

УДК 66.011

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

© 2019 г. О. И. Сычева¹, *, Ю. А. Писаренко¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: Ksenia.Sycheva@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

После доработки 15.05.2018 г.

Принята к публикации 21.08.2018 г.

Проведен термодинамический анализ процесса ректификации на основе критериев, определяющих минимальное количество теплоты и работы, необходимые для проведения процесса. Представленный анализ позволяет сопоставить эффективность различных методов разделения многокомпонентных смесей и в рамках выбранного метода установить оптимальные условия его проведения.

Ключевые слова: ректификация, критерии оптимизации, работа разделения, термодинамический анализ, эксергия, энергосбережение

DOI: 10.1134/S0040357119020167

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая суть процесса ректификации – совершение работы разделения за счет подвода теплоты к кипятильнику колонны при более высокой температуре по сравнению с температурой, при которой отводят тепло из конденсатора. Таким образом, ректификационная колонна напоминает тепловой двигатель, который производит работу, а именно работу разделения, хотя с довольно низкой эффективностью. Последнее объясняется диссипацией энергии или, иначе, потерей полезной работы в связи с необратимостью процесса. Это явление поясняет принцип Гюи–Стодолы – потери эксергии вызваны необратимостью реальной установки, в отличие от обратимого идеального аппарата, где под эксергией понимается максимальная работа, совершенная в обратимом процессе, с окружающей средой в качестве источника тепла и вещества [1]. Из этого следует, что необратимость есть причина увеличения энергозатрат на проведение процесса. Для создания более эффективных, с точки зрения экономии энергозатрат, вариантов организации разделения, позволяющих уменьшить степень необратимости процесса, весьма важную роль играет исследование закономерностей обратимой ректификации [2].

Совместное применение первого и второго законов термодинамики для исследования процессов разделения делает возможным оценить энергопотребление в ректификации. Такой подход называется термодинамическим анализом.

Одним из первых термодинамический анализ процессов разделения, в том числе процесса ректификации, выполнил Бенедикт. Именно он, проанализировав минимальный расход энергии, требуемый для проведения процесса, отметил, что большая часть энергии переходит в менее полезную форму [3]. Для того чтобы оценить потери любого процесса разделения или сравнить эффективность нескольких, Бенедикт ввел понятие работы разделения. Так, по мере приближения процесса к обратимому, работа разделения приближается к минимуму, который необходим для осуществления заданного варианта разделения. Объединив все наработанные термодинамические понятия и подходы в единую теорию можно минимизировать степень необратимости процесса разделения [4].

Причины необратимости процесса ректификации впервые описал в 1974 г. Фоньо в серии статей [4, 5], где провел термодинамические исследования, как бинарных смесей, так и многокомпонентных, математически описав колонну и ее характеристики, а также сделал вывод о причинах потери энергии. Последнее Фоньо связывает с движущей силой процесса, самые низкие соответствуют противоточному движению потоков по колонне, наибольшие потери наблюдаются в элементарных смешениях. Автор рассматривает только внутренние теплотери, внешние же, возникающие по причине потерь тепла и холода в окружающую среду, гидравлических потерь в теплообменниках и компрессорах и т.д., могут

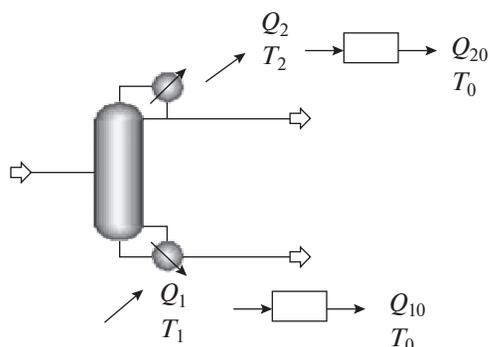


Рис. 1. Ректификационная колонна: Q_1 , Q_2 – количество теплоты, подводимое и отводимое в колонне соответственно; Q_{10} , Q_{20} – количество теплоты, отводимое из системы в окружающую среду из куба и конденсатора колонны соответственно; T_1 – T_2 – температура, при которой подводится и отводится теплота в колонну соответственно; T_0 – температура окружающей среды.

быть уменьшены за счет дополнительных конструкций (тепловые насосы, изоляция теплообменников, компрессоров и других вспомогательных устройств), которые меняют или дополняют уже имеющуюся конструкцию. Внутренние потери обусловлены гидравлическим сопротивлением и конечными движущими силами при массопередаче на тарелках. Первое приводит к увеличению перепада температур в колонне и уменьшению относительной легучести компонентов, что в итоге увеличивает энергозатраты на разделение [5, 6].

В изучении причин необратимости Фоньо пришел к выводу, что для осуществления термодинамически обратимой ректификации концентрации компонентов должны меняться непрерывно вдоль колонны, чего можно добиться использованием теплового насоса в промежуточной зоне колонны, который тепло из укрепляющей части переносит в отгонную часть колонны. В то же время использование дополнительного ввода питания и дополнительных зон отбора продуктов поможет уменьшить необратимости в этих зонах. Автор предлагает использовать колонны со стенкой, схемы с обратимым смешением потоков, где распределение тепла происходит не в некоторых промежуточных точках, а по всей колонне в целом [5].

Воспроизвести схемы обратимой ректификации в промышленности невозможно, но знания об этом процессе исключительны и открывают путь к улучшению термодинамических условий проведения процесса. Как подчеркивает Додж [7], обратимый процесс представляет максимально возможную эффективность, к которой мы должны стремиться приблизиться. Без такого абсолютного стандарта сравнения усилия инженеров в совершенствовании эффективности процесса будут представлять лишь пустой бесцельный по-

иск. Большинство работ, которые анализируют теплоперенос и процессы разделения с термодинамической точки зрения, пытаются найти компромисс между термодинамическими требованиями и требованиями к оборудованию ректификации. Этот вопрос, по мнению большинства ученых, в будущем будет основным направлением в совершенствовании термодинамической эффективности процесса ректификации.

Поскольку для ректификации характерна поливариантность, возникает задача не только уменьшить потери полезной энергии, но и сопоставить различные схемы и режимы проведения процесса с помощью ряда критериев. В качестве таких критериев нами выбраны количество теплоты, подведенное к кубу ректификационной колонны, работа разделения и производство энтропии в колонне. Проведем термодинамический анализ и последовательно рассмотрим выражения для расчета критериев, условия их использования и соотношения при различных постановках задач [8].

РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ

Для того чтобы ввести понятие работы разделения, воспользуемся выводами из работ Карно [8] и применим их к процессам разделения. Рассмотрим ректификационную колонну и два совершенных тепловых двигателя, которые позволяют для совершения работы использовать теплоту Q_1 , подводимую в куб колонны, и Q_2 , отводимую от конденсатора (рис. 1).

Данные тепловые двигатели совершают работу A_1 и A_2 , при этом в окружающую среду с температурой T_0 отводятся тепловые потоки Q_{10} и Q_{20} соответственно. Учитывая, что тепловые двигатели являются идеальными, можно для каждого из них записать следующие соотношения:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_{10}}{T_0}, \quad (1)$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_{20}}{T_0}. \quad (2)$$

Количество тепла, которое поглощается и отдается при определенной температуре в обратимом процессе связано соотношением

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(T_1/T_2), \quad (3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4)$$

Работа равна сумме всех теплот, отдаваемых системой (с отрицательным знаком) и получаемых системой (с положительным знаком). Таким образом, для каждого случая работа разделения может быть представлена в виде выражений

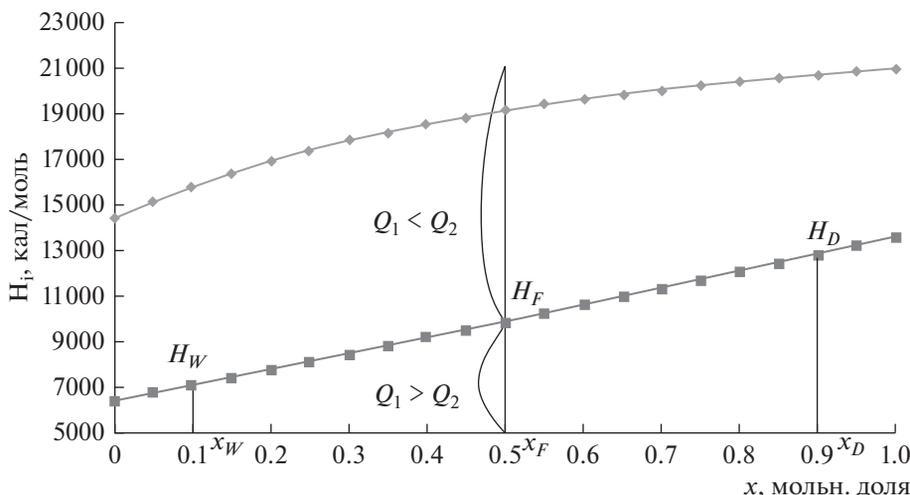


Рис. 2. Энтальпийная диаграмма бинарной смеси бензол–толуол: H_F, H_D, H_W — энтальпия потока питания, потока дистиллята и куба соответственно; Q_1, Q_2 — количество теплоты, подводимое и отводимое в колонне соответственно; x_F, x_D, x_W — мольная доля легкокипящего компонента в потоке питания, дистилляте и кубе соответственно.

$$A_1 = Q_1 - Q_{10} = Q_1 - Q_1 \frac{T_0}{T_1} = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right), \quad (5)$$

аналогично

$$A_2 = Q_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right). \quad (6)$$

Работа разделения определяется как разность между полезной работой, которая могла бы быть выполнена в термодинамически совершенном двигателе теплотой, подводимой к системе, и работой, которая могла бы быть выполнена в таком двигателе теплом, удаляемым из процесса [3]. Таким образом, выражение для работы разделения примет вид

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - Q_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) = Q_1 - Q_2 + T_0 \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right). \quad (7)$$

Из формулы (7) отметим, что существует такой вариант, при котором теплоты Q_1 и Q_2 равны: $Q_1 = Q_2 = Q$. В этом случае выражение для работы разделения преобразуется к виду

$$A = QT_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = T_0 \Delta S. \quad (8)$$

Как выражение (7), так и частный случай, выражение (8), есть мера расходуемой энергии — работа разделения, она является критерием термодинамической эффективности процесса ректификации. На основе этого критерия можно сопоставлять различные схемы и варианты проведения процесса.

Рассмотрим условие, при котором теплоты Q_1 и Q_2 становятся равными. Величины их напрямую зависят от энергетических характеристик исходной смеси, проиллюстрируем это с помощью энтальпийной диаграммы (рис. 2).

В соответствии с первым законом термодинамики полный энергетический баланс колонны можно представить уравнением

$$FH_F + Q_1 = DH_D + WH_W + Q_2. \quad (9)$$

Приведем уравнение (9) к виду

$$(D + W) \left[H_F - \frac{Q_2 - Q_1}{D + W} \right] = DH_D + WH_W. \quad (10)$$

Введя обозначение

$$H_F^* = H_F - \frac{Q_2 - Q_1}{D + W}, \quad (11)$$

последнее уравнение можно переписать как

$$(D + W) H_F^* = DH_D + WH_W, \quad (12)$$

или

$$\frac{D}{W} = \frac{H_W - H_F^*}{H_F^* - H_D}. \quad (13)$$

С другой стороны, в соответствии с материальным балансом

$$Dx_D + Wx_D = Fx_F = (D + W)x_F, \quad (14)$$

отсюда

$$\frac{D}{W} = \frac{x_W - x_F}{x_F - x_D}. \quad (15)$$

Из уравнений (13) и (15) имеем

$$\frac{x_W - x_F}{x_F - x_D} = \frac{H_W - H_F^*}{H_F^* - H_D} = \frac{D}{W}. \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что на диаграмме (x, H) , представленной на (рис. 2), точки (x_W, H_W) , (x_F, H_F^*) и (x_D, H_D) расположены на одной прямой. Из практически линейного характера линии кипящей жидкости следует, что энтальпии H_F^* отвечает состояние исходной смеси, близкое к состоянию кипящей жидкости. Из соотношения (11) вытекает, что

$$H_F = H_F^* + \frac{Q_2 - Q_1}{D + W}. \quad (17)$$

Из уравнения (17), в свою очередь, следуют соотношения

$$\begin{aligned} H_F > H_F^* : Q_2 > Q_1; \\ H_F = H_F^* : Q_2 = Q_1; \\ H_F < H_F^* : Q_2 < Q_1. \end{aligned} \quad (18)$$

Расчетный эксперимент, проведенный нами для пяти бинарных смесей с разным отклонением от идеальности с помощью программного пакета Aspen Plus[®], показал, что кривая кипящей жидкости во всех случаях имеет практически линейный характер. Энтальпия жидкости слабо зависит от давления. Таким образом, при подаче исходной смеси в состоянии кипения значения теплот Q_1 и Q_2 практически совпадают, и работа разделения может быть вычислена по формуле (8) [3].

Отметим, что при варьировании какого-либо внутреннего параметра колонны (положения тарелки питания, флегмового числа, общего числа тарелок в колонне) в условиях закрепленного состава продуктовых потоков и питания, что соответствует проектной постановке задачи расчета колонны, разница между теплотами остается постоянной $Q_1 - Q_2 = \text{const}$, в то время как сами значения теплот могут изменяться.

СООТНОШЕНИЕ ЭКСТРЕМУМОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

Помимо работы разделения и затрат теплоты в кубе критерием термодинамической эффективности процесса может выступать производство энтропии в колонне. Рассмотрим взаимосвязь между различными критериями, на примере процесса ректификации бинарной смеси. Энтропия в системе может изменяться вследствие двух причин, либо в результате переноса ее через границы системы, либо в результате возникновения энтропии в самой системе. Согласно природе воз-

никновения и изменения энтропии, можем выразить ее через два слагаемых:

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S, \quad (19)$$

где $\Delta_e S$ – приращение энтропии за счет внешнего обмена; $\Delta_i S$ – производство энтропии внутри колонны.

Изменение энтропии системы за счет внешнего переноса тепла и вещества может быть представлено выражением

$$\Delta_e S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} + FS^F - DS^D - WS^W. \quad (20)$$

Если энтропия в ректификационной колонне постоянно производится, то энтропия внутреннего содержимого колонны в условиях стационарности должна оставаться постоянной, и, следовательно, вся произведенная энтропия должна отводиться в окружающую среду:

$$\Delta_i S = -\Delta_e S. \quad (21)$$

Таким образом, выражение для производства энтропии в колонне примет вид

$$\Delta_i S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} - FS^F + DS^D + WS^W. \quad (22)$$

Воспользовавшись условием экстремума для производства энтропии

$$\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = 0, \quad (23)$$

проведем анализ выражения (22). В спецификации ректификационной колонны закрепляем составы продуктовых потоков и варьируем рабочий параметр x , в качестве которого могут выступать положение тарелки питания, общее число тарелок в колонне, флегмовое число и т.д. Из (22) при наличии экстремума имеем

$$\begin{aligned} \frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} &= \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) + \\ &+ \frac{\delta}{\delta x} (DS^D + WS^W - FS^F) = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Из принятой нами спецификации, при которой состояние материальных потоков закреплено (состав, количество, температура), следует равенство нулю выражения $\delta(DS^D + WS^W - FS^F)/\delta x$. В этом случае (24) можно представить в виде

$$\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) = 0. \quad (25)$$

Рассматривая частный случай, описанный выше, когда значения Q_1 и Q_2 равны, а также учитывая постоянство температур продуктовых потоков в связи с тем, что состав их закреплен, имеем $Q_1 = Q_2 = Q$:

$$\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{\delta Q}{\delta x}. \quad (26)$$

Из соотношения (26) следует, что минимальное производство энтропии в колонне при принятой нами спецификации будет соответствовать случаю, когда затраты тепла, подводимого к кубу, будут минимальны, т.е.

$$\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = 0 \leftrightarrow \frac{\delta Q}{\delta x} = 0. \quad (27)$$

Рассмотрим общий случай и проанализируем, будет ли справедлив полученный нами вывод при условии $Q_1 \neq Q_2$. Изменение производства энтропии при варьировании рабочего параметра колонны даст выражение

$$\begin{aligned} \frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} &= \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) = \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{T_1 Q_2 - T_2 Q_1}{T_1 T_2} \right) = \\ &= \frac{1}{T_1 T_2} \left(T_1 \frac{\delta Q_2}{\delta x} - T_2 \frac{\delta Q_1}{\delta x} \right). \end{aligned} \quad (28)$$

Учитывая, что на основании проведенного нами теоретического анализа, подтвержденного расчетным экспериментом, доказано, что при изменении рабочего параметра колонны меняются значения теплот Q_1 и Q_2 , однако разность между ними остается неизменной, поэтому $Q_1 - Q_2 = \text{const}$, $\delta(Q_1 - Q_2) = 0$, следовательно, $\delta Q_1 = \delta Q_2$. Принимая это равенство во внимание, преобразуем формулу (18):

$$\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = \frac{(T_1 - T_2) \delta Q}{T_1 T_2 \delta x}, \quad (29)$$

где $\frac{\delta Q}{\delta x} = \frac{\delta Q_1}{\delta x} = \frac{\delta Q_2}{\delta x}$, поскольку $T_1 \neq T_2$ в процессе ректификации, то из условия экстремума $\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = 0$ следует $\frac{\delta Q}{\delta x} = 0$ и наоборот, таким образом подтверждая выражение $\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = 0 \leftrightarrow \frac{\delta Q}{\delta x} = 0$ для случая, когда $Q_1 \neq Q_2$.

Мы теоретически показали поведение экстремума для критерия – производство энтропии для частного и общего случая. Следующим этапом будет анализ критерия – работы разделения. Формула для расчета последней представлена выражением (8), варьируя рабочий параметр x , получим выражение

$$\frac{\delta A}{\delta x} = T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{\delta Q}{\delta x}. \quad (30)$$

Учитывая уравнение (30), дополним соотношение (27):

$$\frac{\delta(\Delta_i S)}{\delta x} = 0 \leftrightarrow \frac{\delta Q}{\delta x} = 0 \leftrightarrow \frac{\delta A}{\delta x} = 0. \quad (31)$$

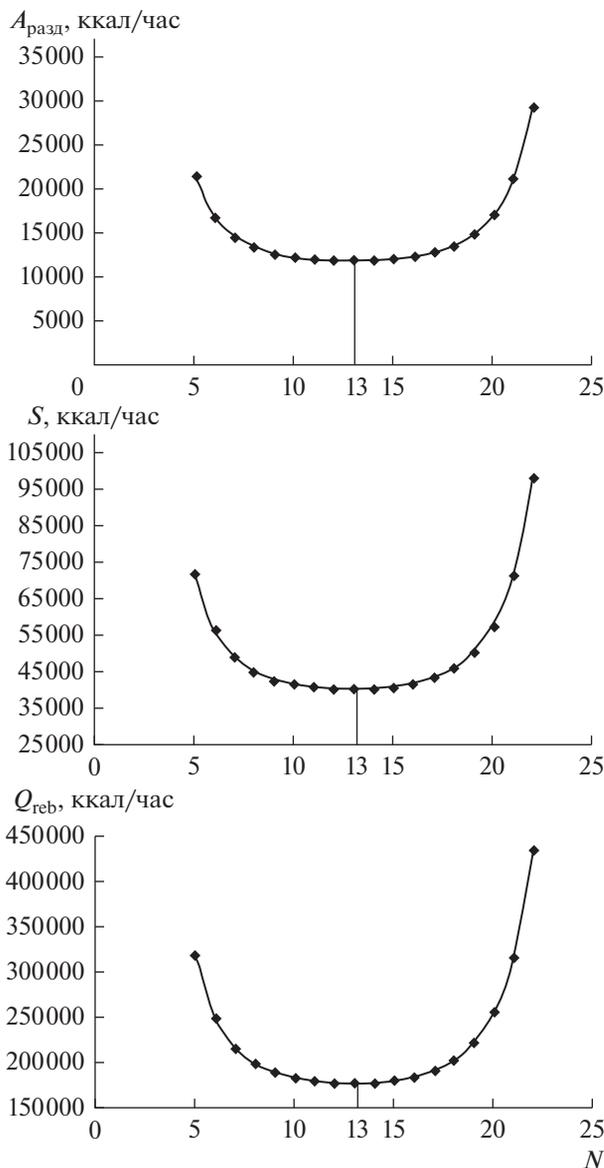


Рис. 3. К поиску экстремумов термодинамических критериев: A – работа разделения, ккал/ч; N – номер тарелки в ректификационной колонне; Q – количество теплоты, подводимое к кубу колонны, ккал/ч; S – энтропия, ккал/ч.

Минимум для производства энтропии в колонне и работы разделения соответствует минимуму затрат теплоты в кубе колонны при условии $Q_1 = Q_2$. Рассмотрим общий случай при условии $Q_1 \neq Q_2$.

Варьируя рабочий параметр в формуле (7)

$$A = Q_1 - Q_2 + T_0 \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right), \text{ получим}$$

$$\frac{\delta A}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} (Q_2 - Q_1) + T_0 \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right), \quad (32)$$

$$\frac{\delta A}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} (Q_2 - Q_1) + T_0 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \frac{\delta Q}{\delta x}. \quad (33)$$

Как выяснили ранее, выражение $\delta(Q_1 - Q_2) = 0$, тогда

$$\frac{\delta A}{\delta x} = T_0 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \frac{\delta Q}{\delta x}. \quad (34)$$

Аналогично рассуждениям о минимальном значении производства энтропии имеем

$$\frac{\delta Q}{\delta x} = 0 \leftrightarrow \frac{\delta A}{\delta x} = 0. \quad (35)$$

Таким образом, как и в частном случае, где $Q_1 = Q_2$, так и в общем случае $Q_1 \neq Q_2$, выражение прироста энтропии системы и выражение работы разделения процесса принимают минимальное значение, когда затраты тепла, подводимого к кубу колонны, также будут минимальны, при соблюдении введенной спецификации.

Выводы, полученные теоретически, были подтверждены расчетным экспериментом, рассчитан процесс разделения бинарной смеси бензол–толуол в программном комплексе Aspen Plus[®], и построены зависимости затрат теплоты в кубе колонны, производства энтропии и работы разделения от положения тарелки питания (рис. 3).

Зависимости показали, что при варьировании внутреннего параметра колонны (положение тарелки питания) минимальное значение каждого из критериев совпадает.

В работе [9] проведен расчетный эксперимент, который показал, что оптимальное расположение тарелки питания соответствует минимальному значению энергозатрат и одновременно минимальному значению производства энтропии. Однако авторы работы теоретического обоснования данного факта не предоставили.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного термодинамического анализа были получены выражения для расчета производства энтропии внутри колонны, работы разделения в идеальном и реальном процессах.

На основе анализа энтальпийных диаграмм определены условия равенства теплот, подводимой к кубу колонны и отводимой от конденсатора, и показано, что в случае, когда исходная смесь имеет температуру, близкую к температуре кипения, величины двух теплот совпадают.

Для расчета термодинамических критериев в программном пакете Aspen Plus созданы модули, на основе которых могут быть сопоставлены различные варианты организации процесса. Также исследована взаимосвязь термодинамических критериев (теплоты, подведенной к кубу колонны, работы разделения и производства энтропии). В результате установлено, что оптимумы каждого из критериев совпадают при проектном варианте расчета ректификации, что подтвердил вычислительный эксперимент.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 16-19-10632.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	работа разделения, ккал/ч
<i>D</i>	поток отбираемого дистиллята, кмоль/ч
<i>F</i>	поток питания в колонну, кмоль/ч
<i>H</i>	энтальпия, кал/моль
<i>N</i>	номер тарелки в ректификационной колонне
<i>Q</i>	количество теплоты, ккал/ч
<i>S</i>	энтропия, ккал/ч
<i>T</i>	температура, °С
<i>W</i>	поток кубового продукта, кмоль/ч
<i>x</i>	мольная доля

ИНДЕКСЫ

0	окружающая среда
1	поток, входящий в систему
2	поток, выходящий из системы
10	поток, входящий в систему из окружающей среды
20	поток, выходящий из системы в окружающую среду
<i>D</i>	поток дистиллята
<i>F</i>	питание в колонну
<i>W</i>	поток куба
δ	изменение величины
Δ	прирост величины

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968.
2. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983.
3. Бенедикт М. Многоступенчатые процессы разделения. Дистилляция и ректификация. М.: ИЛ, 1949.
4. Fonyo Z. Thermodynamic analysis of rectification. I. Reversible model of rectification // Int. Chem. Eng. 1974. V. 14. № 1. P. 18.
5. Fonyo Z. Thermodynamic analysis of rectification. II. Finite cascade models // Int. Chem. Eng. 1974. V. 14. № 2. P. 203.
6. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1965.
7. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика. М.: ИЛ, 1950.
8. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
9. Zakharov M.K., Pisarenko Yu.A. Theoretical rationale for the selection of the optimal scheme of separation of the three-component mixture // Fine Chem. Tech. 2017. V.12. №4. P.43. [Захаров М. К., Писаренко Ю. А. Теоретическое обоснование выбора оптимальной схемы разделения трехкомпонентной смеси // Тонкие хим. технологии. 2017. Т.12. №4. С.43].