчет для заданного значения R проводится по обеим моделям и в качестве истинного выбирается то решение, которое не противоречит физическому смыслу переменных. Следует отметить, что значение R_{100} соответствует тому значению потока рецикла, при котором в системе достигается 100% конверсия (на выходе из системы реагент А отсутствует $w_A = 0$, $x_w = 0$). При дальнейшем увеличении потока рецикла от R_{100} до ∞ все стационарные состояния системы соответствуют 100%-ой конверсии реагента.

Аналогичным образом, если закрепить значения входного потока f_A и потока рецикла R , то из уравнений (9) – (12) и (13) – (16) можно получить зависимость концентраций реагента А от величины объема реактора. На рис. 3 представлены результаты расчета стационарных состояний рециркуляционной системы (мольные концентрации реагента А в потоках рецикла, кубового продукта и на выходе из реактора) для различных значений объема реактора с использованием первой и второй моделей. Расчет проводился при следующих условиях: $R = 3.5 \text{ кмоль/ч}$; $f_A = 1$

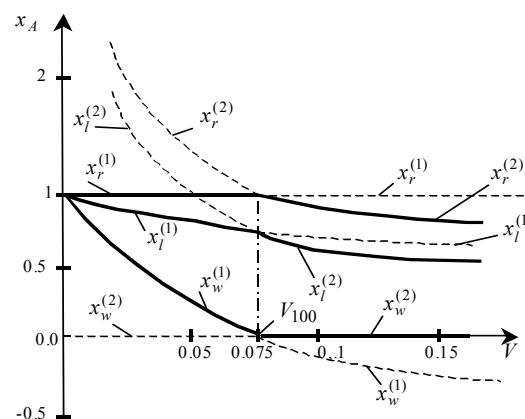


Рис. 3. Зависимости концентраций реагента А в реакторе x_r , кубе x_w и рецикле x_l от величины объема реактора, полученные с использованием различных моделей.
(жирные линии соответствуют стационарным состояниям, имеющим физический смысл)

кмоль/ч; $k^+ = k^- = 23.8 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{ч}$. Как и ранее, верхний индекс у значений концентраций означает номер модели, по которой проводились вычисления. Пунктирные линии соответствуют наборам решений, для которых не

выполняется условие $0 \leq x_i^{(j)} \leq 1$. Из представленных зависимостей видно, что при $V \geq V_{100}$ в системе реализуются стационарные состояния, соответствующие полной конверсии реагента А. На рис. 4 представлены результаты расчета, полученные для случаев использования в рециркуляционной системе ректификационной колонны с бесконечной и конечной разделительной способностью. Сплошные линии на рисунке – результат аналитического расчета по первой и второй моделям, точки – результат расчета с использованием ректификационной колонны конечной высоты при конечном орошении. Расчеты проводились при следующих условиях: $V = 0.075 \text{ м}^3$; $f_A = 1 \text{ кмоль/ч}$; $k^+ = k^- = 23.8 \text{ кмоль/м}^3 \text{ ч}$; относительная летучесть компонентов $\alpha_{AB} = 1.26$; число теоретических тарелок в колонне 45; подача питания на 23-ю тарелку; флегмовое число равно 4. Из сравнения результатов, представленных на рис. 4, следует, что использование допущения о бесконечной эффективности ректификационной колонны по разделению (режим ∞/∞) позволяет достаточно хорошо описывать поведение рециркуляционной системы, включающей ректификационную колонну конечной высоты, работающую при конечной величине потока флегмы. Очевидно, что чем больше будет высота ректификационной колонны и величина флегмового потока, тем ближе друг к другу будут результаты аналитического и численного расчетов.

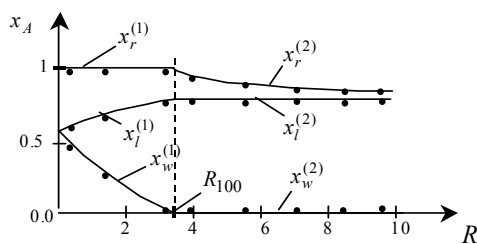


Рис. 4. Зависимости концентраций реагента А в реакторе x_A , кубе x_w и рецикле x_r от величины потока рецикла.

Проектный вариант расчета рециркуляционной системы

При проектном варианте расчета в качестве свободных переменных могут быть заданы, например, поток питания в систему f_A , объем реактора V и величина конверсии реагента. Значение конверсии может быть задано через величину потока А на выходе из системы. Например, 100%-ой конверсии будет соответствовать стационарное состояние, при котором мольный поток реагента А в кубе колонны равен нулю ($w_A = 0$). В данном случае в число

зависимых переменных, помимо мольных потоков компонентов, будет входить режимный параметр – величина рецикла R . Тогда при использовании первой модели, из уравнений материального баланса могут быть получены выражения для всех зависимых переменных:

$$r_A = \frac{f_A(f_A + Vk^-)}{Vk^+ - f_A} \quad r_B = 0, \quad (17)$$

$$g_A = \frac{f_A V(k^+ + k^-)}{Vk^+ - f_A} \quad g_B = 0, \quad (18)$$

$$l_A = \frac{f_A(f_A + Vk^-)}{Vk^+ - f_A} \quad l_B = f_A, \quad (19)$$

$$w_A = 0 \quad w_B = f_A. \quad (20)$$

На рис. 5 представлены результаты проектного варианта расчета рециркуляционной системы. Вертикальная асимптота соответствует минимальному объему реактора, необходимому для достижения 100% конверсии. Горизонтальная асимптота соответствует минимальной величине рецикла, при которой достигается 100% конверсия. Пространство величин R и V выше кривой соответствует стационарным состояниям 100% конверсии, которые описываются моделью №2 (второе получетное разделение). Пространство величин R и V , расположенное между осями координат и гиперболой соответствует стационарным состояниям с конверсией менее 100%. Данные стационарные состояния описываются моделью №1 (первое получетное разделение).

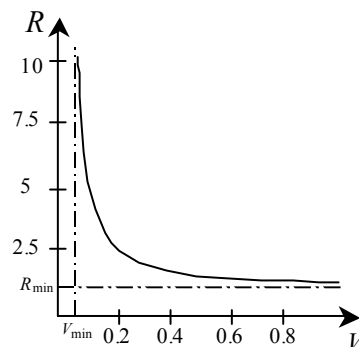


Рис. 5. Зависимость потока рецикла от объема реактора

Следует отметить, что при заданных значениях f_A , V и условии 100%-ой конверсии при проектном варианте расчета по модели №2 возникает неопределенность. Это связано с тем, что полная конверсия реагента (рис. 2) наблюдается при любом значении потока рецикла в диапазоне от R_{100} до ∞ . В связи с этим, для получения однозначного значения R необходимо задать мольный поток одного из компонентов в рецикле (например, $r_B > 0$).

Тогда из системы материальных балансов (1), (3), (5), (6) и (8) могут быть получены следующие выражения для зависимых переменных:

$$r_A = \frac{(f_A + r_B)(f_A + V k^-)}{V k^+ - f_A} \quad (21)$$

$$R_{100} = \frac{f_A(f_A + V k^-) + V(k^+ + k^-)r_B}{V k^+ - f_A}$$

$$g_A = \frac{V(k^+ + k^-)f_A + (f_A + V k^-)r_B}{V k^+ - f_A}, \quad g_B = r_B \quad (22)$$

$$l_A = \frac{(f_A + r_B)(f_A + V k^-)}{V k^+ - f_A}, \quad l_B = f_A + r_B, \quad (23)$$

$$w_A = 0, \quad w_B = f_A. \quad (24)$$

Таким образом, при использовании рассмотренных простейших математических моделей химического реактора и ректификационной колонны получены аналитические выражения, позволяющие проводить расчет возможных стационарных состояний рециркуляционной системы в поверочном и проектном вариантах. Полученные результаты могут быть использованы в качестве начальных приближений для численного моделирования с использованием сложных математических моделей, достаточно полно отражающих реальные процессы, протекающие в аппаратах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Благов С.А. Разработка метода анализа стационарных состояний рециркуляционных реакционно-ректификационных процессов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1999. 190 с.
4. Солохин А.В., Благов С.А., Тимофеев В.С. Влияние рецикла на производительность реактора // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 5. С. 528–534.
5. Назанский С.Л., Солохин А.В., Благов С.А., Тимофеев В.С. Анализ возможных стационарных состояний системы реактор-ректификационная колонна с рециклом для реакции типа $A+B=C$ // Теор. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 3. С. 292–298.
6. Солохин А.В., Благов С.А., Клемешова С.А., Тимофеев В.С. Сравнительный анализ системы реактор-колонна и совмещенного реакционно-ректификационного процесса на основе энергетических затрат // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 15–21.
7. Gilliland E.R., Reed C.T. Degrees of Freedom in Multicomponent Absorption and Rectification Column // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. P. 551–559.
8. Henley E.J., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation Operation in Chemical Engineering. – NY: John Wiley & Sons, 1981. 742 p.
9. Лощев А.Г. Оптимизация технологических комплексов на основе методов планирования эксперимента: дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 201 с.

RATING AND DESIGN SIMULATION OF THE RECYCLED FLOW SHEET

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

The mathematical model of a recycled flow sheet is studied. The number of degrees of freedom is determined, and different sets of the simulation task are considered. Analytical and numerical calculation of the recycled flow sheet steady states is performed.

Key words: recycled systems, mathematical simulation, degrees of freedom.