

УДК 330.46:661

ОСНОВЫ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

¹Кривошеев В.П., ²Ануфриев А.В.

¹ГОУ ВПО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса»,
Владивосток, e-mail: vladimir.krivosheev@vvsu.ru;

²ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,
Владивосток, e-mail: anufriev.av@dvfu.ru

Настоящая статья посвящена описанию одного из способов интенсификации процесса ректификации. Таким способом является циклическая ректификация, а именно создание управляемых режимов периодического движения фаз в аппаратах. В статье описано развитие исследований циклических режимов ректификации с 70-х годов XX века. Показан рост интереса к данной тематике с 1965 по 1985 годы, а также активное внимание в настоящий момент. Описана математическая модель поочередного движения потоков пара и жидкости в колонне непрерывной ректификации бинарной смеси. Для описания эффективности процесса использован термодинамический критерий разделительной способности колонны. Показаны сложности расчета циклического режима в связи с необходимостью использовать различные системы дифференциальных уравнений для разных значений транспортного запаздывания.

Ключевые слова: циклическая ректификация, управляемые режимы движения фаз, процессы разделения, модель массопередачи, термодинамический критерий разделительной способности колонны

FOUNDATIONS AND EFFICIENCY OF CYCLIC DISTILLATION

¹Krivosheev V.P., ²Anufriev A.V.

¹Vladivostok State University of Economics and Service,
Vladivostok, e-mail: vladimir.krivosheev@vvsu.ru;

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: anufriev.av@dvfu.ru

This paper describes cyclic distillation as a way of intensify the distillation process. Cyclic distillation is method of operating a process where the controlled regime of separate phase movement is organized in distillation equipment. The paper describes the development of research cyclic distillation since the 70s of the twentieth century. Growing interest is shown in this topic from 1965 to 1985 as well as active attention now. Mathematical model of separate liquid and vapor movement in binary distillation column is described. Thermodynamic separation criterion is used as efficiency criterion. The need to use a variety of differential equations for different values of the transport delay increases the complexity of calculating the cyclic distillation.

Keywords: cyclic distillation, controlled phase movement, separation processes, distillation columns, mass transfer model, thermodynamic separation criterion

Процесс ректификации занимает доминирующую позицию среди всех процессов промышленного разделения, но при этом остается одним из самых энергоемких. Одним из возможных способов снижения затрат является использование периодических (циклических) режимов движения фаз в аппарате. Интерес к исследованию циклических режимов процесса ректификации обусловлен значительным повышением эффективности процесса разделения в этих режимах. Целью данной работы является анализ публикаций по исследованию указанных режимов на математических моделях и их практической реализации для выбора математической модели в дальнейших исследованиях по интенсификации циклических режимов.

Основы циклических режимов процесса ректификации

Процесс циклической ректификации основан на поочередном изменении двух режимов [3]: периода пропускания пара, в котором происходит движение парового потока вверх по колонне, и периода спуска жидкости, в котором идет подача питающей смеси, подача флегмы, а также стекание жидкости с каждой тарелки на низлежащую.

В работах, посвященных исследованию циклической ректификации [9], отмечается ряд положительных эффектов: повышение средней движущей силы процесса вследствие увеличения разности концентраций на ступенях контакта; снижение необратимых термодинамических потерь; предотвращение застойных зон;

увеличения степени обновления поверхности межфазного контакта.

Развитие исследований по циклическим режимам процесса ректификации

Интерес к интенсификации процесса массообмена за счет периодических изменений режимных параметров появился в 60–70-е годы 20-го столетия. Одной из первых работ (1961 г.) по данной тематике была работа Кэннона по изучению управляемой циклической ректификации в существующих колонах с различными типами тарелок [9]. Авторам удалось достичь увеличения паровой нагрузки на 48% при неизменном перепаде давления без внесения конструкционных изменений в колонну.

Соммерфильд и Чиен [12] в 1966 году одними из первых осуществили компьютерное моделирование процессов ректификации в циклическом и традиционном режимах, а также представили аналитическое решение дифференциальных уравнений, описывающих переходной режим. Теоретический анализ Робинсона и Энджела [10] показал преимущества циклических массообменных процессов, в которых фазы перемещаются поочередно и в любой момент времени движется только одна из фаз.

В 1967 г. Шродт [11] выполнил масштабный эксперимент по изучению управляемой циклической ректификации, для которого была спроектирована и собрана колонна диаметром 305 мм с 15 перфорированными тарелками. В циклическом режиме пропускная способность установки оказалась в два раза выше по сравнению с традиционной ректификацией при одинаковой степени разделения. В 1976 г. Гельперин [5] представил похожее исследование циклического режима на колонне с колпачковыми тарелками.

В 1980–1981 гг. Бэйрон [4] описал скачкообразную периодическую ректификацию – новый способ периодического управления, в котором потоки жидкости управлялись посредством пульсации парового потока. Теория скачкообразной периодической ректификации с некоторыми допущениями аналогична теории циклической ректификации. Эффективность ко-

лонны в обоих режимах управления одинакова при большом количестве тарелок.

В 1985 г. Фёзер и Томсон [14] представили гидродинамическую модель и результаты проверочного эксперимента на тарельчатой колонне периодического циклического действия. Фёзер и Сёни [13] продвинулись в изучении циклической ректификации, представив новый тип тарелки, представляющей традиционную ситчатую тарелку со специальным наклонным участком для снижения задержки слива жидкости.

Матсубара [8] в своем исследовании объединил схемы Кэннона [9] и Бэйрона [4]. Превосходство полученной схемы было доказано с помощью математического моделирования, которое показало снижение необходимого для разделения потока пара на 20–50%.

Интерес к циклическим режимам за последние пять лет возрос. Антон Кисс в своих исследованиях [6, 7] описал модель ректификации с попеременным движением фаз. Авторы предложили специальные клапанные контактные устройства (тарелки Малета), обеспечивающие идеальное стекание жидкости на низлежащую тарелку. Пилотные испытания показали снижение паровой нагрузки на 30% при сохранении неизменной чистоты продуктов.

Описание математической модели

Для исследования циклического режима нами использована модель поочередного движения потоков пара и жидкости в колонне непрерывной ректификации бинарной смеси [1]. Соответственно время цикла τ включает время пропускания пара $\gamma\tau$ и время спуска жидкости $(1-\gamma)\tau$.

Эффективность работы ректификационной колонны оценивалась с помощью термодинамического критерия разделительной способности колонны ξ , учитывающего характеристики входящего потока и обоих выходящих потоков [2]:

$$\xi = \frac{A_T}{A_T^0} = \frac{\sum_{j=1}^m x_{Fj} \ln x_{Fj} - \varepsilon \sum_{j=1}^m x_{Dj} \ln x_{Dj} - (1-\varepsilon) \sum_{j=1}^m x_{Wj} \ln x_{Wj}}{\sum_{j=1}^m x_{Fj} \ln x_{Fj}}, \quad (1)$$

где A_T – работа, необходимая для разделения смеси состава x_{Fj} на потоки дистиллята состава x_{Dj} и кубового остатка состава x_{Wj} ; A_T^0 – работа, необходимая для разделения аналогичной смеси на чистые продукты; m – число компонентов смеси; ε – доля отбора с дистиллятом.

где A_T – работа, необходимая для разделения смеси состава x_{Fj} на потоки дистиллята состава x_{Dj} и кубового остатка состава x_{Wj} ; A_T^0 – работа, необходимая для разделения аналогичной смеси на чистые продукты; m – число компонентов смеси; ε – доля отбора с дистиллятом.

Согласно введенному критерию, качество разделения считается тем выше, чем больше требуется затратить для его достижения работоспособной энергии при идеальном ведении процесса. Это соответствует максимальному значению критерия ξ .

Допущения в принятой модели:

- изменение концентрации легколетучего компонента (ЛЛК) в паре, покидающем тарелку, мгновенно следует за изменением концентрации жидкости на тарелке;
- имеет место эквимолярный массообмен;
- количество жидкости на тарелках одинаково на всех ступенях одной секции;
- величина КПД по Мэрффри постоянна на данной ступени разделения;
- разделяется бинарная смесь, поступающая в колонну в жидком виде при температуре кипения;
- уносом жидкости можно пренебречь;
- в период движения пара на всех тарелках имеет место идеальное смешение;
- конденсатор колонны полный;
- концентрация пара, покидающего куб, равна концентрации кубовой жидкости;
- флегма и питание поступают в колонну циклично;
- за период движения жидкости со всех ступеней одной секции стекают постоянные и равные количества жидкости;

– за период движения жидкости массообмен отсутствует.

При пропускании пара процесс массообмена на тарелке описывается уравнением

$$\frac{H_i}{V_g E_i} \cdot \frac{dx_i(t)}{dt} = -y^*(x_i) + y_{i-1}(t), \quad (2)$$

где H_i – объём жидкости на ступени разделения i ; V_g – расход пара по колонне; E_i – КПД по Мэрффри на ступени разделения i ; x_i – содержание ЛЛК в жидкости на тарелке i ; y_i – содержание ЛЛК в паре на тарелке i ; $y^*(x_i)$ – равновесное содержание ЛЛК в паре на тарелке i .

Дефлегматор и куб в период пропускания пара описываются дифференциальными уравнениями, соответственно

$$\frac{H_D(t)}{V_g} \cdot \frac{dx_D(t)}{dt} = -x_D(t) + y_n(t); \quad (3)$$

$$\frac{d[H_W(t)x_W(t)]}{dt} = -V_g y_0(t), \quad (4)$$

где H_D и H_W – объёмы жидкости в дефлегматоре и в кубе.

При спуске жидкости в блоке перемешивания на тарелке процесс описывается уравнением

$$\beta H_i \cdot \frac{dz_i(t)}{dt} = \frac{\eta H_i}{(1-\gamma\tau)} \left\{ u(t - T_{TP} - \gamma\tau) x_{i+1}(\gamma\tau) - z_i(t) + [1 - u(t - T_{TP} - \gamma\tau) x_i(\gamma\tau)] \right\}, \quad (5)$$

где β – коэффициент межтарельчатого перемешивания; z_i – концентрация ЛЛК в блоке перемешивания на тарелке i ; η – доля замены жидкости на тарелке; γ – доля периода пропускания пара; τ – период цикла; T_{TP} – время транспортного запаздывания перемешивания жидкости на тарелке; $u(t - T_{TP} - \gamma\tau)$ – ступенчатая знаковая функция, принимающая значение 0 при $t \leq T_{TP} + \gamma\tau$ и значение 1 при $t > T_{TP} + \gamma\tau$.

На рисунке показаны пути проведения расчета при $T_{TP} \geq (1 - \gamma)\tau$ и $T_{TP} < (1 - \gamma)\tau$.

Если время транспортного запаздывания перемешивания жидкости T_{TP} превышает продолжительность периода спуска жидкости (рисунок, а), ступенчатая функция $u(t - T_{TP} - \gamma\tau)$ принимает значение 0. При этом концентрация ЛЛК на момент окончания периода при $t = \tau$ для всех тарелок, кроме питающей тарелки, описывается алгебраическим уравнением

$$x_i(\tau) = \eta x_{i+1}(\gamma\tau) + (1 - \eta) x_i(\gamma\tau). \quad (6)$$

Для тарелки питания $i = K$ уравнение (6) принимает следующий вид:

$$x_K(\tau) = \frac{H_{K+1}}{H_{K-1}} \eta x_{K+1}(\gamma\tau) + (1 - \eta) x_K(\gamma\tau) + \frac{G_F \tau}{H_{K-1}} x_F, \quad (7)$$

где G_F – расход питающей смеси; x_F – содержание ЛЛК в жидкой фазе питания.

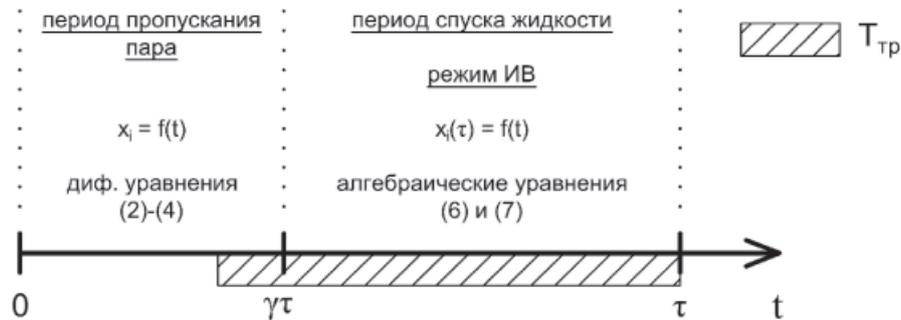
Концентрация ЛЛК в случае, когда время транспортного запаздывания перемешивания жидкости меньше периода спуска жидкости (рисунок, б), рассчитывается по формулам

$$x_i(\tau) = \beta z_i(\tau) + \frac{\eta}{(1-\gamma\tau)} \cdot \int_{\tau-T_{TP}}^{\tau} z_{i+1}(t) dt; \quad (8)$$

$$x_K(\tau) = \beta z_K(\tau) + \frac{H_{K+1}}{H_{K-1}} \cdot \frac{\eta}{(1-\gamma\tau)\tau} \cdot \int_{\tau-T_{TP}}^{\tau} z_{K+1}(t) dt + \frac{1}{(1-\gamma)H_{K-1}} \int_{\tau-T_{TP}}^{\tau} G_F x_F dt. \quad (9)$$

При этом концентрация в блоке перемешивания для тарелки питания описывается уравнением

$$\beta H_{K-1} \cdot \frac{dz_K(t)}{dt} = \frac{\eta}{(1-\gamma)\tau} \left\{ \left[H_{K+1} z_{K+1}(\gamma\tau) + \frac{G_F \tau}{\eta} x_F \right] \cdot u(t - T_{TP} - \gamma\tau) - H_{K-1} z_K(t) + [1 - u(t - T_{TP} - \gamma\tau)] H_{K-1} x_i(\gamma\tau) \right\}. \quad (10)$$



а



б

Пути проведения расчета:
 $a - T_{TP} \geq (1 - \gamma)\tau$; $b - T_{TP} < (1 - \gamma)\tau$

Для $\gamma\tau < t \leq \gamma\tau + T_{TP}$ решением дифференциальных уравнений (5) и (10) будет

$$z_i(\gamma\tau + T_{TP}) = x_i(\gamma\tau), \quad (11)$$

т.е. за время транспортного запаздывания перемешивания жидкости при спуске жидкости не происходит изменение концентрации компонентов в блоке перемешивания.

Путь проведения расчета для одного цикла в зависимости от величины времени транспортного запаздывания перемешивания жидкости представлен на рисунке. При значении T_{TP} меньше периода спуска жидкости расчет усложняется и возникают три системы уравнений, сменяющих друг друга. При $0,5 \cdot (1 - \gamma)\tau < T_{TP} < (1 - \gamma)\tau$ происходит

взаимное наложение данных систем, что значительно усложняет алгоритм расчета.

Заключение

Анализ работ по исследованию эффективности циклических режимов процесса ректификации свидетельствует о целесообразности дальнейшего исследования форм и области применения циклических режимов ректификационных колонн в зависимости от задач их функционирования, особенностей разделяемых смесей. Для продолжения исследований циклических режимов процесса ректификации в указанных направлениях нами ведутся работы по их программному обеспечению и определению оптимальных параметров.

Список литературы

1. Беме Б. Оптимальные циклические режимы в процессах разделения: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1975. – 135 с.
2. Гальцов А.В. Оптимизация процесса ректификации на основе термодинамического критерия / А.В. Гальцов, В.П. Майков // ТОХТ. – М.: 1971. – Т. 5, № 2. – С. 308.
3. Цирлин А.М. Оптимальные циклы и циклические режимы. – М.: Химическая технология, 1985. – 265 с.
4. Baron G. Stepwise periodic distillation – I: total reflux operation / G. Baron, S. Wajc, R. Lavie // Chemical Engineering Science. – 1980. – Vol. 35. – P. 859–865.
5. Gel'perin N.I. Operation of a bubble-cap fractionating column in a cyclic regime / N.I. Gelperin, L.M. Polotskii, T.G. Potapov // Chemical and Petroleum Engineering. – 1976. – Vol. 11 – P. 707–709.
6. Kiss A. Cyclic distillation – Design, control and applications // Separation and Purification Technology. – 2014. – Vol. 125. – P. 326–336.
7. Kiss A. Pilot-scale studies of process intensification by cyclic distillation // AIChE Journal. – 2015. – Vol. 61. – P. 2581–2591.
8. Matsubara M. Binary periodic distillation scheme with enhanced energy conservation – I: principle and computer simulation / M. Matsubara, N. Watanabe, H. Kurimoto // Chemical Engineering Science. – 1985. – Vol. 40. – P. 715–721.
9. McWhirter J.R. Controlled cycling distillation / J.R. McWhirter, M.R. Cannon // Industrial and Engineering Chemistry. – 1961. – Vol. 53 – P. 632–634.
10. Robinson R.G. Analysis of controlled cycling mass transfer operations / R.G. Robinson, A.J. Engel // Industrial and Engineering Chemistry. – 1967. – Vol. 59. – P. 22–29.
11. Schrodt V.N. Plant-scale study of controlled cyclic distillation / V.N. Schrodt, J.T. Sommerfeld, O.R. Martin, P.E. Parisot, H.H. Chien // Chemical Engineering Science. – 1967. – Vol. 22. – P. 759–767.
12. Sommerfeld J.T. Studies of controlled cyclic distillation: I. Computer simulations and the analogy with conventional operation / J.T. Sommerfeld, V.N. Schrodt, P.E. Parisot, H.H. Chien // Separation Science and Technology – 1966. – Vol. 1. – P. 245–279.
13. Szonyi L. Periodic cycling of distillation-columns using a new tray design / L. Szonyi, I.A. Furzer // AIChE Journal – 1985. – Vol. 31. – P. 1707–1713.
14. Thompson M.F. Hydrodynamic simulation of periodic cycled plate columns / M.F. Thompson, I.A. Furzer // AIChE Journal. – 1985. – Vol. 31. – P. 1275–1287.

References

1. Beme B. Optimalnye ciklicheskie rezhimy v processah razdelenija: dis... kand. tehn. nauk. Moscow, 1975, 135 p.

2. Galcov, A.V., Majkov V.P., Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Moscow, 1971, vol. 5–2, pp. 308.
3. Cirlin A.M. Optimalnye cikly i ciklicheskie rezhimy. Moscow, Himicheskaja tehnologija, 1985. 265 p.
4. Baron G., Wajc S., Lavie R., Chemical Engineering Science Vol. 35 (1980). pp. 859–865.
5. Gelperin N.I., Polotskii L.M., Potapov T.G., Operation of a bubble-cap fractionating column in a cyclic regime, Chemical and Petroleum Engineering 11 (1976) 707–709.
6. Patrut C, Bildea CS, Lita I, Kiss AA. Cyclic distillation—design, control and applications. Sep Purif Technol. 2014; 125: 326–336.
7. Maleta, Bogdan V., Alexander Shevchenko, Olesja Bedryk, Anton A. Kiss. Pilot-scale Studies of Process Intensification by Cyclic Distillation. AIChE Journal AIChE J. 61.8 (2015): 2581–591. Web.
8. Matsubara M., Watanabe N., Kurimoto H., Binary periodic distillation scheme with enhanced energy conservation – I: principle and computer simulation, Chemical Engineering Science 40 (1985) 715–721.
9. McWhirter J.R., Cannon M.R., Controlled cycling distillation, Industrial and Engineering Chemistry 53 (1961) 632–634.
10. Robinson R.G., Engel A.J., Analysis of controlled cycling mass transfer operations, Industrial and Engineering Chemistry 59 (1967) 22–29.
11. Schrodt V.N., Sommerfeld J.T., Martin O.R., Parisot P.E., Chien H.H., Plant-scale study of controlled cyclic distillation, Chemical Engineering Science 22 (1967) 759–767.
12. Sommerfeld J.T., Schrodt V.N., Parisot P.E., Chien H.H., Studies of controlled cyclic distillation: I. Computer simulations and the analogy with conventional operation, Separation Science and Technology 1 (1966) 245–279.
13. Szonyi L., Furzer I.A., Periodic cycling of distillation-columns using a new tray design, AIChE Journal 31 (1985) 1707–1713.
14. Thompson M.F., Furzer I.A., Hydrodynamic simulation of periodic cycled plate columns, AIChE Journal 31 (1985) 1275–1287.

Рецензенты:

Дыда А.А., д.т.н., профессор кафедры автоматических информационных систем, Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, г. Владивосток;
 Кондриков Н.Б., д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и аналитической химии Школы естественных наук, Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток.