

Область реализуемых нагрузок бинарной ректификации и последовательность разделения трехкомпонентной смеси

А.М. Цирлин, И.А. Сукин

г. Переславль-Залесский, Институт программных систем РАН

Поступила в редакцию г., после доработки ...

Аннотация

Показано, что область реализуемых нагрузок колонны бинарной ректификации при подаче тепла в куб и отборе из дефлегматора характеризуется значением двух характеристических параметров. Найдена связь этих параметров с кинетикой процессов тепло- и массопереноса и составом смеси. Рассмотрены задачи о предельных возможностях процесса разделения трехкомпонентной смеси в системе из двух колонн бинарной ректификации. Получены условия для оптимального выбора порядка разделения и согласованности поверхностей тепло и массообмена, связь предельной производительности каскада с суммарными затратами теплоты.

1 Введение и постановка задачи

Задачам оптимальной организации процесса ректификации посвящено огромное число исследований (см. [1], [2], [3], [6], [4], [5], и др.). При этом (см. [2], стр.540) методы расчета «базируются на диаграммах фазового равновесия и материальном балансе процесса ректификации, но совершенно игнорируют его кинетику и гидродинамическую обстановку в аппаратах. Для восполнения этого пробела введены коэффициенты полезного действия, которые не поддаются точному теоретическому определению, а могут быть приближенно вычислены по эмпирическим формулам или заимствованы из практики».

К этой цитате из учебника Н.И. Гельперина нужно добавить, что очень важным при расчете колонны, как это показано далее, является учет необратимости процесса теплообмена при подаче теплоты в куб и отборе ее в дефлегматоре.

Для выбора последовательности разделения многокомпонентных смесей используют без какого бы то ни было обоснования эвристические правила (см.[6] стр. 289) типа, например, такого «В первую очередь надо отделять самый легколетучий компонент» или «В первую очередь надо отделять компонент с наибольшей концентрацией».

Очевидно, что в задаче выбора последовательности разделения многокомпонентной смеси обратимые оценки затрат энергии неприменимы, так как обратимая работа разделения зависит только от состава потоков на входе и на выходе из системы. Порядок разделения зависит от необратимых затрат теплоты.

В [7], [8] учет необратимости процесса сделан через кинетику тепло- и массообмена, что позволяет проследить влияние кинетических факторов на предельные возможности колонны (производительность, расход теплоты), найти оценку неизбежных необратимых затрат энергии и организовать процесс разделения так, чтобы эти затраты были возможно меньше. Однако в этих работах необратимость массопереноса получена в алгоритмической форме, что не позволяло в явном виде представить зависимость предельной производительности от расхода теплоты и кинетических факторов. Ниже такая зависимость получена и показано, что на ее базе может быть предложен алгоритм для выбора последовательности разделения трехкомпонентных смесей.

Так как в дальнейшем мы используем оценки сверху возможностей колонны, то допущения, упрощающие расчет и расширяющие применимость результатов, сделаны так, чтобы каждое из них не увеличивало необратимость процессов. Только в этом случае можно утверждать, что показатели реальной колонны не превосходят найденных. Полученные таким образом оценки гораздо ближе к истине, чем те, что построены на базе обратимых процессов. Кроме того, такой показатель, как предел производительности колонны с заданными коэффициентами тепло и массопереноса с использованием обратимых оценок получить вообще нельзя.

Первоначально запишем соотношения, определяющие множество допустимых режимов ректификации бинарной смеси, и покажем, что границу этой области можно параметризовать квадратичной функцией. Приведем связь коэффициентов параметризации (*характеристических коэффициентов*) с составом смеси и кинетическими константами. Затем с использованием этих результатов для смеси из трех компонентов решим задачу о выборе порядка разделения и построении области реализуемых режимов каскада с использованием параметризованного представления. Связи между коэффициентами параметризации и технологическими параметрами позволяют выразить искомые условия через состав смеси и кинетику процессов.

2 Предельные возможности колонны бинарной ректификации

Будем рассматривать традиционную конструкцию колонны с подводом теплоты в куб и отводом из дефлегматора и перечислим основные допущения, использованные при рассмотрении колонны с заданной производительностью:

1. Массообмен эквимоллярный.
2. В каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются).
3. Эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы.
4. Теплота выходящих потоков передается потокам, поступающим в колонну, причем необратимостью этого теплообмена можно пренебречь.
5. Поток разделяемой смеси в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока.

Таким образом рассматривается модель насадочной колонны, 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. К этой модели близка и тарельчатая колонна при достаточно большом числе тарелок. Отметим, что эффективный коэффициент массопере-

носа, 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 определяющиеся температурами кипения компонентов смеси температуры жидкости в кубе T_B и в дефлегматоре T_D . Доля отбора ε зависит от составов входного и выходных потоков. Из материального баланса по низкокипящему получим

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (2.1)$$

Если предположить, 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 (см. [1])

$$y^0(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (2.2)$$

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).

Мы не будем ниже останавливаться на особенностях разделения азеотропных смесей, но отметим, что для моноазеотропных смесей предложенный ниже подход может быть использован, если в качестве квазикомпонента фигурирует смесь с составом, соответствующим азеотропной точке.

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

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (2.3)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (2.4)$$

Здесь $\sigma > 0$ – производство энтропии в колонне.

Из условий (2.3), (2.4) после исключения q_- получим

$$q_+ = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[(s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - \right. \\ \left. - (1 - \varepsilon)(s_B T_D - h_B) \right] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (2.5)$$

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.

Внешние потоки, поступающие и покидающие колонну, обычно проходят через теплообменники, в которых горячие потоки охлаждаются, а поток сырья нагревается до температуры равной температуре на тарелке питания. Включим эти теплообменники в состав системы, предполагая, что необратимые потери в них малы. Тогда можно считать, 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

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[\varepsilon \mu(T_D, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu(T_D, x_B) - \mu(T_D, x_F) \right] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (2.6)$$

Каждый из химических потенциалов имеет вид

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i, \quad i = D, B, F. \quad (2.7)$$

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 (2.6) можно выразить через составы потоков

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B \right] + \frac{\sigma T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{p_0}{\eta_K} + \frac{\sigma T_D}{\eta_K}. \quad (2.8)$$

Здесь $A_i = -RT_D \left[x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i) \right]$ ($i = F, D, B$) – обратимая работа разделения одного моля i -го потока на чистые компоненты, а выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой обратимую работу разделения Гиббса одного моля потока сырья с концентрацией 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 (2.8) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку $q^0 = \frac{g_F A_G}{\eta_K}$ затрат теплоты в процессе ректификации. Обратимый процесс ректификации можно представить как идеальную тепловую машину, работающую между резервуарами с температурами T_B и T_D и вырабатывающую мощность разделения $p^0 = g_F A_G$.

Разрешим уравнение (2.8) относительно g_F и представим его в форме

$$g_F = q \frac{\eta_K}{A_G} - \sigma(q, g_F) \frac{T_D}{A_G}. \quad (2.9)$$

Далее найдем оценку снизу для второго слагаемого в этом равенстве.

Необратимые потери энергии

Необратимость теплообмена. Пусть потоки теплоты в кубе и дефлегматоре пропорциональны разности температур

$$q = rV = \beta_B (T_+ - T_B) = \beta_D (T_D - T_-). \quad (2.10)$$

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

Производство энтропии за счет тепловых процессов в кубе и дефлегматоре равно

$$\sigma_q = q \left[\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_+} + \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_D} \right] = q^2 \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (2.11)$$

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

При заданном тепловом потоке температуры T_+ и T_- зависят от выбранных значений перепадов температур в кубе и дефлегматоре и при подстановке в (2.11) определяют σ_q .

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. Величина потока пара $V = \frac{q}{r}$ при эквимольном массопереносе не изменяется и связана с потоком флегмы L равенствами:

для верхней части колонны

$$L_D = \frac{q}{r} - g_D, \quad (2.12)$$

для нижней части

$$L_B = \frac{q}{r} + g_B. \quad (2.13)$$

С учетом того, что для бинарной ректификации концентрации высококипящего компонента в жидкостном и паровом потоках равны $1 - x$ и $1 - y$ соответственно, а движущая сила процесса определяется различием текущей концентрации $y(x)$ и равновесной концентрации $y^0(x)$, производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\begin{aligned} \sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + \\ + g_2(1 - y, 1 - y^0) [\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0)] \} dx, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где g_j и μ_j ($j=1,2$) — потоки массообмена и химические потенциалы компонентов.

Выражение (2.14) с учетом вида химических потенциалов (2.7) и эквимольности массообмена ($g_1(y, y^0) = -g_2(1 - y, 1 - y^0) = g$) перепишется в форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1 - y)}{y(1 - y^0)} dx. \quad (2.15)$$

Здесь принято, что поток разделяемой смеси g_F в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока, так что производство энтропии при смешении пренебрежимо мало.

Таким образом, массообменная составляющая производства энтропии определяется формой равновесной и рабочей линий. Первая из них зависит от свойств

разделяемой смеси (коэффициента относительной летучести α (см. (2.2)), а вторая зависит от $V = \frac{q}{r}$. Из уравнений материального баланса по низкокипящему для верха и низа колонны получим

$$\frac{q}{r}y(x) - g_D x_D - x L_D = 0, \quad (2.16)$$

$$L_B x - \frac{q}{r}y(x) - g_B x_B = 0. \quad (2.17)$$

С учетом (2.12), (2.13) имеем для верха и низа колонны после замены $g_D = g_F \varepsilon$, $g_B = g_F(1 - \varepsilon)$ рабочие линии

$$y^D(x, \frac{q}{r}, g_F) = \left(1 - \frac{g_F \varepsilon r}{q}\right) x + \frac{x_D g_F \varepsilon r}{q}, \quad (2.18)$$

$$y^B(x, \frac{q}{r}, g_F) = \left(1 + \frac{g_F(1 - \varepsilon)r}{q}\right) x - \frac{x_B g_F(1 - \varepsilon)r}{q}. \quad (2.19)$$

Из этих равенств следует, что $y^D(x_D) = x_D$, $y^B(x_B) = x_B$, $y^D(x_F) = y^B(x_F) = y_F$, а $y_F - x_F = \frac{g_D r}{q}(x_D - x_F)$.

Подстановка выражений (2.18), (2.19) в равенство (2.15) определяет для заданного закона массопереноса $\sigma_g(q, g_F)$. При этом интеграл нужно подсчитывать как сумму интегралов на интервалах от x_B до x_F , когда $y(x) = y^B(x, \frac{q}{r}, g_F)$, и от x_F до x_D , когда $y(x) = y^D(x, \frac{q}{r}, g_F)$, что возможно лишь численно.

Для получения результатов в аналитической форме найдем оценку σ_g снизу, приняв закон массопереноса пропорциональным движущей силе

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)]}{T}, \quad (2.20)$$

Тогда после исключения разности химических потенциалов через поток $g(y, y^0)$ равенство (2.15) примет форму

$$\sigma_g(q, g_F) = \frac{2}{k} \int_{x_B}^{x_D} g^2(y, y^0) dx. \quad (2.21)$$

Здесь множитель 2 связан с учетом эквимолярного потока высококипящего компонента.

Введем в рассмотрение среднее значение потока

$$\bar{g} = \frac{1}{x_D - x_B} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \quad (2.22)$$

и с использованием (2.21) найдем нижнюю оценку для σ_g . Действительно, справедливо равенство

$$\int_{x_B}^{x_D} [g(y, y^0) - \bar{g}]^2 dx = \frac{k\sigma_g}{2} + (x_D - x_B)\bar{g}^2 - 2\bar{g} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx. \quad (2.23)$$

Левая часть этого равенства неотрицательна, а третье слагаемое в правой части равно удвоенному значению второго. Разрешив равенство (2.23) относительно σ_g , получим искомую оценку в форме

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)\bar{g}^2}{k}. \quad (2.24)$$

Неравенство превращается в равенство в том случае, когда поток массопереноса мало изменяется по высоте колонны.

Расход пара по высоте колонны постоянен и для общего количества низкокипящего, перешедшего из жидкости в пар, имеем условие материального баланса

$$\int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)] = \frac{q}{r}(x_D - x_B), \quad (2.25)$$

откуда $\bar{g} = \frac{q}{r}$, а

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)q^2}{kr^2}. \quad (2.26)$$

Правую часть этого равенства будем использовать для оценки необратимости массопереноса.

2.1 Параметризация зависимости производительности колонны от затрат теплоты с учетом необратимости

Подстановка суммарного производства энтропии в выражение (2.9) позволяет получить оценку для производительности бинарной ректификации

$$g_F = bq - aq^2, \quad (2.27)$$

при этом характеристические коэффициенты зависят от кинетики процессов, состава и свойств разделяемых веществ как

$$a = \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (2.28)$$

$$b = \frac{T_B - T_D}{T_B A_G} = \frac{\eta_k}{A_G}. \quad (2.29)$$

Подчеркнем, что форма границы реализуемых режимов колонны бинарной ректификации определяется всего двумя параметрами, каждый из которых зависит от свойств разделяемой смеси и режима колонны. Будем называть параметр b – *обратимым КПД*, а параметр a – *коэффициентом необратимости*. Обратимый КПД зависит только от свойств разделяемой смеси составов потоков, а второй зависит так же и от кинетики процесса.

Максимально целесообразные затраты теплоты и предельная производительность определены через характеристические параметры. Производительность максимальна при

$$q^0 = \frac{b}{2a} \quad (2.30)$$

и достигает значения

$$g_F^m = \frac{b^2}{4a}. \quad (2.31)$$

Участок от нуля до значения теплового потока, равного q^0 , образует рабочую часть области реализуемых режимов колонны. Дальнейшее увеличение потока теплоты в силу роста диссипации приводит к уменьшению производительности.

Легко видеть, что КПД колонны с учетом необратимости $\eta = \frac{g_F}{q}$ для режима с предельной производительностью не зависит от необратимых факторов и равен $0,5b$ (половине обратимого КПД). От этих факторов зависит само значение предельной производительности и соответствующих ей затрат теплоты. Это обстоятельство соответствует тому известному факту, что значение КПД цикла необратимой тепловой машины, соответствующего максимуму ее мощности (КПД Новикова–Курзона–Альбурна), не зависит от кинетики теплообмена, но предельная мощность от них зависит.

В выражение (2.28) входит эффективный коэффициент массопереноса k , который будем предполагать известным. В приложении приведена формула, позволяющая найти величину k по результатам измерений на действующей колонне.

Температура греющего пара T_+ несколько выше температуры в кубе T_B , а температура охлаждающей воды в дефлегматоре T_- – несколько ниже T_D . Их

можно выразить через тепловой поток и коэффициенты теплопереноса, но для получения оценок можно приравнять эти температуры к T_B и T_D соответственно, пренебрегая различием, составляющим от 7 до 15 градусов (погрешность для проведенных расчетов составила от двух до пяти процентов).

3 Трехкомпонентная смесь. Множество возможных режимов и выбор последовательности разделения

Некоторые задачи проектирования можно решать с использованием характеристических параметров, найдя предварительно их значения по формулам (2.28), (2.29). Эти значения можно уточнять по результатам измерений на действующей колонне (см. ниже).

Процесс ректификации является очень энергоемким, поэтому естественно выбирать последовательность разделения по условию минимума затрат теплоты при заданной производительности и составах потоков. Далее для упрощения записи мы будем предполагать четкое разделение в каждой колонне.

Пусть компоненты смеси упорядочены по температуре кипения так, что температура кипения для компонента с концентрацией x_2 самая высокая. Введем обозначения для характеристических коэффициентов для каждой из колонн при каждом из порядков разделения:

– Прямого, когда в первой колонне отделяют нулевой компонент, а во второй разделяют первый и второй. Соответствующие этому случаю характеристические коэффициенты в параметрическом представлении каждой колонны будем снабжать индексом 1. Например, b_{11} – обратимый КПД при прямом порядке разделения для первой колонны.

– Обратного, когда на первой ступени отделяют второй компонент, а оставшуюся смесь делят во второй колонне. Соответственно b_{21} – обратимый КПД при обратном порядке разделения для первой колонны.

На первом этапе нужно найти значения $a_{ij}, b_{ij}, i = 1, 2; j = 1, 2$ по форму-

лам (2.28), (2.29). Конкретизируем эти выражения.

Рассмотрим исходную смесь с концентрациями веществ x_0 , x_1 , x_2 , где x_0 — концентрация низкокипящего, а x_2 — высококипящего. Также предположим, что известны относительные летучести α_{01} и α_{12} , а также мольные теплоты парообразования низкокипящего r_0 и среднекипящего r_1 . Мольная теплота парообразования смеси из низкокипящего и среднекипящего будет определяться как среднее взвешенное $r_{01} = (r_0x_0 + r_1x_1)/(x_0 + x_1)$. Соответствующие температуры кипения веществ смеси, выраженные в кельвинах, будем обозначать как T_0 , T_1 и T_2 .

В случае прямого порядка разделения, когда сначала отделяют низкокипящий компонент, каскад колонн характеризуется следующими параметрами:

- Коэффициент массопереноса для первой колонны k_{11} ;
- Коэффициент массопереноса для второй колонны k_{12} ;
- Коэффициенты теплопереноса для первой колонны, в кубе и дефлегматоре, соответственно β_{11}^B , β_{11}^D ;
- Коэффициенты теплопереноса для второй колонны β_{12}^B , β_{12}^D ;

Выражения для характеристических параметров в этом случае, зависят от характеристик смеси и кинетических коэффициентов для первой колонны как:

$$b_{11} = -\frac{T_1 - T_0}{RT_0T_1[x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln (1 - x_0)]}, \quad (3.1)$$

$$a_{11} = -\left[\frac{1}{\beta_{11}^B T_1^2} + \frac{1}{\beta_{11}^D T_0^2} + \frac{2}{k_{11} r_0^2} \right] \frac{1}{R[x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln (1 - x_0)]}. \quad (3.2)$$

Для второй колонны:

$$b_{12} = -\frac{T_2 - T_1}{RT_1T_2(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}, \quad (3.3)$$

$$a_{12} = -\left[\frac{1}{\beta_{12}^B T_2^2} + \frac{1}{\beta_{12}^D T_1^2} + \frac{2}{k_{12} r_1^2} \right] \frac{1}{R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}. \quad (3.4)$$

Для обратного порядка разделения, когда в первую очередь отделяется высококипящий компонент, колонны характеризуются параметрами:

- Коэффициент массопереноса для первой колонны k_{21} ;
- Коэффициент массопереноса для второй колонны k_{22} ;
- Коэффициенты теплопереноса для первой колонны, в кубе и дефлегматоре, соответственно $\beta_{21}^B, \beta_{21}^D$;
- Коэффициенты теплопереноса для второй колонны $\beta_{22}^B, \beta_{22}^D$;

Выражение для характеристических коэффициентов b и a при этом для первой колонны:

$$b_{21} = -\frac{T_2 - T_1}{RT_2T_1[(x_0 + x_1)\ln(x_0 + x_1) + x_2\ln x_2]}, \quad (3.5)$$

$$a_{21} = -\left[\frac{1}{\beta_{21}^B T_2^2} + \frac{1}{\beta_{21}^D T_1^2} + \frac{2}{k_{21} r_{01}^2}\right] \frac{1}{R[(x_0 + x_1)\ln(x_0 + x_1) + x_2\ln x_2]}. \quad (3.6)$$

Для второй колонны:

$$b_{22} = -\frac{T_1 - T_0}{RT_1T_0(x_0\ln x_0 + x_1\ln x_1)}, \quad (3.7)$$

$$a_{22} = -\left[\frac{1}{\beta_{22}^B T_1^2} + \frac{1}{\beta_{22}^D T_0^2} + \frac{2}{k_{22} r_0^2}\right] \frac{1}{R(x_0\ln x_0 + x_1\ln x_1)}. \quad (3.8)$$

Нам требуется проанализировать зависимость производительности каскада от суммарных затрат теплоты с использованием параметризованного представления для каждого порядка разделения.

Максимальная производительность каскада равна максимальной производительности первой колонны:

$$g_F^* = \frac{b_{i1}^2}{4a_{i1}}. \quad (3.9)$$

В качестве первой целесообразно выбрать колонну, для которой максимальная производительность больше (значение коэффициента необратимости меньше), так как на нее поступает весь поток смеси, а обратимый КПД не зависит от кинетики.

Условия согласованности. Колонны должны быть согласованы таким образом, чтобы максимальной производительности первой колонны по исходной смеси, соответствовала допустимая производительность второй по поступающему на нее двухкомпонентному потоку. Это для прямого и обратного порядка разделения приводит к неравенствам (условиям согласованности каскада):

— для прямого порядка разделения

$$\frac{b_{12}^2}{(1-x_0)a_{12}} \geq \frac{b_{11}^2}{a_{11}}, \quad (3.10)$$

— для обратного порядка разделения

$$\frac{b_{22}^2}{(1-x_2)a_{22}} \geq \frac{b_{21}^2}{a_{21}}. \quad (3.11)$$

Так как рост максимальной производительности требует увеличения размеров колонны или поверхностей теплообмена, то в оптимальном случае максимальной производительности первой колонны по исходной смеси должна соответствовать максимальная производительность второй колонны по поступающему на нее потоку двухкомпонентной смеси. В этом случае неравенства (3.10), (3.11) превращаются в равенства, которые будем называть *условиями полной согласованности*.

Из условий полной согласованности следуют соотношения:

$$a_{12} = a_{11} \frac{b_{12}^2}{b_{11}^2(1-x_0)}, \quad a_{22} = a_{21} \frac{b_{21}^2}{b_{22}^2(1-x_2)}. \quad (3.12)$$

Расчет суммарных затрат теплоты и граница области реализуемости каскада. Запишем расчетные соотношения для прямого порядка разделения. Выражения для обратного порядка получаются аналогично.

Первоначально найдем обратимый КПД системы из двух колонн, для чего рассмотрим две обратимых колонны с производительностями:

$$g_F = b_{11}q_1 \quad (3.13)$$

и

$$g_F(1-x_0) = b_{12}q_2. \quad (3.14)$$

Из этих равенств получим обратимую оценку производительности каскада в зависимости от суммарного потока теплоты q

$$g_F = \frac{b_{11}b_{12}(q_1 + q_2)}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}. \quad (3.15)$$

Таким образом, обратимый КПД для каскада:

$$b^I = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)} \quad (3.16)$$

для прямого порядка разделения и

$$b^{II} = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)} \quad (3.17)$$

для обратного порядка.

Если потоки, поступающие на каждую колонну, значительно меньше, чем предельно возможные производительности колонн, то порядок разделения, соответствующий минимальным затратам теплоты, определяется сравнением обратимых КПД каскада. Так как значения b_{ij} зависят от составов поступающей смеси и температур кипения ключевых при каждом порядке разделения компонентов, то при малых нагрузках прямой порядок разделения предпочтительнее, если выполнено неравенство

$$\frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} > \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)}. \quad (3.18)$$

При выражении через характеристики исходной смеси неравенство (3.18) принимает вид:

$$\begin{aligned} T_2(T_1 - T_0)(1 - x_0) [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + T_0(T_2 - T_1) [x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln(1 - x_0)] < \\ < T_2(T_1 - T_0) [(x_0 + x_1) \ln(x_0 + x_1) + x_2 \ln x_2] + T_0(T_2 - T_1) [x_0 \ln x_0 + x_1 \ln x_1]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

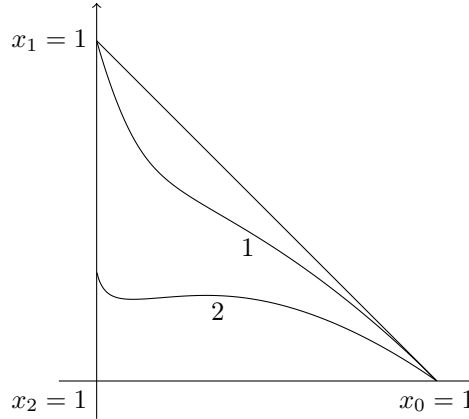


Рис. 3.1: Разбиение концентрационного симплекса на области, в которых предпочтителен прямой либо обратный порядок разделения: 1 — без учета необратимости, 2 — с учетом необратимости.

В общем случае необходимо учитывать коэффициенты необратимости. Пусть

границы области реализуемости каскада при i -ом порядке разделения определены условиями:

$$g_F = b_{i1}q_{i1} - a_{i1}q_{i1}^2 \quad (3.20)$$

и

$$g_F(1 - x^i) = b_{i2}q_2 - a_{i2}q_2^2. \quad (3.21)$$

Выражая q_{i1} и q_{i2} из (3.20), (3.21) через g_F , получим

$$q_{i1} = \frac{b_{i1} - \sqrt{b_{i1}^2 - 4a_{i1}g_F}}{2a_{i1}} \quad (3.22)$$

и

$$q_{i2} = \frac{b_{i2} - \sqrt{b_{i2}^2 - 4a_{i2}g_F(1 - x^i)}}{2a_{i2}}. \quad (3.23)$$

Здесь i – порядок разделения (прямой – $i = 1$, $x^i = x_0$, обратный – $i = 2$, $x^i = x_2$).

Для заданной производительности и рассчитанных значений характеристических коэффициентов эти выражения позволяют найти расход теплоты на каждую колонну и выбрать порядок разделения, при котором суммарные затраты теплоты меньше. Очевидно, что оптимальный порядок разделения зависит от состава исходной смеси, температур кипения и теплот парообразования компонентов, от кинетических коэффициентов массопереноса и теплообмена в кубе и дефлегматоре (см. Пример).

На рис. 3.1 показано разбиение концентрационного симплекса на области предпочтительности того или иного порядка разделения. Выше кривой предпочтителен прямой порядок. При этом кривая 2 соответствует учету необратимости, а кривая 1 неравенству (3.19).

Особенно простые выражения получаются для области реализуемости каскада в том случае, когда колонны полностью согласованы. В этом случае после подстановки в (3.23) вместо a_{12} выражения (3.12) оно примет форму

$$q_2(g_F) = \frac{b_{11}(1 - x_0) \left(b_{11} - \sqrt{b_{11}^2 - 4a_{11}g_F} \right)}{2a_{11}b_{12}}, \quad (3.24)$$

откуда следует, что

$$q_2(g_F) = q_1(g_F)(1 - x_0) \frac{b_{11}}{b_{12}}. \quad (3.25)$$

Зависимость суммарных затрат теплоты $q = q_1 + q_2$ от производительности каскада

$$q(g_F) = q_1 \left[1 + \frac{b_{11}}{b_{12}}(1 - x_0) \right] = q_1 \frac{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)}{b_{12}}. \quad (3.26)$$

Учитывая (3.16) получим для полностью согласованных колонн

$$q_1 = q \frac{b^I}{b_{11}}. \quad (3.27)$$

Подставляя выражение (3.27) в (3.20), запишем искомую зависимость g_F от $q = q_1 + q_2$ для прямого порядка разделения в форме:

$$g_F = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)}(q_1 + q_2) - \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)}(q_1 + q_2)^2, \quad (3.28)$$

Так что коэффициент необратимости каскада

$$a^I = \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} \quad (3.29)$$

Для обратного порядка:

$$g_F = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)}(q_1 + q_2) - \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)}(q_1 + q_2)^2. \quad (3.30)$$

$$a^{II} = \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)} \quad (3.31)$$

При выполнении условий полной согласованности производительность каскада максимальна в точке, соответствующей максимальной производительности каждой из колонн. Суммарный расход теплоты при этом равен

$$q^* = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{i1}}{a_{i1}} + \frac{b_{i2}}{a_{i2}} \right), \quad i = 1, 2. \quad (3.32)$$

Значение максимальной производительности каскада равно максимальной производительности первой колонны

$$g_F^* = \frac{b_{i1}^2}{4a_{i1}}, \quad i = 1, 2. \quad (3.33)$$

КПД каскада для предельной производительности, как и в случае бинарной ректификации, равен половине обратимого КПД.

3.1 Условия превалирования одного из порядков разделения

В некоторых случаях можно обойтись без вычисления затрат теплоты по формулам (3.22), (3.23). Прямой порядок разделения заведомо выгоднее обратного при одновременном соблюдении двух неравенств – (3.18) и

$$\frac{b_{11}^2 b_{12}}{a_{11} [b_{12} + b_{11}(1 - x_0)]} \geq \frac{b_{21}^2 b_{22}}{a_{21} [b_{22} + b_{21}(1 - x_2)]} \quad (3.34)$$

При этом одно из неравенств должно быть строгим.

Первое из неравенств означает, что обратимый КПД для прямого порядка не меньше, чем для обратного, а второе соответствует такому же соотношению для предельных производительностей. Границы множеств достижимости имеют вид, показанный на рис. 3.2. Когда знаки неравенств противоположные,

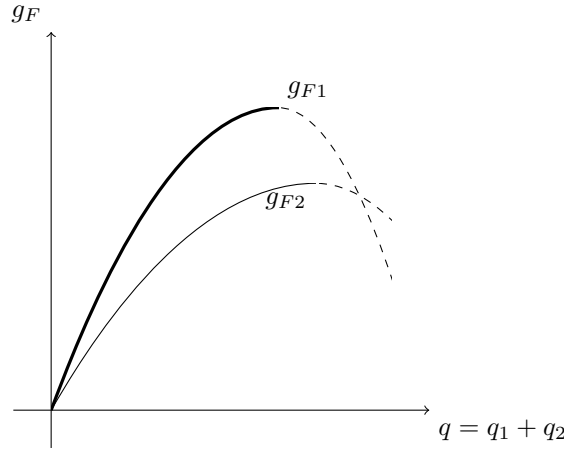


Рис. 3.2: Превалирование прямого порядка разделения над обратным.

обратный порядок разделения заведомо лучше прямого.

Если неравенства (3.34) имеют различные знаки, то оптимальный порядок разделения зависит от производительности. Граница области реализуемости каскада представляет собой в этом случае максимум из границ, построенных для каждого порядка разделения:

$$g_F = \max(g_{F1}, g_{F2}), \quad (3.35)$$

где g_{Fi} — зависимость производительности каскада от затрат теплоты для i -го порядка разделения. Вид границ рабочей области множеств достижимости

каскада для этого случая изображен на рис. 3.3

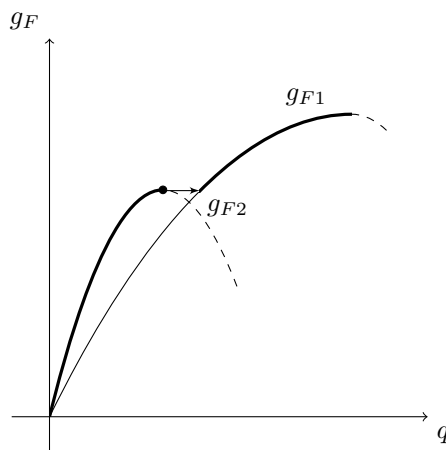


Рис. 3.3: Вид множества реализуемости, при котором оптимальный порядок разделения зависит от нагрузки.

Порядок разделения для производительности, меньшей предельной для обратного порядка разделения, оказывается более экономным. Если же требуется производительность, большая g_{F2}^{max} то приходится выбирать прямой порядок.

4 Расчет эффективных значений параметров, определяющих множество реализуемости колонны

Процессы, протекающие в реальной колонне, очень сложны, они зависят от гидродинамических факторов, которые учитываются по эмпирическим формулам, основанным на результатах измерений характеристик действующих колонн. Остановимся на некоторых возможностях расчета параметров, использованных выше для построения множества реализуемости.

Расчет эффективного коэффициента массопереноса

В приведенных выше формулах фигурирует эффективный коэффициент массопереноса. Ясно, что он зависит от конструкции колонны, типа контактных устройств, коэффициента относительной летучести компонентов. Для потока массопереноса в форме (2.20) и химических потенциалах вида (2.7) выражение (2.25) примет вид

$$Rk \left[\int_{x_B}^{x_F} \ln \frac{y^0}{y^B} dx + \int_{x_F}^{x_D} \ln \frac{y^0}{y^D} dx \right] = \frac{q}{r} [y^D(x_D) - y^B(x_B)], \quad (4.1)$$

где $y^0(x, \alpha)$, $y^D(x)$, $y^B(x)$ определяются выражениями (2.2), (2.18), (2.19) соответственно и зависят от составов входного и выходных потоков (x_F , x_B , x_D), потока пара $V = \frac{q}{r}$ и нагрузки g_F , R – универсальная газовая постоянная.

Сумму интегралов в левой части равенства (4.1) можно переписать следующим образом:

$$\int_{x_B}^{x_F} \ln \frac{y^0}{y^B} dx + \int_{x_F}^{x_D} \ln \frac{y^0}{y^D} dx = \int_{x_B}^{x_D} \ln y^0 dx - \int_{x_B}^{x_F} \ln y^B dx - \int_{x_F}^{x_D} \ln y^D dx. \quad (4.2)$$

Первый из интегралов, стоящих в правой части равенства, равен

$$I_1 = x_D \ln \left(\frac{\alpha x_D}{1 + (\alpha - 1)x_D} \right) - x_B \ln \left(\frac{\alpha x_B}{1 + (\alpha - 1)x_B} \right) - \ln \left(\frac{1 + (\alpha - 1)x_D}{1 + (\alpha - 1)x_B} \right), \quad (4.3)$$

второй равен

$$I_2 = \frac{x_B(1 - \ln x_B) - \left(\frac{g_B}{V}(x_F - x_B) + x_F \right) \left(1 - \ln \left(\frac{g_B}{V}(x_F - x_B) + x_F \right) \right)}{\frac{g_B}{V} + 1}, \quad (4.4)$$

где $g_B = g_F(1 - \varepsilon)$.

Третий интеграл в (4.2)

$$I_3 = \frac{x_D(1 - \ln x_D) - \left(\frac{g_D}{V}(x_D - x_F) + x_F \right) \left(1 - \ln \left(\frac{g_D}{V}(x_D - x_F) + x_F \right) \right)}{\frac{g_D}{V} - 1}, \quad (4.5)$$

где $g_D = g_F \varepsilon$. Значение ε в этом и предыдущем выражении определяется в соответствии с (2.1), а $V = q/r$.

В том случае, когда можно принять $y^D(x_D) = x_D$, а $y^B(x_B) = x_B$, вычисление интегралов (4.2), приводит к равенству

$$k = \frac{q(x_D - x_B)}{Rr(I_1 - I_2 - I_3)}, \quad (4.6)$$

где I_1 , I_2 , I_3 определяются выражениями (4.3), (4.4) и (4.5) соответственно и зависят только от параметров x_B , x_F , x_D , α , q , r , g_F .

Все переменные, входящие в правую часть равенства (4.6), известны, так что оно может быть использовано для вычисления эффективного коэффициента массопереноса в действующей колонне.

Расчет коэффициента необратимости и обратимого КПД по результатам измерений

Тот факт, что для некоторых задач достаточно знания лишь двух характеристических параметров, дает возможности вычислять по результатам измерений эффективные значения непосредственно этих параметров, уточняя их при изменении свойств разделяемых смесей, требований к составу продуктов, „старении“ тепло и массообменных устройств и пр.

Для двух режимов колонны с расходом теплоты q_1 и q_2 и производительностями, соответствующими этим расходам, 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 (2.27):

$$a = \frac{q_1 g_{F2} - q_2 g_{F1}}{q_1 q_2 (q_1 - q_2)}, \quad b = \frac{g_{F1}}{q_1} + a q_1. \quad (4.7)$$

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 параметры.

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

$$\frac{q}{g_F x_{Fr}} = R + 1, \quad R = \frac{q(g_F)}{g_F x_{Fr}} - 1 = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4a g_F}}{2a g_F x_{Fr}} - 1. \quad (4.8)$$

5 Пример выбора порядка разделения

Приведем пример расчета каскада колонн, пользуясь полученными выше соотношениями.

1. Исходные данные:

– Концентрации компонентов и их температуры кипения:

$$x_0 = 0.5, \quad x_1 = 0.3, \quad x_2 = 0.2, \quad T_0 = 393K, \quad T_1 = 438K, \quad T_2 = 458K.$$

– Теплоты парообразования для двух легколетучих компонентов, и их смеси

$$r_0 = 50000 \text{ Дж/моль}, \quad r_1 = 70000 \text{ Дж/моль}, \quad r_{01} = 57500 \text{ Дж/моль}.$$

– Коэффициенты массо- и теплопереноса в колоннах для обоих вариантов разделения

$$k_{11} = 13 \frac{\text{моль}^2 K}{\text{Дж} \cdot \text{с}}, \quad k_{12} = 11 \frac{\text{моль}^2 K}{\text{Дж} \cdot \text{с}}, \quad k_{21} = 15 \frac{\text{моль}^2 K}{\text{Дж} \cdot \text{с}}, \quad k_{22} = 13 \frac{\text{моль}^2 K}{\text{Дж} \cdot \text{с}}.$$

$$\beta_{i1}^B = 25000 \frac{\text{Вт}}{K}, \quad \beta_{i2}^B = 10000 \frac{\text{Вт}}{K}, \quad \beta_{i1}^D = 50000 \frac{\text{Вт}}{K}, \quad \beta_{i2}^D = 45000 \frac{\text{Вт}}{K} \quad i = 1, 2.$$

Требуемая производительность $g_F = 1 \frac{\text{моль}}{\text{с}}$.

2. Рассчитаем характеристические параметры для каждой колонны:

– Обратимые КПД по формулам (3.1), (3.3), (3.5), (3.7)

$$b_{11} = 4.54 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{Дж}}, \quad b_{12} = 1.76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{Дж}},$$

$$b_{21} = 2.40 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{Дж}}, \quad b_{22} = 4.44 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{Дж}},$$

– Коэффициенты необратимости для прямого и обратного порядка разделения по формулам (3.2), (3.4), (3.6), (3.8)

$$a_{11} = 1.83 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}, \quad a_{12} = 4.37 \cdot 10^{-11} \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2},$$

$$a_{21} = 2.11 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}, \quad a_{22} = 5.27 \cdot 10^{-11} \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}.$$

3 Проверим условия согласованности (3.10), (3.11)

Для прямого порядка и обратного порядков, соответственно, получим из (3.10)

$$14.11 \geq 11.23, \quad 56.90 \geq 2.72,$$

то есть, условия согласованности выполнены.

4 Максимальная производительность каскада для прямого и обратного порядка разделения по формуле (3.9)

$$g_F^{*I} = 2.17 \frac{\text{моль}}{\text{с}}, \quad g_F^{*II} = 0.50 \frac{\text{моль}}{\text{с}}.$$

Заданная производительность меньше максимальной только для прямого порядка разделения. Для обратного порядка, поменяем колонны местами, получив коэффициенты необратимости:

$$a_{21}^u = 6.20 \cdot 10^{-11} \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}, \quad a_{22}^u = 1.55 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}.$$

Проверим условие согласованности и найдем максимальную производительность каскада:

$$15.97 \geq 9.28, \quad g_F^{*II} = 2.32 \frac{\text{моль}}{\text{с}}.$$

Заданная производительность в данном случае будет меньше максимальной.

5. Для каждого из вариантов затраты теплоты по формулам (3.22), (3.23):

$$q_{11} = 24066 \text{ Вт}, \quad q_{12} = 30836 \text{ Вт}, \quad q_{21} = 47555 \text{ Вт}, \quad q_{22} = 48129 \text{ Вт}.$$

Суммарные затраты теплоты для разделения исходной смеси с заданной производительностью $g_F = 0.8 \text{ моль/с}$ для прямого и обратного порядков разделения равны, соответственно

$$\bar{q}^I = 54902 \text{ Вт}, \quad \bar{q}^{II} = 95684 \text{ Вт},$$

Таким образом, целесообразно выбрать прямой порядок разделения, поскольку ему соответствует меньше затрачиваемой теплоты.

6 Заключение

На основе использования термодинамических балансов колонны бинарной ректификации идеальных смесей показано, что оценка ее производительности, в

функции затрат теплоты имеет форму выпуклой вверх параболы и характеризуется двумя характеристическими параметрами: обратимым КПД и коэффициентом необратимости. Через эти параметры выражена предельная производительность колонны и КПД, соответствующий предельной производительности. Показано, как на значения этих параметров влияют характеристики смеси и кинетические коэффициенты тепло и массопереноса. Предложена процедура уточнения характеристических параметров по данным измерений на действующей колонне. Полученные результаты позволили поставить и решить задачу о выборе последовательности разделения смеси из трех компонентов по условию минимума суммарных затрат теплоты в каскаде из двух колонн. Показано, что на порядок разделения влияет не только кинетика массо-, но и теплообмена в колоннах. Предложена процедура расчета порядка разделения.

Обозначения

g — расход, моль/с;

h — мольная энтальпия, Дж/моль;

\bar{k} — эффективный коэффициент массопереноса, моль/(с·м);

β — коэффициент теплообмена;

l — координата, характеризующая положение по высоте колонны, м;

P — давление, Па;

p — мощность, Вт;

q_+, q_- — потоки теплоты подводимой в кубе и отводимой в дефлегматоре, Вт;

$R = 8.31$ Дж/(моль·К) — Универсальная газовая постоянная;

s — мольная энтропия, Дж/(моль·К);

T_+, T_- — температуры греющего пара в кубе и охлаждающей воды в дефлегматоре соответственно К;

V — расход паровой смеси, моль/с;

x — мольная концентрация низкокипящего компонента в жидкой фазе, моль/моль;

y — мольная концентрация низкокипящего компонента в паровой фазе, моль/моль;

y^0 — равновесная концентрация низкокипящего компонента в паровой фазе, моль/моль;

α — коэффициент относительной летучести;

r — мольная теплота парообразования, Дж/моль;

ε — степень отбора;

μ — химический потенциал, Дж/моль;

σ — производство энтропии, Вт/К.

Индексы

B — для переменных, относящихся к кубу;

D — для переменных, относящихся к дефлегматору;

F — для переменных, относящихся к исходной смеси;

j — индекс компонента в смеси,

i — вариант порядка разделения.

Список литературы

1. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Учебник для вузов. М.: Химия, 1987.
2. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981.
3. *Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия. 1978.
4. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.:Химия, 1983.
5. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Ленинград: Химия, 1976.
6. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л.* Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Химия, 1979.
7. *Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S., Tsirlin A.M.* Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. // Chichester: John Wiley and Sons, 1999.
8. *Tsirlin A.M., Grigorevsky I.N.* Thermodynamical estimation of the limit capacity of irreversible binary distillation - J. Non-Equilibrium Thermodynamics, 2010, V.35 p.213-233
9. *Амелькин С.А., Бурцлер Й.М., Хоффман К.Х., Цирлин А.М.* Оценка предельных возможностей процессов разделения. //Теорет.осн. хим. технологии. Т. 35, № 3. 2001 г.
10. *Tsirlin A. M., Kazakov V.A.,* Irreversible work of separation and heatdriven separation // J.Phys.Chem. В 2004. V.108. Р 6035–6042.
11. *Цирлин А.М.* Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука, 2003.

12. *Цирлин А.М., Зубов Д.А., Барбот А.* Учет фактора необратимости в процессе бинарной ректификации. // Теорет.осн. химической технологии. Т.40, №2, 2006.