

А.М. Цирлин, И.А. Сукин

ОБЛАСТЬ РЕАЛИЗУЕМОСТИ КОЛОННЫ БИНАРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ И АВТОМАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ЕЕ РЕЖИМА

(Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН)
e-mail: tsirlin@sarc.botik.ru, isukin.intelliware@gmail.com

Показано, что зависимость максимальной производительности колонны бинарной ректификации от затрат теплоты с учетом необратимости тепло- и массопереноса может быть охарактеризована двумя обобщенными параметрами. Предложена система автоматического поддержания режима колонны, соответствующего ее предельной производительности.

Ключевые слова: бинарная ректификация, теплоперенос, массоперенос, режим максимальной производительности

ВВЕДЕНИЕ

Проблема оптимальной организации процесса бинарной ректификации – одна из центральных задач в современной химической технологии. Ей было посвящено большое количество работ ([1-6]). При заданных потоках теплоты в куб колонны, составе входного и выходных потоков ее производительность ограничена. Зависимость предельно достижимой производительности от расхода теплоты образует границу области реализуемых режимов. Чтобы получить эту границу, нужно учесть необратимость процессов тепло- и массопереноса в колонне.

Ниже для построения границы области реализуемости использована методология оптимизационной термодинамики [7-8], основанная на оценке необратимости процессов и уравнениях термодинамических балансов (энергетического, материального и энтропийного). Если производство энтропии выразить через потоки теплоты и производительность колонны, то как показано ниже, граница области реализуемости зависит всего от двух характеристических коэффициентов, каждый из которых может быть выражен через кинетические коэффициенты и параметры разделяемой смеси.

Уточнение характеристических коэффициентов по результатам текущих измерений позволяет построить систему управления, поддерживающую предельную производительность при изменении кинетики тепло- массопереноса и состава разделяемой смеси, за счет изменения подачи теплоты в куб и флегмового числа.

1. Множество реализуемых режимов колонны бинарной ректификации

Рассмотрим традиционную конструкцию колонны с подводом теплоты в куб и отводом из дефлегматора и перечислим основные допущения,

использованные при рассмотрении стационарного режима колонны с заданной производительностью:

- массообмен эквимолярный, то есть в каждом сечении из пара в жидкость переходит такое же количество молей вещества, как из жидкости в пар;
- в каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются);
- эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы;
- теплоту выходящих потоков передают потокам, поступающим в колонну, причем необратимостью этого теплообмена можно пренебречь;
- поток разделяемой смеси в форме жидкости («питание») подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока (необратимость в точке ввода мала).

Таким образом, рассматривается «идеализированная» колонна, в которой учтены два основных источника необратимости: теплообмен при подаче тепла в куб и при его отборе из дефлегматора и массоперенос между паром и флегмой по высоте колонны. Отметим, что эффективный коэффициент массопереноса, если его находят по данным действующей колонны, косвенно учитывает внутреннюю диффузию, смешение на тарелках и пр.

Мольные доли низкокипящего в потоке сырья x_F и в потоках, отбираемых из дефлегматора и куба x_B и x_D , будем предполагать заданными, как и связанные со свойствами компонентов смеси температуры жидкости в кубе T_B и в дефлегматоре T_D . Доля отбора полностью определена составами входного и выходных потоков. Из материального баланса по низкокипящему получим для нее равенство

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (1)$$

Если предполагать, что жидкая фаза близка по своим свойствам к идеальным растворам, а паровая – к идеальным газам, то в условиях равновесия концентрации низкокипящего компонента в паре и в растворе связаны друг с другом соотношением [1]

$$y^0(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (2)$$

где y – концентрация низкокипящего компонента в паре, $\alpha = \frac{P_1^0(T)}{P_2^0(T)} > 1$ – коэффициент относительной летучести, P_i^0 – давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом ($i = 1$ для низкокипящего).

1.1. Термодинамические балансы бинарной ректификации и связь между затратами теплоты и производительностью колонны

Запишем уравнения термодинамических балансов, предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и теплотой смешения можно пренебречь.

Уравнения энергетического и энтропийного балансов примут форму

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (3)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (4)$$

Из условий (3), (4) после исключения q_- получим

$$q_+ = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [(s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - (1 - \varepsilon) (s_B T_D - h_B)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (5)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через q_+^0 , представляет собой затраты тепла в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло и массообмена (размеры колонны) сколь угодно велики. Оно зависит только от параметров входных и выходных потоков и пропорционально производительности g_F , второе – соответствует диссипативным затратам энергии.

Обычно считают, что поток сырья, предварительно нагретый до температуры T_D , поступает в теплообменник, в котором за счет теплообмена с кубовым продуктом подогревается до температуры T_F ; последний при этом остывает от T_B до T_D . Регенеративный теплообменник включают в состав системы, и необратимость в нем пренебрегают. Так что все внешние потоки имеют одинаковую температуру, близкую к температуре T_D . Эти допущения несколько занижают затраты энергии

на разделение, но существенно упрощают анализ системы. В частности, в этом случае $q_+ = q_- = q$.

С учетом того обстоятельства, что разность $(h - T_D s)$ для каждого из потоков равна мольной свободной энергии, т.е. химическому потенциалу μ смеси при $T = T_D$, получим связь теплового потока с производительностью в форме

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [\varepsilon \mu(T_D, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu(T_D, x_B) - \mu(T_D, x_F)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (6)$$

Для смесей, близких к идеальным растворам, каждый из химических потенциалов имеет вид $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i$, $i = D, B, F$. (7)

Так как химические потенциалы в каждом сечении колонны соответствуют одним и тем же температуре и давлению, их разность для паровой фазы

$$\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y) = RT \ln \frac{y^0}{y},$$

$$\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0) = RT \ln \frac{1 - y}{1 - y^0}.$$

Правую часть равенства (6) можно выразить через составы потоков

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B] + \frac{\sigma T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{P_0}{\eta_K} + \frac{\sigma T_D}{\eta_K}. \quad (8)$$

Здесь $A_i = -RT_D [x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i)]$, ($i = F, D, B$) – обратимая работа разделения одного моля i -го потока на чистые компоненты, а выражение, стоящее в квадратных скобках в условии (8), представляет собой обратимую работу разделения Гиббса одного моля потока g_F с концентрацией низкокипящего компонента x_F на потоки с концентрациями x_B и x_D при температуре T_D . Обозначим ее как A_G . Величина $\eta_K = (1 - T_D / T_B)$ – аналог КПД Карно. Приравнявая в (8) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку $q^0 = \frac{g_F A_G}{\eta_K}$ затрат тепла в процессе ректификации.

Разрешим уравнение (8) относительно g_F и представим его в форме

$$g_F = q \frac{\eta_K}{A_G} - \sigma(q, g_F) \frac{T_D}{A_G}. \quad (9)$$

Говорить об обратимом процессе с ненулевой интенсивностью потоков можно только в случае, когда коэффициенты тепло и массопереноса (размеры колонны) сколь угодно велики.

1.2. Необратимые потери энергии

Необратимость теплообмена. Производство энтропии за счет процессов теплопереноса в кубе и дефлегматоре для потоков теплоты, пропорциональных разности температур, после исключения разности температур через q равно

$$\sigma_q = q^2 \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (10)$$

где β_B и β_D – коэффициенты теплопередачи, T_B и T_D – температуры жидкости в кубе и дефлегматоре, которые предполагаем известными,

$$q = rV = \beta_B(T_+ - T_B) = \beta_D(T_D - T_-). \quad (11)$$

Здесь V – поток пара, выходящий из куба, r – мольная теплота парообразования.

Необратимость массопереноса. Для подсчета производства энтропии в процессе массопереноса будем использовать модель, соответствующую насадочной колонне, с противоточным движением потоков пара и жидкости в режиме, близком к вытеснению, а массоперенос считать эквимолярным. Величина потока пара $V = q/r$ при эквимолярном массопереносе не изменяется по высоте.

Производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + g_2(1-y, 1-y^0) [\mu_2(T, 1-y) - \mu_2(T, 1-y^0)] \} dx, \quad (12)$$

где g_i и μ_i ($i = 1, 2$) – потоки массообмена и химические потенциалы компонентов. Выражение (12) с учетом вида химических потенциалов (7) и эквимолярности массообмена ($g_1(y, y^0) = -g_2(1-y, 1-y^0) = g$), переписывается в форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)} dx. \quad (13)$$

Примем закон массопереноса пропорциональным движущей силе

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)]}{T}. \quad (14)$$

Тогда равенство (13) примет вид

$$\sigma_g(q, g_F) = \frac{2}{k} \int_{x_B}^{x_D} g^2(y, y^0) dx. \quad (15)$$

Здесь множитель 2 перед интегралом связан с учетом эквимолярного потока высококипящего компонента.

Введем в рассмотрение среднее значение потока

$$\bar{g} = \frac{1}{x_D - x_B} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \quad (16)$$

и с его использованием найдем нижнюю оценку для σ_g . Действительно, справедливо неравенство

$$\int_{x_B}^{x_D} [g(y, y^0) - \bar{g}]^2 dx = \frac{k\sigma_g}{2} + (x_D - x_B) \bar{g}^2 - 2\bar{g} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \geq 0. \quad (17)$$

Так как третье слагаемое в этом выражении равно удвоенному значению второго, получим искомую оценку в форме

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B) \bar{g}^2}{k}. \quad (18)$$

Неравенство превращается в равенство в том случае, когда поток массопереноса постоянен по высоте колонны. Ввиду эквимолярности массопереноса, расход пара по высоте колонны постоянен и для общего количества низкокипящего, перешедшего из жидкости в пар, имеем условие материального баланса

$$\int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx = \frac{q}{r} [y^D(x_D) - y^B(x_B)] = \frac{q}{r} (x_D - x_B), \quad (19)$$

откуда $\bar{g} = \frac{q}{r}$, а $\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)q^2}{kr^2}$.

Правую часть этого равенства будем использовать для оценки предельной производительности колонны бинарной ректификации.

1.3. Параметризация зависимости производительности колонны от затрат теплоты при учете необратимости тепло- и массопереноса

Подстановка суммарного производства энтропии $\sigma_g + \sigma_q$ в выражение (9) позволяет получить оценку для возможностей бинарной ректификации

$$g_F \leq bq - aq^2, \quad (20)$$

где характеристические коэффициенты

$$a = \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (21)$$

$$b = \frac{T_B - T_D}{T_B A_G}. \quad (22)$$

Подчеркнем, что форма границы реализуемых режимов колонны определяется всего двумя коэффициентами, каждый из которых зависит от параметров разделяемой смеси и режима. Будем называть параметр b – обратимым КПД колонны, а параметр a – коэффициентом необратимости. Производительность колонны максимальна при

$$q^0 = \frac{b}{2a} \quad (23)$$

и достигает значения

$$g_F^m = \frac{b^2}{4a}. \quad (24)$$

Легко показать, что КПД колонны с учетом необратимости $\eta = g_F/q$ для режима с предельной производительностью не зависит от необратимых факторов и равен половине обратимого КПД. От этих факторов зависит само значение предельной производительности и соответствующих ей затрат теплоты. В выражение (21) входит эффективный коэффициент массопереноса k , который может быть найден по результатам измерений на действующей колонне.

1.4. Зависимость флегмового числа от нагрузки колонны

Флегмовое число R , равное отношению потока флегмы, возвращаемого в колонну, к отбору продукта из дефлегматора, является важным управляющим параметром. Выразим его через характеристические коэффициенты (обратимый КПД и коэффициент необратимости), определяющие связь производительности с расходом теплоты.

Запишем уравнение материального баланса по потокам, поступающим и выходящим из дефлегматора

$$V = L + g_F \varepsilon.$$

Здесь L – поток флегмы, возвращающийся в колонну. После деления этого уравнения на поток продукта, покидающий дефлегматор, и замены расхода пара через q и теплоту парообразования получим для рабочей области

$$\frac{q}{g_F \varepsilon} = R + 1, \quad R = \frac{q}{g_F \varepsilon} - 1 = \frac{1}{\varepsilon r(b - aq)} - 1 \quad (25)$$

В частности, для режима, соответствующего предельной производительности,

$$R = \frac{2}{br\varepsilon} - 1. \quad (26)$$

Здесь a и b определены выражениями (21), (22).

2. Система автоматического поддержания режима максимальной производительности

2.1. Расчет характеристических коэффициентов по данным измерений

Для двух режимов колонны с потоком теплоты q_1 и q_2 и производительностью g_{F1} и g_{F2} в рабочем диапазоне режимов ($q_1 > q_2 \Rightarrow g_{F1} > g_{F2}$) характеристические коэффициенты определяются соотношениями, вытекающими непосредственно из условия (20), в котором неравенство заменено равенством

$$a = \frac{q_1 g_{F2} - q_2 g_{F1}}{q_1 q_2 (q_1 - q_2)}, \quad b = \frac{g_{F1}}{q_1} + a q_1. \quad (27)$$

2.2 Автоматическая оптимизация процесса ректификации

Полученные формулы и алгоритмы позволяют построить беспоисковую систему автоматической оптимизации колонны, поддерживающую ее производительность максимальной.

Для этого расход теплоты должен быть равным $q^* = b/2a$. В системе автоматической оптимизации вычислительное устройство рассчитывает текущий поток теплоты $q(\tau)$ как произведение водяного эквивалента перегретого пара, подаваемого в куб, на разность его температур на входе и выходе. ПИ-регулятор поддерживает этот поток равным q^* , воздействуя на клапан, изме-

няющий расход греющего пара. Значения a и b уточняют по формулам (21), (22) или по результатам непосредственных измерений (27). По ним рассчитывают $q^* = b/2a$ и по формуле (26) – задание для регулятора, поддерживающего флегмовое число на уровне, соответствующем максимуму производительности.

Таким образом, при изменении свойств компонентов и кинетических коэффициентов колонны поддерживается режим с производительностью, близкой к максимальной.

ВЫВОДЫ

Показано, что граница области реализуемых режимов колонны бинарной ректификации идеальных смесей может быть определена двумя параметрами. Найдена связь этих параметров с составом смеси, свойствами веществ и кинетическими коэффициентами тепло и массообмена. Такое представление дает возможность управления колонной с целью поддержания максимума ее производительности. Оно также облегчает расчет каскада из нескольких колонн для разделения многокомпонентных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Плановский А.Н., Николаев П.И.** Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия. 1987. 423 с.;
Planovskiy A.N., Nikolaev P.I. Processes and devices of chemical and petrochemical technology. M.: Khimiya. 1987. 423 p. (in Russian).
2. **Бошнякович Ф.** Техническая термодинамика. М.: Госэнергоиздат. Т.2. 1956. 255 с.;
Boshnyakovich F. Technical thermodynamics. M.: Gosenergoizdat. V. 2. 1956. 255 p. (in Russian).
3. **Александров И.А.** Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия. 1978. 218 с.;
Aleksandrov I.A. Rectification and absorbing devices. M.: Khimiya. 1978. 218 p. (in Russian).
4. **Александров И.А.** Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Л.: Химия. 1975. 235 с.;
Aleksandrov I.A. Mass-transfer at rectification and absorption of multi-component mixtures. L.: Khimiya. 1975. 235 p. (in Russian).
5. **Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия. 1976. 260 с.;
Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and problems on course of processes and devices of chemical technology. L.: Khimiya. 1976. 260 p. (in Russian).
6. **Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S.** Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. Chichester: John Wiley and Sons. 1999. 471 p.
7. **Tsirlin A. M., Kazakov V.A.** // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 6035-6042.
8. **Цирлин А.М.** Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука. 2003. 349 с.;
Tsirlin A.M. Irreversible estimates of maximal capabilities of thermodynamic and microeconomic systems. M.: Nauka. 2003. 349 p. (in Russian).