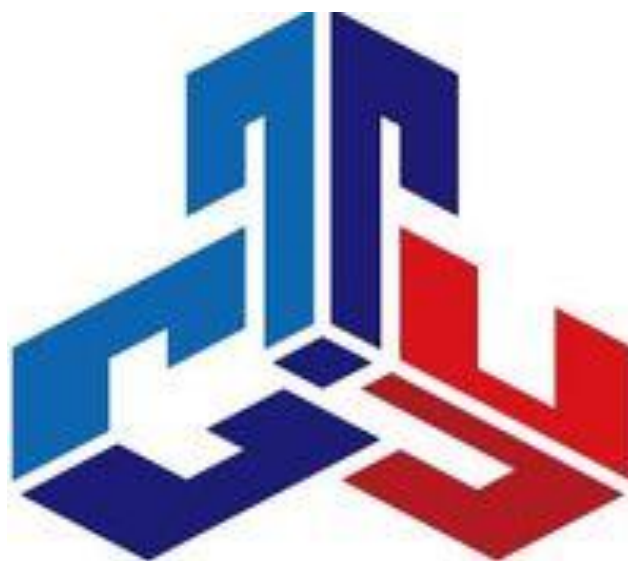


**СОВРЕМЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**



**ПРОЦЕССЫ и АППАРАТЫ  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Учебно-методическое пособие

Рязань, 2018

УДК 66.0(076)  
ББК 24  
П84

**Процессы и аппараты химических технологий : - Уч.-метод.пособие/**  
сост. Демихов В.Н., Лопатин Е.И., Ширяев А.Г.  
Совр. техн. универ-т. – Рязань, 2018. – 68 с. – 50 экз.

*Рецензент:*  
*к.х.н., доц; нач. ПТО ООО «Экотранс» Никандров Г. А.*

Пособие предназначено для студентов-бакалавров,  
обучающихся по направлению «Химическая технология».  
Содержит материалы по основным процессам и аппаратам химической  
технологии.

*Печатается по решению Ученого Совета  
Современного технического университета.*

УДК 66.0(076)  
ББК 24  
П84

© В.Н. Демихов, Е.И. Лопатин, А.Г. Ширяев  
© Современный технический университет, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие признаки массообменных процессов	4
2	Основное уравнение массопередачи	5
3	Правило фаз гиббса применение к процессам массообмена	5
4	Сущность процесса ректификации	6
5	Изобарные температурные кривые	8
6	Уравнение и кривая равновесия фаз бинарной смеси	9
7	Энтальпийная диаграмма	10
8	Уравнение рабочей линии	11
9	Определение числа теоретических тарелок графическим методом	14
10	Эффективность тарелки	17
11	Способы создания орошения в колонне	17
12	Способы подвода тепла в низ колонны	20
13	Особенности перегонки с водяным паром	20
14	Выбор давления в ректификационной колонне	22
15	Ректификация многокомпонентных смесей	23
16	Классификация аппаратов колонного типа	26
17	Закономерности процесса ректификации	41
18	Абсорбция и десорбция	41
19	Экстракция	49
20	Закономерности процесса экстракции	58
21	Адсорбция	59
22	Десорбция	63
	Рекомендуемая литература	68

## 1 ОБЩИЕ ПРИЗНАКИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Массообменные или диффузионные процессы связаны с переходом компонентов из одной фазы в другую с целью их разделения.

Все массообменные процессы обладают рядом общих признаков.

1. Они применяются для разделения смесей.
2. В любом процессе участвуют, по крайней мере, две фазы: жидкая и паровая (перегонка и ректификация), жидкая и газовая (абсорбция), твердая и парогазовая (адсорбция), твердая и жидкая (адсорбция, экстракция), две жидких (экстракция).
3. Переход вещества из одной фазы в другую осуществляется за счет диффузии.
4. Движущей силой массообменных процессов является разность концентраций или градиент концентраций. Процесс протекает в направлении той фазы, в которой концентрация компонента меньше.
5. Перенос вещества из одной фазы в другую происходит через границу раздела фаз, на которой предполагается состояние равновесия фаз.
6. Диффузионные процессы обратимы, т.е. направление процесса определяется законами фазового равновесия.
7. Переход вещества из одной фазы в другую заканчивается при достижении динамического равновесия.

Состояние равновесия следует понимать так, что обмен между фазами не прекращается, однако скорости перехода компонентов из одной фазы в другую выравниваются.

### Классификация массообменных процессов

		Фаза источник		
		Г	Ж	Т
Фаза приемник	Г	Мембранные процессы	перегонка ректификация Десорбция I	Десорбция II
	Ж	абсорбция	экстракция	Десорбция II
	Т	адсорбция		Фазовый переход 2 рода

*Ректификация*- процесс многократного противоточного контактирования встречных неравновесных потоков пара и жидкости с целью разделения жидких гомогенных смесей на фракции.

*Абсорбция* – процесс избирательного поглощения компонентов газовой смеси жидким поглотителем – абсорбентом.

*Экстракция*- процесс избирательного извлечения компонентов из жидкой смеси (или из твердого вещества) жидким экстрагентом.

*Адсорбция* – процесс избирательного поглощения компонентов газовой или жидкой смеси твердым поглотителем – адсорбентом.

Сушка – процесс удаления жидкости (влаги) из твердых материалов

Мембранные процессы – избирательное извлечение компонентов смеси или их концентрирование с помощью полупроницаемой перегородки- мембраны.

## 2 ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МАССОПЕРЕДАЧИ

Известны два вида переноса вещества – молекулярная и конвективная диффузия. Молекулярная диффузия обусловлена переносом молекул вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией и протекает в неподвижной среде или ламинарных пограничных слоях.

Скорость переноса вещества из одной фазы в другую  $dM$  пропорциональна движущей силе процесса  $\Delta$ , характеризующей степень отклонения систем от состояния равновесия, и поверхности контакта фаз  $dF$ . Следовательно:

$$dM = k\Delta dF \quad (4)$$

где  $k$  коэффициент массопередачи. (аналогично с теплопередачей)

Коэффициент массопередачи характеризует массу вещества, переданную из одной фазы в другую в единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе процесса, равной единице.

Коэффициент массопередачи отражает уровень интенсификации процесса: чем больше величина  $k$ , тем меньше их размеров требуется аппарат для передачи заданного количества вещества. Одновременно следует воздействовать и на величину поверхности контакта фаз, стремясь ее максимальному развитию и обновлению в единице объема аппарата. Наибольшее влияние на интенсивность массоперенос оказывают гидродинамические и конструктивные факторы.

## 3. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА ПРИМЕНЕНИЕ К ПРОЦЕССАМ МАССООБМЕНА

При равновесии во всех частях системы должны быть постоянными давление и температура, в противном случае будут протекать процессы массо- и теплообмена.

Для равновесных систем выполняется правило фаз Гиббса, которое устанавливает зависимость числа степеней свободы ( $N$ )

$$N = K + 2 - \Phi \quad (5)$$

где  $N$  – число степеней свободы системы;  $K$  – число компонентов;  $\Phi$  – число фаз.

Число степеней свободы системы – это число независимых переменных (температура, давление, концентрация компонентов), которые можно произвольно в определенных пределах изменять, не изменяя равновесие системы.

В равновесной системе ( $N = 0$ ) число сосуществующих фаз не может быть более  $\Phi = K + 2$ .

Для двухфазных систем, число степеней свободы системы равно числу компонентов ( $N = K$ ). В основном в курсе далее будут рассмотрены двухфазные системы.

Бинарная смесь  $K=2$ ,  $N=2$ , можно изменять температуру и концентрации, при постоянном внешнем давлении. В аппарате должен быть градиент  $t$  и  $x$  при постоянном  $p$ .

Для многокомпонентных систем (нефть)  $K \rightarrow \infty$  и  $N \rightarrow \infty$ , Поэтому для многокомпонентных систем (характерных для нефтепереработки) число степеней свободы может быть весьма велико.

### Массовый, мольный и объемный состав

Массовая доля компонента определяется отношением массы данного компонента к массе всей смеси

$$x_i = \frac{g_i}{g} = \frac{g_i}{\sum g_i} \quad (1)$$

Учитывая, что суммарная масса смеси равна сумме масс отдельных компонентов смеси т.е.

$$g = g_1 + g_2 + \dots + g_n = \sum g_i \quad (2)$$

можно написать

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = \sum x_i = 1 \quad (3)$$

т.е. сумма массовых долей всех компонентов смеси равна единице

Мольная доля какого - либо компонента смеси определяется как отношение числа молей данного компонента к общему числу молей смеси

$$x_i' = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (4)$$

где  $N_i$  число молей, определяется по следующему соотношению:

$$N_i = \frac{g_i}{M_i} \quad (5)$$

$$x_1' + x_2' + \dots + x_n' = \sum x_i' = 1 \quad (6)$$

Объемная доля компонента в смеси равна отношению объема данного компонента к объему всей смеси

$$v_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum V_i} \quad (7)$$

$$v_1 + v_2 + \dots + v_n = \sum v_i = 1 \quad (8)$$

Объемные доли применяют в тех случаях, когда при смешении не происходит изменения объема компонентов.

Для взаимного пересчета массовых и мольных долей используют следующие соотношения:

$$x_i' = \frac{\frac{x_i}{M_i}}{\sum \frac{x_i}{M_i}} \quad (9)$$

$$x_i = \frac{x_i' M_i}{\sum x_i' M_i} \quad (10)$$

При пересчете объемных концентраций в массовые или мольные (например, при пересчете кривых разгонки, построенных в объемных долях) пользуются соответствующими формулами расчета:

$$x_i = \frac{V_i \rho_i}{\rho_{см}} \quad (11)$$

где  $\rho_{см}$  – средняя плотность смеси.

#### 4 СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

Известны различные подходы и способы по обоснованию технологии перегонки и ректификации, а также принципов выбора конструкции аппарата для разделения бинарной смеси.

В качестве примера рассмотрим разделение бинарной смеси бензол-толуол. Известны состав и свойства компонентов исходной смеси. Проведем серию экспериментов. Поместим в перегонную колбу (рисунок 4.1) жидкость с известным составом (бензола 40 % и толуола 60%), при этом необходимо из этой смеси получить конденсат с составом бензола 99,9 % и толуола 0,01%.

После постепенного испарения и конденсации (рисунок 4.1) определим состав конденсата, получилось бензола 85% и толуола 15%. Т.е. достаточно хорошая степень

разделения компонентов при постепенном испарении не достигается. Данная конструкция неприемлема на практике.

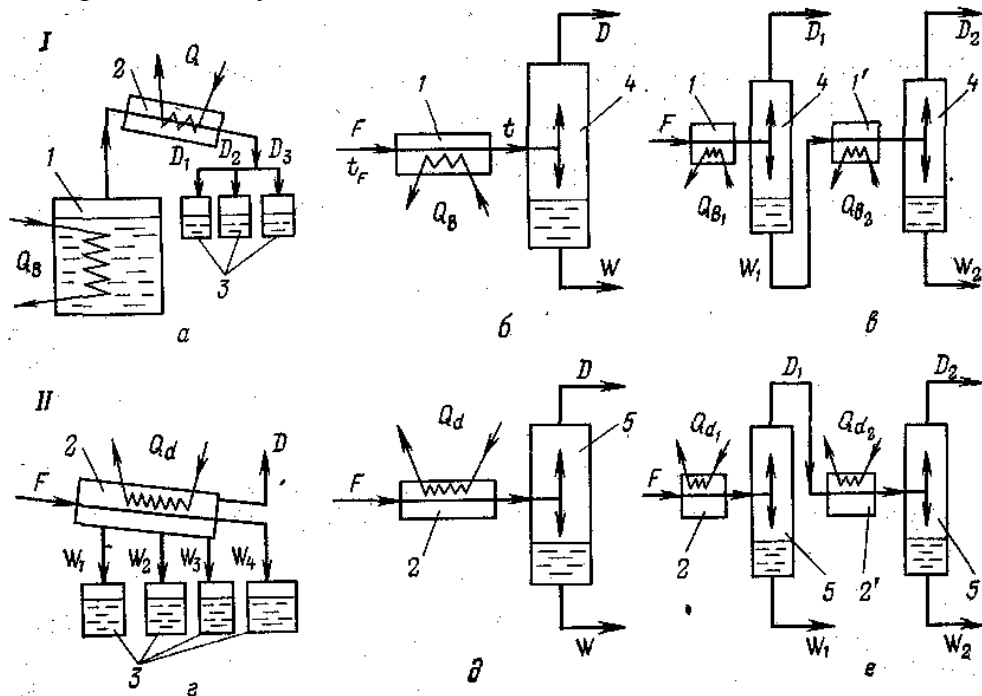
Принцип однократного испарения (конденсации) реализуется в пустотелом аппарате, называемом газосепаратор или пароотделитель (рисунок 4.1), полученный состав конденсата является неприемлемым (бензола 65% и толуола 35%), однако конструкция аппарата является более удачной по сравнению с предыдущим аппаратом.

Повторим несколько раз процессы однократного испарения и конденсации, поставив серию таких аппаратов (рисунок 4.1). При этом достигается желаемые составы паровой и жидких фаз, но масса конденсата незначительна по сравнению с массой исходной смеси. Также при этой технологии более громоздкое и дорогое аппаратное оформление.

Все предыдущие недостатки реализуются в одном аппарате, который включает процессы многократного испарения и конденсации на каждой ступени контакта, называемыми тарелками. На любой тарелке колонны происходит контакт между парами, поднимающимися на эту тарелку и жидкостью, стекающей на эту тарелку (рисунок 4.2)

Очевидно, изменение состава фаз будет происходить в том случае, если будет градиент концентраций и температур. Поскольку давление в колонне постоянно, то это условие будет выполняться, если температура потока жидкости будет меньше, чем температура паров. Наименьшая температура должна быть в верхней части колонны, а наибольшая в нижней части колонны. При контакте этих потоков происходит изменение состава фаз до равновесных. В нижней части колонны необходим подвод тепла, а верхней необходимо охлаждение.

Контактирование встречных потоков фаз осуществляется до тех пор, пока не будут достигнуты желаемые составы продуктов колонны. Этот процесс называется ректификацией, и колонна называется ректификационной. Верхняя часть будет концентрационной или укрепляющей, а нижняя часть отгонной или исчерпывающей, место ввода сырья в колонну называется питательной секцией.



**Рис.4.1. Основные виды процессов испарения и конденсации:**

**I—**процессы испарения; **а—**постепенное; **б —** однократное (ОИ); **в—**многократное;

**II—** процессы конденсации; **а —** постепенная; **д -** однократная (ОК); **в —** многократная; **1, 1' —** испаритель; **2, 2' ~** конденсатор; **3 —** приемник; **4, 4' —** испаритель; **5, 5' —** разделительный сосуд (сепаратор).

В зависимости от назначения колонны могут быть полными, которые имеют концентрационную и отгонные секции, или неполными: укрепляющая колонна не имеет отгонной секции, а отгонная колонна - концентрационной секции. Кроме того, различают простые и сложные колонны. В простой колонне сырье разделяется на два продукта, а в сложной колонне число отбираемых продуктов более двух.

Таким образом, обосновали конструкцию аппарата для разделения бинарной смеси и необходимо доказать расчетными методами, что этот аппарат является приемлемым.

### 5 ИЗОБАРНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КРИВЫЕ

Построим изобары жидкости и пара ( при постоянном давлении). По оси абсцисс отложены концентрации жидкой и паровой фаз, по оси ординат - температура (рисунок 7.1, нижние кривые) . Получаются две кривые, которые имеют две общие точки: точку  $A$  при , отвечающую температуре кипения бензола и точку  $B$  при , соответствующая температуре кипения толуола. Кривая  $AA_1A_2B$ , определяющая зависимость между температурой системы и составом жидкой фазы, называется линией кипения. Кривая  $AB_1B_2B$ , определяющая зависимость между температурой системы и составом паровой фазы, называется линией конденсации или насыщенных паров.

Пары жидкости могут быть насыщенными и перегретыми. Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью. Чем выше температура, тем выше давление, при котором находится данная равновесная система. Для насыщенных паров существует однозначная зависимость между давлением паров и температурой. Ненасыщенными (перегретыми) парами называются пары, которые при данных температуре и давлении образуют однофазную систему. Жидкая фаза отсутствует.

Равновесные паровая и жидкая фазы имеют одинаковые температуру и поэтому на изобарных температурных кривых равновесные составы фаз будут определяться точками пересечения горизонталей, с линиями кипения и конденсации, эти горизонтальные отрезки называются конодами (например  $A_1B_1$ ).

Область диаграммы, лежащая под кривой  $AA_1A_2B$ , отвечает некипящей жидкости (точка  $F$ ). Область диаграммы выше кривой конденсации  $AB_1B_2B$ , отвечает перегретым парам (точка  $E$ ).

Любая точка, лежащая между кривыми конденсации и кипения, например точка  $C$ , характеризует двухфазную систему (пар-жидкость).

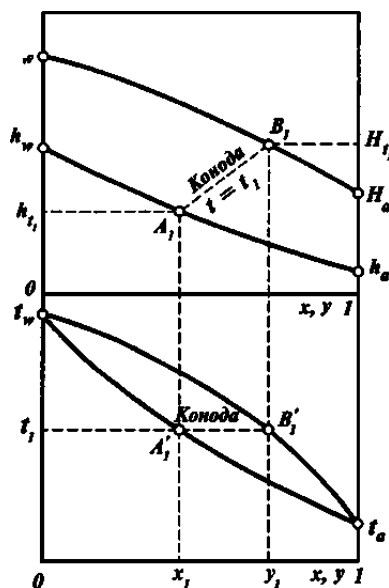


Рис.7.1. Представление процесса ОИ (ОК) бинарной смеси на энтальпийной диаграмме и изобарных температурных кривых



## 5.2 Закон-Рауля-Дальтона

Изобарные кривые можно построить экспериментально, а также расчетным методом.

Точка  $A_1$  на кривой кипения жидкости может быть найдена по закону Рауля. Парциальное давление компонента  $p_i$  идеального раствора равно произведению давления насыщенных паров  $P_i$  при данной температуре на мольную концентрацию компонента в жидкой фазе  $x'$ :

$$p_i = P_i x_i' \quad (20)$$

Давление насыщенных паров каждого компонента вычисляют по эмпирическим формулам. Например, по формуле Антуана

$$\lg P_i = A - \frac{B}{C + t} \quad (21)$$

где  $A, B, C$  - константы, зависящие от свойств вещества и определяемые экспериментально;

$t$  - температура.

Известно, что жидкость начинает кипеть при такой температуре, при которой давление ее насыщенных паров становится равным внешнему давлению.

Условие кипящей жидкости:

$$P = \sum p_i = P_B x' + P_T (1 - x') \quad (22)$$

Откуда

$$x' = \frac{P - P_T}{P_B - P_T} \quad \text{- получили уравнение нижней изобары.} \quad (23)$$

По закону Дальтона парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению давления в системе на мольную долю компонента в газовой смеси

$$p_i = P y_i' \quad (24)$$

При равновесии давление во всех точках системы одинаково. Объединенный закон Рауля-Дальтона

$$p_i = P_B x_i' = P y_i' \quad (25)$$

$$y_i' = \frac{P_B}{P} \cdot x_i', \quad \text{-уравнение верхней изобары} \quad (26)$$

Следовательно, при данных температуры и давления системы равновесные составы паровой и жидкой фаз однозначно определяются давлениями насыщенных паров компонентов смеси.

## 6 УРАВНЕНИЕ И КРИВАЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Составы  $x'$  и  $y'$  равновесных жидкой и паровой фаз для бинарной смеси могут быть представлены графически при данном давлении системы (рисунок 7.2). Закон Рауля-Дальтона может быть представлен в следующем виде:

Для низкокипящего компонента:

$$y' = \frac{P_1}{P} \cdot x', \quad (29)$$

Для высококипящего компонента:

$$1 - y' = \frac{P_2}{P} (1 - x') \quad (30)$$

Разделим уравнение на уравнение, обозначим  $P_1 / P_2 = \alpha$  - относительная упругость

$$\frac{y'}{1-y'} = \alpha \frac{x'}{1-x'} \quad (31)$$

Уравнение равновесия фаз представляет собой гиперболу, проходящую через начало координат (рис. 7.2) диаграммы  $x' - y'$  (точка 0 и точку A с координатами  $x' = y' = 1$ ).

Коэффициент относительной летучести возрастает с понижением давления.

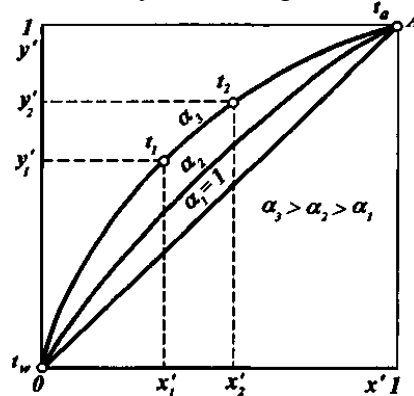


Рисунок 7.2 Кривая равновесия

## 7 ЭНТАЛЬПИЙНАЯ ДИАГРАММА

Для анализа и расчета процессов перегонки и ректификации используют энтальпийные диаграммы, дающие взаимосвязь составов жидкой и паровой фаз с их энтальпиями.

Энтальпия (или теплосодержание) жидкости равна количеству тепла, необходимого для нагрева жидкости от 0оС до заданной температуры. Энтальпия пара равна количеству тепла, необходимого для нагрева вещества от 0оС до заданной температуры учетом тепла испарения и перегрева паров.

Величина энтальпии определяется эмпирически по таблицам или по приближенным формулам:

$$h_i' = \left( 0.403t + 0.000405 t^2 \right) \left( \frac{M_i}{\sqrt{\rho_i}} \right) \quad (27)$$

$$H_i = \left( 1 - \rho_i \right) \left( 0.2 + 0.109t + 0.00014 t^2 \right) \cdot 73.8 \bar{M}_i \quad (28)$$

Энтальпийные диаграммы используют при расчетах перегонки и ректификации, когда необходимо одновременно учитывать материальные и тепловые потоки.

На энтальпийной диаграмме приведены кривые энтальпии кипящей жидкости и энтальпии насыщенных паров в зависимости от концентрации.

Любая точка A на энтальпийной диаграмме, лежащая ниже кривой энтальпии жидкой фазы характеризует систему, состоящую только из жидкой фазы. Любая точка A4, лежащая выше кривой энтальпии паровой фазы, состоит из перегретых паров. Точки, расположенные между кривыми, например A2 характеризует двухфазные системы.

Вертикальные отрезки между кривыми энтальпий паровой и жидкой фаз отвечают скрытой теплоте испарения (конденсации) смеси определенного состава.

Физический смысл величины скрытой теплоты испарения

Т.к. скрытая теплота испарения у разных веществ не совпадают, то энтальпийные кривые жидкости и пара не параллельны.

На энтальпийной диаграмме коноды изображаются наклонными прямыми. Поскольку на графиках изобар коноды располагаются горизонтально, т.е. положение их легко определить, а на энтальпийной диаграмме - наклонно под разными углами к оси

абсцисс, то для удобства построений энтальпийную диаграмму обычно совмещают с графиком изобарных температурных кривых (рисунок 7.2) .

## Материальный и тепловой баланс ректификационной колонны

На основе материального баланса процесса производится расчет и подбор оборудования. При установившемся режиме массы потоков остаются неизменными и уравнение материального баланса ректификационной колонны выглядит так

$$F=D+W,$$

где- F- сырье,

D –дистиллят,

W –остаток,

Для бинарной смеси по НКК

$$F \cdot x_f = D \cdot y_d + W \cdot x_w ,$$

Где  $x_f$  - доля НКК в сырье,

$y_d$  -доля НКК в дистилляте

$x_w$  - доля НКК в остатке,

Преобразуем

$$W=F-D$$

$$F \cdot x_f = D \cdot y_d - (F-D) \cdot x_w$$

$$F \cdot (x_f - x_w) = D \cdot (y_d - x_w)$$

Потоки колонны и соответствующие концентрации взаимосвязаны и не могут устанавливаться произвольно.

Работа колонны связана с обменом энергии между фазами, В колонне тепло подводится с сырьем и нагревателем и уходит с дистиллятом, остатком и холодильником. Тепловой баланс ректификационной колонны:

$$Q_f + Q_H = Q_d + Q_w + Q_x ,$$

где  $Q_f$  –количества тепла вносимого с сырьем,

$Q_H$  -количество тепла, вносимого нагревателем,

$Q_d$  -количество тепла, уходящего с дистиллятом,

$Q_w$  – количество тепла, уносимого с остатком,

$Q_x$  -количество тепла, снимаемого холодильником-конденсатором.

При заданных составах и отборах дистиллята и остатка величины  $Q_d$  и  $Q_w$  –постоянная величина. Преобразуем предыдущее уравнение:

$$Q_f + (Q_H - Q_x) = Q_d + Q_w = \text{const}$$

При неизменной температуре и составе сырья  $Q_f = \text{const}$ , тогда величина  $(Q_H - Q_x) = \text{const}$

Исходя из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1)Разность между  $Q_d$  и  $Q_w$  –постоянная величина

2)При увеличении количества тепла, вносимого с сырьем, необходимо уменьшать нагрев.

Тепловые потоки должны быть увязаны с материальными потоками и качеством получаемых продуктов.

## 8 УРАВНЕНИЕ РАБОЧЕЙ ЛИНИИ

### 8.1 Уравнение рабочей линии верхней части колонны.

Составим систему уравнений материальных балансов для верхней секции (рисунок 8.1). общий:

$$G_n = g_{n+1} + D \quad (42)$$

по низкокипящему компоненту

$$G_n y_n = g_{n+1} x_{n+1} + D y_D \quad (43)$$

Подставим одно уравнение в другое:

$$(g_{n+1} + D) y_n = g_{n+1} x_{n+1} + D y_D$$

$$y_n = \frac{(g_{n+1} x_{n+1} + D y_D)}{(g_{n+1} + D)}$$

Поделим на D правую часть уравнения

$$y_n = \frac{\frac{g_{n+1}}{D} x_{n+1} + \frac{D}{D} y_D}{\frac{g_{n+1}}{D} + \frac{D}{D}}$$

Обозначим  $R = g_{n+1} / D$

Преобразуем уравнение

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{y_D}{R+1} \quad (44)$$

При этом  $R$  называется флегмовое число.

Это уравнение называется уравнением рабочей линии встречных неравновесных потоков верхней части колонны, уравнением концентраций, или уравнением оперативной линии. Оно устанавливает связь встречных потоков пара и жидкости в произвольном сечении колонны. В координатах  $x - y$  уравнение представляет собой кривую линию, т.к. в общем случае поток флегмы может изменяться по высоте верхней части колонны, что приводит к изменению тангенса угла наклона этой линии. Если поток флегмы не изменяется по высоте колонны, то рабочая линия будет прямой.

На диаграмме рабочая линия верхней части колонны имеет характерные точки (рисунок 9.2).

При  $x = y_D$

$$y = \frac{R}{R+1} y_D + \frac{y_D}{R+1}$$

$$y(R+1) = R y_D + y_D$$

$$y(R+1) = y_D (R+1)$$

получим,  $y = y_D = x$

Одна из этих точек  $D$  находится на диагонали и ее положение не зависит от потока паров и флегмы. Вторая точка ( $B$ ) определяется при  $x = 0$  тогда:

$$y = \frac{R}{R+1} x(0) + \frac{y_D}{R+1} \quad y_B = \frac{y_D}{R+1} \quad (45)$$

Положение точки  $B$  зависит от величины флегмового числа  $R = g_{n+1} / D$ .

При увеличении  $R$  точка  $B$  перемещается вниз, а рабочая линия приближается к диагонали. В пределе при  $R \rightarrow \infty$  (или  $g \rightarrow \infty$ ), рабочая линия сольется с диагональю  $OA$ . Этот режим называется режим полного орошения.

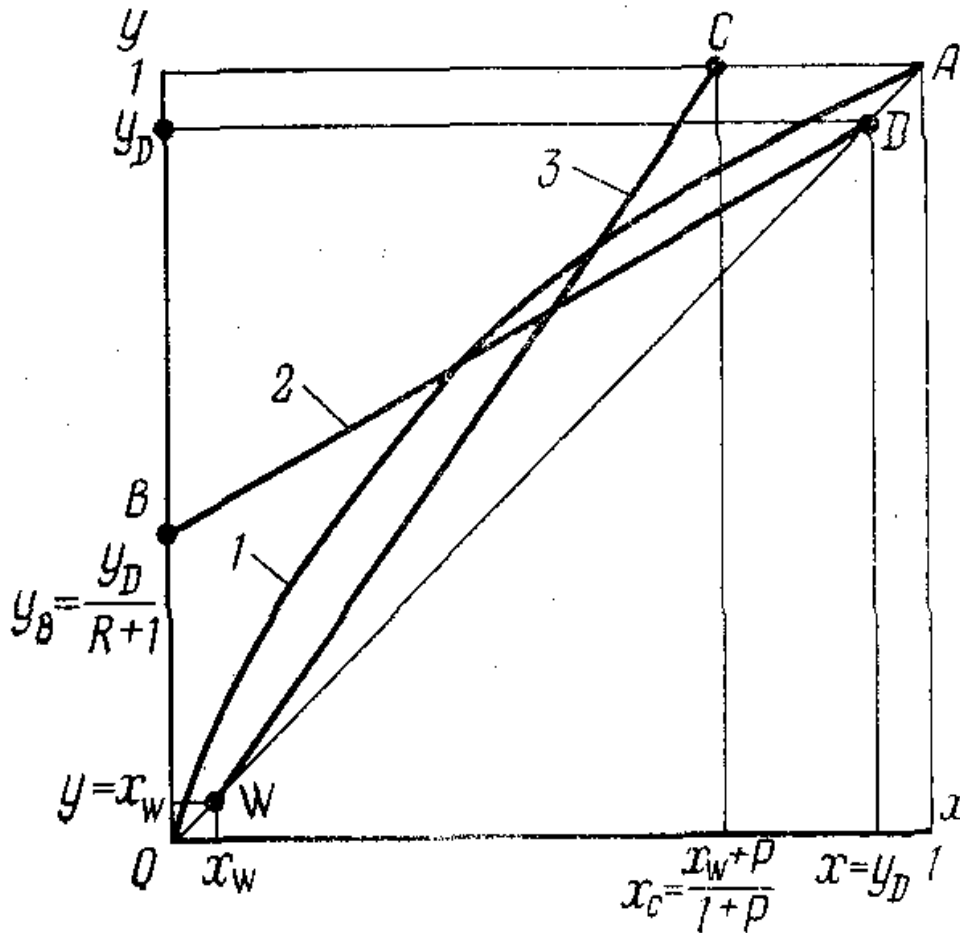


Рис. 8.1. Рабочие линии на диаграмме  $x-y$ :  
 1 — равновесная кривая; 2 — рабочая линия верхней части колонны; 3 — то же, нижней.

### 8.2 Уравнение рабочей линии нижней части колонны

Проанализируем работу нижней части колонны, для чего рассмотрим потоки ниже сечения 2-2 (рисунок 8.1). Система балансовых уравнений имеет следующий вид:

$$g_{n+1} = W + G_n \quad (46)$$

для низкокипящего компонента:

$$g_{n+1}x_{n+1} = Wx_w + G_n y_n \quad (47)$$

Решая совместно уравнения, вставим одно уравнение в другое:

$$(W + G_n)x_{n+1} = Wx_w + G_n y_n$$

$$G_n y_n = (W + G_n)x_{n+1} - Wx_w$$

Поделим на  $W$ :

$$\frac{G_n}{W} y_n = \left(1 + \frac{G_n}{W}\right)x_{n+1} - x_w$$

обозначим  $\Pi = G_n / W$ -паровое число:

$$\Pi y_n = (1 + \Pi)x_{n+1} - x_w$$

Выделим  $y$ :

$$y = \frac{1 + \Pi}{\Pi} x - \frac{x_w}{\Pi} \quad (48)$$

Это уравнение называется уравнением рабочей линии парового орошения или уравнение встречных неравновесных потоков в нижней части колонны.

В координатах  $x - y$  уравнение представляет собой кривую линию, т.к. в общем случае поток пара может изменяться по высоте нижней части колонны, что приводит к изменению тангенса угла наклона этой линии. Если поток пара не изменяется по высоте колонны, то рабочая линия будет прямой.

На диаграмме рабочая линия нижней части колонны имеет характерные точки (рисунок 9.1). Одна из этих точек  $W$  находится на диагонали и ее положение не зависит от потока паров и флегмы.  $x = x_w$

$$\begin{aligned} y &= \frac{1 + \Pi}{\Pi} x_w - \frac{x_w}{\Pi} \\ y\Pi &= (1 + \Pi)x_w - x_w \\ y\Pi &= x_w + \Pi x_w - x_w \\ y &= x_w = x \end{aligned}$$

Другая точка ( $C$ ) определяется при  $y = 1$ , тогда:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1 + \Pi}{\Pi} x_w - \frac{x_w}{\Pi} \\ \Pi &= x(1 + \Pi) - x_w \\ x(1 + \Pi) &= x_w + \Pi \\ x_c &= \frac{x_w + \Pi}{1 + \Pi} \end{aligned} \quad (49)$$

Положение точки  $C$  зависит от величины парового числа  $\Pi = G_n / W$ . При увеличении  $\Pi$  точка  $C$  перемещается вправо, а рабочая линия приближается к диагонали. В пределе при  $\Pi \rightarrow \infty$  (или  $G \rightarrow \infty$ ), рабочая линия сольется с диагональю  $OA$ . Этот режим называется режим полного орошения.

## 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Одной из основных целей расчета ректификационной колонны является определение числа тарелок, необходимых для разделения данной смеси на ректификат состава  $y_D$  и остаток состава  $x_w$ , при принятых величинах флегмового и парового чисел и известной кривой равновесия фаз  $x - y$  (рисунки 9.1 и 9.2). Теоретической тарелкой (теоретической ступенью контакта) называется такое контактное устройство, которое обеспечивает получение равновесных потоков фаз, покидающих контактную зону.

### 9.1 Расчет числа тарелок в концентрационной части колонны

Пусть требуется получить ректификат с составом  $y_D$ . Рабочая линия  $BD$  верхней части колонны проходит через точку  $D$  с координатами  $x = y = y_D$ . Пары ректификата  $y_D$  были получены после прохождения паров, поднимающихся с верхней тарелки колонны, через парциальный конденсатор, где часть паров сконденсировалась, создав поток флегмы  $g$ . Состав этой жидкости  $x_D^*$  находится в равновесии с парами ректификата, и поэтому может быть найден при пересечении ординаты  $y_D$  с кривой равновесия (точка 1). Абсцисса точки 1 равна  $x_D^*$ . Поступившая на верхнюю тарелку концентрационной части колонны, имеющую номер  $N_k$ , жидкость состава  $x_D^*$  будет контактировать с паром, поднимающимся с нижележащей тарелки. В результате образуются потоки паров состава  $y_{N_k}$  и жидкости состава  $x_{N_k}$ . Составы  $x_D^*$  и  $y_{N_k}$  относятся к встречным потокам и

поэтому будут связаны уравнением рабочей линии. На рисунке им соответствует точка 2. Ордината точки 2 определяет состав паров  $y_{N_K}$ .

Составы  $x_{N_K}$  и  $y_{N_K}$  потоков, покидающих данную тарелку, находятся в равновесии, следовательно, на диаграмме  $x - y$  будут представлены точкой 3, абсцисса которой равна  $x_{N_K}$ . Продолжая аналогичные рассуждения, определим точку 10. Построение ее завершается, когда состав жидкости  $x_1$ , стекающий с нижней тарелки концентрационной части колонны, и состав паров  $y_m$ , поступающих из зоны питания, будут отвечать заданным. Нетрудно убедиться, что число ступеней между равновесной и рабочей линиями соответствует числу тарелок, в данном случае  $N_k = 5$ .

Следует отметить, что первая ступень изменения концентраций связана с наличием парциального конденсатора. В случае других способов отвода тепла эта ступень соответствует верхней тарелке колонны.

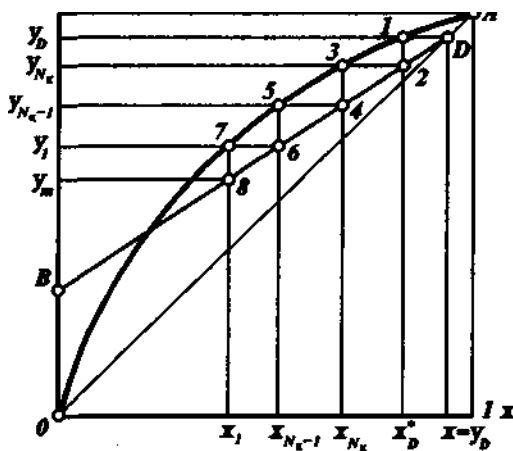


Рисунок 9.1 Определение числа тарелок в концентрационной части колонны

## 9.2 Расчет числа тарелок в отгонной части колонны

Число тарелок в отгонной части колонны определяют аналогичными построениями (рисунок 9.2). Рабочая линия  $WC$  определяется положением точки, имеющей координаты  $x=y=x_w$ . При подводе тепла  $Q_B$  в низ колонны образовавшиеся пары состава  $y_w^*$  будут находиться в равновесии с уходящим из колонны остатком состава  $x_w$ . Указанные составы будут определяться кривой равновесия (точка 1). Ордината точки 1 равна  $y_w^*$ .

Пары состава  $y_w^*$  встречаются с жидкостью состава  $x_1$ , стекающей с нижней тарелки, т.е. они отвечают уравнению рабочей линии (точка 2). Абсцисса точки 2 дает состав флегмы  $x_1$ . Проводя соответствующие построения, получим ступенчатую линию  $W, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ . Координаты точки 8, лежащей на рабочей линии, определяют составы паров  $y_{N_0}$ , поднимающихся с верхней тарелки отгонной части колонны, и жидкости  $x_m$ , стекающей из зоны питания. В данном случае число тарелок  $N_0 = 4$ .

Из приведенных графических построений можно заключить, что число тарелок в верхней и нижней частях колонны зависит соответственно от флегмового и парового числа, т.е. от положения рабочей линии. Увеличение флегмового и парового числа приближает рабочие линии к диагонали  $OA$ , что связано с уменьшением числа тарелок. Наоборот, когда флегмовое и паровое числа уменьшается, рабочие линии приближаются к кривой равновесия и число тарелок увеличивается. При режиме полного орошения (т.е. отсутствии выхода дистиллята и остатка)

число тарелок минимальное. Таким образом, при сокращении нагрузки в колонне четкость разделения увеличивается. Чем меньше флегмовое число, тем больше производительность, тем четкость разделения меньше.

Также в исследовательской практике режим полного орошения используется для определения числа теоретических (равновесных) тарелок.

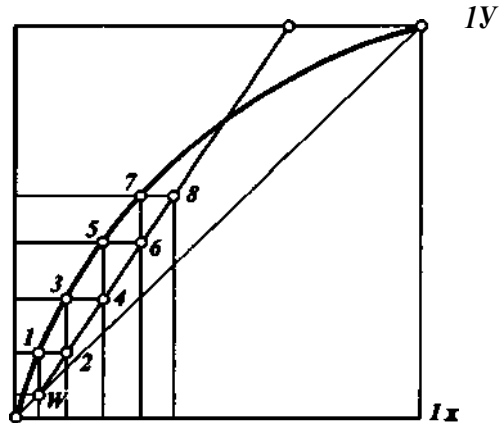


Рисунок 9.2 Определение числа тарелок в отгонной части колонны

### 9.3 Расчет зоны питания

Схема потоков в зоне питания (эвапораторе или питательной зоне) приведена на рисунке 9.3.

Материальный баланс процесса однократного испарения в зоне подачи сырья :

$$F = G + g$$

$$Fx_F = Gy_C + gx_C$$

Первое уравнение подставим во второе и поделим на F

$$g = G - F$$

$$\frac{F}{F}x_F = \frac{G}{F}y_C + \left(\frac{F-G}{F}\right)x_C$$

Обозначим :

$$e = \frac{G-F}{F}$$

$$ey_F^* + (1-e)x_F^* = x_F \quad (50)$$

где  $e = \frac{G-F}{F}$  доля отгона при вводе сырья в колонну

Определим крайние точки этой прямой

$$\text{Точка А } y=0 \quad (1-e)x_F^* = x_F \quad x = \frac{x_F}{1-e}$$

$$\text{Точка В } x=0 \quad ey_F^* = x_F \quad y = \frac{x_F}{e}$$

Прямая *ВА* соответствует уравнению при данной доле отгона сырья. Составы паров и жидкости  $y_C$  и  $x_C$  при входе в колонну определяются на пересечении кривой равновесия и линии сырья (точка *H*). Продлим точку *H* до пересечения оперативных линий и нижней части колонн (точка *a* и точка *в*). Соединим точки *ав*, получим линию *ав* – оперативную линию зоны питания и составы встречных неравновесных потоков пара и жидкости  $G_N$  и  $g_1$  будут определяться линией *ав*. Таким образом, переход от



концентрационной к отгонной части колонны осуществляется через одну точку  $h$ , находящуюся на линии  $ab$ .

На рисунке 9.3 приведено построение составов потоков, проходящих через зону питания, что обеспечивает правильный переход от верхней части колонны к нижней при определении числа тарелок.

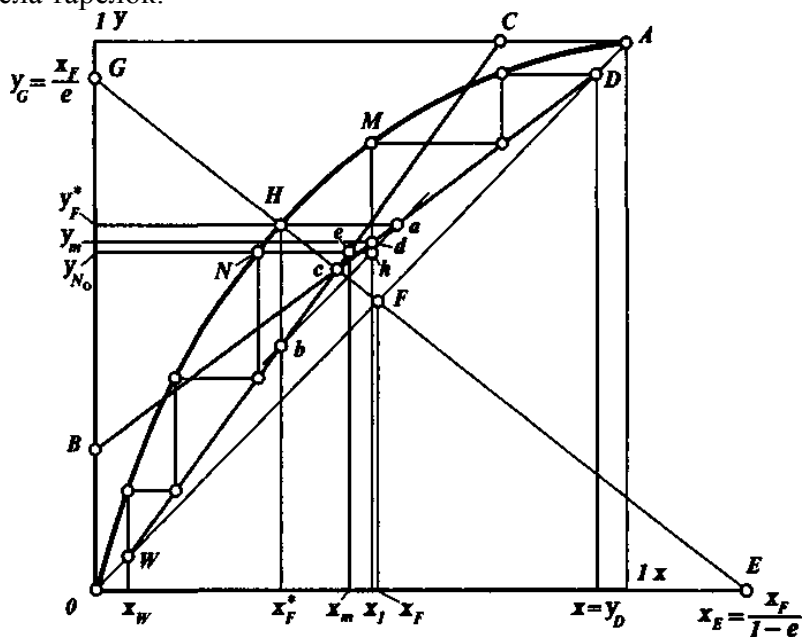


Рисунок 9.3 Графическое определение числа теоретических тарелок на диаграмме  $x-y$

## 10 ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТАРЕЛКИ

Рассмотренные методы расчетов позволяют определить число теоретических тарелок, обеспечивающих достижение состояния равновесия между покидающими данную тарелку потоками.

На реальной тарелке такое состояние может не достигаться, поэтому изменение концентраций потоков в пределах данной контактной ступени обычно меньше, чем на теоретической тарелке.

Для перехода от числа теоретических  $N_T$  к числу реальных тарелок  $N_D$  пользуются понятием к.п.д. тарелки

$$\eta_T = \frac{N_T}{N_D} \quad (52)$$

Для расчета величины к.п.д. тарелок существуют различные уравнения, в частности, уравнение Фенске используется в режиме полного орошения:

$$N_T = \frac{\lg \frac{y_D}{1-y_D} \frac{1-x_w}{x_w}}{\lg \alpha} \quad (53)$$

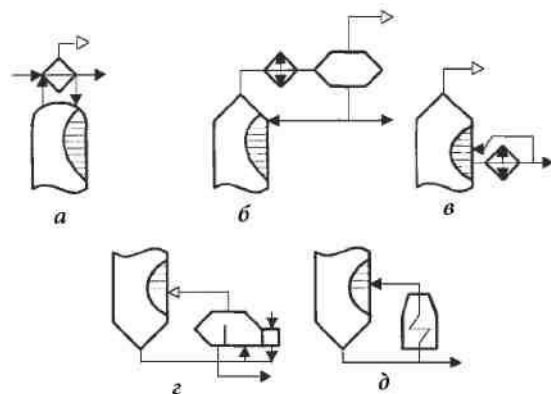
## 11 СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ОРОШЕНИЯ В КОЛОННЕ

Для образования потока флегмы в верхней части колонны необходимо отводить тепло, обеспечивая конденсацию соответствующего количества паров. В промышленности получили применение следующие три основных способа отвода тепла: парциальным конденсатором, холодным испаряющимся орошением и циркуляционным неиспаряющимся орошением (рисунок 11).

**Парциальный конденсатор.** Представляет собой кожухотрубчатый теплообменный аппарат, установленный горизонтально или вертикально на вершине колонны. Охлаждающим агентом служит вода, иногда исходное сырье. Поступающие в межтрубное пространство пары частично конденсируются и возвращаются на верхнюю тарелку в виде

орошения, а пары ректификата отводятся из конденсатора. Из-за трудности монтажа и обслуживания и значительной коррозии конденсатора этот способ получил ограниченное применение (в малотоннажных установках и при необходимости получать ректификат в виде паров).

При парциальной конденсации принимают, что пары ректификата  $D$  и флегмы  $g_{N_k+1}$  находятся в равновесии, т.е. парциальный конденсатор эквивалентен одной теоретической тарелке.



**Рис.11 - Способы регулирования температурного режима в ректификационной колонне: а — отводом тепла — парциальным конденсатором; б — испаряющимся холодным (сырым) орошением; в — неиспаряющимся циркуляционным орошением; г — подводом тепла — подогревателем-кипятильником; д — горячей струей**

Парциальный конденсатор для отвода тепла на верху ректификационных колонн обычно используют при небольшой их производительности, наличии паров с небольшим корродирующим действием и при сравнительно невысоких температурах верха колонны.

Такое ограничение обусловлено трудностями размещения теплообменного аппарата большой поверхности на верху колонны. Применение парциального конденсатора при ректификации коррозионного сырья, а также при повышенной температуре верха колонны, когда возможно интенсивное отложение накипи на поверхности конденсатора, нецелесообразно из-за необходимости частого ремонта конденсатора и чистки труб от накипи. Осуществление этих работ на большой высоте также затруднено.

**Холодное испаряющееся орошение.** Этот способ отвода тепла получил наибольшее распространение на нефте- и газоперерабатывающих заводах. Схема варианта с отводом тепла в верху колонны дана на рис. 11, б. Паровой поток, уходящий с верха колонны, полностью конденсируется в конденсаторе – холодильнике (водяном или воздушном) и поступает в емкость или сепаратор, откуда часть ректификата насосом подается обратно в ректификационную колонну в качестве холодного испаряющегося орошения, а балансовое его количество отводится как целевой продукт.

Отвод тепла при помощи холодного испаряющегося орошения позволяет размещать конденсатор — холодильник на любой удобной для эксплуатации высоте колонны. При этом размеры и конструкция конденсатора не имеют ограничений, легче осуществляются его монтаж и ремонт.

Однако в отличие от парциального конденсатора для эксплуатации такой схемы отвода тепла требуется установка насосов и затрачивается дополнительно энергия для подачи орошения на верх колонны.

Кроме того, требуется на одну теоретическую тарелку больше (парциальный конденсатор эквивалентен одной теоретической тарелке).

**Циркуляционное (неиспаряющееся) орошение.** Этот вариант отвода тепла в концентрационной секции колонны в технологии нефтепереработки применяется

исключительно широко для регулирования температуры не только наверху, но и в средних сечениях сложных колонн. Циркуляционное орошение используется для:

- обеспечения более равномерного распределения потоков паров и флегмы по высоте сложной колонны,

- разгрузки вышележащих сечений

регенерации тепла съемом части тепла с целью образования дополнительного потока флегмы

Для создания циркуляционного орошения с некоторой тарелки колонны выводят часть флегмы (или бокового дистиллята), охлаждают в теплообменнике, в котором она отдает тепло исходному сырью, после чего насосом возвращают на вышележащую тарелку. На современных установках перегонки нефти чаще применяют комбинированные схемы орошения. Так, сложная колонна атмосферной перегонки нефти обычно имеет сверху острое орошение и затем по высоте несколько промежуточных циркуляционных орошений. Из промежуточных орошений чаще применяют циркуляционные орошения, располагаемые обычно под отбором бокового погона или использующие отбор бокового погона для создания циркуляционного орошения с подачей последнего в колонну выше точки возврата паров из отпарной секции. В концентрационной секции сложных колонн вакуумной перегонки мазута отвод тепла осуществляется преимущественно посредством циркуляционного орошения.

Использование только одного острого орошения в ректификационных колоннах неэкономично, так как низкопотенциальное тепло верхнего погона малоприспособно для регенерации теплообменом. Кроме того, в этом случае не обеспечивается оптимальное распределение флегмового числа по высоте колонны: как правило, оно значительное на верхних и низкое на нижних тарелках колонны. Соответственно по высоте колонны сверху вниз уменьшаются значения КПД тарелок, а также коэффициента относительной летучести и, следовательно, ухудшается разделительная способность нижних тарелок концентрационной секции колонны, в результате не достигается желаемая четкость разделения. При использовании циркуляционного орошения рационально используется тепло отбираемых дистиллятов для подогрева нефти, выравниваются нагрузки по высоте колонны и тем самым увеличивается производительность колонны и обеспечиваются оптимальные условия работы контактных устройств в концентрационной секции.

Масса циркуляционного неиспаряющего орошения равна:

$$g_{\dots} = \frac{Q_d}{H_{t_D} - h_{t_b}} \quad (55)$$

Из уравнения следует, что количество циркуляционного неиспаряющего орошения требуется тем меньше, чем ниже его температура.

Циркуляционное неиспаряющееся орошение чаще всего применяется при переработке агрессивного сырья, особенно в присутствии водяного пара, так как в этих условиях наиболее интенсивной коррозии подвергаются конденсаторы и в меньшей степени холодильники.

Выбор того или иного способа отвода тепла в верху колонны определяется особенностями эксплуатации, свойствами перерабатываемого сырья и экономическими соображениями.

Также используются другие схемы отвода тепла: парциальная конденсация с переохлаждением флегмы, отбор второго потока дистиллята из контура циркуляционного орошения и др.

## 12 СПОСОБЫ ПОДВОДА ТЕПЛА В НИЗ КОЛОННЫ

Для проведения процесса ректификации необходимо в низ колонны подвести тепло. При этом часть жидкости, стекающей с нижней тарелки отгонной части колонны, испаряется, образуя необходимый для процесса ректификации встречный поток паров. Подвод тепла может быть осуществлен различными способами.

На установках для подвода тепла применяют **змеевики или пучки труб, вмонтированные непосредственно в корпус колонны**. Змеевики и пучки труб целесообразно применять лишь при сравнительно небольшой поверхности теплообмена и при переработке чистых и некоррозионных сред.

Поэтому в промышленности наиболее часто реализуются способы подвода тепла в следующих аппаратах: подогревателе с паровым пространством (парциальный испаритель); теплообменном аппарате без парового пространства с последующим ОИ нагретого потока в низу колонны (так называемая горячая струя).

**Подогреватель с паровым пространством.** Схема этого способа подвода тепла дана на рис. 11,г. При подводе тепла в низ колонны кипятильником (рибойлером) осуществляется дополнительный подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике, где он частично испаряется. Образовавшиеся пары возвращаются под нижнюю тарелку колонны. Характерной особенностью этого способа является наличие в кипятильнике постоянного уровня жидкости и парового пространства над этой жидкостью. По своему разделительному действию кипятильник эквивалентен одной теоретической тарелке. Тепло, подводимое в нижнюю часть колонны ограничено температурой теплоносителя, в случае использования водяного пара температура не превышает 180оС, если в качестве теплоносителя используется высококипящие масла, то температура может достигать 250оС. Этот способ подвода применяется на установках фракционирования газов, при стабилизации бензинов. При высокой температуре низа колонны подвод тепла через кипятильник в целом ряде случаев требует применения специальных высокотемпературных теплоносителей

**Горячая струя.** Этот способ подвода тепла (рис. 11,д) применяется в тех случаях, когда нагрев остатка обычными теплоносителями (водяной пар и др.) не представляется возможным или целесообразным. При подводе тепла в низ колонны трубчатой печью часть кубового продукта прокачивается через трубчатую печь, и подогретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны ..

Этот способ применяют при необходимости обеспечения сравнительно высокой температуры низа колонны., например при перегоне нефти или мазута.

## 13 ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Для подвода дополнительного тепла в низ атмосферной и вакуумной колонн промышленных установок перегонки нефти такие способы, как кипятильник с паровым пространством или «горячая струя», неприемлемы по причине низкой термостабильности кубовых остатков — мазута и гудрона. В этой связи для создания требуемого парового орошения в отгонной секции этих колонн, также испарения (отпаривания) низкокипящих фракций нефти на практике широко применяют перегонку с подачей водяного перегретого пара.

При вводе водяного пара в отгонную секцию парциальное давление паров снижается и создаются условия, при которых жидкость оказывается как бы перегретой, что вызывает ее испарение (то есть действие водяного пара аналогично вакууму). При этом теплота, необходимая для отпаривания паров, отнимается от самой жидкости, в связи с чем она

охлаждается. Испарение жидкости, вызванное водяным паром, прекращается, когда упругость паров жидкости при понижении температуры снизится настолько, что станет равным парциальному давлению. Таким образом, на каждой теоретической ступени контакта установится соответствующее этим условиям равновесие фаз.

Количество водяного пара определяется по формуле

$$Z = \frac{18G(\pi - P)}{PM_G};$$

где  $Z$  - количество водяного пара,

$G$  - масса паров углеводородов,

$\pi$  - внешнее давление в системе,

$P$  - давление насыщенных паров,

$M_G$  - молекулярная масса углеводородов.

Поскольку величина  $P$  зависит от состава жидкости и ее температуры, то при постоянном расходе водяного пара  $Z$  масса перешедших в парообразное состояние углеводородов будет тем больше, чем больше содержится НКК в жидкости и чем выше ее температура.

Наибольший эффект испаряющего влияния перегретого водяного пара проявляется при его расходе, равном 1,5 - 2,0 % масс, на исходное сырье. Общий расход водяного пара в атмосферные колонны установок перегонки нефти составляет 1,2 - 3,5, а в вакуумные колонны для перегонки мазута - 5-8 % масс, на перегоняемое сырье.

Поэтому вносимое водяным паром тепло также мало и заметной роли в образовании потока паров в нижней части колонны не играет. Однако важно, чтобы водяной пар был перегретым или сухим насыщенным, так как вследствие значительной теплоты испарения влаги наличие даже небольшого ее количества приведет к сильному охлаждению остатка и уменьшению массы паров.

При малом расходе водяного пара масса углеводородных паров будет мала, рабочая линия будет крутой, а необходимое число теоретических тарелок значительно возрастет. С увеличением расхода водяного пара число тарелок уменьшится, однако вследствие увеличения общего объема паров возрастет диаметр колонны. Кроме того, увеличится поверхность конденсатора и расход хладагента.

Необходимо указать на следующие недостатки применения водяного пара в качестве испаряющего агента:

- увеличение затрат энергии (тепла и холода) на перегонку и конденсацию;
- повышение нагрузки колонн по парам, что приводит к увеличению диаметра аппаратов и уносу жидкости между тарелками;
- ухудшение условий регенерации тепла в теплообменниках;
- увеличение сопротивления и повышение давления в колонне и других аппаратах;
- обводнение нефтепродуктов и необходимость их последующей сушки;
- усиление коррозии нефтеаппаратуры и образование больших количеств загрязненных сточных вод.

Рассмотренные выше особенности работы колонны с вводом водяного пара остаются справедливыми, если вместо водяного пара использовать газ, который при условиях ведения процесса не содержится в жидкой фазе, например азот, двуокись углерода, метан и др.

В этой связи в последние годы в мировой нефтепереработке проявляется тенденция к существенному ограничению применения водяного пара и к переводу установок на технологию сухой перегонки.

## 14 ВЫБОР ДАВЛЕНИЯ В РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

Выбор давления в ректификационной колонне обусловлен главным образом необходимым температурным режимом: давление в колонне повышается по сравнению с атмосферным, когда необходимо повысить температуру в колонне, или понижается путем создания вакуума, когда температура в колонне должна быть снижена.

Необходимость повышения температуры, а следовательно, и давления в ректификационных колоннах возникает при разделении компонентов с низкими температурами кипения, например, при ректификации таких низкомолекулярных углеводородов, как пропан, бутан, изобутан, пентан и др.

Путем подбора соответствующего давления в ректификационной колонне обеспечивают такой температурный режим, при котором для конденсации паров ректификата в качестве охлаждающих агентов можно использовать дешевые и легко доступные хладагенты — воду и атмосферный воздух. Так, например, при получении в качестве ректификата пропана при работе колонны под атмосферным давлением температура верха колонны будет равна — 42 °С, тогда как при повышении давления до 1,9 МПа она возрастет до +55 °С, что позволит использовать в конденсаторе воду.

Увеличение температуры верха колонны при соответствующем повышении в ней давления приводит к уменьшению поверхности конденсатора вследствие роста средней разности температур между конденсирующимися парами ректификата и охлаждающим агентом.

Вместе с тем при повышении давления в колонне увеличивается и температура остатка, отбираемого из низа колонны. Это приводит к увеличению поверхности кипятильника или к необходимости применения более высокотемпературного и более дорогого теплоносителя.

Кроме того, давление в ректификационной колонне может быть обусловлено также работой других аппаратов технологической установки, а также сопротивлением аппаратов и коммуникаций, расположенных после ректификационной колонны.

Понижение давления в ректификационной колонне путем создания вакуума позволяет снизить температуру в колонне, что бывает необходимо при разделении компонентов, обладающих высокими температурами кипения или термической нестабильностью. Так, например, благодаря созданию вакуума можно при температурах менее 400 °С осуществить ректификацию мазута, температура кипения которого при атмосферном давлении выше 500 °С, обеспечивая ведение процесса без заметного разложения. В случае ректификации с водяным паром применение вакуума позволяет существенно сократить расход водяного пара.

Давление системы влияет также на коэффициенты относительной летучести компонентов смеси. Для большинства смесей эта характеристика с понижением давления увеличивается. Увеличение коэффициента относительной летучести благоприятно сказывается на процессе ректификации, позволяя снизить количество орошения, уменьшить число тарелок в колонне или повысить четкость разделения компонентов.

Наиболее значительно ухудшаются условия ректификации в области высоких давлений, близких к критическому. В этом случае кривая равновесия фаз становится полой, так как величина коэффициента относительной летучести приближается к единице.

Давление в ректификационной колонне влияет также на ее производительность. С увеличением давления удельная производительность колонны растет. Однако при этом необходима большая толщина стенки корпуса колонны, кроме того, увеличиваются затраты на перекачку сырья, орошения и др.

Из вышеизложенного следует, что величина давления в ректификационной колонне существенно влияет на ряд показателей ее работы, приводя к улучшению одних и

ухудшению других. Поэтому при выборе давления в колонне в каждом конкретном случае необходимо проводить всесторонний анализ. При этом основным критерием, как правило, является обеспечение благоприятного режима.

## 15 РЕКТИФИКАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

При разделении бинарной смеси путем ректификации обычно достаточно одной простой колонны, чтобы получить заданные составы ректификата и остатка. Лишь в специальных случаях (получение чистых веществ и др.) приходится применять более сложные варианты колонн.

При разделении многокомпонентной смеси приходится выделять несколько целевых продуктов (фракций), к составу которых предъявляются определенные требования. Это обуславливает необходимость применения нескольких простых колонн, соединенных определенным образом, что и определяет последовательность выделения компонентов или соответствующих фракций из смеси. Поскольку каждая простая колонна делит смесь на два продукта, то для разделения смеси, состоящей из  $n$  компонентов (фракций), необходимо иметь  $N - 1$  простых колонн. С увеличением числа компонентов системы возможное число вариантов взаимного соединения простых колонн быстро возрастает.

На рис. IV-30 приведены схемы вариантов соединения простых колонн: последовательный по потокам ректификатов, последовательный по потокам остатков, последовательно-параллельный и с рециркуляцией потоков при разделении многокомпонентной смеси на несколько продуктов (фракций).

**Последовательное соединение колонн** может осуществляться как по потокам остатков, когда остаток данной колонны поступает на ректификацию в следующую, а остаток в виде готового продукта получают только в последней колонне (рис. IV-30, а), так и по потокам ректификатов, когда ректификат данной колонны направляется в следующую, а в качестве готового продукта выводится ректификат только из последней колонны (рис. IV-30, б).

**Последовательно-параллельное соединение колонн** (см. рис. IV-30, в) состоит в том, что колонны соединены последовательно: одна часть по потокам ректификатов, другая — по потокам остатков.

С **рециркуляцией** одного или нескольких продуктов при разделении многокомпонентной смеси применяют (см. рис. IV-30, з, д), если рециркулируемые потоки не являются товарными продуктами для данной технологической схемы.

Комбинируя приведенные выше варианты соединения простых колонн, изменяя последовательность выделения тех или иных компонентов, а также их отбор в виде ректификата или в виде остатка, можно получать различные схемы для ректификации многокомпонентной смеси.

Так (см. рис. IV-30), например, переход от последовательного по потокам ректификатов к последовательно-параллельному соединению простых колонн позволяет получить в виде ректификата как первый (колонна II), так и третий (колонна III) компоненты. Последовательное же соединение колонн по потокам остатков позволяет выделить три компонента в виде ректификатов. Это имеет важное практическое значение, когда к получаемым продуктам предъявляются специальные требования, например, по механическим примесям и др.

Выбор конкретного варианта соединения колонн обуславливается как технологическими требованиями к перерабатываемым продуктам, так и экономическими показателями, определяющими затраты на ректификацию.

Если смесь разделяют на меньшее число продуктов, чем содержится компонентов в смеси (некоторые компоненты могут быть выделены в виде фракций), то число колонн будет меньше, чем в случае выделения каждого компонента в отдельности. Это

характерно для установок АВТ, вторичной перегонки бензинов, ректификации продуктов каталитического крекинга и др., где целевыми являются фракции, кипящие в сравнительно широком интервале температур.

На нефтеперерабатывающих заводах нашли применение *сложные колонны*, представляющие собой систему простых колонн, соединенных в один агрегат (рис. IV-31).

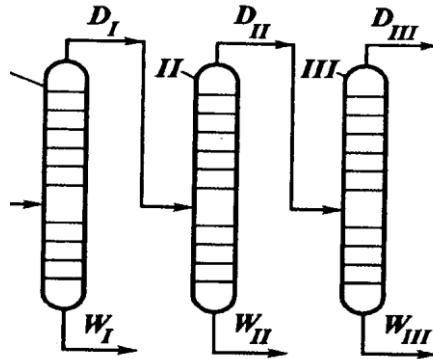
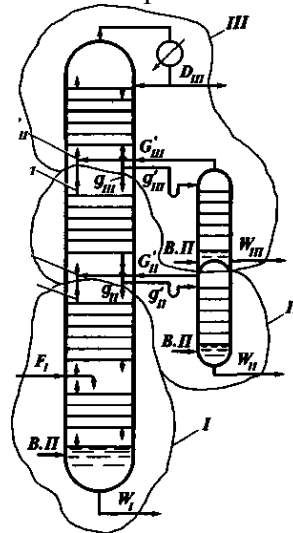


Рис. 15.1. Схемы основных способов соединения простых колонн при ректификации многокомпонентной смеси: *а* — последовательное по потокам остатка; *б* — последовательное по потокам ректификата; *в* — последовательно-параллельное; *г* — с рециклом остатка; *д* — с рециклом ректификата; *1—III* — условные номера колонн *а* — *F*



**Рис. 15-2. Схема сложной колонны для ректификации четырехкомпонентной смеси: *1—III* — контуры, выделяющие части сложной колонны, аналогичные (по номерам) колоннам, приведенным на рис. IV-31, *б***

Такая сложная колонна отвечает схеме последовательного соединения простых колонн по потокам ректификатов (см. рис. IV-30, *б*). Она представляет собой колонну *I*, на которой как бы установлены концентрационные части колонн *II* и *III*. Таким образом, получилась одна основная колонна, включающая концентрационные части всех трех колонн и отгонную часть колонны *I*. Отгонные части колонн *II* и *III* выполнены в виде отдельных аппаратов, называемых *отпарными колоннами* или *стриппинг-секциями*. Отпарные колонны связаны с основной колонной потоками жидкости и пара.



Такая сложная колонна требует меньше места для своей установки и нуждается только в одном насосе для подачи орошения. Однако при такой конструкции увеличивается высота колонны и обслуживающих ее металлоконструкций. Кроме того, потоки всех секции колонны жестко взаимосвязаны, что осложняет четкое разделение продуктов  $W_u$  и  $W_{lu}$  и одновременное обеспечение их качества.

В такой сложной колонне процесс протекает следующим образом. Флегма, образованная при конденсации паров на верху колонны, последовательно перетекает с тарелки на тарелку. достигнув нижней тарелки этой колонны, флегма делится на два потока. Один поток отводится в отпарную секцию колонны III, где получается продукт  $W_m$ . Второй поток флегмы перетекает на верхнюю тарелку колонны II, являясь орошением для этой колонны.

Пары  $G'_m$  из отгонной секции колонны III возвращаются под нижнюю тарелку концентрационной части этой колонны. Аналогично протекает процесс и в других колоннах II и I.

При отводе всего тепла только на верху сложной колонны поток орошения должен быть достаточным, чтобы обеспечить необходимое флегмовое число во всех нижерасположенных секциях колонны. Однако вследствие отбора боковых погоннов в сложной колонне масса паров увеличивается сверху вниз, а масса орошения — снизу вверх. Таким образом, наибольшее флегмовое число в сложной ректификационной колонне соответствует верхней секции (III колонна), и в направлении сверху вниз оно уменьшается, что ухудшает процесс ректификации.

Для обеспечения более равномерного распределения потоков паров и флегмы по высоте сложной колонны, разгрузки вышележащих сечений и регенерации тепла съем части тепла с целью образования дополнительного потока флегмы производят *промежуточным циркуляционным орошением* в одном-двух сечениях на верху соответствующих простых колонн (рис. IV-32). Поток промежуточного циркуляционного орошения (ПЦО) прокачивается через регенеративный теплообменник, например нефти, и при более низкой температуре  $t$ , поступает на верхнюю тарелку концентрационной части соответствующей простой колонны. Поднимающиеся снизу пары контактируют с более холодной циркулирующей флегмой и частично конденсируются, образуя дополнительный поток флегмы, который присоединяется к потоку флегмы и создает поток орошения.

Массу ПЦО рассчитывают по уравнению (55). Обычно для организации ПЦО используются 2 — 4 тарелки.

Каждую секцию сложной колонны рассчитывают как соответствующую часть простой колонны, имея в виду, что пары ректификата секции, расположенной ниже, поступают на ректификацию в секцию, расположенную выше.

Применение сложных колонн оправдано в основном в тех случаях, когда требуется относительно невысокая четкость разделения, например, при выделении широких по температурам кипения фракций.

#### 15.1 Особенности расчета многокомпонентных смесей

Схема потоков в простой колонне, разделяющей многокомпонентную смесь, принципиально не отличается от потоков в колонне для разделения бинарной смеси (рис. IV-5). Однако в отличие от бинарной системы в многокомпонентной смеси содержится компонент, имеющий самую низкую температуру кипения, т.е. НКК, компонент с наибольшей температурой кипения, т.е. ВКК, а также компоненты, которые по температурам кипения располагаются между НКК и ВКК. Это вносит целый ряд особенностей в расчет и поведение компонентов при ректификации.

При ректификации многокомпонентной смеси материальный и тепловой балансы для колонны в целом можно составить таким же образом, как и при ректификации бинарной смеси.

## 16 КЛАССИФИКАЦИЯ АППАРАТОВ КОЛОННОГО ТИПА

Для контактирования потоков пара (газа) и жидкости в процессах ректификации и абсорбции применяются аппараты различных конструкций, среди которых наибольшее распространение получили вертикальные аппараты колонного типа. Аппараты этого типа могут быть классифицированы в зависимости от рабочего давления, технологического назначения и типа контактных устройств.

В зависимости от применяемого **давления** колонные аппараты подразделяются на атмосферные, вакуумные и колонны, работающие под давлением.

К *атмосферным колоннам* обычно относят колонны, в верхней части которых рабочее давление незначительно превышает атмосферное и определяется сопротивлением коммуникаций и аппаратуры, расположенных на потоке движения паров ректификата после колонны. Давление в нижней части колонны зависит в основном от сопротивления ее внутренних устройств и может значительно превышать атмосферное. Применяются при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фракции и мазут;

В *вакуумных колоннах* давление ниже атмосферного (создано разрежение), что позволяет снизить рабочую температуру процесса и избежать разложения продукта. Величина остаточного давления в колонне определяется физико-химическими свойствами разделяемых продуктов и главным образом допустимой максимальной температурой их нагрева без заметного разложения. Предназначены для фракционирования мазута на вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фракции и гудрон;

В *колоннах, работающих под давлением (1-4 МПа)*, применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефтяных величина последнего может значительно превышать атмосферное.

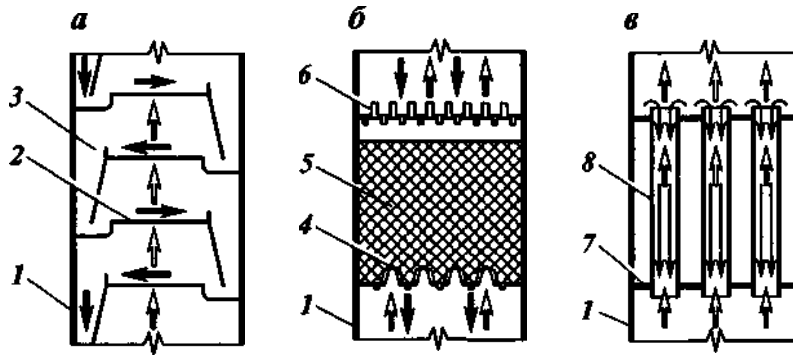
По **технологическому назначению** колонные аппараты подразделяются на колонны атмосферных и атмосферно-вакуумных установок, разделения нефти и мазута, колонны установок вторичной перегонки бензинов, каталитического крекинга, установок газоразделения, установок регенерации растворителей при депарафинизации масел и др.

По **типу внутренних контактных устройств** различают тарельчатые, насадочные и пленочные колонные аппараты.

В *тарельчатых аппаратах* (рис. 16-1, а) контакт между фазами происходит при прохождении пара (газа) сквозь слой жидкости, находящейся на контактном устройстве (тарелке). В ректификационных и абсорбционных колоннах применяются тарелки различных конструкций (колпачковые, клапанные, струйные, провальные и т.п.), существенно различающиеся по своим рабочим характеристикам и технико-экономическим данным.

В *насадочных колоннах* (рис. 16-1, б) контакт между газом (паром) и жидкостью осуществляется на поверхности специальных насадочных тел, а также в свободном пространстве между ними. В нефтегазопереработке в основном применяются тарельчатые колонны. Однако в последние годы в связи с созданием эффективных насадок возрос интерес и к насадочным колоннам, особенно это относится к вакуумным процессам, приобретающим в этом случае ряд положительных характеристик: низкое гидравлическое сопротивление, малая задержка жидкости, высокая эффективность в широком интервале изменения нагрузок по пару (газу) и жидкости и др.

В *пленочной колонне* (рис. 16-1, в) фазы контактируют на поверхности тонкой пленки жидкости, стекающей по вертикальной или наклонной поверхности.



-\*— - жидкая фаза  
 -з= - паровая (газовая) фаза

**Рис. 16-1. Схемы основных типов колонных аппаратов:**  
*a* — тарельчатый; *б* — насадочный; *в* — пленочный; 1 — корпус колонны; 2 — полотно тарелки; 3 — переточное устройство; 4 — опорная решетка; 5 — насадка; 6 — распределитель; 7 — трубная решетка; 8 — трубка

## ТАРЕЛЬЧАТЫЕ КОЛОННЫ

### Классификация контактных устройств

При выборе конструкции контактного устройства учитывают как их гидродинамические и массообменные характеристики, так и экономические показатели работы колонны при использовании того или иного типа контактных устройств. При выборе типа контактных устройств обычно руководствуются следующими основными показателями:

- а) производительностью;
- б) гидравлическим сопротивлением;
- в) коэффициентом полезного действия;
- г) диапазоном рабочих нагрузок;
- д) возможностью работы на средах, склонных к образованию смолистых или других отложений;
- е) материалоемкостью;
- ж) простотой конструкции, удобством изготовления, монтажа и ремонта.

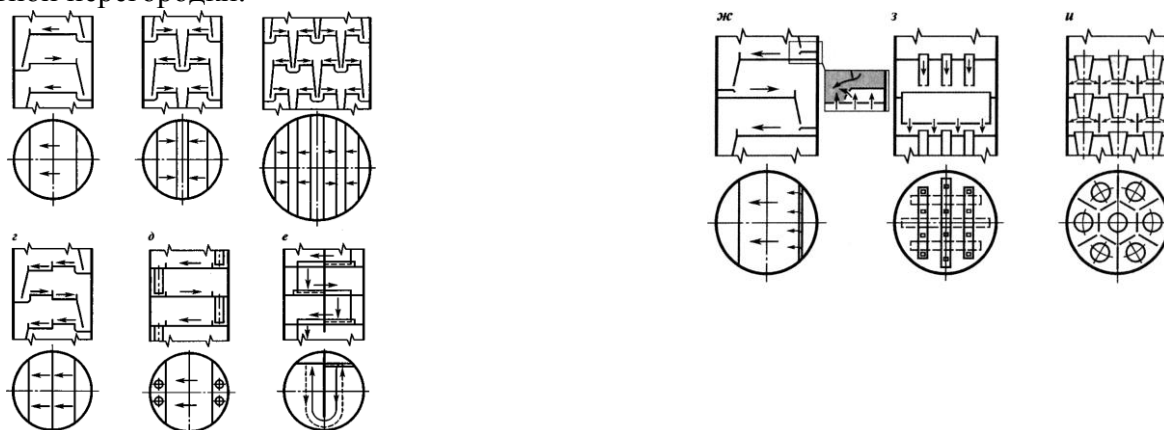
**Основные принципы классификации тарелок.** В настоящее время в промышленной практике известны сотни различных конструкций тарелок, которые можно классифицировать по способу передачи жидкости с тарелки на тарелку, по способу взаимодействия жидкой и паровой (газовой) фаз, по характеру диспергирования взаимодействующих фаз, по конструкции устройства для ввода пара (газа) в жидкость и др.

**По способу передачи жидкости** различают тарелки со специальными переточными устройствами и тарелки провальные. У тарелок со специальными переточными устройствами жидкость перетекает с тарелки на тарелку отдельно от потока пара через специальные каналы (рис. VII-2). В зависимости от нагрузки по жидкости и технологического назначения колонны переток жидкости может осуществляться одним, двумя и более потоками (рис. VII-2, *a* — *в*). При применении тарелок с большим числом потоков следует учитывать, что при этом уменьшается длина пути жидкости на тарелке и, как следствие, снижается эффективность массопередачи.

В пределах полотна тарелки течение жидкой фазы можно направить по горизонтальной поверхности или по слегка наклонной в сторону слива как в одном

уровне, так и каскадом (рис. VII-2, г). Применение каскадных тарелок позволяет уменьшить значение градиента уровня жидкости, что обеспечивает в колоннах большого диаметра более эффективную работу тарелок. Однако в этом случае увеличивается расстояние между тарелками и усложняется конструкция полотна.

При низких значениях нагрузки по жидкости обычно используют переливные трубы (рис. 16-2, д) или специальные конструкции переливов с кольцевым движением жидкости на тарелке (рис. 16-2, е). В последнем случае корпус аппарата и полотно тарелки разделяются вертикальной перегородкой на две части, что позволяет вдвое уменьшить длину сливной перегородки и увеличить нагрузку по жидкости на единицу длины сливной перегородки.



**Рис. 16-2. Различные схемы организации движения потока жидкости на тарелках с переливными устройствами:**

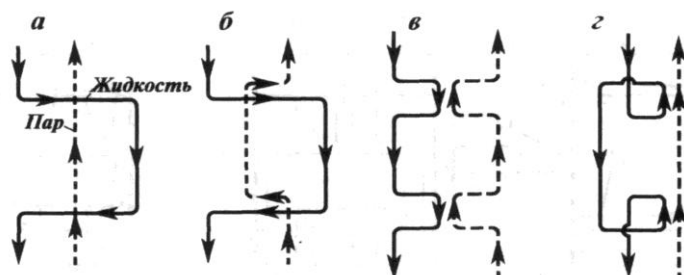
***a* — однопоточная; *б* — двухпоточная; *в* — четырехпоточная; *г* — каскадная; *д* — с переливными трубами; *е* — с кольцевым движением жидкости на тарелке; *ж* — тарелка NYE фирмы "Glitsch"; *з* — с двумя зонами контакта фаз**

Стремление увеличить производительность колонны по паровой фазе привело к разработке перееливных устройств (рис. 16-2, ж), оснащенных в месте ввода жидкости на тарелку дополнительной горизонтальной перегородкой, под которой располагаются контактные элементы. Такая конструкция устраняет «мертвые» зоны под сливным карманом, что позволяет увеличить производительность колонны на 10-20 %. Конструкции тарелок, приведенных на рис. 16-2и оснащены специальными переливными устройствами, распределенными по полотну и не достигающими до нижележащей тарелки. Применение таких тарелок целесообразно при повышенных нагрузках по жидкости. Тарелки с двумя зонами контакта фаз (см. рис. 16-2, и) обеспечивают взаимодействие жидкости и пара как в барботажном слое на полотне тарелки, так и в стекающих струях, что увеличивает эффективность массопередачи.

Контакт между жидкой и паровой фазами осуществляется главным образом по схемам *перекрестного тока* (тарелки с переливными устройствами) (рис. 16-3, а) или *противотока* (провальные тарелки) (рис. 16-3, в). В последние годы получили распространение *перекрестно-прямоточные* контактные устройства, использующие сочетание перекрестного тока и прямотока в зоне контакта фаз, что в целом обеспечивает высокие показатели по производительности и эффективности (рис. 16-3, б). Скоростные *прямоточные* тарелки (рис. 16-3, г) обеспечивают контактирование пара и жидкости в

закрученном восходящем потоке.

Для повышения производительности тарелки используют для контактирования фаз прямоток, а для повышения эффективности взаимодействия фаз предпочитают перекрестный ток или противоток.



**Рис. 16-3. Основные схемы движения пара и жидкости в контактной зоне тарелки:**  
**а** — перекрестный ток; **б** — перекрестный прямоток; **в** — противоток **г** — прямоток

**Противоточные тарелки** характеризуются высокой производительностью по жидкости, простотой конструкции и малой металлоемкостью. Основной их недостаток - низкая эффективность и узкий диапазон устойчивой работы, неравномерное распределение потоков по сечению колонны, что существенно ограничивает их применение.

**Прямоточные тарелки** отличаются повышенной производительностью, но умеренной эффективностью разделения, повышенным гидравлическим сопротивлением и трудоемкостью изготовления, они предпочтительны для применения в процессах разделения под давлением.

**Перекрестноточные тарелки** характеризуются в целом (за исключением ситчатых) наибольшей разделительной способностью, поскольку время пребывания жидкости на них наибольшее по сравнению с другими типами тарелок. Перекрестноточным типам тарелок, получившим в современной технологии переработки нефти и газа преимущественное применение, относятся:

- 1) тарелки с нерегулируемым сечением контактирующих фаз следующих конструкций: ситчатые, ситчатые с отбойниками, колпачковые с круглыми, прямоугольными, шестигранными, S-образными, желобчатыми колпачками (рис. 3.10 а-д);
- 2) тарелки с регулируемым сечением следующих конструкций: клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми, дисковыми эжекционными клапанами; клапанные с балластом; комбинированные колпачково-клапанные (например, S-образные и ситчатые с клапаном) (рис. 3.10 е-к) и др.

**Перекрестно-прямоточные тарелки** отличаются от перекрестноточных тем, что в них энергия газа (пара) используется для организации направленного движения жидкости по тарелке, тем самым устраняется поперечная неравномерность и обратное перемешивание жидкости на тарелке и в результате повышается производительность колонны. Однако эффективность контакта в них несколько меньше, чем в перекрестноточных тарелках. (рис.16-3).

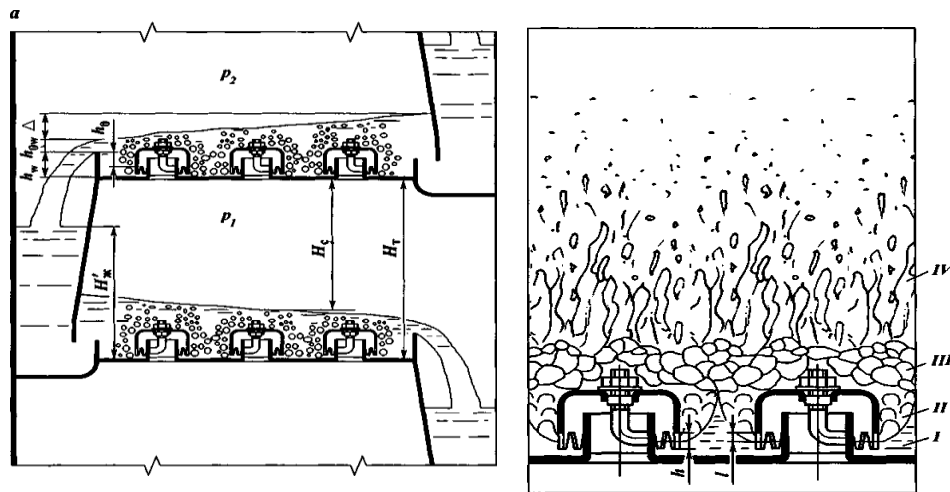
По характеру диспергирования взаимодействующих фаз различают тарелки *барботажного* и *струйного* типов. На тарелках пар (газ), диспергируясь на мелкие пузырьки и струи, с большой скоростью проходит через слой жидкости. Образующаяся при этом газожидкостная система называется пеной. Режим взаимодействия фаз, когда пар является дисперсной фазой, а жидкость сплошной фазой, называется *барботажным*, а тарелки, реализующие этот режим работы, называются *барботажными*. У барботажных тарелок элементы контактных устройств (колпачки, клапаны, отверстия) создают в слое

жидкости движение пара почти в вертикальном направлении. Барботажный режим имеет место при относительно небольших скоростях пара.

При больших скоростях пара дисперсной фазой становится жидкость, а пар — сплошной фазой. Контакт между фазами осуществляется на поверхности капель и струй жидкости, движущихся в межтарельчатом пространстве с большой скоростью. Этот режим называется *струйным*, а контактные устройства, основанные на этом принципе взаимодействия фаз, — *струйными*.

При струйном режиме контакт между паром (газом) и жидкостью осуществляется в прямотоке. Необходимо отметить, что при реализации чистого прямоточного движения контактирующих фаз, несмотря на значительное повышение производительности аппарата, эффективность такого взаимодействия в пределах отдельного контактного элемента обычно невысока и ограничена условиями достижения равновесия на выходе из области контактной зоны, где осуществляется прямоток фаз. Для повышения общей эффективности взаимодействия контактирующих фаз прибегают к различным способам локализации (компенсации) прямотока.

**Устройство и работа барботажной тарелки.** Рассмотрим особенности работы барботажной тарелки на примере колпачковой тарелки с круглыми колпачками, схема которой приведена на рис. 16-4.



**Рис. 16-4. Схема работы барботажной тарелки с круглыми колпачками:**  
**а — общий вид тарелки; б — схема барботажа газа в зоне контакта**

Жидкость поступает на полотно тарелки из переливного устройства (рис. 16-4, а) и течет от приточной стороны тарелки к сточной, при этом на тарелке возникает градиент уровня жидкости  $\Delta$ . Стенка переливного устройства погружена в жидкость, находящуюся на нижележащей тарелке, что обеспечивает в колонне соответствующий гидравлический затвор, исключая возможность прохождения паров через переливное устройство. Уровень жидкости  $H'_{ж}$  в переливном устройстве выше уровня жидкости на тарелке, что обеспечивает необходимый расход жидкости.

Высота слоя жидкости на полотне тарелки определяется высотой сливной перегородки  $h_w$  и подпором жидкости над гребнем слива  $h_{ов}$ . Изменяя высоту сливной перегородки, можно менять уровень жидкости на тарелке.

Вследствие разности давлений  $P_1 > P_2$  между двумя смежными тарелками и наличия гидравлического затвора в переливном устройстве поток паров направляется через паровые патрубки под колпачки и через прорези в его нижних кромках поступает в слой

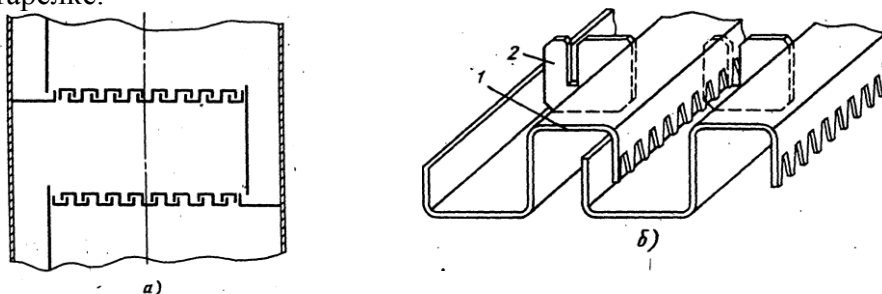
жидкости на тарелке. При барботаже, т. е. прохождении газа (пара) сквозь слой жидкости, осуществляется контакт между фазами и протекает процесс массообмена между ними.

К недостаткам колпачковых тарелок следует отнести низкую удельную производительность, относительно высокое гидравлическое сопротивление, большую металлоемкость, сложность и высокую стоимость изготовления.

Бесколпачковые барботажные тарелки (из S-образных элементов, клапанные, струйные, ситчатые), снабженные переливными устройствами, по принципу работы аналогичны работе колпачковой тарелки. У этих тарелок поток паров разбивается на струи в соответствии с числом отверстий, имеющих на тарелке. Слой жидкости удерживается на таких тарелках благодаря напору потока паров, проходящих через отверстия в полотне тарелки. Высота слоя жидкости регулируется высотой сливной перегородки  $h_w$ . При недостаточном напоре паров жидкость начинает стекать на нижележащую тарелку через те же отверстия, через которые проходит и пар, в связи с чем поддержание необходимого уровня жидкости на тарелке становится невозможным

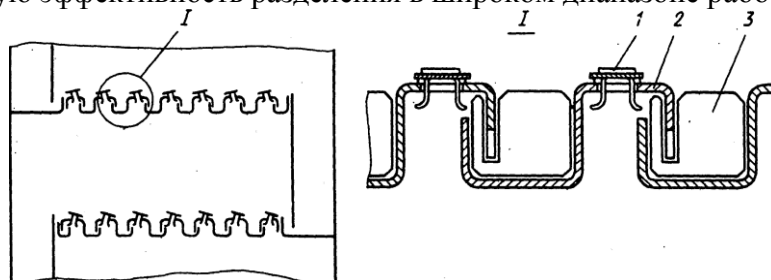
**Тарелки из S-образных элементов** (рис. 16-5) являются разновидностью колпачковых тарелок и состоят из отдельных элементов, каждый из которых образует одновременно полость для паров и жидкости. Профиль S-образного элемента имеет повышенную жесткость, что позволяет изготавливать их из стального листа толщиной 2 мм и при диаметре колонны до 4000 мм не применять промежуточных опорных балок.

Жидкость движется единым потоком по тарелке в направлении к сливу, проходя над S-образными элементами и переливаясь через них. Пары проходят через прорези S-образных элементов, барботируют через жидкость и при этом способствуют ее движению по тарелке.



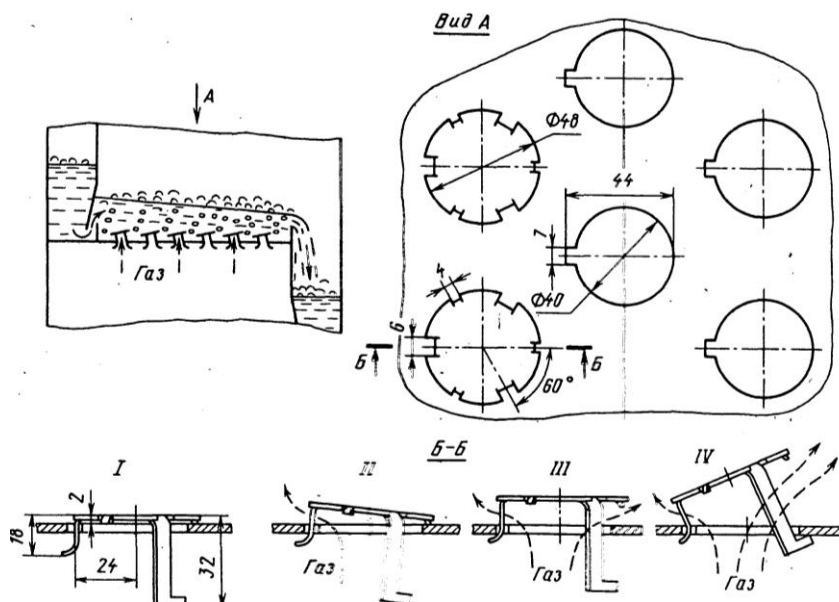
**Рис. 16-5. Тарелка с S-образными элементами: а — общий вид; б — схема**

Более прогрессивны и эффективны, по сравнению с колпачковыми, комбинированные колпачково-клапанные тарелки. Так, S-образная тарелка с клапаном работает следующим образом: при низких скоростях газ (пар) барботирует преимущественно через прорези S-образных элементов, и при достижении некоторой скорости газа включается в работу клапан. Такая двухстадийная работа тарелки позволяет повысить производительность ректификационной колонны на 25...30 % и сохранить высокую эффективность разделения в широком диапазоне рабочих нагрузок.



**Рис. 16-6. Тарелка с S-образными элементами и клапанами**

**Клапанные тарелки.** Принцип действия *клапанных тарелок* состоит в том, что свободно лежащий над отверстием в тарелке клапан различной формы автоматически регулирует величину площади зазора между клапаном и плоскостью тарелки в зависимости от газопаровой нагрузки и тем самым поддерживает постоянной (в пределах высоты подъема клапана) скорость газа и, следовательно, гидравлическое сопротивление тарелки в целом.

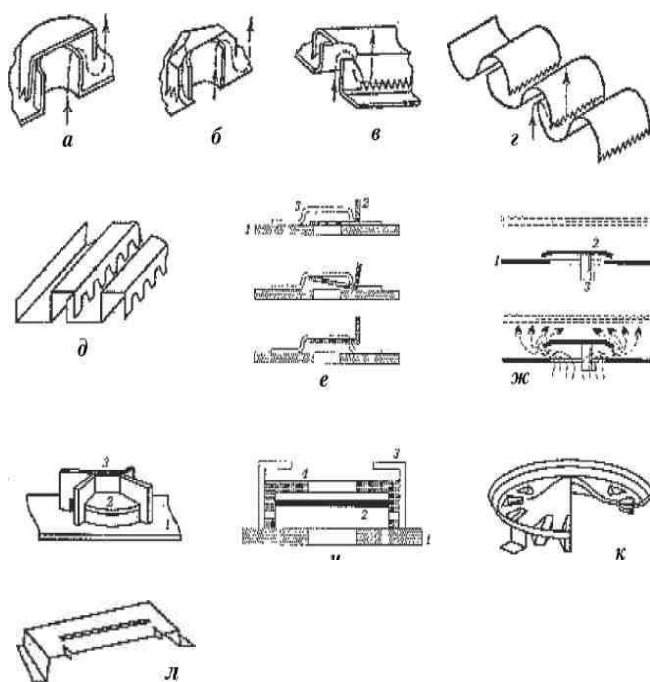


**Рис. 16-7. Клапанно-прямоточная тарелка**

Высота подъема клапана ограничивается высотой ограничителя (кронштейна, ножки). Отличительной особенностью клапанных тарелок является увеличение их свободного сечения по мере увеличения скорости газа. Благодаря этому скорость газа при его выходе в слой жидкости остается примерно постоянной вплоть до полного открытия клапана. Перекрытие отверстий тарелки саморегулирующимися клапанами позволяет расширить интервал рабочих нагрузок.

**Рис. 16-8. Типы некоторых колпачков и клапанов:** колпачки: а — круглый; б — шестигранный; в — прямоугольный; г — желобчатый; д — S-образный; клапаны: е — прямоугольный; ж — круглый с нижним ограничителем; з — то же с верхним ограничителем; и — балластный; к — дисковый эжекционный перекрестноточный; л — пластинчатый перекрестно-прямоточный; м — S-образный колпачок с клапаном; 1 — диск тарелки; 2 — клапан; 3 — ограничитель; 4 — балласт





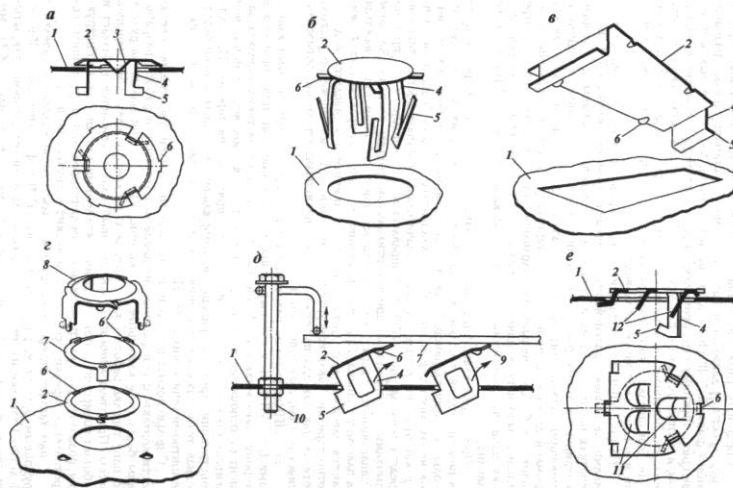
Среди клапанных тарелок нового поколения можно отметить дисковые эжекционные (перекрестноточные) и пластинчатые перекрестно-прямоточные тарелки, внедрение которых на ряде НПЗ страны позволило улучшить технико-экономические показатели установок перегонки нефти (рис. 3.10к, л)<sup>1</sup>.

Эжекционная клапанная тарелка представляет собой полотно с отверстиями ( $\varnothing 90$  мм) и переливными устройствами. В отверстия полотна тарелок устанавливаются клапаны, представляющие собой вогнутый диск ( $\varnothing 110$  мм) с просечными отверстиями (каналами) для эжекции жидкости, имеющий распределительный выступ для равномерного стока жидкости в эжекционные каналы. Клапаны имеют 4 ограничительные ножки и 12 эжекционных каналов. Они изготавливаются штамповкой из нержавеющей стали толщиной 0,8...1,0 мм. Масса одного клапана составляет всего 80...90 г (а капсульного с паровым пространством — 5...6 кг).

При минимальных нагрузках по парам клапаны работают в динамическом режиме. При увеличении нагрузки клапаны приподнимаются в пределе до упора ограничителей и начинается эжекция жидкости над клапанами, что способствует более интенсивному перемешиванию жидкости в надклапанном пространстве. Распределительный выступ на клапане при остановке колонны способствует полному стоку жидкости с тарелки.

Опытно-промышленные испытания показали высокие эксплуатационные их достоинства: устойчивость и равномерность работы в широком диапазоне нагрузок без уноса жидкости; исключительно высокий КПД ( $\approx 80...100\%$ ), высокая производительность, превышающая на  $\approx 20\%$  производительность колпачковых тарелок, и т. д.

Среди известных в настоящее время конструкций клапанных тарелок с перекрестным движением фаз особое место занимает тарелка, разработанная фирмой "Glitsch", с дисковыми клапанами V-1, у которых направляющие с нижними ограничителями подъема штампуются заодно с клапаном и отгибаются затем под углом  $90^\circ$ . Края клапана несколько отогнуты вниз, что повышает локальную скорость газа при выходе его из-под клапана. Эти тарелки многие годы успешно эксплуатируются в промышленности и хорошо себя зарекомендовали.



**Рис. 16-9. Конструкции клапанных тарелок:**

*a* — дисковый клапан фирмы "Nutter"; *б* — дисковый клапан фирмы "Sulzer"; *в* — трапециевидный клапан ВНИИнефтемаша; *г* — балластный клапан V-4 фирмы "Glitsch"; *д* — балластный клапан ВНИИнефтемаша; *е* — прямооточный клапан РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина; 1 — полотно тарелки; 2 — клапан; 3 — коническое углубление; 4 — направляющие; 5 — ограничители вертикального подъема; 6 — ограничители начального зазора; 7 — балласт; 8 — специальный ограничитель подъема; 9 — рычаг; 10 — болт; 11 — отверстия в клапане; 12 — козырьки

На рис. 16-9, *a* представлена конструкция тарелки с дисковыми клапанами, являющаяся дальнейшим усовершенствованием клапана V-1. В отверстиях полотна 1 тарелки установлены дисковые клапаны 2, которые центрируются тремя, расположенными под углом 120°, направляющими 4, имеющими нижние ограничители подъема 5. Начальный зазор между кромкой диска клапана и полотном тарелки получают при помощи ограничителей 6. Для уменьшения гидравлического сопротивления в центре клапана выполнено коническое углубление 3, направленное навстречу потоку пара, что обеспечивает плавное обтекание паровым потоком диска клапана.

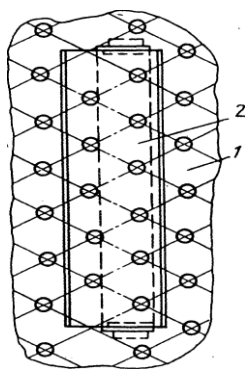
При сборке клапанных тарелок в зависимости от диаметра аппарата на полотне одной тарелки устанавливают от нескольких десятков до нескольких тысяч клапанов

Существует тарелка с трапециевидными клапанами (рис. 16-9, *в*), у которых меньшее основание трапеции обращено в сторону слива жидкости.

С целью повышения производительности тарелки, увеличения поверхности контакта фаз и расширения диапазона устойчивой работы разработаны балластные клапанные тарелки (рис. 16-9, *г*). При малых нагрузках по пару тарелка работает как обычная с дисковыми клапанами меньшей массы. При увеличении нагрузки дисковый клапан упирается в балласт и работает совместно с ним как один утяжеленный клапан. Такая конструкция позволяет расширить диапазон саморегулирования и уменьшить сопротивление тарелки (на 10...15 %), особенно при низких нагрузках по пару.

Представляет интерес конструкция прямооточной клапанной тарелки с групповым балластом (рис. 16-9, *д*).

На рис.16-9, *е* представлена конструкция прямооточной клапанной тарелки с перфорированными клапанами, в которой выгодно сочетаются повышенная производительность прямооточных клапанных тарелок и высокая эффективность ситчатых тарелок. В отверстиях горизонтального полотна 1 установлены пластинчатые клапаны 2, имеющие отверстия с козырьками 12, высота которых увеличивается в сторону открытия клапанов.

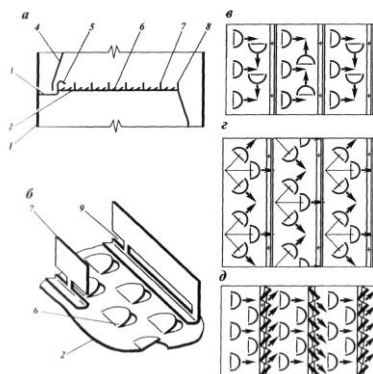


**Рис. 16-10. Элемент ситчато-клапанной тарелки**

При небольших нагрузках пар проходит через отверстия в клапанах и тарелка работает всем сечением как обычная ситчатая. В области повышенных газовых нагрузок одна часть парового потока выходит из-под клапанов в прямооток с жидкостью, а другая направляется козырьками в отверстия клапанов.

**Струйные тарелки.** У струйных тарелок контактные элементы (просечки, лепестки и т. п.) расположены таким образом, что пар, выходящий в жидкость под некоторым углом к горизонту, приобретает горизонтальную составляющую скорости, совпадающую с направлением движения жидкости по тарелке или под некоторым углом к нему. Благодаря этому можно создать наиболее благоприятные условия для эффективного контакта фаз при высокой производительности контактного устройства. При чисто прямооточном движении фаз и большой скорости пара происходит снос жидкости в направлении сливного кармана, что затрудняет работу переливного устройства и приводит к снижению эффективности работы тарелки.

Чтобы избежать этого, прибегают к различным приемам, позволяющим локализовать (скомпенсировать) прямооточное движение фаз и не допустить его распространения на всю тарелку, примером может служить установка поперечных секционирующих перегородок (рис. 16-11, б и д), создание движения фаз в пересекающихся направлениях, когда оси соседних лепестков расположены во взаимно перпендикулярном направлении или образуют пучок прямых (рис. 16-11, в и г) и т.п.



**Рис. 16-11. Схема струйно-направленной тарелки с вертикальными поперечными секционирующими перегородками:**

*а* — общий вид; *б* — схема контактной зоны; *в* — ввод части потока пара поперек потока жидкости; *г* — ввод части потока пара под углом к потоку жидкости; *д* — установка поперечных перегородок в форме гребенки: *1* — корпус колонны; *2* — полотно тарелки; *3* — приемный карман; *4* — стенка переливного кармана; *5* —

подпорная перегородка; 6 — лепесток (язычок); 7 — вертикальная перегородка; 8 — сливная перегородка; 9 — прорезь в вертикальной перегородке

Тарелки провального типа (рис. VII-11) перекрывают все сечение колонны и состоят из отдельных секций, укрепленных на опорном кольце и балках каркаса. Для прохода паровой и жидкой фаз выполнены отверстия или прорези, площадь которых составляет от 10 до 30 % площади всей тарелки. На тарелках провального типа паровая и жидкая фазы контактируют по схеме противотока, благодаря чему происходит интенсивное перемешивание жидкости по всей высоте контактной зоны.

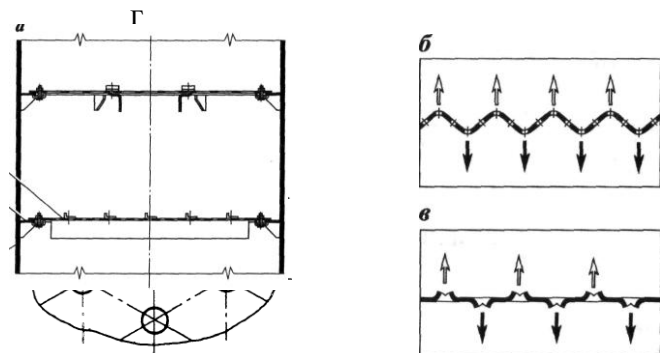


Рис. 16-12. Схемы тарелок провального типа:

а — решетчатая тарелка; б — ситчатая волнистая тарелка; в — решетчатая тарелка с отогнутыми кромками щелей; г — ситчатая

Пар и жидкость проходят через одни и те же каналы, при этом места стока жидкости и прохода паров случайным образом перемещаются по площади тарелки.

Тарелки этого типа гораздо более чувствительны к изменению нагрузок по жидкости и пару и имеют более узкий диапазон рабочих нагрузок, чем тарелки со специальными переливными устройствами. При небольшой паровой нагрузке напор паров недостаточен для образования слоя жидкости на тарелке. При больших паровых нагрузках сопротивление течению жидкости через отверстия тарелки становится столь значительным, что пена заполняет практически все межтарельчатое пространство и нормальный переток жидкости с тарелки на тарелку нарушается. При этом резко возрастает гидравлическое сопротивление потоку паров. Такой режим работы называется *захлебыванием* и определяет предельные паровую и жидкостную нагрузки колонны.

Стандартные провальные решетчатые тарелки диаметром 1000 — 3000 мм имеют ширину прямоугольных прорезей 6X60 мм, шаг от 10 до 36 мм. На двух смежных тарелках прорези выполняют во взаимно перпендикулярных направлениях. На рис. VII-11, а показан прогрессивный вариант изготовления решетчатой провальной тарелки, когда край полотна отгибается и выполняет роль несущей балки. Такая конструкция применяется при переработке коррозионных продуктов и позволяет изготовить полотно и опорные конструкции из легированной стали.

Ситчатые тарелки с отбойниками имеют относительно низкое гидравлическое сопротивление, повышенную производительность, но более узкий рабочий диапазон по сравнению с колпачковыми тарелками. Применяются преимущественно в вакуумных колоннах.

Для увеличения производительности и эффективности провальных тарелок за счет более равномерного распределения потоков по сечению колонны применяют ситчатые волнистые тарелки (рис. 16-11, б), решетчатые тарелки с отогнутыми кромками щелей (рис. 16-11, в).

### Насадки

Насадочные колонны применяются преимущественно в малотоннажных производствах и при необходимости проведения массообменных процессов с малым перепадом давления. Благодаря созданию в последние годы новых типов насадок, позволяющих значительно снизить задержку жидкости в контактной зоне и гидравлическое сопротивление аппарата, создались перспективы применения их для многотоннажных производств (вакуумная ректификация мазута, газоразделение и др.).

Основными конструктивными характеристиками насадки являются ее удельная поверхность и свободный объем.

*Удельная поверхность насадки  $f$*  — это суммарная поверхность насадочных тел в единице занимаемого насадкой объема аппарата. Удельную поверхность обычно измеряют в  $\text{м}^2/\text{м}^3$ . Чем больше удельная поверхность насадки, тем выше эффективность колонны, но ниже производительность и больше гидравлическое сопротивление.

Под *свободным объемом насадки  $e$*  понимают суммарный объем пустот между насадочными телами в единице объема, занимаемого насадкой. Свободный объем измеряют в  $\text{м}^3/\text{м}^3$ . Чем больше свободный объем насадки, тем выше ее производительность и меньше гидравлическое сопротивление, однако при этом снижается эффективность работы насадки.

Конструкции насадок, применяемых в промышленных аппаратах нефтегазопереработки и нефтехимии, можно разделить на две группы — нерегулярные (насыпные) и регулярные насадки.

В зависимости от используемого для изготовления насадки материала они разделяются на металлические, керамические, пластмассовые, стеклянные, стеклопластиковые и др.

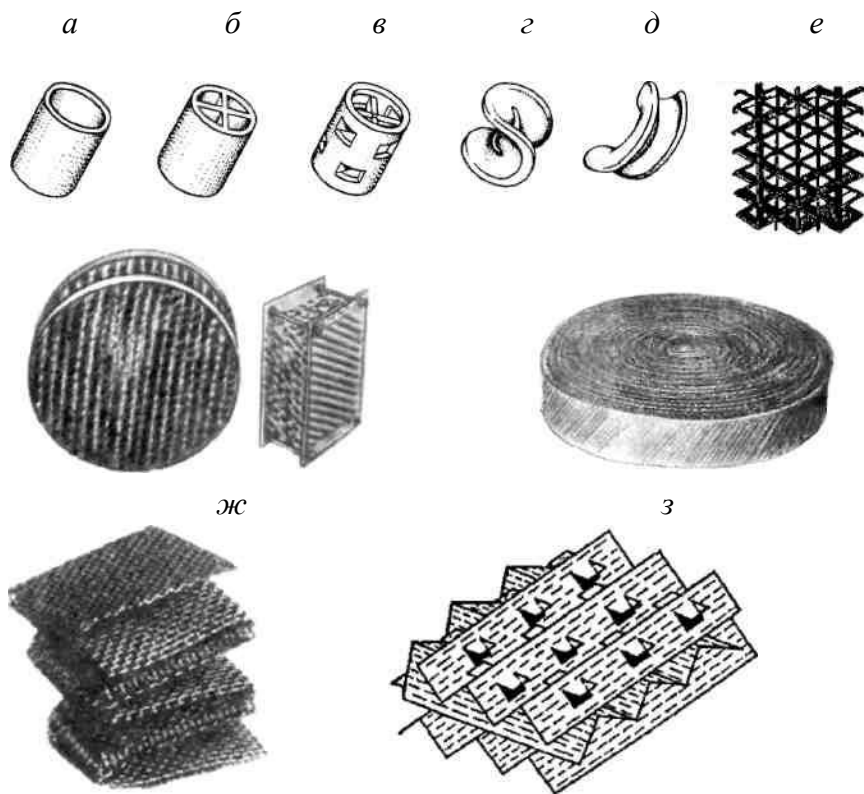
По способу изготовления элементы насадки бывают штампованные, литые, прокатанные, полученные методом экструзии и т. п.

На эффективность работы насадки в значительной степени влияет смачиваемость жидкостью поверхности элементов насадки. Для улучшения смачиваемости элементов насадки их зачастую подвергают специальной обработке, создают искусственным путем шероховатости или делают на поверхности просечки, выступы и т. д.

К насадкам предъявляются следующие основные требования:

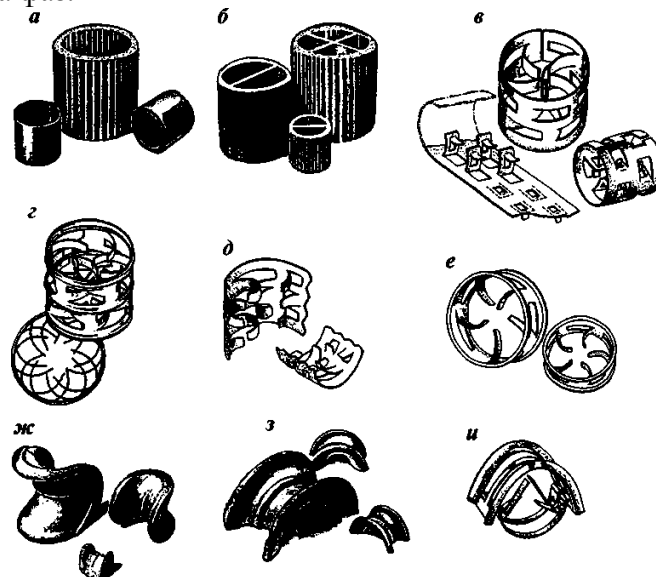
- 1) большая удельная поверхность;
- 2) хорошая смачиваемость жидкостью;
- 3) малое гидравлическое сопротивление;
- 4) равномерность распределения жидких и газовых (паровых) потоков;
- 5) высокие химическая стойкость и механическая прочность;
- 6) низкая стоимость.

Насадок, полностью удовлетворяющих всем указанным требованиям, не существует, поскольку некоторые из требований противоречивы, например, пункты 1 и 3. При нормальной эксплуатации насадочных колонн массообмен происходит в основном в пленочном режиме на смоченной жидкостью поверхности насадок. Естественно, чем больше удельная поверхность насадки, тем эффективнее массообменный процесс. Однако насадки с высокой удельной поверхностью характеризуются повышенным гидравлическим сопротивлением. В химической промышленности и нефтегазопереработке применяют разнообразные по форме и размерам насадки, изготавливаемые из различных материалов (керамика, фарфор, сталь, пластмассы и др.) (рис. 3.12).



**Рис.16-13. Типы насадок: кольца: а — Рашига; б — Лессинга; в — Палля; седла: г — Берля; д — «Инталлокс»; сетчатые и из перфорированного металлического листа: е — «Спрейпак», ж — Зульцер; з — Гудлоу; и — складчатый кубик; к — Перформ-Грид**

**Нерегулярные (насыпные) насадки.** В качестве нерегулярных насадок используют твердые тела различной формы, загруженные в корпус колонны в навал. В результате в колонне образуется сложная пространственная структура, обеспечивающая значительную поверхность контакта фаз.



**Рис. 16-14. Нерегулярные (насыпные) насадки: а — кольца Рашига; б — кольца Рашига с перегородками; в — кольца Палля; г — кольца Ну-Рак фирмы "Norton"; д — полукольца Levарак; е — кольца Cascade**

## **Mini-Rings фирмы "Glitsch"; ж — седла Берля; з — седла Инталлокс; и — седла Инталлокс фирмы "Norton"**

Среди насадок, засыпаемых внавал, широкое распространение получили кольца Рашига, представляющие собой отрезки труб, высота которых равна наружному диаметру (рис. 16-13, а). Низкая стоимость и простота изготовления колец Рашига делают их одним из самых распространенных типов насадок. Для интенсификации процесса массообмена разработаны конструкции цилиндрических насадок с перегородками диаметрально расположенными, крестообразными или выполненными в виде лопастей (рис. 16-13, б). По сравнению с другими типами насадок кольца Рашига обладают относительно невысокой производительностью и сравнительно высоким сопротивлением.

Промышленное использование в настоящее время нашла одна из разновидностей кольцевых насадок — кольца Палля (рис. 16-13, в). При изготовлении таких колец на боковых стенках сделаны два ряда прямоугольных, смещенных относительно друг друга надрезов, лепестки которых отогнуты внутрь насадки. Конструкция колец Палля по сравнению с кольцами Рашига позволяет при их близких геометрических параметрах в 1,2 раза увеличить пропускную способность, в 1,6 — 4 раза снизить гидравлическое сопротивление и почти на 25 % увеличить ее эффективность.

На рис. 16-14, г приведена насадка Ну-Рак (Хай-Пек), разработанная фирмой "Norton". Она представляет собой цилиндрические кольца, на боковой поверхности которых также выполнены отверстия, но в отличие от колец Палля каждый лепесток кроме того разрезан вдоль и отогнут внутри.

Основной недостаток нерегулярных (насыпных) насадок, ограничивающий их применение в крупнотоннажных производствах, — неравномерность распределения контактирующих потоков по сечению аппарата. Кольца в противоположные стороны. Боковая поверхность элемента имеет три кольцевых ребра жесткости, что обеспечивает определенный зазор между кольцами в слое и увеличивает долю свободного объема. Во внутренней полости колец Ну-Рак происходит турбулизация парового потока и интенсивное дробление жидкости, что позволяет по сравнению с кольцами Палля при близких гидродинамических показателях увеличить интенсивность массообмена на 10—30 %.

На рис. 16-14, д показана насадка Levarak усовершенствованной конструкции, выполненная из колец, разрезанных по образующей на две части, каждая из которых имеет два или три ряда отверстий с язычками разной длины, отогнутыми в смежных рядах в разные стороны. Такая насадка образует слой с равномерно распределенной порозностью и насыпной плотностью, что способствует более равномерному распределению жидкости в слое. Боковые кромки элементов насадки имеют зубцы, что также способствует дополнительному дроблению и турбулизации потоков. Насадка Levarak превосходит кольца Палля по эффективности массопередачи в среднем на 27 % и имеет более низкое (на 23 %) гидравлическое сопротивление.

На рис. 16-14, е показана насыпная насадка Cascade Mini-Rings фирмы "Glitsch". На боковой стенке таких колец выполнен один ряд просечек, лепестки отогнуты внутрь кольца. При загрузке элементов насадки в аппарат осуществляется принцип автоориентации, т.е. кольца в слое ориентируются предпочтительно в открытом для потока паров положении, что обеспечивает равномерное распределение потока жидкости по поверхности насадки, высокую пропускную способность и малое гидравлическое сопротивление.

Основным отличием седлообразных насадок от цилиндрических является их высокая способность к перераспределению потоков жидкости по сечению аппарата. Седла Берля (рис. 16-14, ж), поверхность которых представляет гиперболический параболоид, по сравнению с кольцами Рашига при одинаковых размерах насадочных тел имеют примерно

на 25 % большую удельную поверхность и обладают меньшим гидравлическим сопротивлением.

Насадка (рис. 16-14, з), известная как седла Инталлокс, является сегодня наиболее распространенной керамической насадкой. Поверхность ее представляет часть тора. Седла Инталлокс по сравнению с седлами Берля проще в изготовлении, обладают большей механической прочностью, обеспечивают большую однородность размещения насадки и не создают предпочтительных путей для протекания жидкости.

Особое место среди седловидных насадок занимают металлические седла Инталлокс фирмы "Norton" (рис. 16-14, и), образованные дугообразной отбортованной полоской с выштампованной перегородкой и отогнутыми внутрь лепестками. Опыт эксплуатации промышленных аппаратов показал, что эта насадка обеспечивает высокую эффективность даже при низких нагрузках, хорошее самораспределение жидкости, механическую прочность, небольшую массу и давление на стенку аппарата.

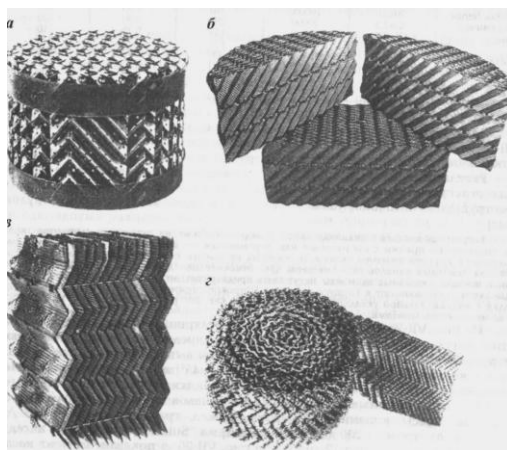
**Регулярные насадки**, изготавливаемые из сетки, перфорированного металлического листа, многослойных сеток и т. д., обеспечивают более однородное, по сравнению с традиционными насадками из колец и седел, распределение жидкости и пара (газа) в колоннах. Кроме того, они обладают исключительно важным достоинством, таким как низкое гидравлическое сопротивление — в пределе до 1...2 мм рт. ст. (130...260 Па) на 1 теоретическую тарелку. По этому показателю они значительно превосходят любой из известных типов тарельчатых контактных устройств.

Регулярные насадки отличаются упорядоченной ориентацией отдельных структурообразующих элементов в пространстве и их разделяют на две группы — с индивидуальной укладкой и блочные (в том числе рулонные).

Регулярная насадка с индивидуальной укладкой состоит из отдельных элементов (кольца, треугольные призмы с постоянным или переменным по высоте сечением), которые располагают в корпусе колонны слоями. Для упрощения монтажа такой насадки отдельные элементы могут быть предварительно собраны в контейнеры, которые затем устанавливают в корпусе колонны. Широкого применения в промышленности насадки с индивидуальной укладкой не получили, так как это резко увеличивает трудоемкость и себестоимость монтажа.

На рис. 16-15 приведены варианты регулярной блочной насадки. Известны регулярные насадки фирмы "Sulzer", представляющие собой пакет гофрированных листов. Гофрирование листов выполнено под фиксированным к вертикальной оси углом (чаще 30° или 45°) и на смежных листах направлено в противоположные стороны. Имеются модификации такой насадки, изготавливаемые из различных материалов: стального рифленого листа, пластмассы, керамики, фарфора, стекла, графитового волокна. Для колонн диаметром от 200 до 12 000 мм фирма "Sulzer" рекомендует насадку Меллапак, выпускаемую 12 типов. На рис. VII-26, а показан элемент насадки Меллапак 250.Y (число характеризует величину удельной поверхности насадки в м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, а Y указывает на то, что гофрирование листов выполнено под углом 45°).





**Рис16-15 Конструкции регулярных насадок**

Конструкция блочной регулярной насадки Инталлокс, разработанная фирмой "Norton", представлена на рис. 16-15, б и образована из стальных гофрированных листов. Каждый лист при гофрировании делится на несколько участков (на рис. VII-26, б три участка) с отгибкой металла в противоположные стороны. В местах перехода выполняются просечки, что способствует эффективному обновлению поверхности массообмена.

Насадка Ваку-пак разработана совместно ВНИИнефтемашем и фирмой "Apparate-und Anlagenbau Germania" (рис. 16-15, в). Она образована из вертикальных гофрированных пластин, изготовленных из просечно-вытяжного листа. Поверхность пластин имеет арочные просечки, направленные вниз и ориентированные в противоположные стороны с обеих сторон пластин. За счет этих просечек обеспечивается зазор в 20 мм между соседними гофрированными пластинами. Такая насадка имеет удельную поверхность  $115 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , свободный объем 98 % и объемную массу  $150 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

Среди регулярных насадок получили распространение сетчатые насадки, к которым относится и насадка, разработанная Г.М. Панченковым (рис. 16-15, г). Насадка Панченкова представляет сотканную из пучка металлических проволочек ленту, поверхность которой гофрирована в форме шеврона с углом при вершине  $120^\circ$ . Такую насадку в колонне устанавливают в виде рулонов высотой -100 мм, расположенных друг над другом и плотно прилегающих к стенке колонны.

При разработке массообменных аппаратов с использованием регулярной насадки необходимо индивидуальное проектирование выбранного типа насадки для данной колонны. Для этого слой насадки разбивают на отдельные блоки с учетом изменения кривизны стенки колонн разного диаметра. В колоннах диаметром до 1 м регулярная насадка монтируется одним блоком через верхнее съемное днище. Высота всех блоков регулярных насадок составляет около 400 мм, максимальная ширина принята с учетом размеров люка-лаза .

На современных НПЗ вакуумные колонны установок перегонки нефти оснащены регулярными насадками, что позволяет обеспечить глубокий вакуум в колоннах и существенно увеличить отбор вакуумного газойля и достичь температуры конца кипения до  $600^\circ\text{C}$ .

## **17 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ**

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующие закономерности процесса ректификации.

1. Существует оптимальное место ввода сырья в колонну

Оптимальный вариант, чтобы состав сырья был максимально приближен к составу пара и жидкости данного сечения.

2. Существует оптимальная величина теплоподвода ( в 1,2-1,3 Q min ). При минимальном теплоподводе все три оперативных линии сливаются в одной точке, число тарелок стремится к бесконечности.
3. С ростом числа тарелок увеличивается четкость ректификации, 100% чистота может быть достигнута при бесконечном числе тарелок
4. Чистота дистиллята улучшается при увеличении орошения, и колебания режима сокращают четкость ректификации. Чем больше кратность орошения, тем чище дистиллят и остаток, но меньше производительность.
5. В режиме полного орошения число тарелок наименьшее. В режиме полного орошения все оперативные линии сливаются с диагональю и число тарелок наименьшее. Режим полного орошения используется при экспериментальном определении к.п.д тарелок.
6. Чем больше разность температур кипения компонентов и больше относительная летучесть ключевых компонентов в сырье, тем меньше число тарелок и меньше затраты энергии на ректификацию. С ростом относительной летучести  $\alpha$  кривизна кривой увеличивается и сокращается число тарелок. Ректификация выгодна до  $\alpha=1,05$ .
7. В неполных колоннах можно получить чистым только один продукт.
8. Два сырья, отличающиеся между собой температурами и составами следует вводить в колонну отдельно
9. Кратность орошения по тарелкам - величина переменная
10. Изменение температур и концентраций по тарелкам не постоянно.

## 18 АБСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ

### 18.1 Сущность процессов абсорбции

Абсорбция – процесс избирательного поглощения компонентов газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом).

Процесс выделения из абсорбента поглощенных компонентов газовой смеси называется десорбцией.

Газовые смеси могут быть разделены также ректификацией, однако это требует произвести их ожижение, что обычно связано с большими затратами энергии на охлаждение и сжижение или адсорбцией, т.е. путем контактирования газа с твердым поглотителем адсорбентом.

В нефте- и газоперерабатывающей промышленности процесс абсорбции применяют для разделения, осушки и очистки углеводородных газов. Из природных и попутных газов извлекают этан, пропан, бутан и компоненты бензина, сероводород, разделяют газы термокаталитических процессов.

Схематически процесс абсорбции представлен (рисунок 18.1)

Для осуществления процесса абсорбции необходимо, чтобы парциальное давление извлекаемого компонента в газовой фазе  $p_G$  было больше, чем в абсорбенте  $p_{Ж}$ . Разность этих давлений  $\Delta p = p_G - p_{Ж}$  определяет движущую силу процесса абсорбции. При  $\Delta p > 0$  происходит процесс абсорбции, при  $\Delta p < 0$  процесс десорбции, при  $p_G = p_G^* = p_{Ж}$  система достигает состояния равновесия и процесс прекращается

Поскольку парциальное давление компонента пропорционально его концентрации, движущую силу при абсорбции можно измерять также разностью концентраций в газовой и жидкой фазах:

$$\Delta y' = y' - y'^* \qquad \Delta x' = x'^* - x' \qquad (74)$$

Процессы абсорбции и десорбции обычно осуществляют на одной установке, включающей абсорбер и десорбер. Регенерированный абсорбент возвращается в абсорбер.

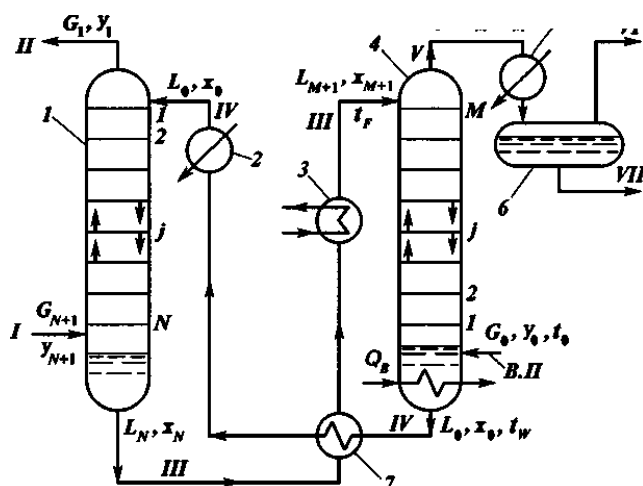


Рис. 18.1. Принципиальная схема абсорбционно-десорбционной установки:

1 — абсорбер; 2 — холодильник; 3 — подогреватель; 4 — десорбер; 5 — конденсатор; 6 — емкость; 7 — теплообменник. Потoki: I — сырой газ; II — сухой (тощий) газ; III — насыщенный абсорбент; IV — регенерированный абсорбент; V — извлеченные компоненты; VI — несконденсированные газовые компоненты; VII — жидкий продукт

### 18.2 Материальный баланс абсорбера

При расчете процесса абсорбции удобно рассматривать приведенные концентрации компонентов. Тогда для любой  $i$ - тарелки приведенные концентрации будут равны:

$$Y_i = \frac{y}{1-y} \quad \text{и} \quad X_i = \frac{x}{1-x_o} \quad (75)$$

Преобразуем предыдущие уравнения (75)

$$y = \frac{Y}{1+Y} \quad \text{и} \quad x = \frac{X}{1+X} \quad (76)$$

Уравнение равновесия относительно приведенных концентраций запишется следующим образом:

$$\frac{Y}{1+Y} = k \frac{X}{1+X} \quad (77)$$

Материальный баланс абсорбера в приведенных концентрациях запишется так:

$$G_H(Y_H - Y_K) = L_H(X_K - X_H) \quad (78)$$

Для  $i$  сечения:

$$G_H(Y_i - Y_K) = L_H(X_i - X_H) \\ Y = \frac{L_H}{G_H}(X - X_H) + Y_K \quad (79)$$

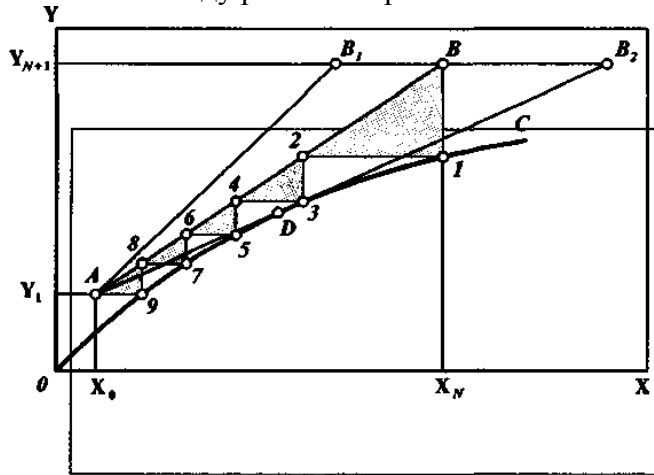
Это уравнение связывает встречные неравновесные потоки абсорбера

Уравнение связывает концентрации газа и жидкости в любом произвольном сечении аппарата и называется *уравнением рабочей линии*. Тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен удельному расходу абсорбента. В системе координат  $X$ - $Y$  уравнение представляет собой прямую линию (рисунок 18.4). С увеличением расхода абсорбента угол наклона рабочей линии увеличивается.

### 18.3 Расчет числа теоретических тарелок в абсорбере

Процесс абсорбции может происходить в том случае, если рабочая концентрация компонента в газе выше равновесной. Следовательно, рабочая линия должна располагаться выше равновесной кривой (рисунок 18.3).

Число теоретических тарелок в абсорбере определяется графическим построением ступенчатой линии между рабочей и равновесной линиями.



**Рис. 18.3. Графический расчет числа теоретических тарелок в абсорбере:**  
***AB* — рабочая линия; *OC* — кривая равновесная фаз**

Входящий в абсорбер газ и уходящий насыщенный абсорбент встречаются в нижнем сечении, т.е. их составы должны удовлетворять уравнению рабочей линии (точка *B*). В результате взаимодействия потоков газа и жидкости на нижней тарелке абсорбера образуются равновесные потоки газа и жидкости, составы которых определяются точкой *I* на равновесной кривой. Проведя горизонталь до пересечения в точке *2* с рабочей линией, получим состав жидкости, стекающей с вышерасположенной тарелки. Продолжив аналогичные построения, достигнем точки *A*, находящейся на рабочей линии, координаты которой определяются составами уходящего из абсорбера газа  $Y_k$  и свежего абсорбента  $X_n$ . В данном случае число теоретических тарелок равно пяти.

Увеличение расхода абсорбента изменяет положение рабочей линии, приводя к уменьшению числа тарелок (прямая  $AB_1$ ). Уменьшение удельного расхода абсорбента приводит к повороту рабочей линии вокруг точки *A*. В результате при некотором минимальном расходе абсорбента рабочая линия займет положение  $ADB_2$ , касаясь линии равновесия в точке *D*. В этом случае заданное извлечение может быть получено только при бесконечном числе тарелок ( $n \rightarrow \infty$ ).

С повышением температуры наклон кривой равновесия фаз становится более крутым, и она приближается к рабочей линии, что вызывает увеличение числа тарелок. Повышение давления вызывает уменьшение числа тарелок.

#### 18.4 Абсорбция сухих газов. Формула Крессера

При абсорбции компонентов газа из многокомпонентной смеси при малом содержании извлекаемых компонентов коэффициент извлечения любого компонента определяется по формуле Крессера:

$$\varphi = \frac{A^{n+1} - A_i}{A^{n+1} - 1} \quad (80)$$

где  $\varphi$  — степень извлечения,

$n$  — число теоретических тарелок,

$A_i = \frac{L}{GK}$  — фактор абсорбции

$K$  — константа фазового равновесия.

Анализ этой формулы оказывает, что при  $A = const$ , чем больше  $n$ , тем больше  $\varphi$ .

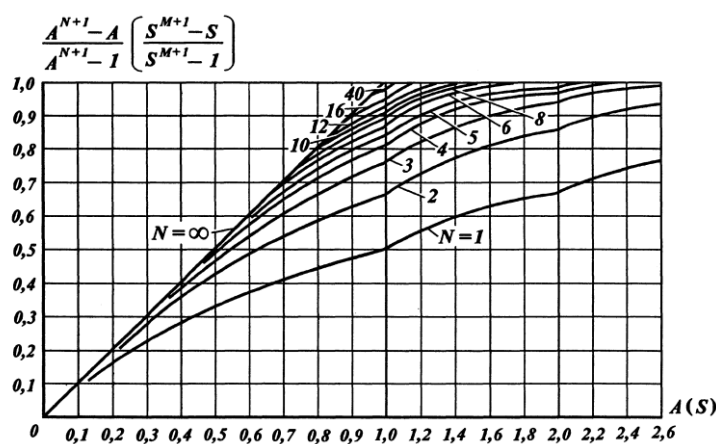
При увеличении подачи абсорбента ( $L$ ) увеличивается  $A$  и соответственно степень извлечения  $\varphi$ .

Если увеличить давление в системе, то  $K$  уменьшится ( $K = \frac{P_i}{\pi}$ ), величина  $A$  увеличится и степень извлечения увеличится.

При охлаждении системы  $K$  уменьшается и доля извлечения тоже увеличивается.

При заданной степени извлечения и абсорбционном факторе определяют число теоретических тарелок.

При абсорбции сухих газов количество извлекаемых компонентов невелико, что позволяет пользоваться формулой Кремсера



**Рис. 18-4. График для расчета процесса абсорбции (десорбции) многокомпонентной смеси**

### 18.5 Процесс десорбции

При десорбции поглощенные компоненты газовой смеси должны быть вновь переведены в газообразное состояние. Для этого обычно снижают парциальное давление углеводородов при вводе водяного пара либо повышают температуру насыщенного абсорбента и подводят тепло в нижнюю часть десорбера (рисунок 18.4). В последнем случае десорбер можно рассматривать как отгонную часть ректификационной колонны.

Чтобы компонент мог перейти из жидкости в газовую фазу, его парциальное давление в жидкости должно быть выше равновесного. Соответственно и концентрация компонента в жидкой фазе будет больше равновесной. Следовательно рабочая линия будет ниже равновесной (рисунок 18.5)

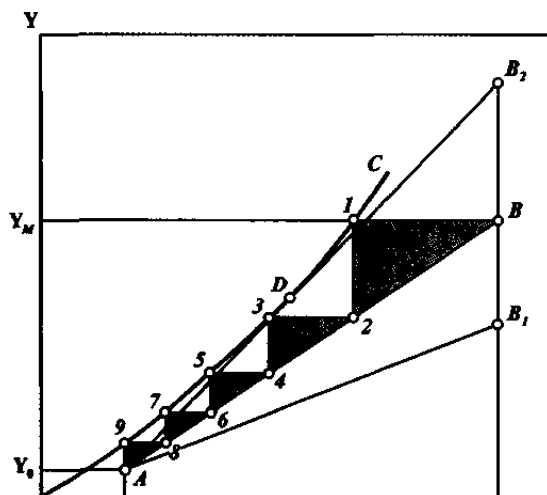


Рис. 18.5. Графический расчет числа теоретических тарелок в десорбере:  
*AB* — рабочая линия; *OC* — кривая равновесия фаз

Для расчета многокомпонентной десорбции используют уравнение Kremsera.:

$$\varphi' = \frac{S^{m+1} - S}{S^{m+1} - 1} \quad (81)$$

где  $\varphi'$  — степень извлечения при десорбции,

$m$  — число теоретических тарелок,

$S_i = \frac{G_i K_i}{L}$  — фактор десорбции (отпаривания)

$K$  — константа фазового равновесия.

Анализ этой формулы оказывает, что при  $S = const$ , чем больше  $m$ , тем больше  $\varphi$ . При увеличении подачи пара ( $G$ ) увеличивается  $A$  и соответственно степень извлечения  $\varphi$

Если уменьшить давление в системе, то  $K$  увеличится ( $K = \frac{P_i}{\pi}$ ), величина  $S$  увеличится и степень извлечения при десорбции увеличится.

При нагревании системы  $K$  увеличится и доля извлечения тоже увеличивается.

При заданной степени извлечения при десорбции и десорбционном факторе определяют число теоретических тарелок. Эта формула верна при отпаривании малых порций газа.

### 18.6 Конструкции абсорберов

Абсорберы разделяют по способу контактирования взаимодействующих фаз на три группы: *поверхностные*, *барботажные* и *распыливающие*,

В поверхностных абсорберах поверхностью контакта фаз является зеркало жидкости  $a$  — или поверхность стекающей пленки (пленочные абсорберы). К этой группе относятся аппараты со свободной поверхностью; насадочные с насыпной и регулярной насадкой; пленочные, в которых пленка образуется при гравитационном стекании жидкости внутри вертикальных труб или на поверхности листов; механические пленочные с пленкой, формирующейся под действием центробежных сил.

В барботажных абсорберах поверхность контакта развивается потоками газа, распределяющегося в жидкости в виде пузырей и струй. К этой группе относятся аппараты со сплошным барботажным слоем с непрерывным контактом между фазами,

тарельчатого типа, с подвижной (плавающей) насадкой, с механическим перемешиванием жидкости.

В распыливающих абсорберах поверхность контакта образуется путем распыления жидкости на мелкие капли. К этой группе относятся аппараты полые форсуночные, с распылением за счет энергии жидкости, скоростные прямоточные с распылением абсорбента за счет кинетической энергии движущегося с большой скоростью газового потока, механические с распылением жидкости быстро вращающимися элементами.

Отдельные типы аппаратов в зависимости от режима работы могут быть отнесены к одной или другой группе, например, насадочные абсорберы при инверсии фаз становятся барботажными аппаратами, а тарельчатые при работе в струйном режиме являются распыливающими.

Важными характеристиками, которые необходимо учитывать при выборе конструкции абсорбера, также являются гидравлическое сопротивление, диапазон возможного изменения нагрузок по газу и жидкости, время пребывания жидкости, чувствительность и склонность к загрязнениям.

В нефтегазовых производствах наиболее распространены *тарельчатые* и *насадочные* абсорберы. Тарельчатый абсорбер (рис. VI-12, а) представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части корпуса 1 которого установлен каплеотбойник 2, предотвращающий унос абсорбента потоком газа. Контактное взаимодействие газового потока и абсорбента осуществляется на контактных тарелках 3 той или иной конструкции. Для ремонта и монтажа внутренних устройств абсорбера через 4 — 5 тарелок установлены люки-лазы 4 условным диаметром не менее 450 мм. В нижней части корпус аппарата приварен к опорной обечайке 5. Насадочный абсорбер (рис. VI-12б) в верхней части оснащен распределителем 2 регенерированного абсорбента. Слой насыпной или регулярной насадки опирается на опорную решетку 4. Для загрузки и выгрузки насадки служат люки 5 и 7. а

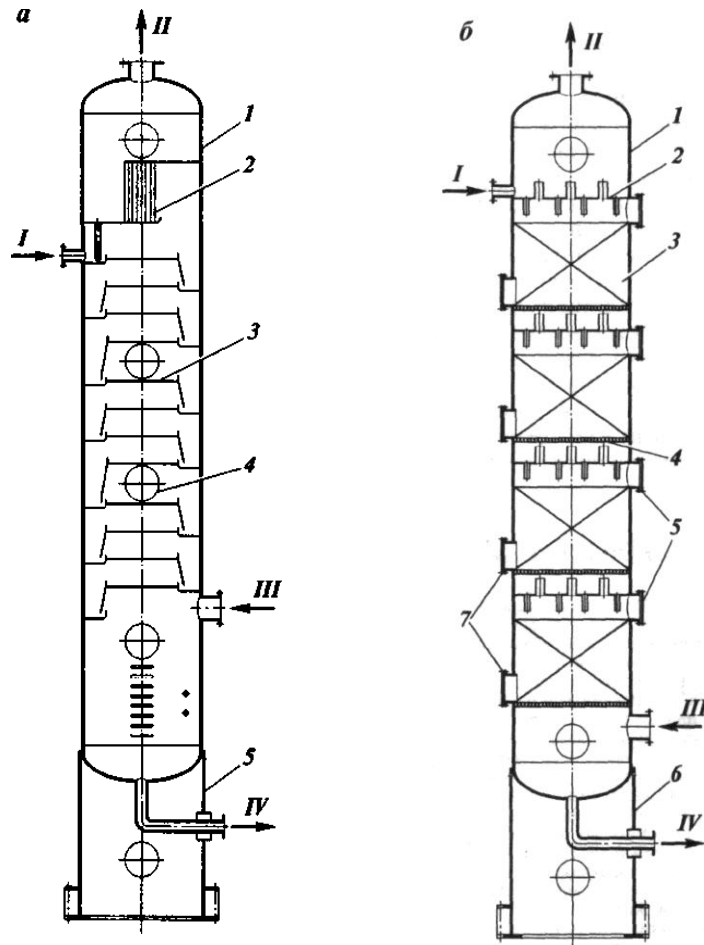


Рис.18-6 Тарельчатый и насадочный абсорберы

а-тарельчатый: 1 — корпус; 2 — каплеотбойник; 3 — тарелка; 4 — люк; 5 — опорная обечайка; б — насадочный: 1 — корпус; 2 — распределительная тарелка; 3 — насадка; 4 — опорная решетка; 5 — загрузочные люки; 6 — опора; 7 — люки выгрузки насадки. Поток: / — ненасыщенный абсорбент; II — сухой газ; III — сырой газ; IV — насыщенный абсорбент

Обычно давление в абсорберах при разделении нефтяных попутных газов составляет 1,6 — 2,0 МПа, а при извлечении компонентов природного газа, имеющего большее устьевое давление, 4,0 — 7,5 МПа. Температура зависит от применяемого хладагента и может составлять при извлечении пропана минус 40 °С, этана минус 80—100 °С. Диаметр промышленных абсорберов зависит от производительности и достигает 3 м, число тарелок составляет 30 — 40.

При промышленной очистке и осушке природного газа производительность по газу одного абсорбера достигает 10 — 35 млн. м<sup>3</sup>/сут. Для таких условий работы предназначены специальные конструкции абсорберов.

На рис VI-13 представлена конструкция многофункционального аппарата, состоящего из трех секций. Исходный газ по тангенциально расположенному штуцеру поступает в первую по ходу газа секцию сепарации. Отделение капельной жидкости в этой секции осуществляется при прохождении газа через сетчатый отбойник 1 и сепарационную тарелку 2, на которой установлены центробежные сепарирующие элементы. Вторая секция предназначена для осушки газа и включает четыре тарелки 4 с контактными элементами центробежного типа.

Каждый прямоточный центробежный элемент состоит из цилиндрического корпуса 12 диаметром 60—100 мм и оснащен в нижней части тангенциальным завихрителем 17. На небольшом расстоянии от полотна тарелки 11 центробежный элемент оснащен трубкой 15, служащей для подачи жидкости в центр элемента. При контакте с закрученным потоком газа жидкость распределяется по стенке элемента и поднимается вверх.

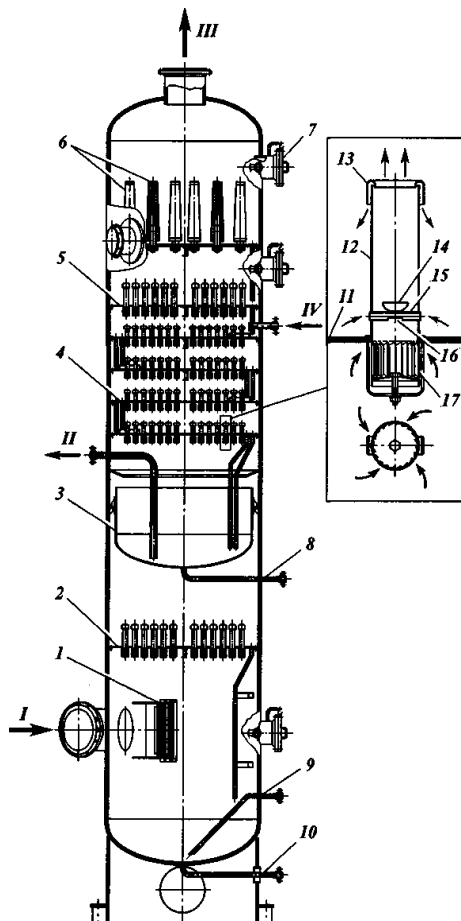


Рис 18-7 Конструкция многофункционального аппарата для очистки и осушки природного газа:

1 — сетчатый отбойник; 2, 5 — сепарационная тарелка; 3 — внутренняя емкость насыщенного гликоля; 4 — тарелка с контактными элементами центробежного типа; 6 — фильтр-патроны; 7 — люк-лаз; 8, 10 — штуцер для дренажа; 9 — штуцер отвода жидкости; 11 — полотно тарелки; 12 — цилиндрический корпус центробежного элемента; 13 — отбойник; 14 — коническая чашка; 15 — трубка для подачи жидкости; 16 — отверстие; 17 — тангенциальный завихритель. Поток: / — сырой газ; II — насыщенный раствор гликоля; III — сухой газ; IV — регенерированный раствор гликоля



Благодаря уменьшению давления внутри элементов жидкость по трубке 15, имеющей отверстие 16 в нижней части, подается внутрь элемента.

Насыщенный гликоль собирается во внутренней емкости 3, откуда он отводится на регенерацию. Последняя по ходу газа секция улавливания гликоля образована сепарационной тарелкой 5 и тарелкой, на которой установлены фильтр-патроны б. Фильтр-патроны выполнены в виде перфорированного цилиндрического каркаса с намоткой 10—15 слоев стекловолокна. Изнутри и снаружи слой фильтрующего материала закреплен двумя-тремя слоями рукавной сетки.

### **Основные факторы, влияющие на процессы абсорбции и десорбции**

Технико-экономические показатели разделения газов путем абсорбции зависят от выбора рабочих параметров абсорбера и десорбера. Рассмотрим некоторые общие положения, которыми необходимо руководствоваться при выборе оптимальных рабочих режимов этих аппаратов, применительно к схеме установки, представленной на рис. VI-2.

Из приведенного ранее анализа следует, что в процессе абсорбции одна и та же степень извлечения может быть достигнута при изменении таких основных параметров процесса абсорбции, как давление, температура, число тарелок и удельный расход абсорбента.

Повышение давления благоприятно сказывается на процессе абсорбции. Оно приводит к увеличению растворимости газа в абсорбенте, позволяет снизить удельный расход абсорбента и уменьшить число тарелок в абсорбере. Однако в случае необходимости предварительного сжатия газа возрастает расход потребляемой энергии, что часто лимитирует величину выбранного давления в аппарате.

Понижение температуры процесса абсорбции позволяет снизить удельный расход абсорбента и уменьшить необходимое число тарелок. В промышленных условиях температура абсорбции зависит главным образом от применяемого охлаждающего агента. В современных абсорбционных установках, обеспечивающих извлечение практически всех компонентов газа, включая этан, экономически оправдано ведение процесса при пониженных температурах с использованием специальных хладагентов: испаряющихся аммиака, пропана и др. В этом случае затраты на сооружение и эксплуатацию специальных холодильных установок быстро окупаются за счет сокращения капитальных и эксплуатационных затрат на другое оборудование.

Число тарелок в абсорбере и удельный расход абсорбента взаимосвязаны. Увеличивая расход абсорбента, можно уменьшить число тарелок и наоборот. Увеличение числа тарелок приводит к увеличению высоты аппарата, обслуживающих металлоконструкций и затрат на транспортирование абсорбента в пределах установки.

### **Закономерности процесса абсорбции**

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующие закономерности процесса абсорбции.

1. Существует оптимальное место ввода сырья в колонну
2. Существует минимальная величина подачи абсорбента и тепла в кипятильник
3. Нельзя достичь 100% чистоты продукта, 100% чистота может быть достигнута при бесконечном числе тарелок
4. Чистота газа улучшается при увеличении абсорбента или орошения, и колебания режима сокращают четкость абсорбции
5. В режиме полного орошения число тарелок наименьшее

6. Чем больше разность температур кипения компонентов и больше относительная летучесть ключевых компонентов в сырье, тем меньше число тарелок и меньше затраты энергии на абсорбцию
7. В неполных колоннах можно получить чистым только один продукт.
8. Два сырья, отличающиеся между собой температурами и составами следует вводить в колонну отдельно
9. Кратность орошения по тарелкам - величина переменная
10. Изменение температур и концентраций по тарелкам различны

### **Специфические закономерности абсорбции**

1. Имеется экономически оптимальное давление во фракционирующем абсорбере, высокое давление нежелательно в десорбере,  $P=1,2-1,6$  МПа
2. Для абсорбции желательны невысокие темп-ры, для десорбции наоборот,
3. Промежуточное охлаждение жидких потоков в абсорбере уменьшает подачу абсорбента
4. Коэффициент теплопередачи в жидких средах выше в 10-20 раз чем в газах, поэтому в абсорбере охлаждают жидкость
5. Циркулирующий абсорбент не может быть полностью чистым после десорбции, поэтому используется вторая стадии доочистки – адсорбция или хим. очистка
6. Загрязнение циркулирующего абсорбента ограничивает чистоту очищенного газа
7. Растворяющая способность нефтяных фракций в отношении углеводородных газов одинакова в мольных единицах (кмоль/кмоль), поэтому выгодны низкомолекулярные абсорбенты, они также сокращают энергию на нагрев при десорбции

## **19 ЭКСТРАКЦИЯ**

### **19.1. Сущность процесса экстракции**

Экстракцией называется процесс избирательного извлечения компонентов жидкой (или твердой) фазы при помощи растворителя. В растворителе хорошо растворяются извлекаемые компоненты и мало растворяются остальные компоненты. Поэтому растворитель называется избирательным или селективным.

В нефтепереработке широко применяют процессы экстракции в системе жидкость-жидкость при очистке масел, дизельного топлива, извлечении ароматических углеводородов.

При смешении растворителя с исходным сырьем происходит перераспределение его компонентов между растворителем и остальной частью смеси. Чтобы извлечь нужные компоненты, необходимо получить гетерогенную систему, состоящую из двух жидких фаз, между которыми и распределяются извлекаемые компоненты. При контакте с избирательным растворителем образуются два раствора: экстрактивный, содержащий извлеченные компоненты и рафинатный, содержащий неизвлеченные компоненты. Эти два компонента образуют расслаивающуюся систему, поэтому их можно разделить отстаиванием под действием гравитации и центробежных сил.

При экстракции извлекаемый компонент (или смесь нескольких компонентов) распределяются между образующимися при экстракции экстрактивным и рафинатным растворами согласно закону равновесия:

$$\frac{x_1}{x_2} = K \quad (66)$$

где –  $x_1$  и  $x_2$  – концентрация растворенного вещества соответственно в одной и другой жидкой фазах;

$K$  – коэффициент распределения.

Коэффициент распределения зависит от природы исходной смеси и растворителя, состава смеси и температуры.

При выборе растворителя учитывают его избирательность и растворяющую способность, которые для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как

от технологических условий процесса, так и от химического состава сырья. Чем больше избирательность растворителя, тем более четко разделяются компоненты при контакте с ним, большей избирательности соответствует больший коэффициент распределения  $K$ . Чем выше растворяющая способность растворителя, тем большую массу извлекаемых компонентов можно растворить в нем и тем, следовательно, меньше потребуется расход растворителя.

Избирательность и растворяющая способность растворителя антибатны, как правило, рост одного показателя ведет к снижению другого. При повышении температуры избирательность растворителя уменьшается, а его растворяющая способность возрастает и наоборот.

Обычно с повышением температуры растворимость в обеих фазах возрастает, а при достижении определенной температуры образуется однородный раствор эта температура называется критической температурой растворения (КТР). В этом случае не может быть осуществлен процесс экстракции, так как нельзя разделить экстрактивный и рафинатный растворы. Поэтому рабочая температура процесса должна быть ниже КТР.

Поскольку процесс разделения с помощью экстракции происходит только при условии, что смесь растворителя и разделяемого вещества образует гетерогенную систему, необходимо выбирать такую температуру процесса, которая обеспечивает достаточно высокую избирательность и растворяющую способность растворителя.

На процесс экстракции оказывает влияние соотношение растворителя и исходного сырья. В случае небольшого количества растворителя он при соответствующей температуре полностью растворяется в исходной смеси, образуя гомогенный раствор. При большом количестве растворителя исходная смесь полностью растворяется в растворителе, образуя также одну фазу. Каждой величине отношения растворитель — исходное сырье соответствует определенное значение температуры, при которой и выше которой данная смесь образует однофазную систему.

В промышленных условиях для экстракции используются такие растворители, как фенол, фурфурол, N-метилпиrolлидон, бензол, диэтиленгликоль, пропан, и др.

Для создания внутренней циркуляции потоков в экстракционных колоннах и повышения четкости экстракции поддерживается температурный градиент экстракции, т.е. температура рафинатной зоны (верх экстракционной колонны) выше температуры экстрактивной зоны (низ колонны). Температурный градиент, который в большинстве случаев составляет от 5 до 30 °С, создается путем подачи в экстрактор сырья и растворителя с разными температурами, а также рециркуляцией части охлажденного экстрактивного раствора.

В процессе экстракции могут быть выделены три основных составляющих (условных компонента): избирательный растворитель, извлекаемые компоненты и неизвлекаемые компоненты. Поэтому для расчета процесса экстракции нашли широкое применение треугольные диаграммы. После отделения растворителя от экстрактивного раствора получают экстракт, а от рафинатного раствора - рафинат.

#### **Требования к экстрагентам**

1. Высокая селективность
2. Нормальная растворяющая способность
3. Большая разность плотностей в зоне вывода экстрактивного раствора ( $+0,2$ )
4. Большая разность температур кипения для экстрагента и сырьевых компонентов ( $70^{\circ}\text{C} +$ ), что облегчает выделение циркулирующего экстрагента
5. Большое значение коэффициента поверхностного натяжения, чтобы избежать образования стойкой эмульсии
6. Химическая стойкость
7. Малая теплота испарения, если регенерация экстрагента идет ректификацией

- 8. Малая токсичность
- 9. Низкая температура застывания

### 19.2 Основные методы экстрагирования

Любой процесс экстрагирования включает следующие стадии:

- смешение растворителя и сырья с целью их контактирования;
- разделение образовавшихся рафинатного и экстрактного растворов.

Причем экстрактный раствор обычно разделяется ректификацией (т.к. компоненты растворимы и отличаются температурами кипения). Рафинатный раствор обычно промывается, т.к. компоненты малорастворимые.

Поэтому одна ступень экстракции состоит из смесителя и отстойника, реализуемых в разных конструктивных модификациях.

Различают следующие разновидности процесса экстракции:

- однократная экстракция (рисунок 16.1, а) сырье обрабатывается однократно всем количеством растворителя с последующим разделением на рафинатный и экстрактный растворы;
- многократная экстракция - исходное сырье и рафинатные растворы обрабатываются в каждой ступени соответствующей порцией свежего растворителя (рисунок 16.1, б) ;

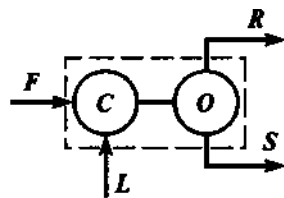


Рис. IX-11. Схема однократной экстракции

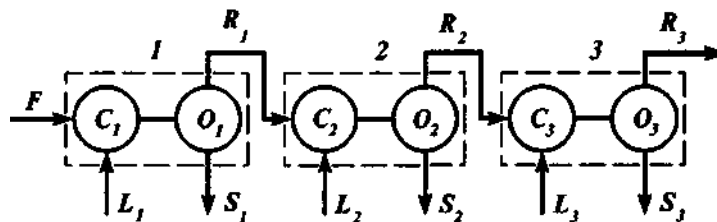
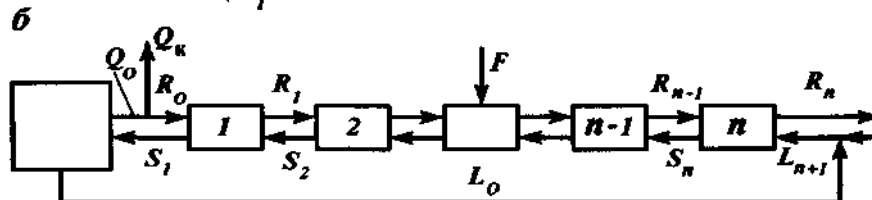
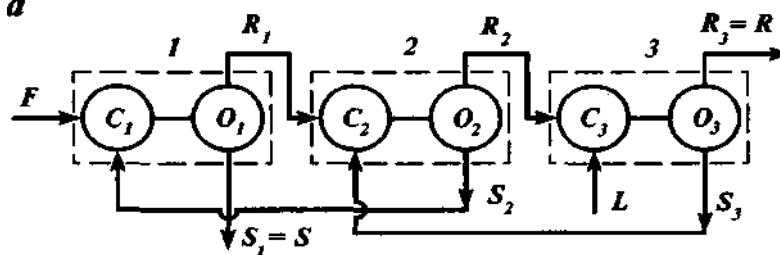


Рис. IX-12. Схема многократной экстракции:  
1-3 - ступени экстракции

- противоточная экстракция - многократное противоточное контактирование рафинатных и экстрактных растворов смежных ступеней (рисунок 16.1, в).



Противоточная экстракция может осуществляться в нескольких аппаратах типа смеситель-отстойник или в аппарате колонного типа (рисунок 16.1, г). Противоточная экстракция обеспечивает хорошее разделение при высоком выходе рафината, в то время как при многократной экстракции выход рафината высокого качества невелик. Однократную экстракцию используют для грубого разделения смеси.

### Треугольная диаграмма и ее основные свойства.

В процессе экстракции можно рассматривать три условных компонента: растворитель, экстрагируемые компоненты и неизвлекаемые компоненты. Для представления составов такой тройной смеси используют треугольную диаграмму (рисунок 16.2), представляющую собой равносторонний треугольник, каждая вершина которого отвечает условному компоненту, а концентрации этих компонентов откладываются на сторонах треугольника. Вершина  $L$  отвечает растворителю,  $A$  - неизвлекаемым компонентам,  $B$  -извлекаемым. Поскольку при экстракции давление практически не влияет на объем жидкой фазы, а правило аддитивности объемов хорошо выполняется при смешении, потоки могут быть выражены как массовых, так и в объемных единицах. Тогда концентрации компонентов соответствующих компонентов будут равны:

$$x_A = \frac{g_A}{g_A + g_B + g_L} \quad x_B = \frac{g_B}{g_A + g_B + g_L} \quad x_L = \frac{g_L}{g_A + g_B + g_L} \quad (67)$$

$$x_A + x_B + x_L = 1 \quad (68)$$

В равностороннем треугольнике сумма длин перпендикуляров, опущенных из произвольной точки, лежащей внутри треугольника, на его стороны, равна высоте треугольника. Если принять высоту треугольника за единицу, то длины отрезков  $a$ ,  $b$  и  $l$  будут выражать состав смеси в долях единицы.

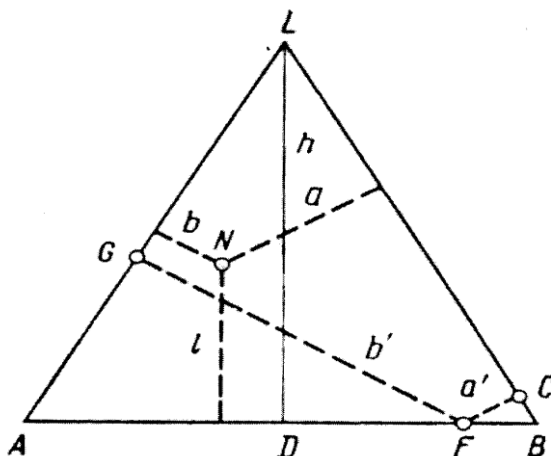


Рис. 19.2. Треугольная диаграмма

Любая смесь трех компонентов отвечает точке внутри треугольника (например, точка  $N$ ), двойная смесь отвечает точке на сторонах треугольника. Например, смесь компонентов  $A$  и  $B$  представлена точкой  $F$  на стороне  $AB$ . Вершины треугольника соответствуют концентрациям чистых компонентов.

### Кривая равновесия фаз на треугольной диаграмме

Для расчета процесса экстракции с применением треугольной диаграммы необходимо располагать кривой равновесия фаз, определяющей составы фаз, образующихся при расслаивании системы.

На поле треугольной диаграммы отложена бинодальная кривая, отвечающая равновесным рафинатным и экстрактным растворам. Прямая  $RS$ , связывающая точки равновесных составов на бинодальной кривой, называется конодой. Коноды не параллельны одна другой.

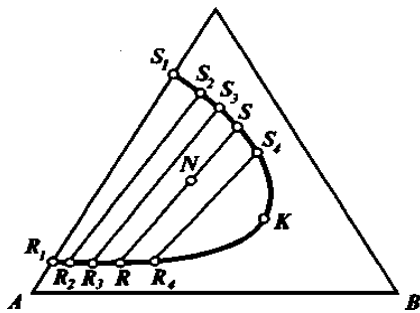


Рис. 19-3. Бинодальная (равновесная) кривая и коноды на треугольной диаграмме

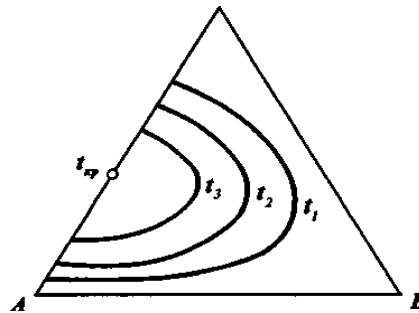


Рис. 19-4. Бинодальные кривые, отвечающие различным температурам на диаграмме

При значительном разбавлении раствора компонентом  $B$  взаимная растворимость компонентов настолько возрастает, что образуется гомогенный раствор, характеризуемый точкой  $K$ . Эту точку называют *критической*. При дальнейшем увеличении концентрации компонента  $B$  в растворе он будет оставаться гомогенным.

Любая точка, например  $N$ , лежащая внутри контура, ограниченного бинодальной кривой, отвечает двухфазной системе, тогда как любая точка, находящаяся вне этого контура, характеризует однофазную систему (гомогенный жидкий раствор).

Если взять смесь трех компонентов, определяемую точкой  $N$ , то такая система образует два расслаивающихся раствора (две равновесные жидкие фазы), составы которых после расслаивания характеризуются точками  $R$  и  $S$ , находящимися на пересечении коноды, проходящей через точку  $N$ , с нижней и верхней ветвями бинодальной кривой.

Нижняя ветвь бинодальной кривой соответствует небольшим концентрациям компонента  $L$  (растворителя), что характеризует рафинатные растворы  $R_f$ . Верхняя ветвь бинодальной кривой отвечает высоким концентрациям компонента  $L$  и характеризует экстрактные растворы  $S$ .

Треугольная диаграмма обладает следующим основным свойством, которое вытекает из материального баланса смешения. Если при смешении двух систем  $R$  и  $S$  получается новая система  $N$ , то точка характеризующая все три системы, располагается на одной прямой. При этом точка  $N$  располагается между точками  $R$  и  $S$  на расстояниях, обратно пропорциональных массам (объемам) исходных систем  $R$  и  $S$ , т.е.  $SR$  отрезок пропорционален массе системы  $N$ , отрезок  $NR$  - массе системы  $S$ , а отрезок  $NS$  - массе системы  $S$

$$\frac{g_r}{g_s} = \frac{NS}{NR}$$

где  $g_r$  и  $g_s$  — соответственно количество рафинатного и экстрактного раствора.

Каждая бинодальная кривая отвечает определенной температуре и может быть построена на основании экспериментальных данных.

При изменении растворимости с изменением температуры бинодальная кривая будет менять свое положение. Поскольку в большинстве случаев взаимная растворимость компонентов повышается с увеличением температуры, область существования расслаивающихся систем сокращается. При некоторой температуре  $T_{кр}$ , называемой критической, компоненты, входящие в состав трехфазной системы, будут полностью растворяться друг в друге, образуя гомогенный жидкий раствор.

На рис. 19-5 приведены бинодальные кривые для нескольких температур при условии  $t_x < t_2 < t_3 < T_{кр}$ .

### Расчет однократной экстракции на треугольной диаграмме

Исходное сырье – смесь компонентов А и В отвечает точке F . Проведем однократную экстракцию. Если концентрация растворителя в смеси будет  $x_{LN}$ , то получим точку N , на пересечении этой горизонтали с прямой FL, смеси сырья F и растворителя L находятся на прямой FL. Через точку N проводим коноду RS , которая определяет точки R–рафинатного и S-экстрактного растворов.

При удалении растворителя из экстрактного раствора S получаем экстракт Э. Точка Э лежит на пересечении прямой LS со стороной АВ треугольника. Аналогично на пересечении прямой LR со стороной АВ определяем точку P , характеризующую состав получаемого рафината. Концентрации растворителя в экстрактном  $x_{LS}$  и рафинатном  $x_{LR}$  растворах определяются горизонтальными линиями, проведенными из точек S и R до пересечения со стороной AL треугольника.

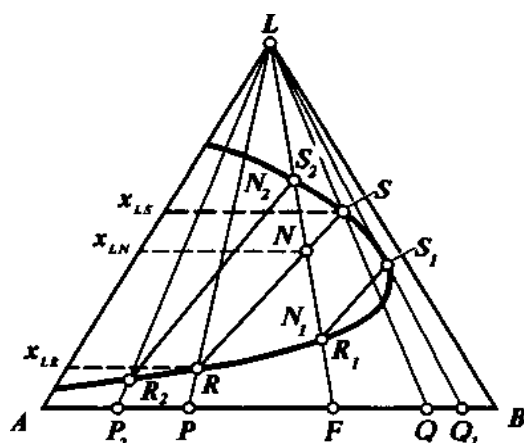


Рис. 19-5. Расчет однократной экстракции на треугольной диаграмме

### Конструкции экстракторов

Для эффективного осуществления процесса экстракции должно быть обеспечено интенсивное взаимодействие контактирующих фаз. Эффект их взаимодействия зависит от гидродинамических факторов, конструкции аппарата, способа контактирования фаз.

В промышленности применяется большое число различных конструкций экстракционных аппаратов; их можно подразделить:

I. По способу смешения фаз экстракторы делятся на подгруппы:

1) аппараты ступенчатого типа, имеющие определенное число ступеней (типа смеситель-отстойник), в каждой из которых происходит контактирование и последующее разделение фаз. В целом в системе осуществляется противоточное движение фаз за счет соответствующего соединения ступеней по потокам рафинатных и экстрактных растворов (см. рис. 19-6);

2) аппараты колонного типа с непрерывно изменяющимся составом фаз. Колонные аппараты могут быть пустотелыми, насадочными и тарельчатыми. Противоточное движение фаз в аппаратах колонного типа осуществляется главным образом за счет разности плотностей сырья и растворителя или соответственно рафинатных и экстрактных растворов.

II. По способу разделения фаз экстракторы делятся на подгруппы:

1) аппараты отстойного типа;

2) центробежные аппараты.

III. По отсутствию или наличию подвода энергии

1) без подвода энергии – обычные колонные аппараты;

2) с подводом энергии (интенсифицированные)- пульсационные, ротационные,

вибрационные, центробежные и т.д.

Наибольшее применение в нефтегазопереработке нашли аппараты колонного типа.

**Аппараты типа смеситель-отстойник.** Для смешения контактирующих фаз применяют смесители различных типов, в том числе пропеллерные насосы, которые одновременно с перемешиванием обеспечивают транспортирование взаимодействующих легкой и тяжелой фаз. Из контактной зоны образовавшаяся смесь выводится в отстойную зону, где происходит разделение легкой и тяжелой фаз, поступающих затем в соответствующие ступени аппарата.

**Аппараты колонного типа.** Колонные экстракторы различаются по типу применяемых контактных устройств: насадок или тарелок различных конструкций. В настоящее время в нефтегазопереработке наиболее часто применяют насадочные экстракционные колонны.

В промышленности используют колонные аппараты диаметром свыше 5 м и высотой до 40 м при атмосферном или более высоком давлении. Так, в колоннах деасфальтизации масел жидким пропаном давление составляет около 5 МПа. Сравнительно высокое давление обуславливается необходимостью поддержания пропана при температуре 70—90 °С в жидкой фазе.

На рис. 19-6 представлена экстракционная колонна для очистки масел фурфуролом, в которой контактирование фаз осуществляется в объеме насадки из колец Рашига размером 25 x 25 мм. Насадка укладывается секциями 2 высотой от 1,2 до 3 м, число секций 8—10. Между секциями насадки имеются распределительные тарелки 1, способствующие более равномерному распределению потоков по сечению колонны. Распределительная тарелка имеет основание с патрубками диаметром до 100 мм для прохода легкой фазы и отверстия или патрубки диаметром до 10 мм для прохода тяжелой фазы.

Вывод экстрактного раствора на охлаждение осуществляют с глухих тарелок 3. Растворитель и охлажденный раствор вводятся в колонну на распределительные тарелки 1 или через специальные маточки.

Большое распространение получили также тарельчатые экстракционные колонны с ситчатыми, жалюзиными тарелками и тарелками других типов. В колонных экстракторах с ситчатыми тарелками (рис. 19-7) может быть обеспечено диспергирование как легкой, так и тяжелой фазы. В последнем случае переливные патрубки 2 направлены вверх, а подпорные слои тяжелой фазы образуются над тарелками. Ситчатые тарелки 1 имеют отверстия диаметром 3—9 мм, расположенные по вершинам равностороннего треугольника с шагом 12—20 мм. Скорость движения дисперсной фазы через отверстия тарелки принимают в пределах 0,15—0,3 м/с.

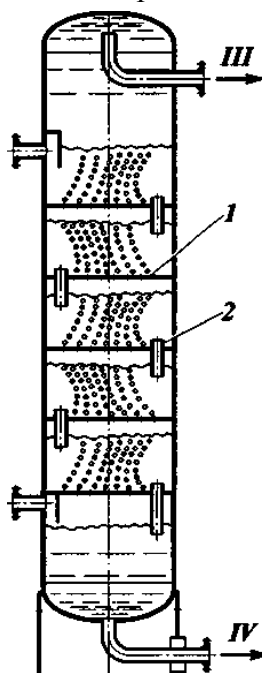


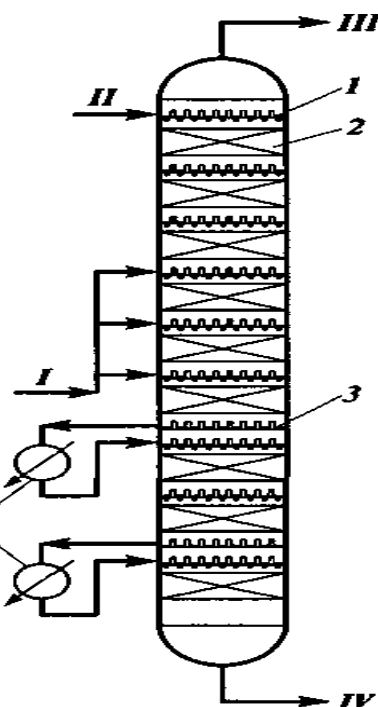
Рис. 19-6. Схема насадочной экстракционной колонны:

1 — распределительная тарелка; 2 — слой насадки из колец Рашига; 3 — глухая тарелка; 4 — промежуточные холодильники. Потоки: I — сырье; II — растворитель; III — рафинатный раствор; IV — экстрактный раствор



Рис. 19-7. Схема экстрактора с ситчатыми тарелками:

1 — полотно ситчатой тарелки;  
 2 — переливной патрубком.  
 Поток: I — сырье; II —  
 растворитель; III —  
 рафинатный раствор; IV —  
 экстрактивный раствор



Эффективность подобных тарелок недостаточно высока и уступает эффективности тарелок и насадок других типов, однако конструкция их сравнительно проста.

Эффективность насадочных и тарельчатых колонн во многих случаях может быть повышена за счет применения пульсирующих потоков. Существует два способа введения низкочастотных колебаний в массообменные аппараты: первый основан на создании возвратно-поступательного движения контактирующих фаз, такие аппараты называются *пульсационными*; второй предусматривает низкочастотные колебания контактных устройств внутри аппаратов, которые называются *вибрационными*.

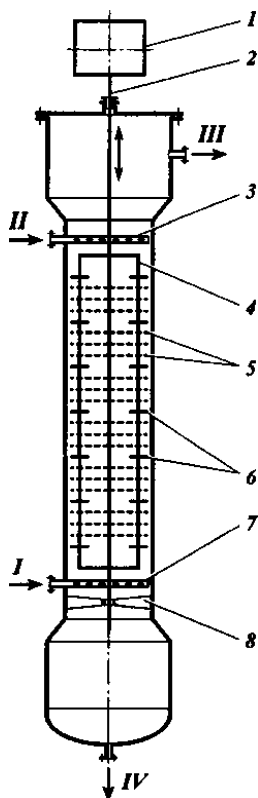


Рис. 19-8. Вибрационный экстрактор:  
 1 — вариатор частоты колебаний; 2 —  
 штанга; 3, 7 — распределители; 4 —  
 стержень; 5 — перфорированные  
 пластины; 6 — отбойные перегородки;  
 8 — нижняя опора штанги. Поток:  
 сырье: I — легкая фаза; IV — тяжелая  
 фаза; продукты разделения: II —  
 тяжелый; III — легкий

Пульсационный экстрактор (рис. 19-7) оснащен жестко закрепленными в корпусе контактными устройствами I в виде чередующихся по высоте шайб и дисков и пульсационной трубой 4 для передачи пульсационных импульсов от автономного генератора колебаний, называемого пульсатором 5. В качестве рабочего тела при создании пульсационных колебаний обычно

используют газ (воздух), а в качестве пульсаторов наиболее широкое промышленное применение нашли золотниковые распределительные механизмы. Благодаря тому, что сами пульсационные аппараты не имеют каких-либо подвижных деталей и не требуют обслуживания, они нашли широкое применение, особенно в радиационной химии.

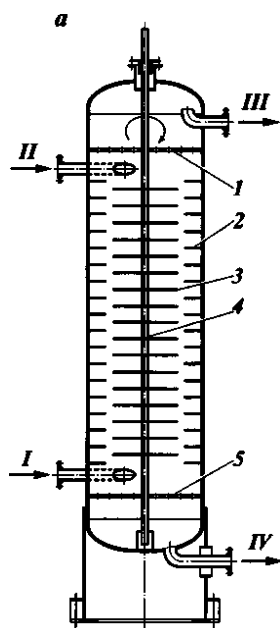
На рис 19-8 приведена схема вибрационного экстрактора, в котором горизонтальные перфорированные пластины 5 жестко связаны системой стержней 4 со штангой 2 и при работе совершают идентичные по частоте и амплитуде (синхронные) колебания. Для более равномерного перемешивания контактирующих фаз между пакетами перфорированных пластин расположены отбойные перегородки б.

В других конструкциях вибрирующая насадка собрана в два самостоятельных пакета, совершающие колебательные движения с одинаковой частотой, но сдвинутые по фазе на половину периода, в результате чего пакеты движутся в противоположных направлениях (асинхронно). Предложены также аппараты, в которых насадка совершает колебания поперек продольной оси аппарата или под углом к ней.

В отстойных зонах вибрационных аппаратов созданы благоприятные условия для коалесценции и сепарации фаз, поскольку рабочие среды в этих зонах не совершают колебательных движений. Для аппарата каждого типа существуют оптимальная амплитуда и частота колебаний, обеспечивающие более интенсивное протекание процесса экстракции.

К достоинствам вибрационных аппаратов следует отнести низкие удельные капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Они просты по конструкции, обладают малой металлоемкостью, имеют простейший привод, обладают большой производительностью при высокой эффективности массообмена.

**Аппараты ротационного типа.** Процесс экстракции эффективно осуществляется также в аппаратах ротационного типа, в которых для контактирования и разделения фаз используются центробежные силы. На рис. 19-9 изображен колонный дисковый экстрактор, применяемый при очистке масел. Аппарат состоит из ряда секций, образованных в вертикальном цилиндрическом корпусе с помощью серии колец статора 2. Между кольцами статора размещены плоские диски 3, укрепленные на вращающемся валу 4. При вращении дисков обеспечивается хорошее контактирование фаз. В целом по аппарату создается противоточное движение легкой и тяжелой фаз.



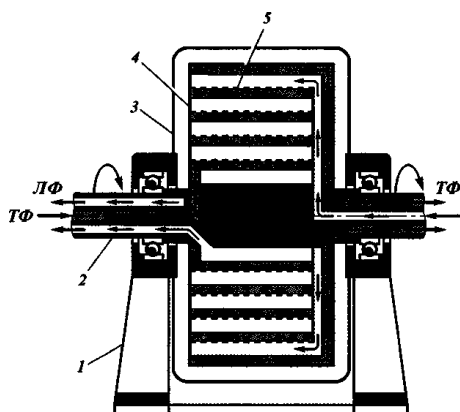
**Рис. 19-9. Ротационный дисковый экстрактор:**

*a* — схема ротационного дискового экстрактора; *б* — схема контактной зоны ротационного дискового экстрактора Otto H. York Company, Inc.; 1, 5 — распределительные решетки; 2 — кольцо статора; 3 — диск ротора; 4 — вал ротора; 6 — лопатки; 7 — горизонтальные кольцевые отбойники; 8 — сетка. Поток: сырье: / — легкая фаза; II — растворитель; III — легкая фаза; IV — тяжелая фаза

На рис. 19-10 приведен центробежный экстрактор, ротор которого имеет насадку той или иной конструкции, обеспечивающую контактирование тяжелой и легкой фаз в

противотоке. Легкая фаза поступает на периферию ротора 4, а тяжелая — ближе к оси вращения. Под действием центробежных сил тяжелая фаза перемещается в каналах насадки к периферии ротора, а легкая — от периферии к оси вращения.

Ввод и вывод обеих фаз осуществляется через специальные каналы во вращающемся валу 2. Оптимальная величина частоты вращения обычно составляет 600—1200 об/мин. В ранних моделях таких экстракторов применяли ленту, навитую в виде спирали (около 30 витков) и образующую каналы прямоугольного сечения для прохода жидкостей. В этих каналах жидкости движутся противотоком и приходят в тесный контакт друг с другом. В экстракторах последних моделей установлены перфорированные концентрические цилиндры 5 с отверстиями или щелями, служащими для прохода обеих жидкостей.



**Рис. 19-10 центробежный экстрактор**

В последние годы в центробежных экстракторах нашла применение насадка со струйным истечением фаз, которая характеризуется лучшими показателями по производительности и разделительной способности. Эта насадка состоит из элементов, обеспечивающих сбор и истечение обеих фаз навстречу одна другой. После контактирования фаз они расслаиваются. Легкая фаза собирается в вершинах конусообразных элементов и вытекает через отверстия в противоток тяжелой фазе, истекающей через отверстия в основании конусообразных элементов.

Основным преимуществом центробежных экстракторов является возможность разделения систем, имеющих малую разность плотностей, и жидкостей, склонных к образованию эмульсий. Вследствие очень малой удерживающей способности эти машины применяются в процессах очистки нефтепродуктов, отделения фенола от аммиачных вод коксохимической промышленности, при экстракции урана, очистке растительных масел

## **20 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ**

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующие закономерности процесса экстракции.

*1. Существует оптимальное место ввода сырья в колонну*

Если по заданным условиям экстракции рассчитать число тарелок переходя от расчета к верхней секции к нижней, общее число тарелок будет зависеть от числа тарелок, принятых наверху. Оптимальный вариант решения задачи, чтобы число контактов было наименьшим.

*2. Существует оптимальная величина расхода растворителя*

При минимальном расходе растворителя потребуются бесконечное число контактов.  $L_{opt} = (1,1-1,2) L_{min}$ . Рост подачи растворителя сокращает число тарелок.

*3. Нельзя достичь 100% чистоты продукта, 100% чистота может быть достигнута при бесконечном числе контактов.* При этом зависимость числа тарелок и чистоты нелинейная.

4. Чистота дистиллята улучшается при увеличении внутренней циркуляции и колебания режима сокращают четкость экстракции. При уменьшении отбора от потенциала чистота фракции резко улучшается.
5. В режиме полной внутренней циркуляции число контактов наименьшее. Режим полной внутренней циркуляции позволяет точно определить к.п.д. тарелок.
6. Чем больше коэффициент избирательности  $\beta$ , тем меньше необходимо число тарелок и меньше затраты энергии на экстракцию. При  $\beta > 5$  выгодно применять экстракцию.
7. В неполной экстракционной колонне можно получить чистым только один рафинат.
8. Два сырья, отличающиеся между собой температурами и составами следует вводить в колонну отдельно.

Если сырье вводить отдельно, то экономия растворителя 15-20%.

9. Кратность циркуляции по ступеням контакта - величина переменная

10. Изменение температур и концентраций по тарелкам различны

### **Специфические закономерности экстракции**

1. Процесс экстракции можно проводить в некоторых сравнительно узких температурных пределах, т.к. может наступить полная растворимость.

При определенной температуре (КТР) смесь двух веществ смешивается и экстракция невозможна. Поэтому выгодно использовать растворитель с высокой КТР. Это объясняется тем, что при высоких температурах резко увеличивается к.п.д. контактных устройств и производительность.

2. Часть растворителя бесполезно уходит с рафинатом.

Чтобы уменьшить количество растворителя в рафинате, необходимо снижать температуру верха, однако при этом ухудшается растворимость.

3. Экстракцию выгодно проводить в неизотермических условиях.

В полной экстракционной колонне температура верха выше, чем температура низа. Градиент температур позволяет иметь одинаковую растворяющую способность по всей колонне. Низ экстракционной колонны должен иметь меньшую температуру, чтобы увеличить селективность и уменьшить растворяющую способность.

4. Селективность определяется температурой, химическим составом растворителя.

Чем отдаленнее класс соединений и выше молекулярный вес, тем выше селективность и хуже растворимость. Поэтому применение узких масляных фракции нефти дает экономию растворителя.

5. Температурный режим экстракции должен быть меньше критической температуры растворения сырья и растворителя.

При температуре на 15-20°C ниже КТР резко сокращается растворимость.

## **21 АДСОРБЦИЯ**

### **21.1 Сущность процесса адсорбции**

Процесс поглощения газов (паров) или жидкостей поверхностью твердых тел (адсорбентов) называется адсорбцией. Явление адсорбции связано с наличием сил притяжения между молекулами адсорбента и поглощаемого вещества.

В промышленности адсорбцию применяют для отбензинивания попутных и природных газов, при разделении газов нефтепереработки для получения водорода и этилена, осушки газов и жидкостей, выделения низкомолекулярных ароматических углеводородов, для очистки масел. Явление адсорбции используется в хроматографии, в противогазах.

По сравнению с другими массообменными процессами адсорбция наиболее эффективна в случае малого содержания извлекаемых компонентов в исходной смеси и поэтому адсорбцию обычно используют на конечных технологических стадиях процессов.

Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При физической адсорбции молекулы адсорбента и поглощаемого вещества не вступают в химическое взаимодействие. При хемосорбции имеет место химическое взаимодействие молекул

поглощаемого вещества с адсорбентом. При этом физическая адсорбция всегда обратима, а хемосорбция может быть необратимой. Для процессов хемосорбции характерны закономерности химических реакций (осуществляется со значительной энергией активации, экзо- или эндотермический эффект реакции, с повышением температуры ее скорость возрастает по закону Аррениуса, и др.)

Физическая адсорбция – процесс экзотермический, т.е. идет с выделением тепла. Для газов и паров величина теплоты адсорбции мала и примерно равна теплоте их конденсации.

Исчерпание адсорбционной способности — *проскок* определяет *время защитного действия* адсорбента по отношению к данному компоненту. Количество вещества, адсорбируемого поверхностью, определяется состоянием равновесия и зависит от природы адсорбента и адсорбируемого вещества, концентрации последнего в исходной смеси, температуры процесса, а при адсорбции газовой фазы и от давления.

Адсорбируемость углеводородов обычно возрастает с увеличением их молекулярной массы, однако более значительное влияние оказывают структура и размеры их молекул.

Так, парафиновые и нафтеновые углеводороды поглощаются в меньшей степени, чем ароматические. Для ароматических углеводородов адсорбируемость возрастает с увеличением числа циклов в молекуле.

Сернистые соединения лучше сорбируются, чем содержащие их парафиновые и нафтеновые углеводороды, и имеют близкую адсорбируемость к ароматическим углеводородам. Это затрудняет отделение сернистых соединений от ароматических путем адсорбции.

Кислородные, смолистые и особенно азотистые органические соединения, содержащиеся в нефтях и нефтепродуктах, отличаются значительно более высокой адсорбируемостью, чем углеводороды, и отделение этих веществ от углеводородной смеси происходит сравнительно легко.

Непредельные низкомолекулярные углеводороды (этилен, пропилен) адсорбируются лучше, чем соответствующие предельные их аналоги (этан, пропан).

Адсорбируемость более высокомолекулярных непредельных углеводородов изучена недостаточно.

Использование адсорбции для разделения смесей, содержащих непредельные углеводороды, в ряде случаев осложняется тем, что в процессе разделения эти углеводороды подвергаются каталитическому воздействию адсорбента, в связи с чем могут происходить их химические превращения, например полимеризация.

Некоторые адсорбенты, например активированный уголь, преимущественно адсорбируют углеводороды, имеющие более высокую температуру кристаллизации, вследствие чего используются для депарафинизации жидких нефтепродуктов

## **21.2. Характеристики адсорбентов**

Адсорбенты – пористые твердые вещества с сильно развитой поверхностью пор. Удельная поверхность пор может составлять от 200 до 1000 м<sup>2</sup> / г, а средний радиус пор от 0,2 до 10 нм. Адсорбенты применяют в виде таблеток или шариков размером от 2 до 6 мм, а также порошков размером от 20 до 500 мкм. В качестве адсорбентов используют активированный уголь, алюмосиликаты, цеолиты и др. Цеолиты (молекулярные сита) - синтетические адсорбенты с регулируемым размером пор, представляющий собой алюмосиликаты натрия и калия. Синтетические адсорбенты активнее, но значительно дороже природных. В качестве адсорбентов используются активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты, цеолиты и др.

*Цеолиты или молекулярные сита* — синтетические или природные адсорбенты с регулярной структурой пор, представляющие собой алюмосиликаты натрия, калия или других элементов. Название произошло от сочетания двух греческих слов «цео» и «лит», т.е. «кипящие камни». Это объясняется тем, что заполняющая поры цеолитов вода при нагревании выделяется, т. е. цеолиты как бы «кипят».

Общая химическая формула  $Me_{2/p}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где  $Me$  — катион щелочного металла;  $p$  — его валентность. В качестве катионов в состав природных цеолитов обычно входят натрий, калий, кальций, реже магний, барий, стронций. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ . В качестве природных цеолитов используют различные минералы: содалит, шабазит, морденит, фожазит и др.

Синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные природным цеолитам. Аналогами фожазита являются синтетические цеолиты типа  $X$  и  $Y$ .

Различают синтетические цеолиты типов  $A$ ,  $X$  и  $Y$ .

*Цеолиты типа  $A$*  относятся к низкокремнистым формам: в них отношение  $SiO_2:Al_2O_3$  не превышает 2.

*Цеолиты типа  $X$*  имеют мольное отношение  $SiO_2:Al_2O_3$ , которое может изменяться от 2,2 до 3,3.

*Цеолиты типа  $Y$*  характеризуются вышеупомянутым соотношением в пределах от 3,1 до 6. При увеличении этого показателя повышается кислотостойкость цеолитов. Размеры входных окон, определяющих избирательность цеолитов, изменяются от 3 до 9 Å.

Важной характеристикой адсорбентов является их активность, под которой понимают массу адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента в условиях равновесия:

$$a = \frac{l}{g} \quad (96)$$

где  $l$  — масса поглощенных компонентов,

$g$  — масса адсорбента.

По отношению к разным компонентам смеси активность адсорбента различна. Так, парафиновые и нафтенновые углеводороды поглощаются в меньшей степени, чем ароматические, непредельные и гетероатомные углеводороды (содержащие атомы S, N, O). С увеличением размера молекул (молекулярной массы) сорбируемость молекул обычно возрастает.

Адсорбенты характеризуются также временем защитного действия, под которым понимают промежуток времени, в течение которого концентрация поглощаемых компонентов на выходе из слоя адсорбента не изменяется. При большем времени работы адсорбента не изменяется. При большем времени работы адсорбента происходит проскок поглощаемых компонентов, связанный с исчерпанием активности адсорбента. В этом случае необходима регенерация адсорбента.

В адсорберах периодического действия также имеет место износ адсорбента в результате давления вышележащего слоя адсорбента и условий десорбции. Из этих соображений высоту насыпного слоя в периодических адсорберах принимают обычно не более 3 м.

### 21.3 Изотерма адсорбции

Равновесие при адсорбции характеризуется определенной зависимостью между активностью адсорбента и парциальным давлением или концентрацией вещества в смеси. Состояние равновесия описывается уравнением Лэнгмюра:

$$a = \frac{A_1bc}{1+bc} \quad (97)$$

и Фрейндлиха:

$$a = A_2c^d \quad (98)$$

где  $c$  — концентрация или парциальное давление адсорбируемого вещества;

$a$  — активность (емкость) адсорбента,

$A_1$ ,  $A_2$ ,  $b$ ,  $d$  — коэффициенты и показатель степени, зависящие от природы адсорбента, адсорбируемого вещества и температуры.

Приведенные уравнения называются уравнениями изотермы адсорбции (рисунок 20.1).

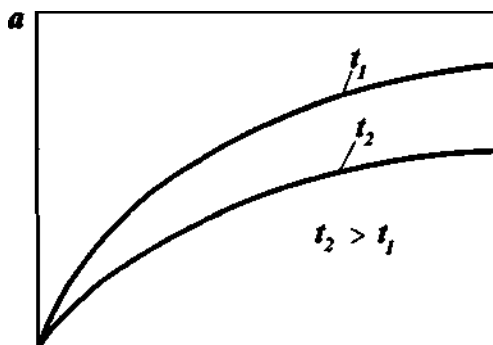


Рис. 21.3. Общий вид изотермы адсорбции при разных температурах

Процесс адсорбции состоит из двух стадий: поглощения вещества поверхностью адсорбента и диффузии вещества в порах адсорбента. При адсорбции сначала поглощаются все компоненты смеси, однако после достижения состояния насыщения будет происходить обратный процесс- вытеснение молекул с меньшей степенью активности. Поэтому в слое адсорбента компоненты располагаются послойно по мере уменьшения активности. При десорбции компоненты выходят в обратном порядке. Это используется в препаративной и аналитической хроматографии.

Процессу адсорбции способствуют более низкие температуры, адсорбент для газов - повышенное давление. При удалении адсорбированных компонентов из адсорбента (при десорбции), наоборот, следует повышать температуру и понижать давление для газовых смесей.

В общем случае твердые частицы адсорбента имеют поры различного размера и формы, поэтому перенос вещества внутри гранул адсорбента может осуществляться одновременно различными способами.

Во многих случаях изменение активности адсорбента во времени удовлетворительно описывается следующим уравнением:

$$a_{\tau} = a(1 - e^{-K_0/\tau})$$

где  $a_{\tau}$ ,  $a$  — активность адсорбента в момент времени  $\tau$  и при равновесии ( $\tau \rightarrow \infty$ );  $K_0$  — константа скорости адсорбции.

Константа скорости адсорбции  $K_0$  зависит от температуры и концентрации адсорбируемого компонента.

С увеличением температуры скорость достижения равновесного состояния возрастает, при этом величина активности в условиях равновесия будет меньше, чем при более низкой температуре. Типичные кинетические кривые адсорбции приведены на рис. VIII-2.

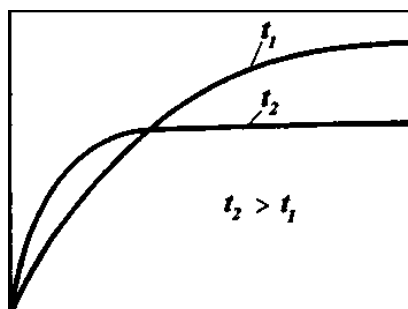


Рис. 21.3а. Кинетические кривые адсорбции при разных температурах

## 22. ДЕСОРБЦИЯ

Для выделения поглощенных при адсорбции компонентов с целью направления их на дальнейшую переработку применяется процесс десорбции. В тех случаях, когда в газовом потоке или в растворе, проходящем через слой адсорбента, концентрации (парциальные давления) адсорбируемых компонентов ниже равновесных, данные компоненты будут покидать поверхность адсорбента и переходить в газовый (жидкостный) поток, т. е. десорбироваться. Это будет происходить до тех пор, пока не установится новое состояние равновесия.

На промышленных адсорбционных установках необходимо производить регенерацию адсорбента с целью восстановления его адсорбционной способности. Поэтому после окончания стадии адсорбции осуществляется стадия десорбции поглощенных компонентов из адсорбента.

Десорбция облегчается с повышением температуры и увеличением расхода десорбирующего агента. Десорбция газообразных и легколетучих компонентов облегчается при понижении давления в системе.

В результате десорбции адсорбционная способность адсорбента может восстанавливаться полностью или частично в зависимости от адсорбционной способности десорбируемых компонентов, выбранного метода десорбции, рабочих параметров процесса. В ряде случаев оправдано неполное восстановление активности адсорбента, так как при этом сокращаются эксплуатационные затраты.

Зависимость активности адсорбента  $a$  (по отношению к первоначальной его активности  $a_0$ ) от числа регенераций  $N$  представлена на рис. VHI-3. Приведенная кривая показывает, что наибольшее снижение активности адсорбента наблюдается после первой регенерации. В дальнейшем активность снижается постепенно и в меньшей степени. Такой характер восстановления активности адсорбента объясняется тем, что при регенерации часть его активной поверхности остается занятой адсорбированными компонентами и в дальнейшем исключается из участия в процессе адсорбции.

При использовании в качестве десорбирующих агентов полярных растворителей активность адсорбента восстанавливается наиболее полно. При окислительной регенерации активность адсорбента восстанавливается практически полностью. Температурный режим окислительной регенерации для силикагелей обычно  $300 + 350$  оС, для алюмосиликатов  $600 + 650$  оС. Недопустим перегрев адсорбента, так как это вследствие спекания пор адсорбента приводит к снижению или полной потере его активности

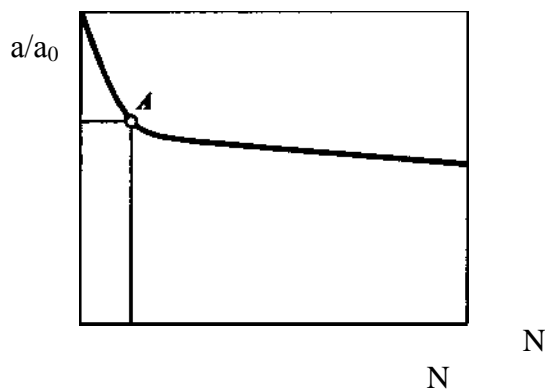


Рис. 21-36. Характер восстановления активности адсорбента при регенерациях

### КОНСТРУКЦИИ АДСОРБЕРОВ

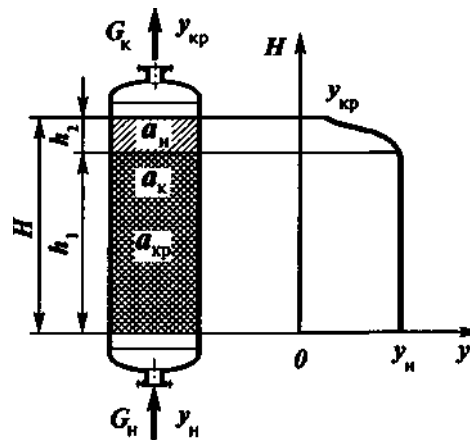
В промышленности применяют следующие варианты процесса адсорбции:



1. с неподвижным слоем адсорбента;
2. с псевдооживленным слоем адсорбента.
3. с движущимся слоем адсорбента;

**Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента** представляют собой вертикальные аппараты, заполненные гранулированным адсорбентом. В промышленной практике общая высота слоя адсорбента предопределяется необходимым его объемом и величиной гидравлического сопротивления слоя адсорбента; обычно она составляет от 2 до 12 м. После насыщения адсорбента стадия адсорбции прекращается, и адсорбент должен быть регенерирован. Для регенерации через слой насыщенного адсорбента пропускают водяной пар, инертный газ, растворитель и др. Иногда регенерацию адсорбента проводят, выжигая поглощенные компоненты в специальном аппарате.

Адсорбент представляет собой зерна неправильной формы размером 2-10 мм. Неподвижный режим адсорбента используют для предотвращения разрушения его.



**Рис. 21-5. Распределение концентраций в потоках, покидающих адсорбер по высоте стационарного слоя адсорбента**

**Адсорберы с псевдооживленным слоем адсорбента** позволяют также осуществлять непрерывный процесс адсорбции. В этом случае в качестве адсорбента используются мелкие гранулы (обычно не более 500 мкм). Адсорбер должен иметь несколько слоев для уменьшения возможности проскока газов через слой адсорбента. Газ движется противотоком вверх. Конструктивно адсорбер может иметь один или несколько кипящих слоев (рис. 21-6), обеспечивающих контакт фаз в противотоке (ступенчато-противоточный адсорбер). В таком адсорбере на специальных контактных устройствах (тарелках) осуществляется взаимодействие между газом и порошкообразным адсорбентом, в результате чего адсорбент переводится в состояние *псевдооживления*. Адсорбент, двигаясь сверху вниз через переточные устройства, передается с одной контактной ступени на другую. Газ движется в аппарате противотоком снизу вверх. Для отделения из газового потока частичек адсорбента перед выходом из адсорбера газ направляют в циклоны. В аппаратах с псевдооживленным (кипящим) слоем адсорбента можно интенсифицировать процесс массопередачи при адсорбции за счет уменьшения размера гранул и более интенсивного обновления их контактной поверхности. В процессе адсорбции с псевдооживленным слоем адсорбента наблюдается самый интенсивный тепло-массоперенос (а также химическая реакция в каталитических процессах), поэтому есть тенденция замены стационарных процессов (адсорбции, катализа) на процессы с псевдооживленным слоем

Использование данной технологии сдерживается следующими недостатком: образование потерь адсорбента при недостаточном пылеулавливании и необходимости добавлять свежий адсорбент.

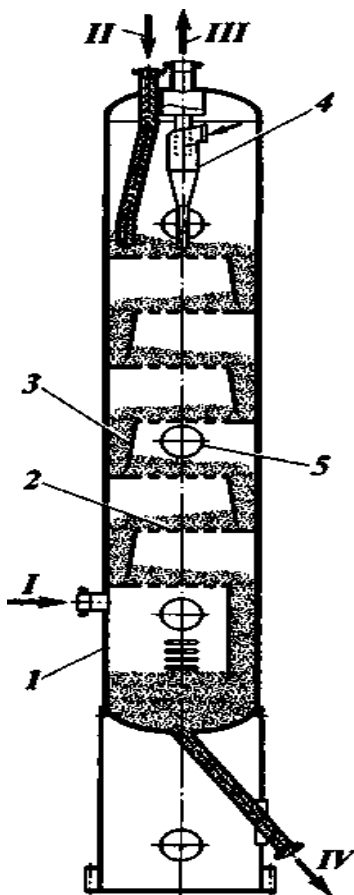


Рис. 21-6. Схема адсорбера с псевдооживленным слоем адсорбента: 1 — корпус; 2 — контактная тарелка; 3 — переточное устройство; 4 — циклон; 5 — люк-лаз/ Поток: / — исходный газ; II — регенерированный адсорбент; III — отработанный газ; IV — отработанный адсорбент

Адсорбер с движущимся слоем адсорбента обычно представляет собой аппарат, в верхней секции которого осуществляется стадия адсорбции, а в нижней части - стадия десорбции. Для циркуляции адсорбента в системе применяют пневмотранспорт. Адсорберы с движущимся слоем адсорбента применяются для извлечения этилена из его смеси с водородом и метаном, водорода из смеси газов и т.п. В этом случае процесс ведется непрерывно и каждая его стадия осуществляется в определенном аппарате или части аппарата, причем адсорбент последовательно перемещается между отдельными аппаратами по системе пневмотранспорта. В качестве адсорбента часто применяется гранулированный активированный уголь. Потерянный в результате сорбент компенсируется добавлением свежего. При этом размеры зерен в процессе с движущимся слоем адсорбента в 10-30 раз крупнее, чем в псевдооживленном, это приводит к снижению интенсивности массопереноса, а значит и увеличению размеров аппарата при той же производительности.

В зарубежной литературе процессы адсорбции с движущимся слоем адсорбента называют *гиперсорбцией*.

Рис. Аппарат с движущимся слоем адсорбента -нет

## 21.5 Основы расчета адсорбера

При расчете адсорбера обычно пользуются экспериментальными данными по активности адсорбента для соответствующих компонентов смеси. Общее количество поглощенных компонентов в единицу времени:

$$G = \sum G_i \quad (99)$$

Если адсорбер имеет неподвижный слой, то при длительности процесса адсорбции будет поглощено следующее количество вещества:

$$l = G\tau_A \quad (100)$$

Средняя активность адсорбента:

$$a = \sum G_i a_i / G \quad (101)$$

Необходимое для адсорбции количество адсорбента равно:

$$g = \frac{l}{a} = \frac{G\tau_A}{a} \quad (102)$$

Расчет числа теоретических тарелок может быть выполнен с использованием изотермы адсорбции и рабочей линии по аналогии с расчетом других массообменных процессов (рисунок 21.7). число теоретических тарелок определяется графическим построением ломаной линии между изотермой адсорбции и рабочей линией. на основе такого построения производится определение общего числа теоретических тарелок. необходимая высота адсорбера определяется по уравнению:

$$H = Ah_s$$

где  $h_s$  - высота слоя адсорбента, эквивалентная одной теоретической тарелке, определяется экспериментально.

### Закономерности процесса адсорбции

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующие закономерности процесса адсорбции.

1. Адсорбируемость веществ зависит от природы, строения молекул и молекулярного веса исходных веществ и структуры адсорбента
2. Структура адсорбента зависит от величины удельной поверхности, размеров пор и химического состава адсорбента.
3. Чем меньше температура и больше давление в адсорбере, тем больше доля извлечения ключевых компонентов.
4. Адсорбция наиболее эффективна при малых концентрациях извлекаемых веществ
5. При исчерпании адсорбционной способности возникает прокок адсорбата, необходима регенерация адсорбента
6. Активность адсорбента от числа регенераций постепенно снижается
7. Наибольшее падение активности обычно наблюдается после первой регенерации

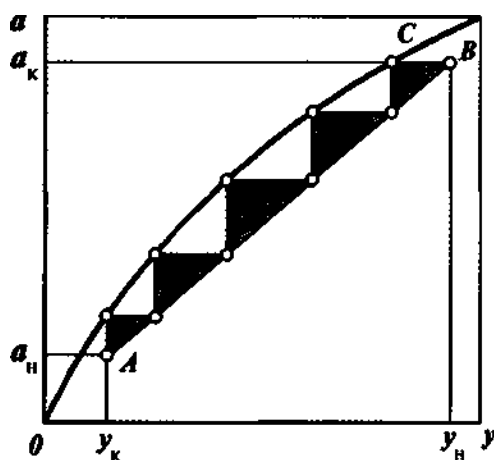


Рис. 21.7. Графическое определение числа теоретических ступеней изменения концентраций для адсорбера:  $OC$  — изотерма адсорбции;  $AB$  — рабочая линия



## Рекомендуемая литература

1. ЭБС Руконт: Ломакин С.П. Расчет абсорбционной установки: метод. указ к курс. проектированию, -2007
2. ЭБС Руконт: Ломакин С.П. Процессы и аппараты химических производств. Процессы и аппараты пищевых производств. Гидравлика и теплотехника: метод. рекоменд по вып. курс. работ., -2009
3. Айнштейн В.Г., Захаров М.К.: Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн.1, -М.: Логос, 2006
4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К.: Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн.2, -М.: Логос, 2006

Подписано в печать 25.03.18. Формат 84x108/32  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 3,57.  
Тираж 50 экз. Заказ № 03-042

Издательство Современного технического  
университета 390048, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.  
(4912) 300630, 30 08 30