

Ректификация – один из наиболее распространенных методов разделения многокомпонентных смесей в химической отрасли. С учетом появления новых технологий и синтеза новых веществ экспериментальные данные не теряют свою актуальность и широко востребованы на практике. В настоящее время большая часть исследований в области ректификации направлена на уточнение данных по фазовому равновесию в многокомпонентных смесях и идентификацию параметров математических моделей. В лаборатории «Инновационные технологии нефтехимических производств» кафедры ПАХТ Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) коллективом авторов была спроектирована, изготовлена и смонтирована экспериментальная установка для отработки технологии ректификации различных многокомпонентных смесей при избыточном, атмосферном давлении, а также под вакуумом (рис. 1). Рис. 1 – Экспериментальная установка для исследования процесса ректификации Установка представляет собой ректификационный блок из двух колонн и сопутствующего оборудования, смонтированных на металлическом каркасе. Блочная компоновка обеспечивает оперативность и удобство обслуживания установки при проведении процесса. Принципиальная технологическая схема изображена на рис. 2. Рис. 2 – Принципиальная технологическая схема блока ректификации Основными элементами ректификационного блока являются две колонны, позволяющие проводить процесс как в периодическом, так и в непрерывном режиме. Сравнительная характеристика колонн приведена в табл. 1. Таблица 1 – Сравнительная характеристика колонн К-1 и К-2

|                    | К-1  | К-2  |
|--------------------|------|------|
| Диаметр, мм        | 50   | 50   |
| Высота, мм         | 3000 | 4200 |
| Ррас, бар          | 30   | 5    |
| Вакуум, мм рт. ст. | 50   | 50   |
| Трас, °С           | 250  | 250  |

Колонна К-1 выполнена в виде царгового аппарата, состоящего из десяти секций, высотой 300 мм каждая. Секции оборудованы штуцерами подачи питания, отбора бокового продукта и проб, а также измерения температуры. Колонна К-2 в отличие от К-1 имеет цельный корпус и снабжена аналогичными штуцерами, установленными с шагом 200 мм. Конструкция колонных аппаратов, а также схема обвязки позволяют менять положение точки питания/бокового отбора непосредственно в ходе эксперимента. Необходимо отметить, что при создании подобных установок особенно тщательно следует подходить к выбору насосного оборудования, поскольку зачастую именно от стабильной работы насосов зависит успешное функционирование блока в целом. В первую очередь приходится сталкиваться с небольшим ассортиментом и высокой стоимостью предлагаемого отечественными и зарубежными производителями оборудования, подходящего для установок пилотного масштаба. Информационные материалы компаний-поставщиков насосного оборудования зачастую носят рекламный характер, и практическая работоспособность того или иного агрегата в реальных условиях как правило подтверждается лишь натурными испытаниями. Так, для обеспечения подачи сырья в блоке использованы насосы ВТ мембранные

МА/М 5/20 (производства Etatron, Италия) производительностью до 5 л/час при напоре 20 бар. Производительность насоса регулируется в диапазоне 5÷100% с помощью уставки количества импульсов от максимального значения. Пульсации при подаче сырья сглаживаются с помощью тарелки питания специальной конструкции. Для подачи флегмы и откачки дистиллята в ректификационном блоке использованы герметичные роторно-пластинчатые насосы АПН 0,05/3,0 (производства ООО «Амаш», Россия), позволяющие перекачивать коррозионные, взрывопожароопасные жидкости с температурой до 200°С. Для регулирования характеристик роторных насосов использованы векторные преобразователи частоты. Подача питания из сырьевой емкости, работающей под наливом, осуществляется мембранным насосом Н-14. Подогрев сырья до необходимой температуры осуществляется в теплообменнике Т-7, оснащенном ТЭН мощностью 250 Вт, Регулировка мощности ТЭН производится тиристорным регулятором ТРМ-2000 «МАКАР». После разделения в колонне К-1 пары смеси конденсируются в теплообменнике Т-10. Аппарат Т-10 объединяет в себе кожухотрубчатый конденсатор (площадь поверхности теплообмена 0,5 м<sup>2</sup>) и рефлюксную емкость (объем 3 л). Охлаждение смеси обеспечивается циркуляцией хладагента (воды или тосола). Уровень жидкости в аппарате Т-10 контролируется байпасным поплавковым уровнемером NBK-R06 (производство Kobold Messring GmbH, Германия) с выходным унифицированным токовым сигналом 4...20 мА. Дистиллят может подаваться на дальнейшее разделение в колонну К-2, либо выводится из блока в качестве ректификата. Кубовый продукт направляется в сепарационную емкость Е-4, обвязка которой позволяет выделять для дальнейшей отдельной переработки в колонне К-2 как органического, так и водного слоя. Откачка кубовых продуктов контролируется по показаниям байпасного поплавкового уровнемера NBK-R06. Сырье для колонны К-2 (дистиллят или кубовый продукт колонны К-1) накапливается в емкости Е-5, откуда мембранным насосом Н-17 подается в колонну К-2. Технологическая обвязка колонны К-2 принципиально не отличается от обвязки колонны К-1, параметры оборудования на аналогичных позициях одинаковы. Оперативное управление пилотными установками также имеет свои особенности. Как правило, к эксплуатации привлекается минимальное количество обслуживающего персонала, способного осуществлять не только управление процессом, но и производить монтаж-демонтаж, текущий ремонт и замену оборудования, а также настройку средств КИП и электрических схем. Учитывая широкий спектр выполняемых персоналом функций, а также высокую стоимость дистанционно управляемых клапанов приемлемых параметров (величина потока, рабочие температура и давление) применение АСУ «верхнего уровня» становится неоправданным. Вместе с тем, при эксплуатации необходимо одновременно отслеживать изменение параметров технологического процесса и иметь представление данных в виде трендов. В

подобных установках, на наш взгляд, становится оправданным применение автоматических многоканальных электронных регистраторов. Описываемый ректификационный блок оснащен 16 канальными регистраторами REGIGRAF, которые позволяют вести непрерывную запись параметров процесса и представлять полученные данные в графическом или табличном виде. Это дает возможность использовать всего двух операторов для контроля исследуемого процесса. Характерной особенностью работы оборудования лабораторного и пилотного масштабов является значительная величина тепловых потерь с его поверхности, особенно сильно сказывающаяся при повышенных температурах. Масштаб тепловых потерь можно оценить из соотношения массы материальных потоков либо их энтальпии и поверхности оборудования. С учетом того, что масса материального потока, а значит и энтальпия прямо пропорциональны объему аппарата, то для оценки потерь можно оперировать геометрическим симплексом  $\Gamma = S_{\text{ап}}/V_{\text{ап}}$ . Для промышленного оборудования данный показатель изменяется в пределах от 10 до 1 и менее, что соответствует величине потерь от 5 до 1% от суммарно поданного тепла, тогда как для пилотных установок данное отношение находится в пределах 130÷40. Повышенные тепловые потери являются основным источником дополнительной конденсации пара разделяемых компонентов и приводят к образованию дополнительной «флегмы», не поддающейся учету. Основными методами снижения негативного влияния тепловых потерь является тщательная тепловая изоляция оборудования, а также оснащение тепловыми компенсаторами. В качестве тепловых компенсаторов в исследовательских установках обычно применяются различные электрические нагревательные кабели. Основная проблема их использования заключается в отсутствии корректной оценки тепловых потерь с поверхности оборудования на участке, оснащенный таким компенсатором, и, как следствие, невозможностью оперативного и эффективного регулирования мощности электронагревателя без внесения нарушений в концентрационные и температурные профили разделяемых смесей. Применяемая в промышленности тепловая изоляция малоприменяема для использования ее в пилотных установках ввиду низких механических свойств материала, а также значительных габаритов, в связи с чем, при изготовлении колонного оборудования блока были использованы жидкая сверхтонкая изоляция, армированная керамической сеткой, и иглопробивной кремнеземный материал на алюминиевой подложке. В ряде случаев при ректификации осмоляющихся и термически нестабильных жидкостей (например, гликолей) особенно актуальным становится перегрев кубовой жидкости в пристеночном слое в непосредственной близости от горячей поверхности. Данная проблема также сопряжена с вышеупомянутым соотношением  $\Gamma$ , но имеет противоположный эффект, заключающийся в недостаточности поверхности теплообмена. На практике проблему подвода тепла и обеспечения требуемого теплового потока к кубовой жидкости зачастую

решают за счет увеличения градиента температур между тепловым агентом и кубовой жидкостью, тогда как увеличение теплообменной поверхности кубовой части наталкивается на ряд проблем технического характера. Использование в качестве промежуточного теплоносителя силиконового либо минерального масла оправдано при наличии интенсивного перемешивания в пространстве, заполненном жидкостью, которое невозможно обеспечить без применения дополнительных перемешивающих устройств. Авторами при проектировании была разработана конструкция кубовой части колонны, имеющая дополнительную поверхность, организованную за счет трубчатых спиралей. В системе «горячего» теплоносителя использовано силиконовое масло ПМС-200. С помощью насоса АПН 0,4/1,6 масло циркулирует через «масляное пространство» кубовых частей колонн К-1 и К-2, предварительно нагреваясь в электрических проточных нагревателях мощностью 1,5 кВт. Интенсивность нагрева регулируется тиристорными преобразователями ТРМ-2000 «МАКАР» по показаниям датчиков температуры дТС054-50П.А3, установленным на входе и выходе теплоносителя в кубовые кипяильники колонн К-1 и К-2. Расход теплоносителя контролируется с помощью металлического ротаметра ЭМИС-МЕТА 215 015Ж, выходной токовый сигнал которого передается на пульт управления. Практика эксплуатации такой конструкции показала высокую степень равномерности нагрева кубовой жидкости, а также возможность снижения градиента температур между «горячим» теплоносителем и «холодной» кубовой жидкостью до значений  $5^{\circ}$ , что позволяет проводить разделение термически-неустойчивых жидкостей (сульфоксидов, гликолей и пр.). Одной из основных задач при проектировании ректификационных колонн является грамотный выбор массообменных насадок. Предварительные эксперименты на созданном блоке показали, что мелкие насадки с эквивалентным диаметром ( $d_{\text{э}}=4e/a$ ) менее 4 мм обладают узким интервалом устойчивой работы, а при попытке незначительного увеличения нагрузки подвержены захлебыванию. С другой стороны, крупные насадки с  $d_{\text{э}}>6$  мм, способные работать при повышенных нагрузках, не обеспечивают требуемого качества разделения смеси. Лучшие результаты в ходе предварительных испытаний получены с применением нерегулярной насадки Инжехим-2003М производства ООО ИВЦ «Инжехим» [1], обеспечившей высокую степень разделения в достаточно широком диапазоне нагрузок по газовой и жидкой фазам. Для оценки эффективности работы колонны К2 выполнена серия экспериментов по разделению смеси этанол-вода. Опыты проводились в периодическом режиме при бесконечном флегмовом числе и атмосферном давлении. В ходе экспериментов в куб колонны заливалось около 9 литров смеси, и при помощи регулятора мощности устанавливалась требуемая тепловая нагрузка. Стоит отметить, что состав исходной смеси подбирался из условия практически полного исчерпания легкокипящего компонента из куба колонны.

При достижении температуры кипения смеси и заполнения колонны парами, подавалась флегма, расход которой задавался таким образом, чтобы уровень в рефлюксной емкости оставался постоянным. Выход установки на стационарный режим обычно занимал не более часа, после чего процесс проводился еще в течение двух часов. По истечению указанного времени производился одновременный отбор дистиллята (хД), кубовой жидкости (хК), а также проб по высоте насадочного слоя (х1-х8). Индексы 1 и 8 соответствуют верхней и нижней частям колонны соответственно. Заметим, что при работе на бесконечном флегмовом числе принимается допущение о равенстве мольных долей компонента в жидкой и газовой фазах, которое подтверждается экспериментальными исследованиями, опубликованными в [2]. Таким образом, в нашем случае не было необходимости в отдельном отборе жидкости и пара. Помимо указанных параметров при помощи установленных в восьми точках по высоте колонны термометров сопротивления контролируются температуры в насадочном слое Т1-Т8. При проведении процесса в каждом эксперименте замечено существенное отличие значений температуры и, соответственно, компонентного состава в точках Т8, х8, которая соответствует началу слоя насадки, и Т7, х7, расположенной на высоте 0,6 м. Для уточнения характера изменения концентрации на этом участке дополнительно отбирали пробы в точках, расположенных на высоте 0,2 и 0,4 м (х8(1) и х8(2)). Определение состава полученных продуктов осуществлялось при помощи газохроматографического анализа. Движение жидкости через слой насадки характеризуется плотностью орошения, которая определяется из уравнения: , (1) где – массовый расход жидкости, кг/ч; – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>, – площадь поперечного сечения колонны, м<sup>2</sup>. Фактор скорости при условии постоянства плотности по высоте колонны вычисляется по выражению: , (2) где – фиктивная скорость пара, м/с; – плотность пара, кг/м<sup>3</sup>; – объемный расход пара, м<sup>3</sup>/с. Колонна работала при бесконечном флегмовом числе, поэтому величина в выражении (1) соответствует расходу флегмы, который регистрируется по показаниям массового расходомера, а значение объемного расхода пара может быть определено из выражения: (3) Основной целью исследований являлось определение числа теоретических тарелок и высоты слоя насадки, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) в зависимости от режимных параметров. Число теоретических тарелок определялось графическим методом по известным данным о равновесных составах пара и жидкости [3]. ВЭТТ вычисляется по выражению: , (4) где – высота слоя насадки, м; – число теоретических тарелок. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2. Таблица 2 – Параметры процесса и основные результаты экспериментов

| Параметры                               | Эксперимент 1 | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Фактор пара, (м/с)/(кг/м <sup>3</sup> ) | 0,5           | 0,07  | 0,17  | 0,27  | 0,37  | 0,17 |
| Плотность орошения, м/ч                 | 0,27          | 0,17  | 0,27  | 0,4   | 0,97  | 1,5  |
| Этанол в дистилляте, % масс.            | 95,27         | 95,47 | 95,25 | 95,02 | 94,57 | 94,8 |
| ВЭТТ, м                                 | 0,18          | 0,14  |       |       |       |      |

0,18 0,23 0,32 0,28 В большинстве случаев при проведении исследований на ректификационных колоннах высокой разделительной способности решающее влияние на расчетные величины ВЭТТ оказывают организация отбора и подготовки проб, а также погрешность анализа (даже газохроматографическим способом). В частности, колебания концентрации этанола в дистилляте на 0,1 % масс приводит к изменению значений ВЭТТ на 10% в экспериментах №1, 3, 4 и на 20 % в эксперименте №2. При этом указанная погрешность 0,1 % масс. является труднодостижимой в реальных условиях. Зависимость средних значений ВЭТТ от фактора скорости, изображенная на рис. 3, вполне предсказуема. При низких расходах пара и жидкости не достигается должной поверхности контакта фаз и, как следствие, наблюдаются повышенные значения ВЭТТ. Дальнейшее увеличение нагрузок приводит к интенсификации процесса массообмена за счет улучшения условий смачивания насадки и роста количества удерживаемой жидкости. Последующее повышение расхода приводит к неконтролируемому росту гидравлического сопротивления и возникновению режима захлебывания. В результате наших экспериментов установлено, что достаточно высокая эффективность работы сохраняется во всем исследованном диапазоне, оптимальными нагрузками для насадки Инжехим-2003М являются значения фактора пара  $F=0,1-0,3$ . До недавнего времени публиковались в основном осредненные по высоте значения ВЭТТ. Определение профиля концентрации дает возможность рассчитывать локальные значения ВЭТТ, извлекать коэффициенты массоотдачи непосредственно из физического эксперимента [4], что позволяет судить об эффективности массообмена на каждом участке насадочного слоя. Для вычисления локальных ВЭТТ строили график зависимости концентрации этанола от высоты насадки, затем по графику определения теоретических тарелок находили значения  $x_K$  и  $x_H$ , соответствующие конечной и начальной концентрации этанола на каждой ступени. После этого значения локальных ВЭТТ определяли по выражению:  $ВЭТТ_{ЛОК} = N(x_K) - N(x_H)$  (5) В наших экспериментах установлен следующий характер изменения ВЭТТ по высоте колонны (рис. 3). Видно, что максимальная эффективность достигается на первом метре насадочного слоя. Дальнейшее снижение связано, по-нашему мнению, с избыточностью высоты колонны, а резкое снижение значения ВЭТТ в верхней части со смещением равновесия и дополнительной конденсацией воды из пара за счет подачи захоложенной флегмы. Рис. 3 – Зависимость средних значений ВЭТТ от фактора скорости и локальных значений ВЭТТ от высоты насадочного слоя Для проверки этих предположений были проведены эксперименты № 5,6, которые повторяли условия проведения экспериментов № 2,3 с единственным изменением: флегма подогревалась до температуры, близкой к точке кипения (74,5 °С). Результаты проверки полностью подтвердили первоначальные предположения. Из графика видно, что при подаче горячей флегмы заметно увеличились локальные значения ВЭТТ наверху колонны (в ~ 2

раза). Отсутствие изменений в поведении функции ВЭТТ (Н) на первых 0,6 м слоя связано с большой величиной движущей силы на этом участке, а также с достаточно высокой разделяющей способностью насадки. Аналогичная картина при ректификации смеси этанол-вода наблюдается и в других исследованиях [5, 6]. В ходе экспериментов авторами также замечены минимумы локальных ВЭТТ в нижнем и верхнем слоях насадки. Для лучшей интерпретации полученных в ходе экспериментов данных важно определение не только состава верхнего и нижнего продуктов, но и концентрационного профиля по высоте насадочного слоя. Следует отметить, что полученный характер изменения локальных значений ВЭТТ справедлив только для конкретной смеси этанол-вода. Так, авторами [5] при ректификации системы метанол-вода замечена обратная зависимость локальных ВЭТТ по высоте. Информация, получаемая в ходе исследований на созданном блоке, может позволить минимизировать погрешности расчета на этапе проектирования промышленных линий разделения многокомпонентных систем. В заключении необходимо отметить, что устойчивая и эффективная работа пилотных ректификационных установок невозможна без тщательной проработки обозначенного круга проблем, включающих обеспечение стабильности подачи материальных потоков, минимизации потерь продуктов и тепла, возможности контроля параметров процесса средствами КИП, а также выбора оптимальных массообменных устройств.