

## Содержание

Перегонка .....	2
Ректификационная колонна .....	3
Простая перегонка.....	4
Ректификация.....	7
Материальный баланс ректификационной колонны. ....	11
Периодическая ректификация.....	12
Особенности расчета ректификационной колонны.....	13

## **Перегонка**

Перегонка жидкостей представляет собой процесс, в котором разделяемая жидкая смесь нагревается до кипения, а образующийся пар отбирается и конденсируется. В результате получают жидкость-конденсат. состав которой отличается от состава начальной смеси. Повторяя много раз процессы испарения конденсата и конденсации, можно практически полностью разделить исходную смесь на чистые составные части (компоненты).

Процесс перетолки основан на том, что жидкости, составляющие смесь, обладают различным давлением (упругостью) пара при одной и той же температуре. Поэтому состав пара, а следовательно, и состав жидкости, получающейся при конденсации пара, будут несколько отличаться от состава начальной смеси: легколетучего компонента в паре будет содержаться больше, чем в перегоняемой жидкости. Очевидно, что в неиспарившейся жидкости концентрация труднолетучего компонента при этом должна увеличиться.

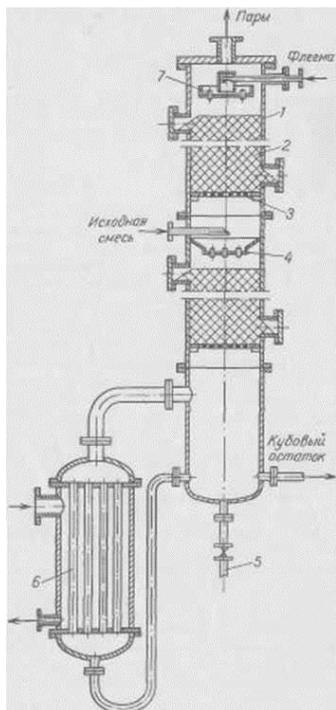
В простейшем случае перегонка почти не отличается от выпарки. Но выпарке подвергаются растворы, состоящие из летучего растворителя и практически нелетучего растворенного вещества, а при перегонке в пар переходят и растворитель и растворенное вещество.

Перетопка является одним из важнейших технологических процессов разделения и очистки жидкостей и сжиженных газов в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

Перегонку подразделяют на два основных вида: простую перегонку (или дистилляцию) и ректификацию. К простой перегонке относят также перегонку с водяным паром и молекулярную дистилляцию.

Ректификация наиболее полное разделение смесей жидкостей, целиком или частично растворимых друг в друге. Процесс заключается в

многokrатном взаимодействии паров с жидкостью-флегмой, полученной при частичной конденсации паров.



### Ректификационная колонна

При взаимодействии поднимающихся паров со стекающей жидкостью происходят частичная конденсация и частичное испарение жидкости (флегмы) за счет теплоты конденсации. При этом из пара конденсируется преимущественно высококипящий компонент (ВК), а из флегмы испаряется преимущественно НК. Таким образом, стекающая флегма непрерывно обогащается ВК, а поднимающиеся пары НК. Пар конденсируется в специальном теплообменнике-конденсаторе (или дефлегматоре). Часть этого конденсата в виде флегмы идет на орошение колонны, другую часть *дистиллят* или *ректификат* отбирают как готовый продукт. Жидкость, выходящую из нижней части колонны, называют *кубовым остатком*. Для образования восходящих потоков паров колонну снабжают кипятильником, в котором

происходит испарение части кубового остатка. Исходная смесь, подлежащая разделению, в виде кипящей жидкости подается в колонну.

В общем случае жидкая смесь может состоять из нескольких компонентов. В простейшем случае из двух, например, из компонентов А и В. Характер поведения жидкой смеси зависит главным образом от природы составляющих ее веществ и давления.

Для идеальных растворов характерно, что сила взаимодействия между «семи молекулами (одноименными и разноименными) равна. При этом общая сила, с которой молекула удерживается в смеси, не зависит от состава смеси. Очевидно, что парциальное давление в этом случае должно зависеть лишь от числа молекул, достигающих в единицу времени поверхности и жидкости со скоростью, необходимой для преодоления внутреннего притяжения молекул, т.е. при данной температуре давление соответствующего компонента во «растает пропорционально его содержанию в жидкой смеси (закон Рауля).

Первый закон Коновалова формулируется так: пар обогащается тем компонентом, при добавлении которого к жидкости повышается давление пара над ней или снижается ее температура кипения, или пар всегда более обогащен НК, чем соответствующая ему равновесная жидкая фаза.

Первый закон Коновалова дополняется первым правилом Вревского. отражающим влияние температуры на равновесные составы фаз: при повышении температуры бинарной смеси в парах возрастает относительное содержание того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

### **Простая перегонка**

Обычно процесс простой перегонки проводят периодически, хотя в принципе этот процесс можно организовать и непрерывным.

При периодической перегонке жидкость постепенно испаряется, и образующиеся при этом пары непрерывно удаляются из системы и конденсируются с получением дистиллята (иногда этот способ называют простой дистилляцией). При этом содержание НК в кубовой (исходной) жидкости уменьшается, что приводит к снижению содержания НК в дистилляте в начале процесса содержание НК максимально, а в конце минимально.

Простую перегонку можно проводить при атмосферном давлении или под вакуумом (для снижения температуры перегонки).

Для получения нужных фракций (или разного состава дистиллята) применяют фракционную, или дробную, перегонку.

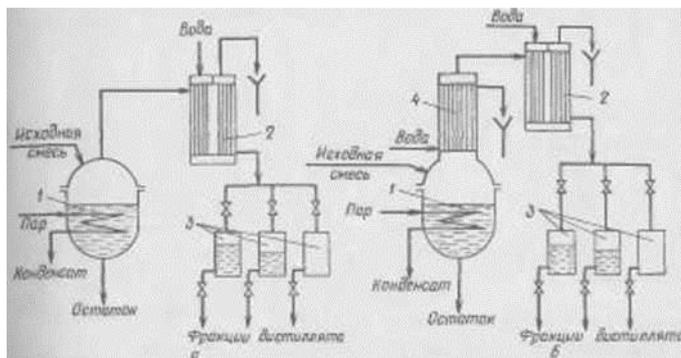


Схема установки для простой перегонки и перегонки с дефлегмацией

Перегонка с водяным паром. Когда смешаны две взаимонерастворимые жидкости, то каждая из них полностью сохраняет свои свойства. Такая смесь легко может быть разделена на составные части отстаиванием. Система состоит из двух компонентов и трех фаз (двух жидких и одной паровой) и, следовательно, обладает одной степенью свободы:

$$C - K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 \approx 1$$

Это указывает на то, что каждой определенной температуре кипения смеси соответствует вполне определенное давление. При этом каждый из компонентов будет вести себя так, как будто он находится один в чистом виде, т.е. в этом случае парциальное давление каждого компонента не зависит от его содержания в смеси.

Температура кипения такой смеси всегда ниже температуры кипения

чистых компонентов, что используется для перегонки с паром нерастворимых в воде жидкостей. Эта температура постоянна независимо от состава жидкой смеси, пока в жидкости присутствуют хотя бы следы второго компонента, но при исчезновении его температур возрастает скачкообразно до температуры кипения компонента, оставшегося в жидкой фазе. До этого момента в 1 м<sup>3</sup> пара над смесью содержится такое количество каждого компонента, какое заключалось бы в нем, если бы каждый из компонентов находился порознь при той же температуре.

Если в жидкость, не смешивающуюся с водой, добавить воду, температура кипения такой смеси при атмосферном давлении будет ниже 100 С.

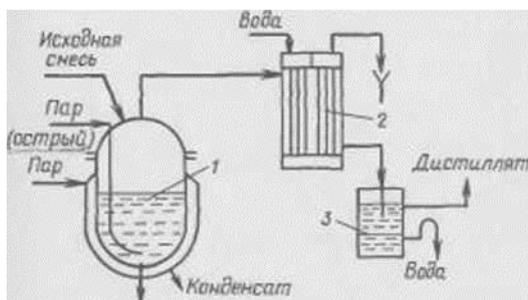
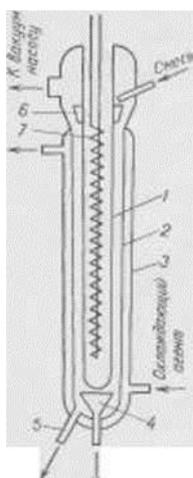


Схема установки для перегонки с простым паром.

Перегонка с водяным паром целесообразна только в случае обязательного выделения из относительно нелетучей среды летучих компонентов, не смешивающихся с водой при нормальной температуре. Иногда по аналогичному принципу проводят *перегонку с инертным газом* (азот, диоксид углерода и др.), которая позволяет снизить температуру процесса. Но перегонка с инертным газом более сложна, ведет к резкому снижению коэффициента теплоотдачи в конденсаторе, сопровождается большим уносом очищаемого компонента с инертным газом.

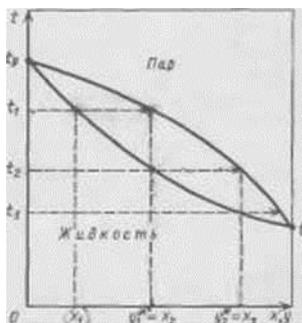


Молекулярная дистилляция. Обычно молекулярную дистилляцию применяют для разделения нетермостойких смесей, температура кипения которых достаточно высока.

Схема устройства аппарата для перегонки молекулярной дистилляцией.

### Ректификация

Как отмечалось ранее, ректификация-это процесс разделения жидких смесей, который сводится к одновременно протекающим и многократно повторяемым процессам частичного испарения и конденсации разделяемой смеси на поверхности контакта фаз. Принцип ректификации наглядно виден из анализа диаграммы.



Обычно процесс ректификации проводят в компактных аппаратах колоннах (чаще в тарельчатых, а также в насадочных и пленочных). Этот процесс осуществляется при атмосферном и повышенном давлениях, под вакуумом. Под избыточным давлением обычно проводят ректификацию сжиженных газов, например, для разделения кислорода и азота; под вакуумом-для разделения высококипящих и нетермостойких веществ, а также смесей компонентов с близкими температурами кипения. Ректификацию обычно проводят в установках

непрерывного действия. Периодическую ректификацию используют в случае часто меняющихся по составу смесей и при небольших производительностях.

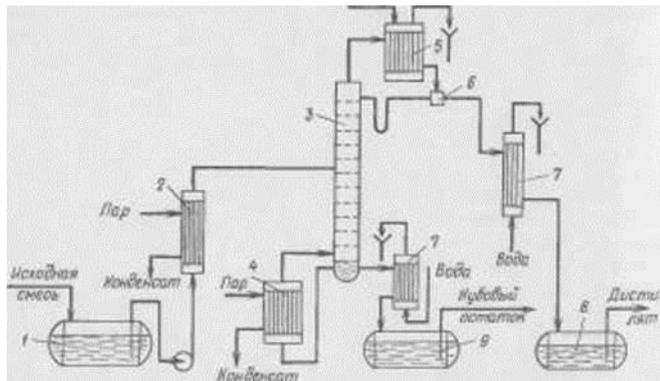


Схема ректификационной колонны с непрерывным действием

Для непрерывного проведения ректификации необходимо, чтобы поступающая на разделение смесь соприкасалась со встречным потоком пара с несколько большей концентрацией ВК, чем в жидкой смеси. Потому исходную смесь подают в то место ректификационной колонны 3, которое соответствует этому условию. Место ввода исходной смеси, нагретой до температуры кипения в подогревателе 2, называют тарелкой питания или питательной тарелкой. Положение тарелки питания или ввода исходной смеси специально рассчитывается. Тарелка питания делит колонну на две части: верхнюю *укрепляющую* и нижнюю - *исчерпывающую*. В укрепляющей части происходит обогащение поднимающихся паров низкокипящим компонентом, а в исчерпывающей удаление НК. Поток пара, поднимающегося по ректификационной колонне, поддерживается испарением части кубовой жидкости в кипятильнике 4, а поток жидкости, текущей по колонне сверху вниз, возвратом части флегмы, образующейся при конденсации выходящих из колонны паров в дефлегматоре 5. Отметим, что отношение количества киломолей флегмы  $\Phi$ , приходящееся на 1 кмоль отбираемого дистиллята называют флегмовым числом  $R$ . Понятие о флегмовом числе введено для удобства анализа и расчета процесса ректификации.

К достоинствам непрерывной ректификации относятся высокая

производительность, однородность получаемого продукта, легкость автоматизации, возможность рекуперации теплоты.

При непрерывной ректификации многокомпонентных смесей в установке должна быть не одна колонна, а больше, так как в одной колонне можно разделить смесь только на два продукта.

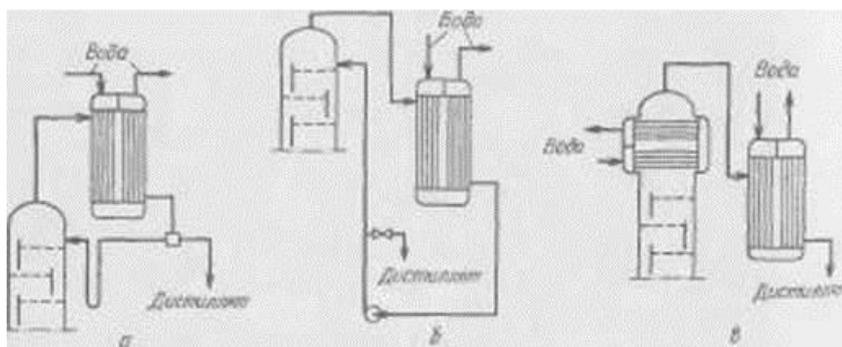
С увеличением числа компонентов исходной смеси возможное число вариантов взаимного соединения колонн быстро возрастает.

Ректификационные аппараты. Основными типами аппаратов для проведения процесса ректификации являются тарельчатые и насадочные колонны, которые по устройству принципиально не отличаются от тарельчатых и насадочных абсорберов. Кроме того, в ряде случаев, в основном для ректификации под вакуумом, используют пленочные колонны. Все эти аппараты, в отличие от абсорберов, для снижения потерь теплоты покрывают тепловой изоляцией.

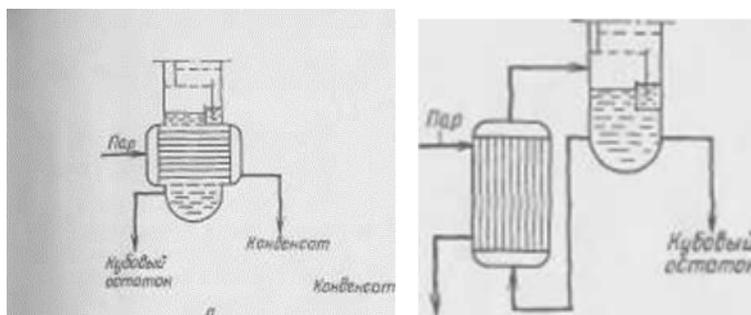
Для увеличения поверхности фазового контакта в насадочных ректификационных колоннах часто применяют фасонную насадку с большими удельной поверхностью и свободным объемом (проволочные спирали, металлическая насадка и т. п.). Обычно такую достаточно дорогую насадку применяют для разделения смесей компонентов с близкой температурой кипения.

Основной отличительной особенностью ректификационных колонн является то, что для проведения ректификации они должны быть снабжены соответствующей теплообменной аппаратурой (кипятильником, подогревателем, конденсатором-дефлегматором, холодильниками дистиллята и кубового остатка).

Обычно дефлегматор устанавливают выше верха колонны, для того чтобы флегма стекала в колонну самотеком. Если высота колонны велика, то для удобства ее обслуживания и снижения высоты здания дефлегматор устанавливают ниже верха колонны.



Используют различные по устройству кипяильники, которые встраивают внутрь колонны или делают выносными. Последний вариант на практике встречается чаще, так как в этом случае облегчаются ремонт и замена кипяильника. Такие кипяильники обычно устанавливают ниже колонны для улучшения естественной циркуляции кубовой жидкости.



Известно два основных метода анализа работы и расчета ректификационных колоше графоаналитический (часто этот метод называют графическим) и аналитический. Графический метод проще и нагляднее, поэтому с него и начнем рассмотрение анализа работы и расчета ректификационных колошь. При этом необходимо ввести следующие основные допущения, мало искажающие действительный процесс, но существенно упрощающие его авалю и расчет:

1) молярные теплоты испарения компонентов при одной и той же температуре приблизительно одинаковы (правило Трутона), поэтому каждый киломоль пара при конденсации испаряет 1 кмоль жидкости, следовательно, количество поднимающихся паров в любом сечении колонны одинаково;

2) в дефлегматоре не происходит изменения состава пара. Если весь пар конденсируется в дефлегматоре, то это положение полностью

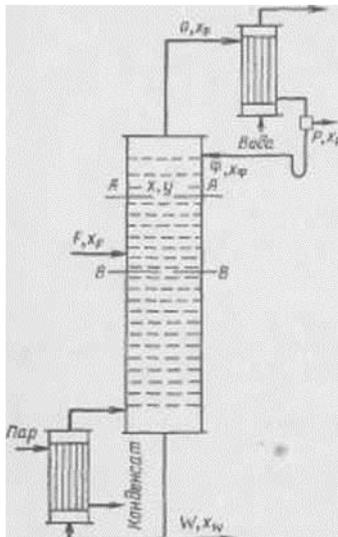
соответствует заданным условиям. Следовательно, состав ректификационной колонны, равен составу дистиллята, т.е.  $y_p = x_2$ ;

3) при испарении жидкости в кипятыльнике не происходит изменения ее состава. Следовательно, состав тора, образующегося в кипятыльнике, соответствует составу кубового остатка.

4) теплоты смешения компонентов разделяемой смеси равны 0.

Оговорим, что при этом перед подачей в колонну смесь подогревают до температуры кипения жидкости в том сечении колонны, в которое она поступает.

### Материальный баланс ректификационной колонны.



Введем обозначения:

$F, x_F$  - поток (кмоль/с) и концентрация (молярные доли) НК исходной смеси;

$P, x_P$  поток и концентрация НК дистиллята;

$W, x_W$  - поток и концентрация НК кубового остатка;

$\Phi, x_\phi$  поток и концентрация НК флегмы;

$S$ -количество пара (кмоль/с). выходящего из колонны.

Тогда материальный баланс колонны по всему потоку

$$F + \Phi = G + W.$$

но  $G = P + \Phi$ , и поэтому

$$F = P + W$$

## Материальный баланс по низкокипящему компоненту

$$F x_F = P x_p + W x_w$$

Уравнения рабочих линий. Поскольку условия работы укрепляющей и исчерпывающей частей ректификационной колонны различны, то рассмотрим материальные балансы для них отдельно.

Для *укрепляющей* части колонны возьмем произвольное сечение *A-A* (см. рис. 17-17), которому соответствуют текущие концентрации и составим материальный баланс по НК для верха этой части колонны

$$y = y_p - (L/G)(x_p - x)$$

где *L* - количество флегмы, стекающей в верхней части колонны.

Причем

$$L = \Phi - PR$$

Откуда получаем уравнение рабочей линии укрепляющей части колонны:

$$y = [R/(R+1)]x + x_p/(R+1).$$

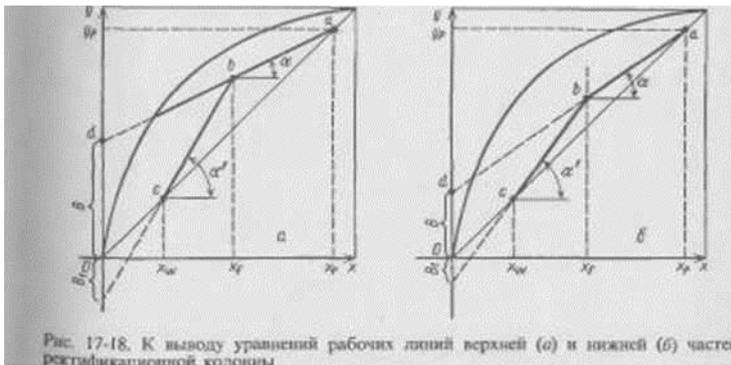


Рис. 17-18. К выводу уравнений рабочих линий верхней (а) и нижней (б) частей ректификационной колонны

## Периодическая ректификация

Периодически действующие ректификационные установки применяют, как правило, для разделения жидких смесей в тех случаях, когда использование непрерывнодействующих установок нецелесообразно.

Обычно это характерно для технологических процессов, в которых количества подлежащих разделению смесей невелики и требуется определенное время для накопления этих продуктов перед разделением или в условиях часто меняющегося состава;» исходной смеси. Последний случай специфичен для таких технологических процессов, в которых спектр получаемых продуктов весьма разнообразен.

Периодическую ректификацию проводят на установках с практически идентичных принципиальной схеме.

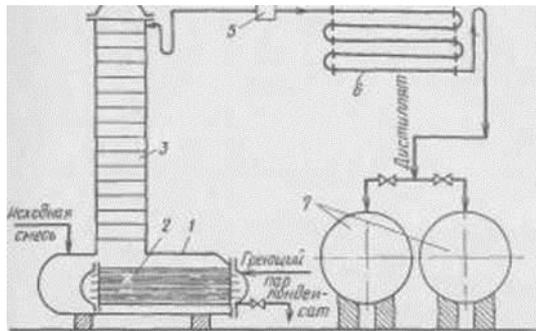


Схема установки для проведения периодической ректификации.

При выводе уравнения рабочей линии *исчерпывающей* части колонны следует учитывать, что количество орошения этой част колонны увеличивается на величину расхода  $F$  исходной смеси

Итак, рабочая линия укрепляющей части колонны пересекает диагональ в точке с абсциссой  $x_p$ , а рабочая линия исчерпывающей части в точке с абсциссой  $x_w$ .

Анализ положения рабочих линий в зависимости от величины флегмового числа позволяет найти пределы изменения значений выбор для оптимальной организации процесса. Практически флегмовое число не бывает задано, и его нужно правильно выбрать. Это особенно важно при больших производительностях установки.

### **Особенности расчета ректификационной колонны**

Принципиально технологические расчеты ректификационных колонн

аналогичны расчет им других массообменных аппаратов и основаны на тех же закономерностях. Следует, однако, отметить, что процесс ректификации значительно сложнее, например, процесса абсорбции, так как в этом процессе перенос вещества всегда сопровождается теплопереносом. На первый взгляд может показаться, что скорость процесса ректификации зависит только от скорости подвода теплоты к разделяемой смеси. Однако в действительности это не так. Конечно, без подвода теплоты процесс ректификации происходить не будет. Но скорость процесса и его эффективность, как и в любом другом массообменном процессе, зависят обычно от скорости массопереноса между фазами, т.е. от скорости массоотдачи в фазах. Поэтому и для ректификации справедливы все положения влияния на скорость процесса гидродинамических условий, физических свойств фаз к другим факторам, выявление лимитирующей стадии процесса, определение его движущей силы и т.д.

Вместе с тем сопряженность процессов массо- и теплопереноса является спецификой ректификации, что приводит к некоторым последствиям, усложняющим анализ и расчет данного процесса. Некоторые из них кратко рассмотрены ниже:

- 1) температура кипения кубовой жидкости выше температуры кипения дистиллята (и, конечно, флегмы). Если различия между этими температурами значительны, то вклад массопереноса вследствие этой разности температур (большее обогащение пара НК, а флегмы-ВК) может быть заметим:

- 2) иногда возможно существенное изменение физических свойств сред по высоте колонны, что может повлиять не только на скорость массопереноса, но даже и на величину поверхности контакта фаз (ухудшение или улучшение смачиваемости насадки, изменение размеров пузырьков и т.д.). Последнее обстоятельство связано в основном с изменением поверхностного натяжения жидкости как следствием изменения ее состава и температуры;

3) допущение при анализе и расчете ректификационных колонн равенства молярных теплот испарения компонентов иногда может дать достаточно большие отклонения. Анализ этих возможных эффектов следует проводить в каждом конкретном случае;

4) нижняя часть ректификационной колонны работает при большем орошении по сравнению с верхней, поэтому часто необходимо рассчитывать верхнюю и нижнюю части колонны отдельно.

Если многокомпонентную смесь необходимо разделить на составляющие ее компоненты  $k$ , то число  $N$  колонн, должно быть  $N = k - 1$ . При этом расчет каждой колонны, которую в этом случае называют *простой*, может быть произведен по аналогии с расчетом колонны для бинарной ректификации. Тогда в каждой колонне, за исключением последней, в результате проведения процесса ректификации получают один практически чистый компонент и смесь других компонентов, которые разделяются в последующих колоннах. В последней колонне установки получают два практически чистых компонента.

Часто не требуется четкого разделения исходной смеси на составляющие компоненты, а достаточно получать фракции определенного состава. Данный процесс можно осуществить в одной колонне, отбирая, по ее высоте нужные фракции компонентов. Такую колонну называют *сложной*. Она представляет собой несколько простых колонн, поставленных одна на другую. В этом случае существенно снижается необходимая производственная площадь, а число насосов для перекачивания разделяемой смеси из одной колонны в другую в установке, состоящей из простых колонн, сводится к одному.

Организация материальных и тепловых потоков в сложных колоннах для многокомпонентной ректификации практически не отличается от организации потоков в простых колоннах для разделения бинарной смеси. Однако в отличие от бинарной в многокомпонентной смеси кроме веществ, обладающих наибольшей и наименьшей относительной летучестью,

существуют соединения, которые по значениям относительной летучести (или температур кипения) располагаются между низкокипящим и высококипящим компонентами. Поэтому расчет ректификационных колонн для разделения многокомпонентных смесей намного сложнее расчета аппаратов для разделения бинарных систем. При этом возможна постановка задачи не полного разделения многокомпонентной смеси на составляющие компоненты, а выделения из этой смеси одного или нескольких компонентов.

Материальный и тепловой балансы сложной колонны для разделения ректификацией многокомпонентной смеси на фракции аналогичны уравнениям, выведенным ранее для бинарной смеси.