

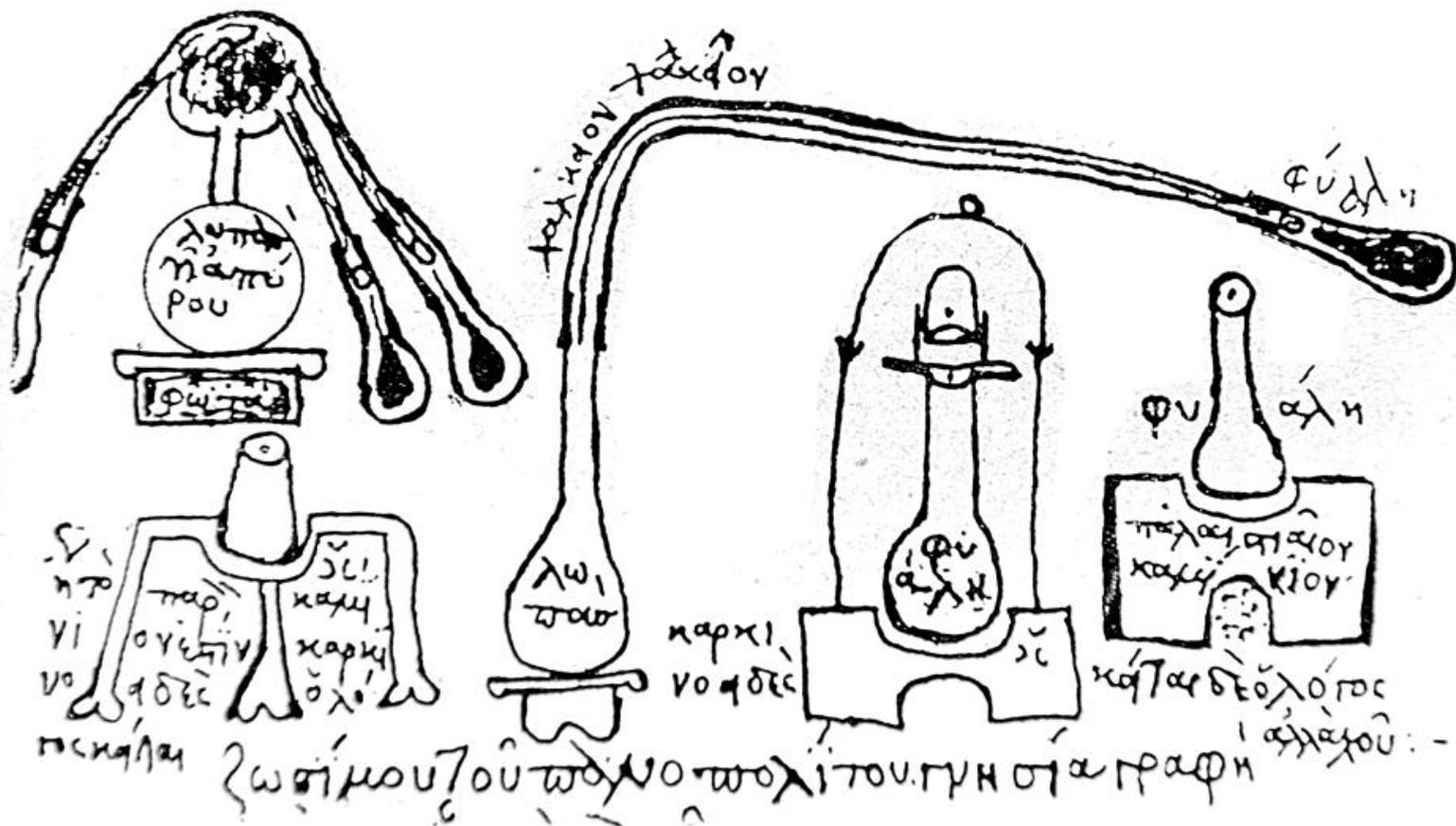
# Перегона и ректификация

Область применения ректификации –  
изучить (или вспомнить)

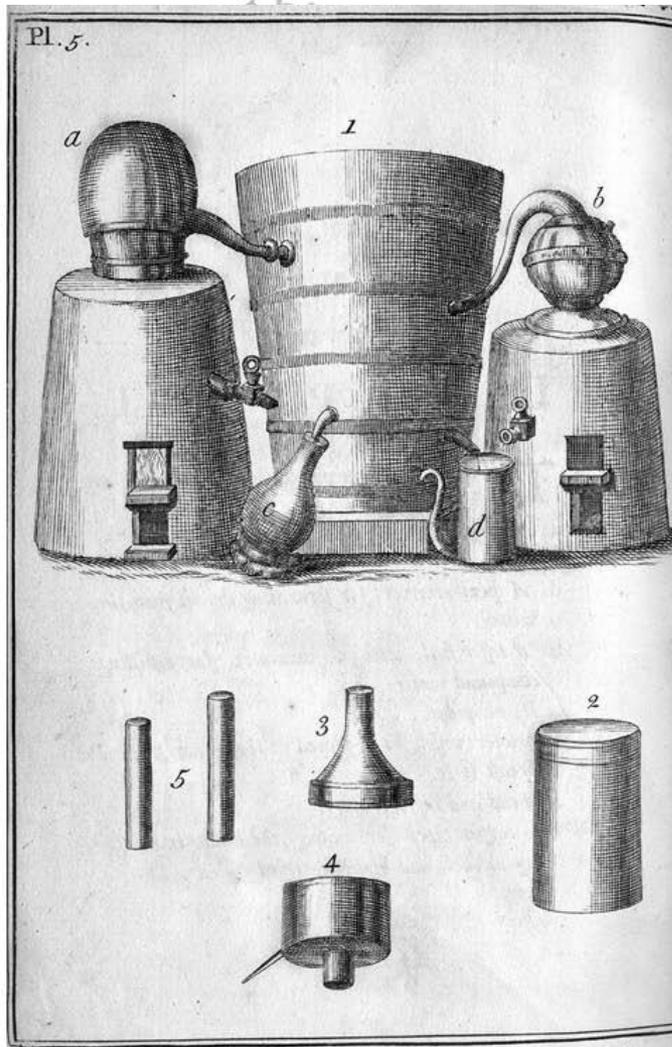
**самостоятельно!**

# Немного истории.

Перегонные аппараты древних египтян, описанные греком Зосимом



# Английский перегонный аппарат, средние века



EXPLANATION  
OF THE  
FIFTH PLATE.

- 1 **T**WO stills at work with one common refrigerator.
- a. A large still, with an alembic head, for distilling oils.
- d. A spout-receiver, for separating the oil from the water.
- b. A lesser still, with a swan-neck, for distilling compound waters, &c.
- c. Its recipient.
- 2 A pewter vessel, to be placed in the great still.
- 3 A breast to it.
- 4 Its head and refrigerator.
- 5 Two copper pipes for raising the head, in distilling alcohol, and highly rectified spirits.

# Перегонный аппарат алхимика



«Аквавита хорошо излечивает все болезни от холода. Она помогает людям со зловонным дыханием, против гнилых и зараженных ран, против неизлечимых болезней, против укусов ядовитых тварей» - писали древние лекари.

«Цивилизация начинается с дистилляции» - Уильям Фолкнер, американский писатель, лауреат Нобелевской премии..

# О питье на Руси

Для приготовления 1200 л браги требовалось 340 кг зерна, вода и 12-литровое ведро пивных дрожжей. Плюс ведро молока для очистки первача, уголь от двух берёз, поташ и два кубометра дров на перегону. В результате из 1200 л браги выходило 15 л 95 % спирта. Т.е. выход был чуть больше 1 %! Но зерно и крепостной труд доставались даром, и вся барская Россия производила водочку для личного потребления.

# О питие на Руси

Екатерина II не стеснялась слать сей продукт Фридриху Великому и своим интеллигентным друзьям – Вольтеру и Гёте. А известный биолог Карл Линней, отведав русской водочки, пришёл в такой восторг, что, проспавшись и опохмелившись, выдал трактат, посвящённый русской водке и той пользе, которую она оказывает организму.

Потребление алкоголя в литрах чистого этанола на душу населения  
(в возрасте 15 лет и старше) за 2010-2014 гг.

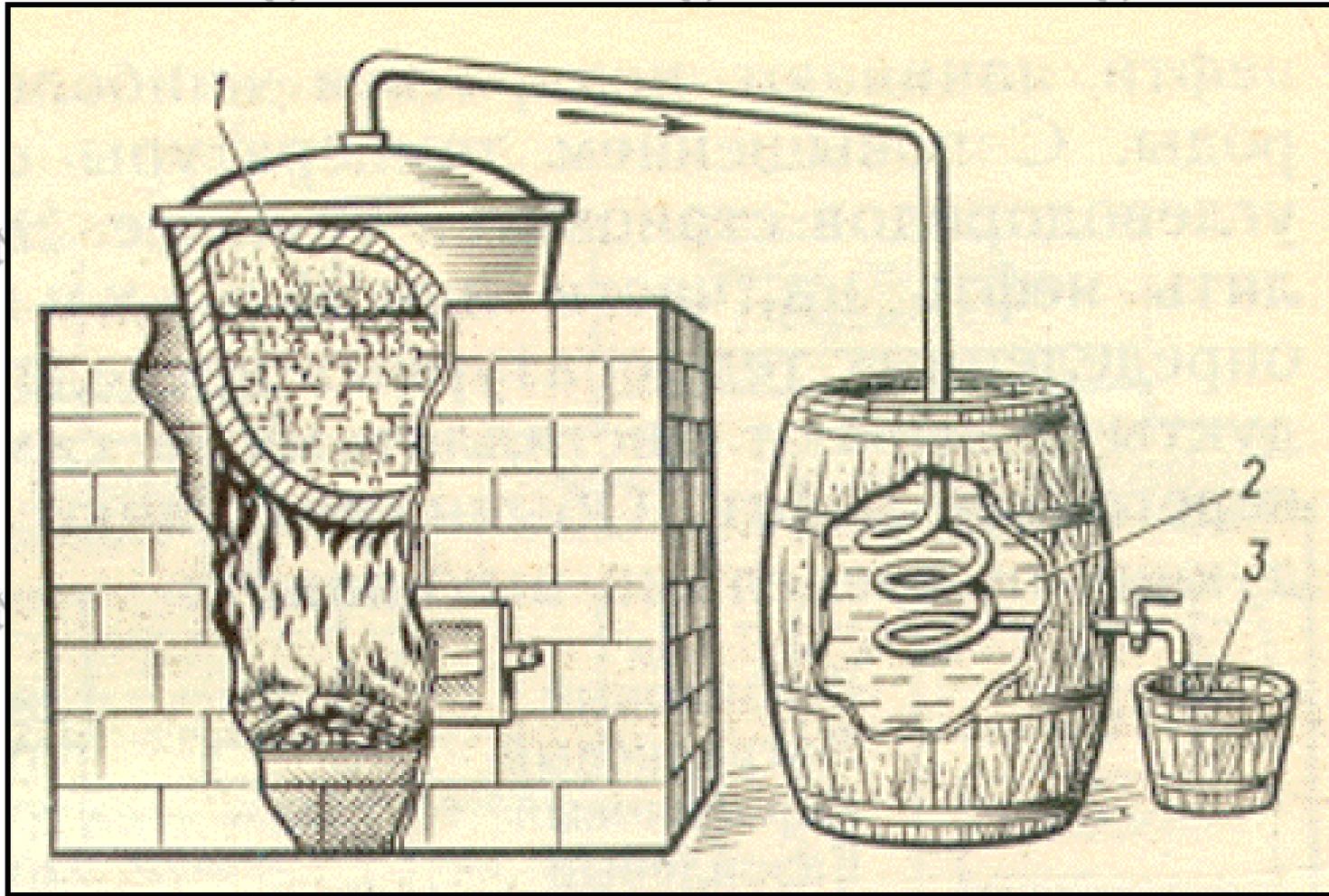
Страна	2010	2011	2012	2013	2014
<a href="#">Литва</a>	12.9	12.7	15.1	15	15.2
<a href="#">Эстония</a>	11.4	12	12.1	11.9	11.1
<a href="#">Франция</a>	12.3	12.4	12.2	11.6	12
<a href="#">Чехия</a>	11.4	11.5	11.6	11.5	11.9
<a href="#">Ирландия</a>	11.6	11.7	11.5	10.6	11
<a href="#">Люксембург</a>	11.4	11.5	11.3	11	11.1
<a href="#">Германия</a>	11.2	11.2	11.2	10.9	11
<a href="#">Россия</a>	<b>11.1</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	<b>10.6</b>	<b>10.1</b>
<a href="#">Венгрия</a>	10.8	11.4	11.1	10.6	10.9
<a href="#">Словения</a>	10.3	10.6	11	9.5	10.9
<a href="#">Латвия</a>	9.8	10.1	10.2	10.4	10.6
<a href="#">Польша</a>	10	10.3	10.2	10.8	10.5
<a href="#">Словакия</a>	10.1	10.2	10.1	9.9	10.1
<a href="#">Австралия</a>	10.3	10	9.9	9.7	
<a href="#">Швейцария</a>	10	10	9.9	9.9	9.5
<a href="#">Бельгия</a>	10.2	10.1	10.1	11.8	<b>12.6</b>
<a href="#">Великобритания</a>	10.1	9.9	9.6	9.4	9.4
<a href="#">Дания</a>	10.3	10.5	9.3	9.4	
<a href="#">Финляндия</a>	9.7	9.8	9.3	9.1	8.8

# Рецепты самогона Остапа Бендера «12 стульев», И. Ильф, Е. Петров

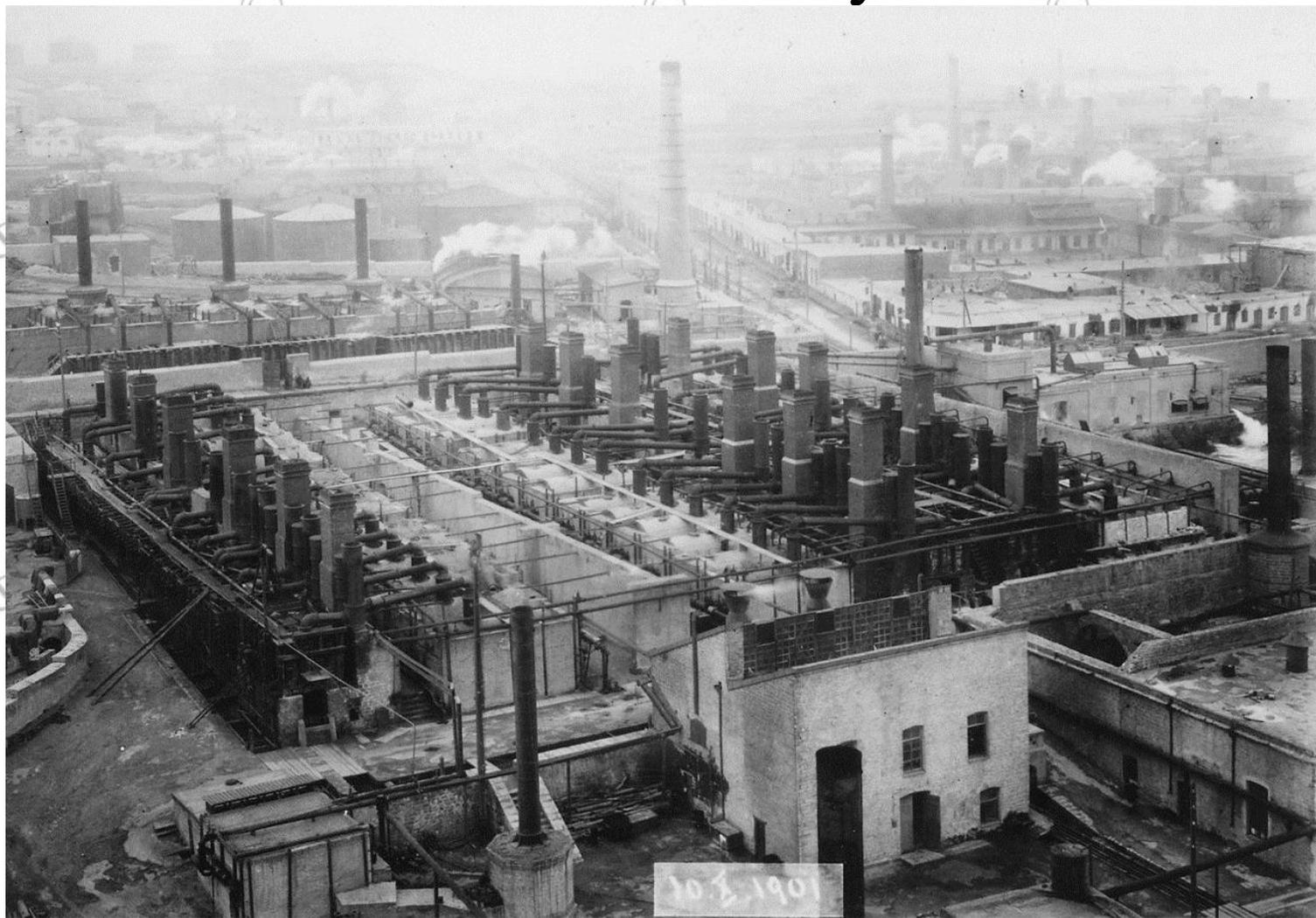
«Какой угодно: картофельный, пшеничный, абрикосовый, ячменный, из тутовых ягод, из гречневой каши.

Даже из обыкновенной табуретки можно гнать самогон. Некоторые любят табуретовку. А то можно простую кишмишовку или сливянку. Одним словом – любой из полтораста самогонов, рецепты которых мне известны».

Нефтеперегонная установка братьев Василия, Герасима и Макара Дубининых, крепостных крестьян графини Паниной, 1823 г., Моздок



Кубовая батарея для непрерывной перегонки  
нефти по методу Д. Менделеева братьев  
Нобель в Баку



**«Русским учиться у американцев нечему» -**

писал Д.И. Менделеев по возвращению из США, куда он ездил для ознакомления со способами нефтедобычи и нефтепереработки.

Действительно, менделеевский способ переработки нефти в США стали применять только в 1899 году.

# Перегонка. Основы теории.

В основе процесса перегонки (дистилляции) лежит учение о равновесии между жидкостью и паром. Проще всего начать рассмотрение теории с двухкомпонентной (бинарной) смеси (системы).

# Двухкомпонентная смесь.

## Обозначения

Один из компонентов имеет меньшую температуру кипения, а следовательно, большее давление пара. Его назовём низкокипящим и будем обозначать **нкк** — **низкокипящий компонент**. Его индекс — 1.

Второй компонент имеет бóльшую температуру кипения, а следовательно, меньшее давление пара. Его назовём **ВКК** – **высококипящий компонент**. Его индекс – 2.

Классический пример – бензол-толуол.

$P$  - общее давление пара;

$T$  – температура;

$x$  – молярная доля низкокипящего компонента в *жидкости*;

$y$  – молярная доля низкокипящего компонента в *паре*;

$p$  – парциальное давление.

В 1882 г. французский физик и химик Франсуа Мари Рауль установил зависимость парциального давления компонента над раствором от его концентрации в жидкой фазе. Эта зависимость известна сегодня как закон Рауля.

Парциальное давление компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара чистого компонента.



$$p_1^* = P_1 x$$

$$p_2^* = P_2 (1 - x)$$

Если учесть, что  $p_1 = Py$

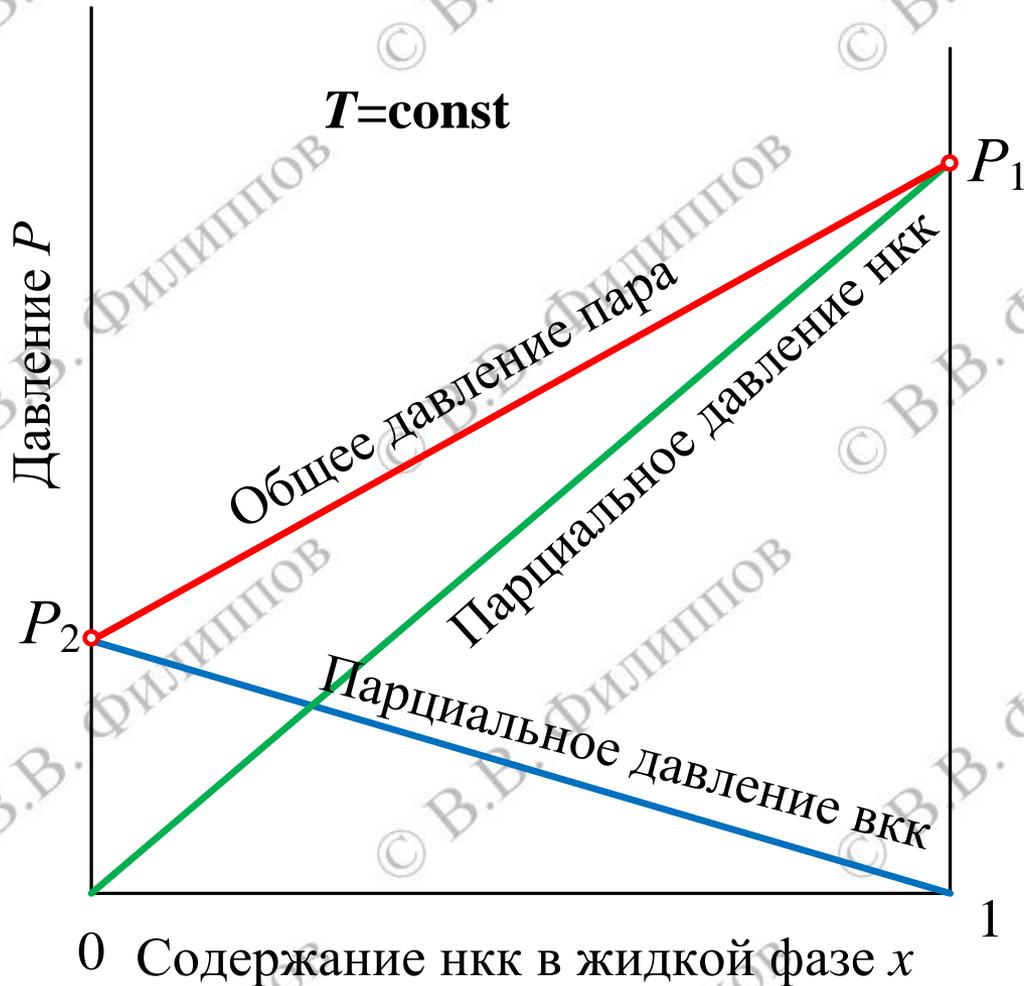
то получаем  $Py^* = P_1x$

И в результате  $y^* = \frac{P_1}{P}x$

Так как  $P_1 > P$ , то  $y^* > x$

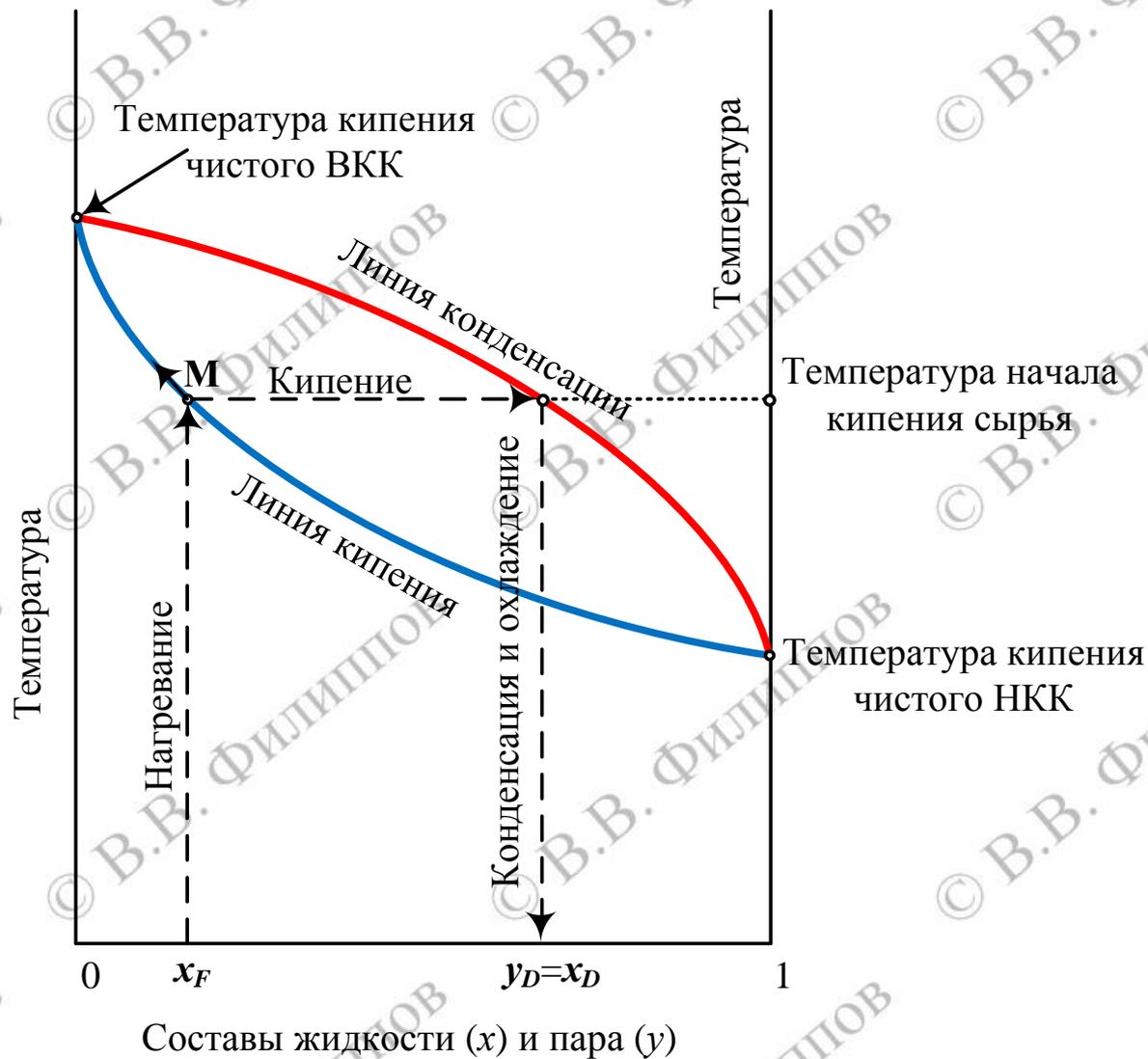
то есть концентрация НКК в паре всегда больше, чем в жидкости!

# Графическая иллюстрация закона Рауля



$$p_1 + p_2 = P$$

# График изобар



Продолжим преобразования уравнения  
закона Рауля

$$P = p_1 + p_2 = P_1 x + P_2 (1 - x)$$

Поделим на  $P$

$$\frac{P_1}{P} x + \frac{P_2}{P} (1 - x) = 1.$$

Получили **уравнение изотермы жидкой фазы**. С его помощью можно найти температуру начала кипения жидкости или конца конденсации пара.

Далее. Из уравнения

$$Py^* = P_1x$$

выразим  $x$  и  $1-x$

$$x^* = \frac{P}{P_1} y$$

$$(1 - x^*) = \frac{P}{P_2} (1 - y)$$

Сложим эти два уравнения

$$\frac{P}{P_1} y + \frac{P}{P_2} (1 - y) = 1.$$

Это **уравнение изотермы паровой фазы**. С его помощью можно найти температуру конца кипения жидкости или начала конденсации пара.

Осталось установить зависимость состава пара  $y$  от состава кипящей жидкости  $x$ .

Для этого в полученное ранее уравнение

$$y^* = \frac{P_1}{P} x$$

подставим общее давление пара  $P$

$$P = p_1 + p_2 = P_1 x + P_2 (1 - x)$$

В результате, разделив на  $P_2$ , получим

$$y^* = \frac{P_1 x}{P_1 x + P_2 (1 - x)} = \frac{\frac{P_1}{P_2} x}{\frac{P_1}{P_2} x + (1 - x)}$$

Отношение давлений насыщенного пара нкк и вкк обозначим через  $\alpha$

$$\alpha \equiv \frac{P_1}{P_2} > 1$$

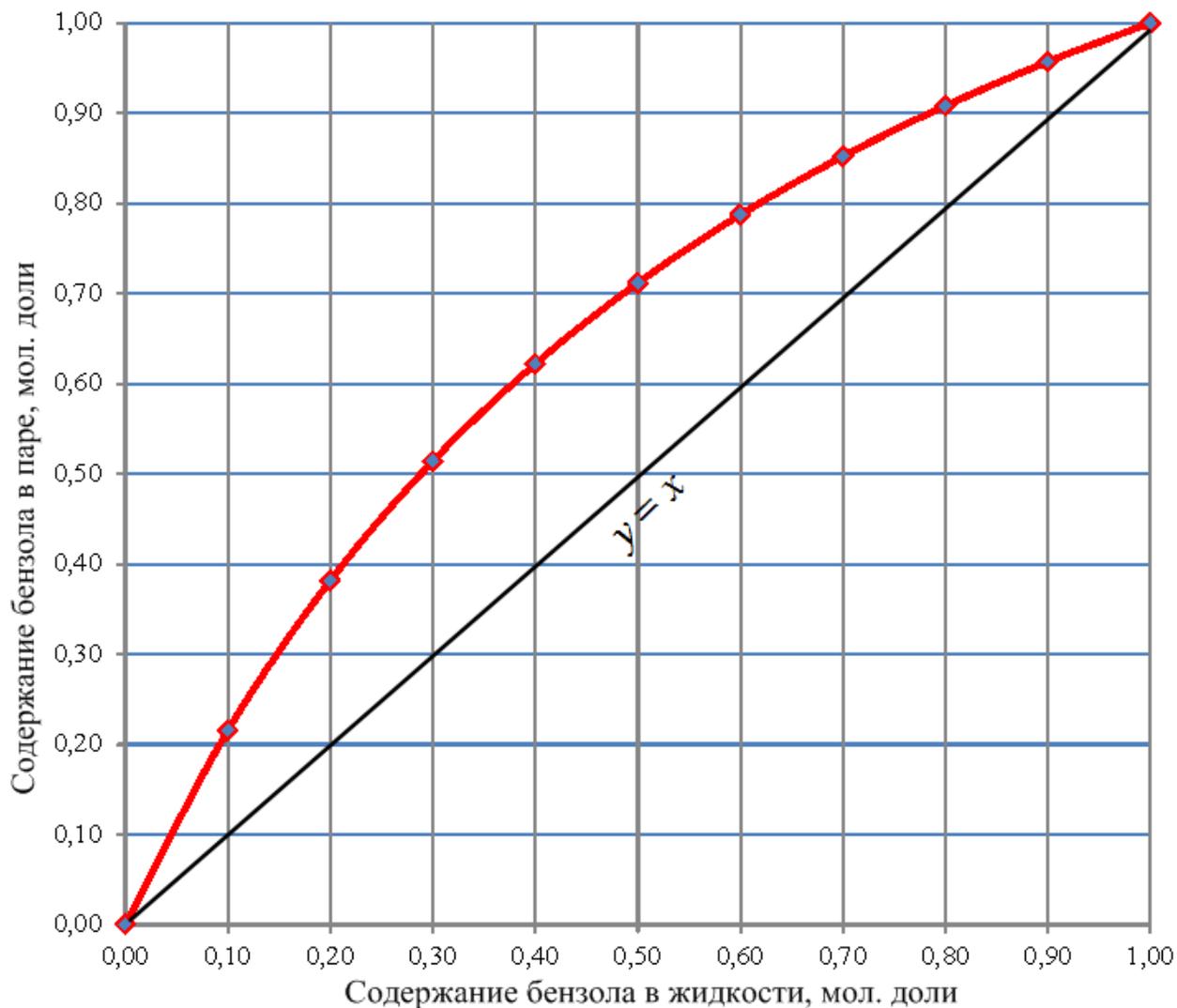
$\alpha$  – коэффициент относительной летучести. Он показывает, во сколько раз давление пара нкк больше давления пара вкк.

Получаем зависимость состава равновесного пара от состава жидкости

$$y^* = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

На графике эта зависимость выглядит так

# Кривая равновесия жидкость-пар для смеси бензол-толуол

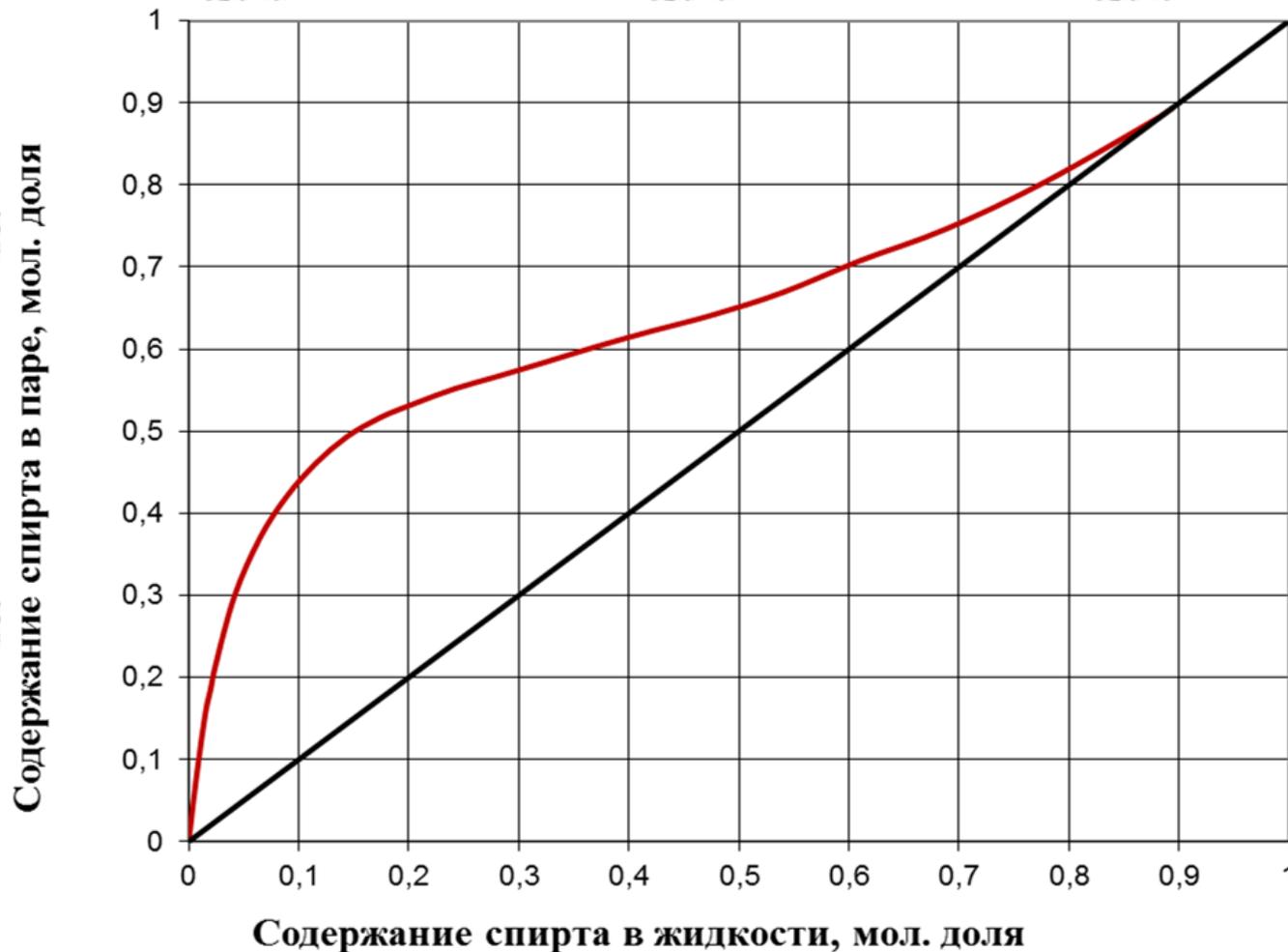


Закон Рауля выполняется, увы, далеко не для всех смесей. Те смеси, которые подчиняются закону Рауля, называются **идеальными**. Это как правило смеси гомологов.

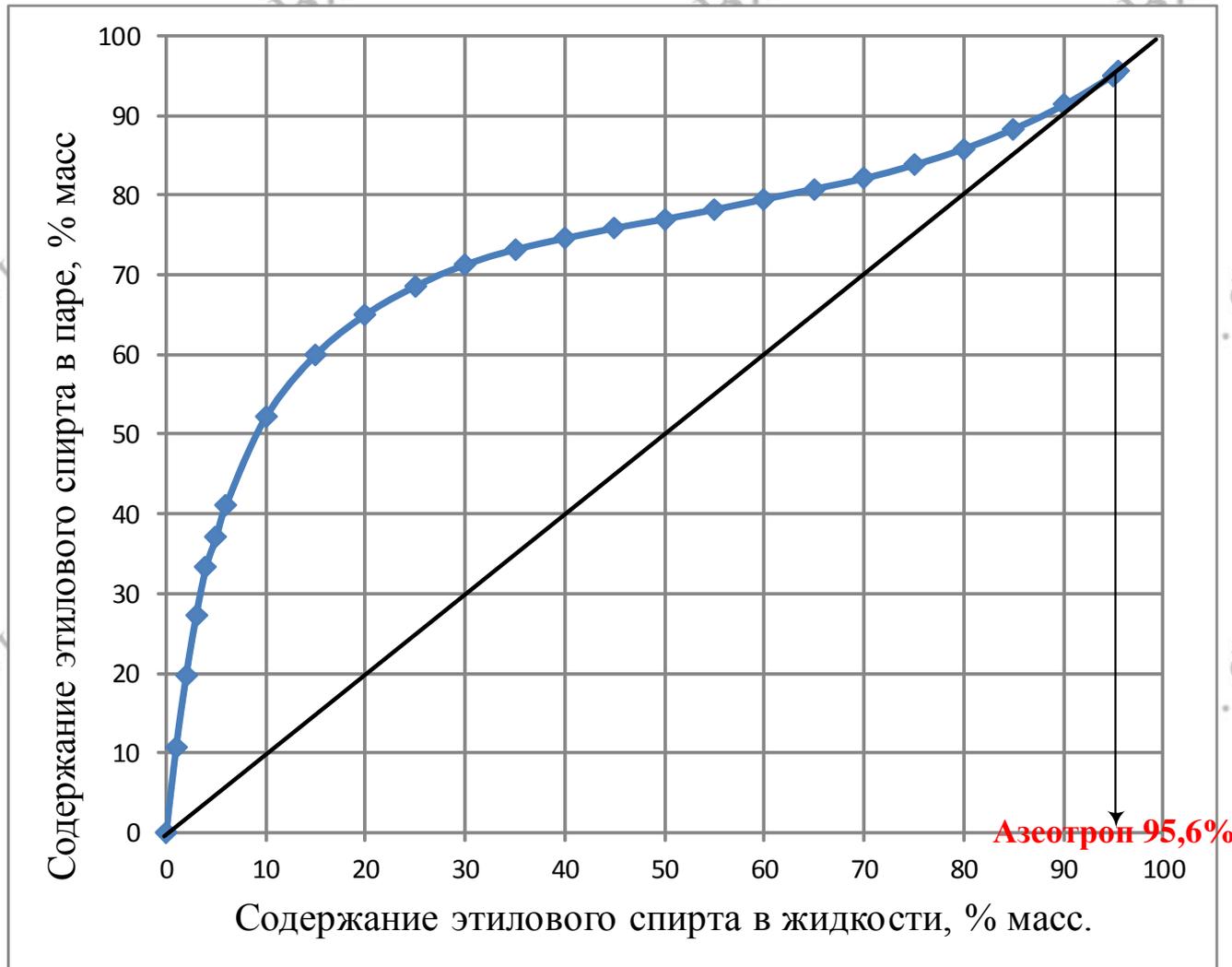
Смеси веществ разных классов не подчиняются закону Рауля. Их принято называть **неидеальными**.

Неидеальные смеси могут показывать давление больше или меньше, чем по закону Рауля. А то и вовсе **знакопеременные** – сначала больше, а потом меньше.

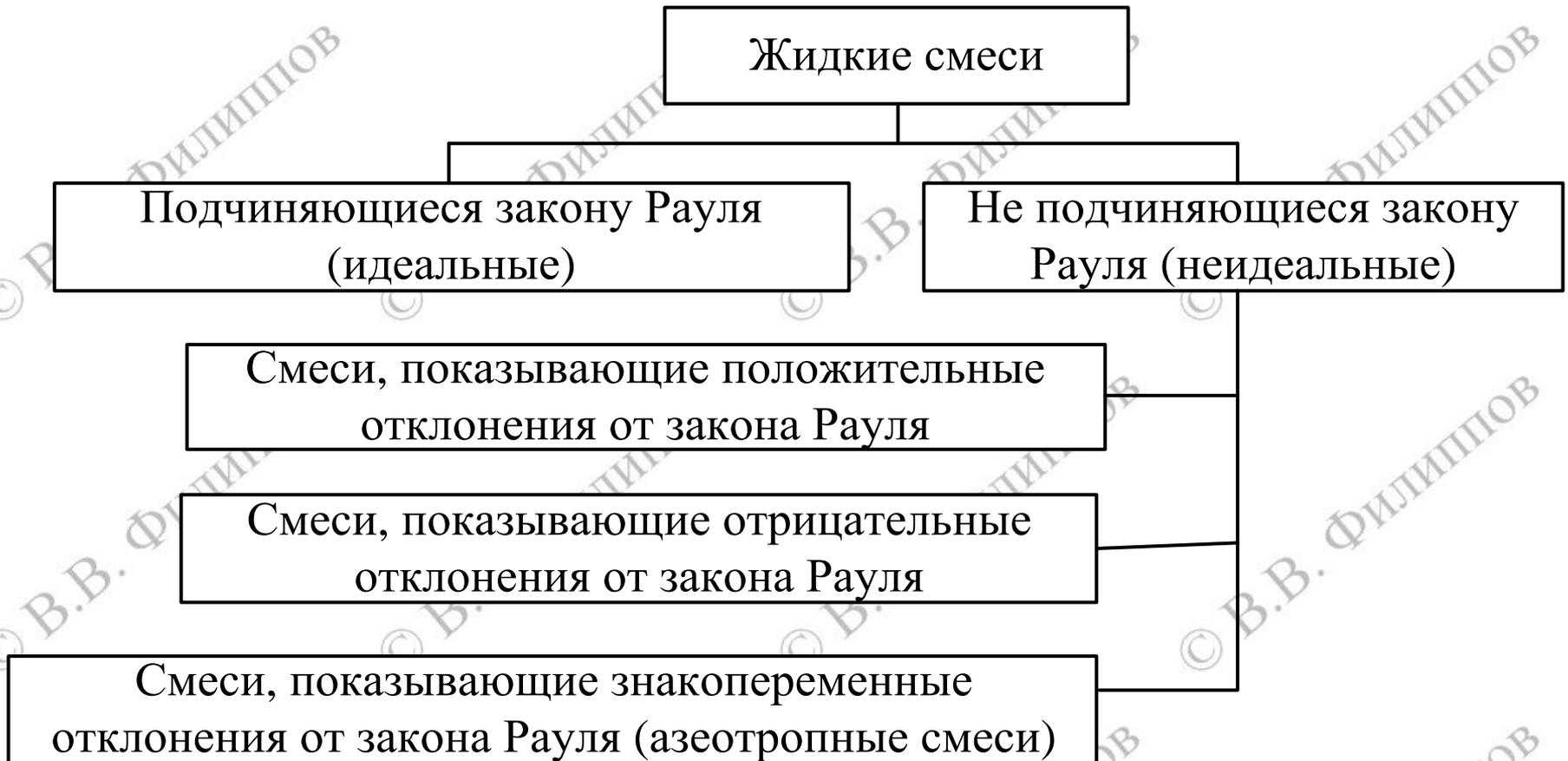
# Диаграмма равновесия жидкость-пар в азеотропной смеси этанол-вода, мол. доли



# Диаграмма равновесия жидкость-пар в азеотропной смеси этанол-вода, масс. доли



# Классификация смесей жидкостей с точки зрения равновесия жидкость-пар



Для неидеальных смесей данные по равновесию между жидкостью и паром (составы фаз, температуры кипения, давления пара) рассчитать нельзя. Нужно искать экспериментальные данные в справочной литературе, например:

**Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.  
Равновесие между жидкостью и паром. В  
двух томах. 1966 г.**

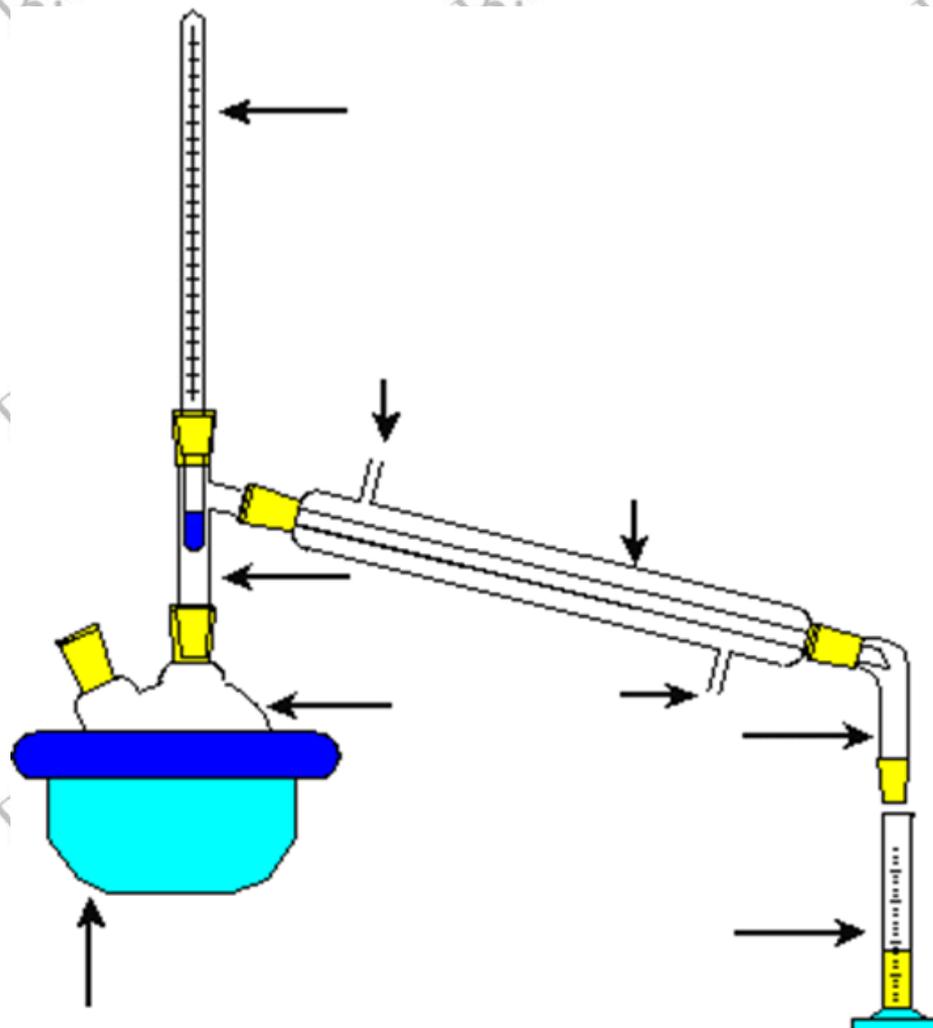
**Без данных по равновесию рассчитать процесс ректификации невозможно!**

# Классификация процессов перегонки (дистилляции)

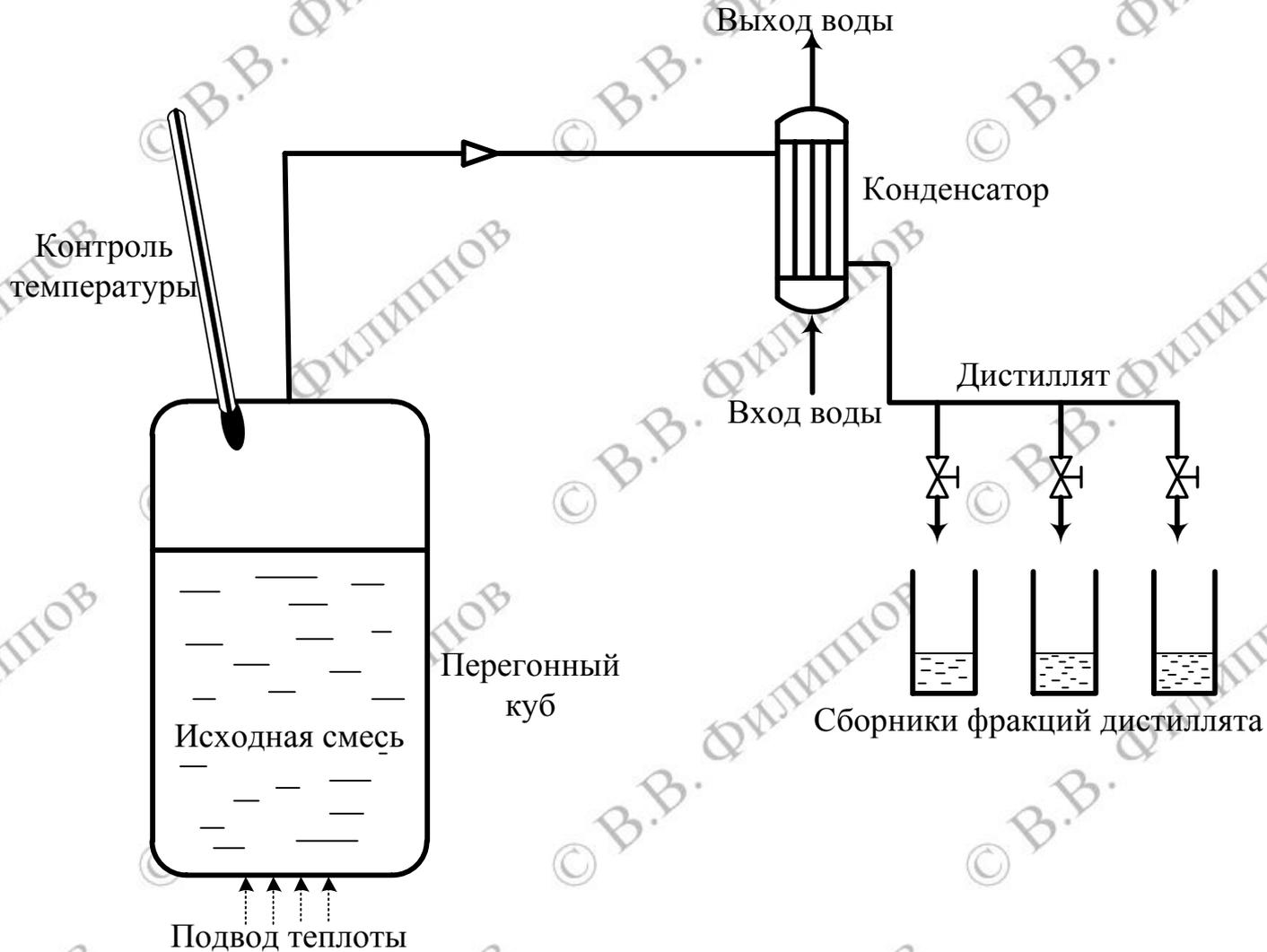
Виды перегонки (дистилляции)



Простую перегонку химики обычно изображают так



# А можно изобразить так



По значению температуры можем контролировать состав получаемого дистиллята.

Введём новые обозначения:

$F$  – количество исходного раствора;

$D$  – количество получившегося дистиллята;

$W$  – количество кубового остатка;

$x_F$  – содержание нкк в сырье;

$x_D$  – содержание нкк в дистилляте;

$x_W$  – содержание нкк в остатке.

Теперь можем записать два уравнения материального баланса.

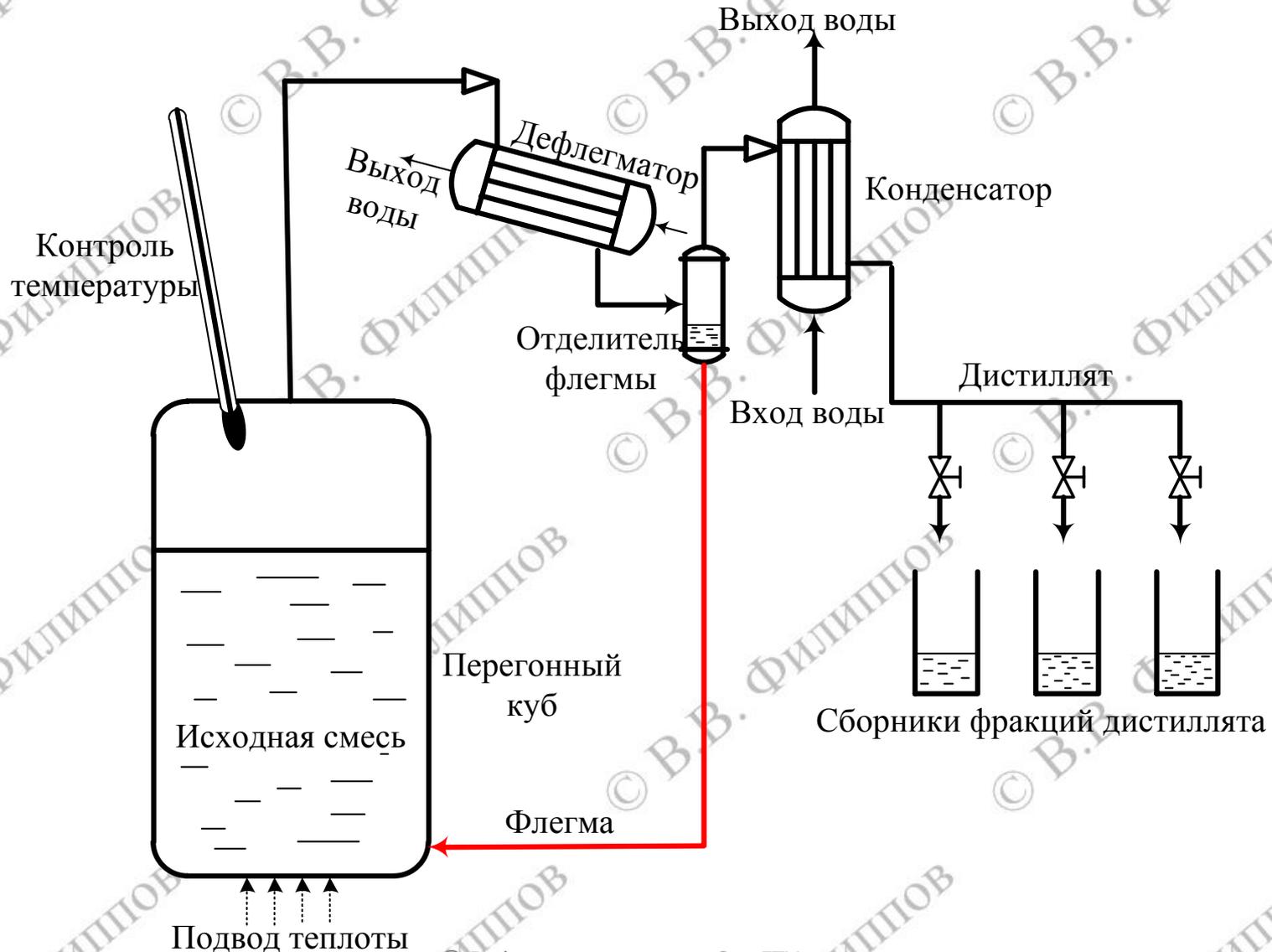
Материальный баланс по всему сырью:

$$F = D + W$$

По низкокипящему компоненту

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W$$

# Перегонка с дефлегмацией



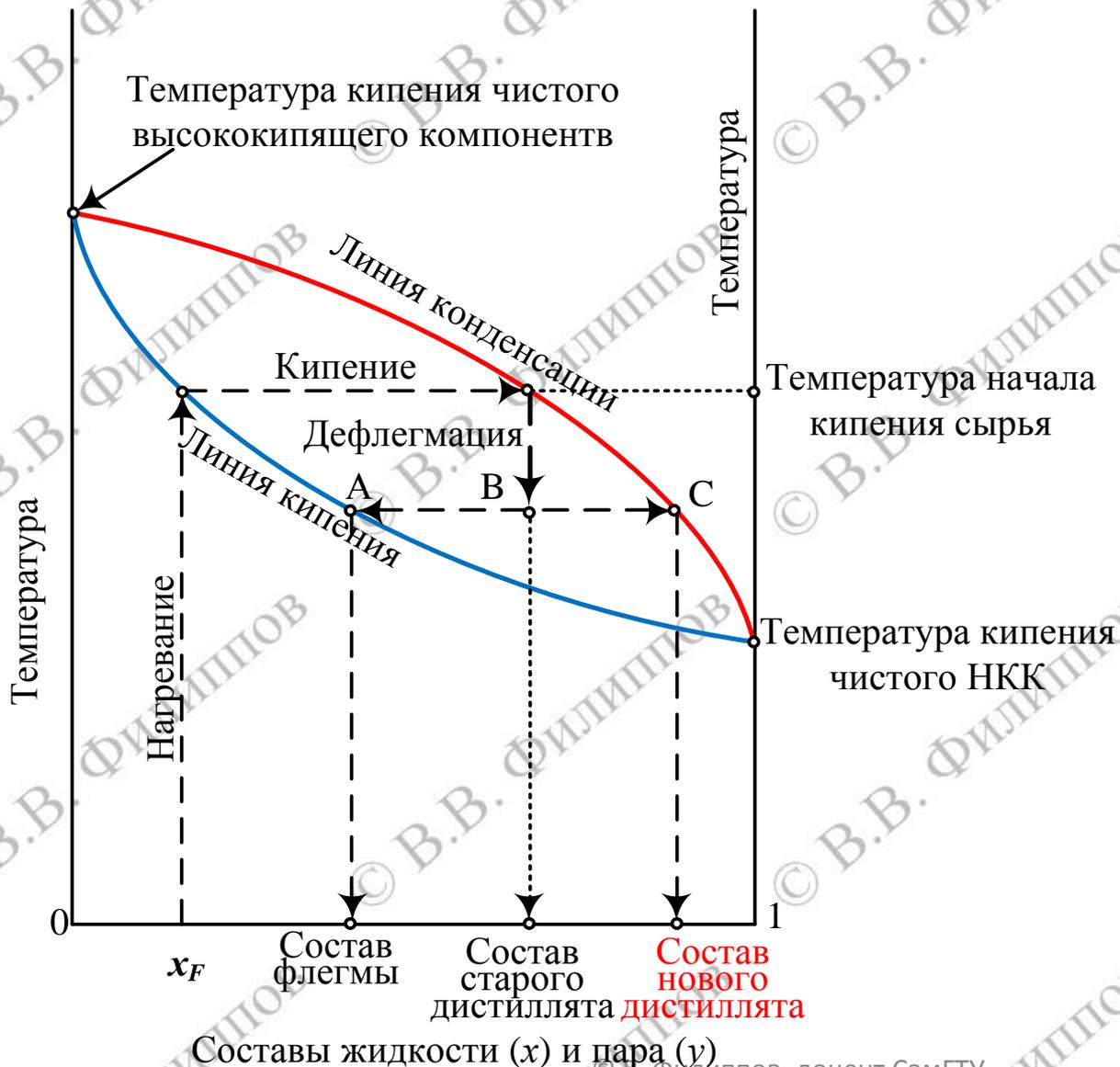
# Флегмовое число

Отношение количества возвращаемой в процесс флегмы к количеству отбираемого дистиллята называется флегмовым числом

$$R \equiv \frac{\Phi}{D}$$

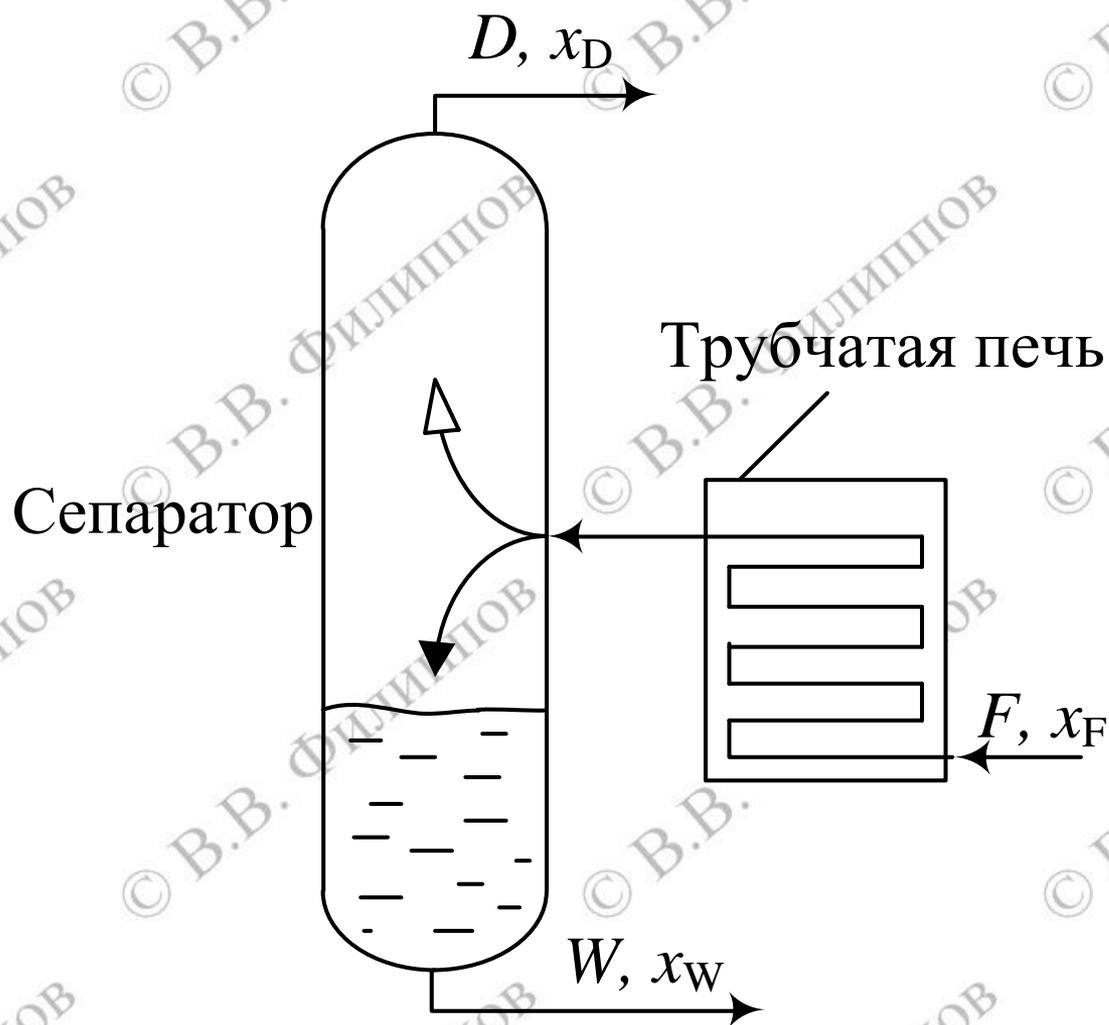
Это один из важнейших параметров процесса ректификации.

# Дефлегмация на графике изобар

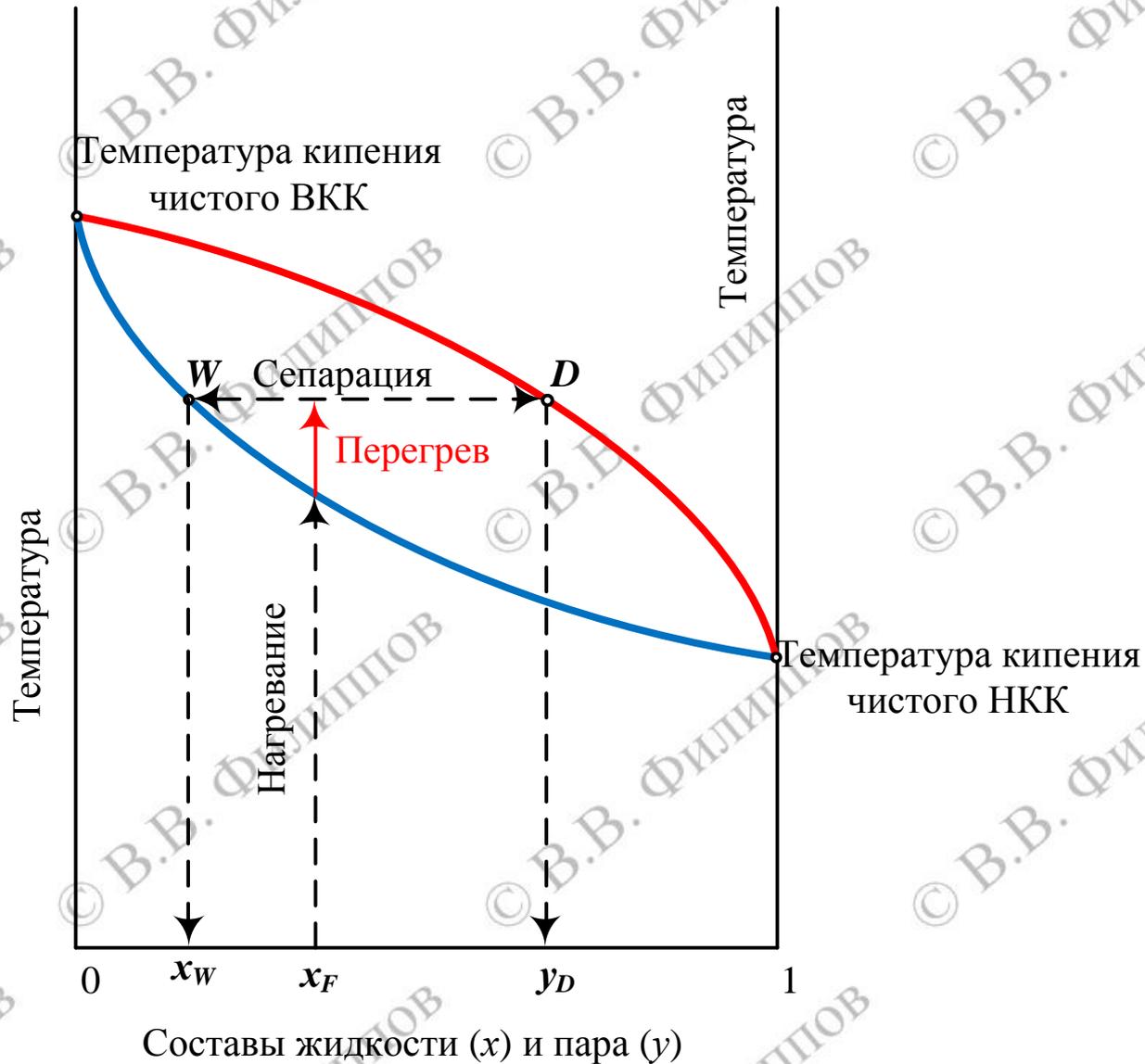


$$R = \frac{AB}{BC}$$

# Процесс однократного испарения

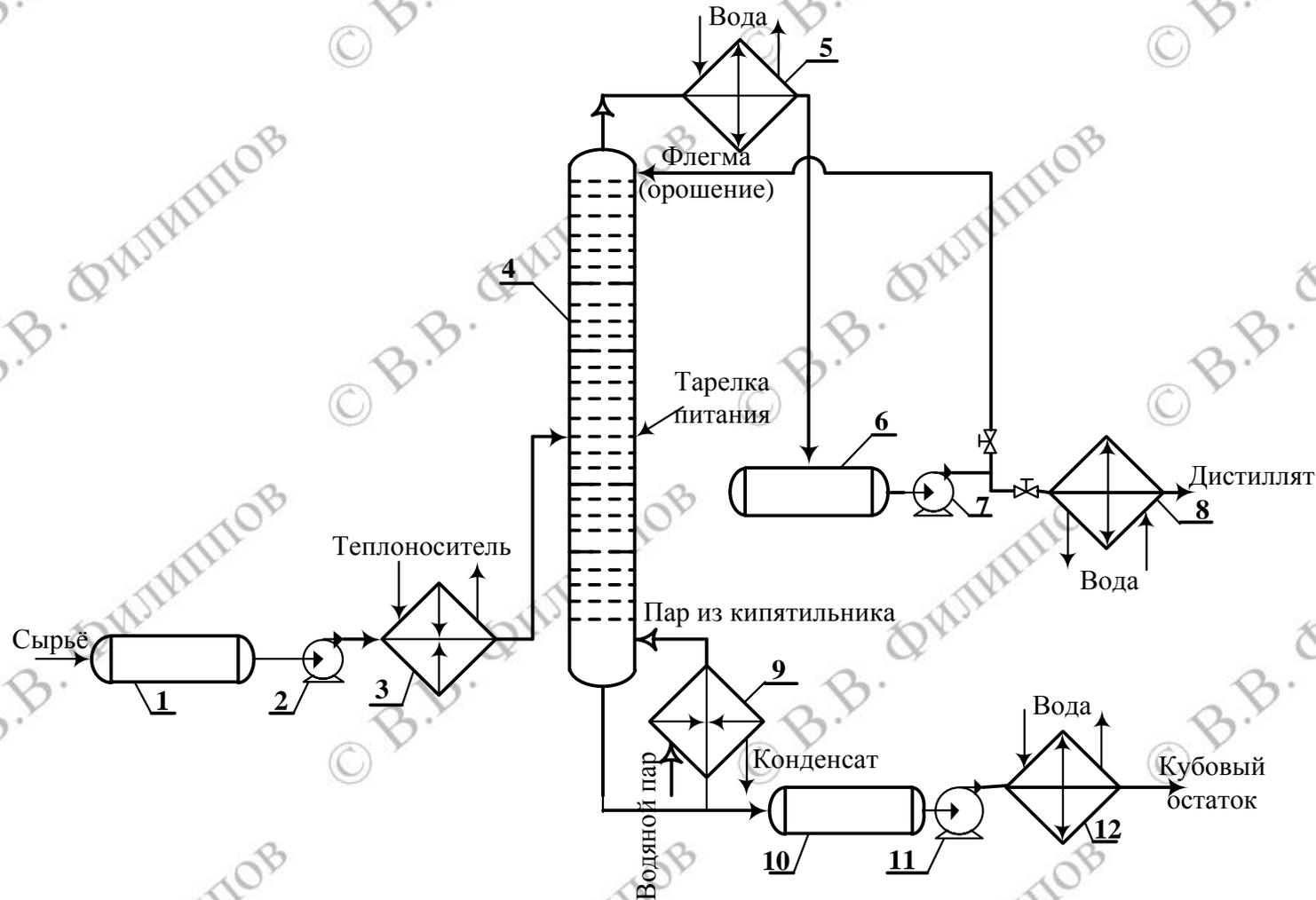


# Процесс ОИ на графике изобар



# Ректификация

## Ректификационная установка



# Части ректификационной колонны

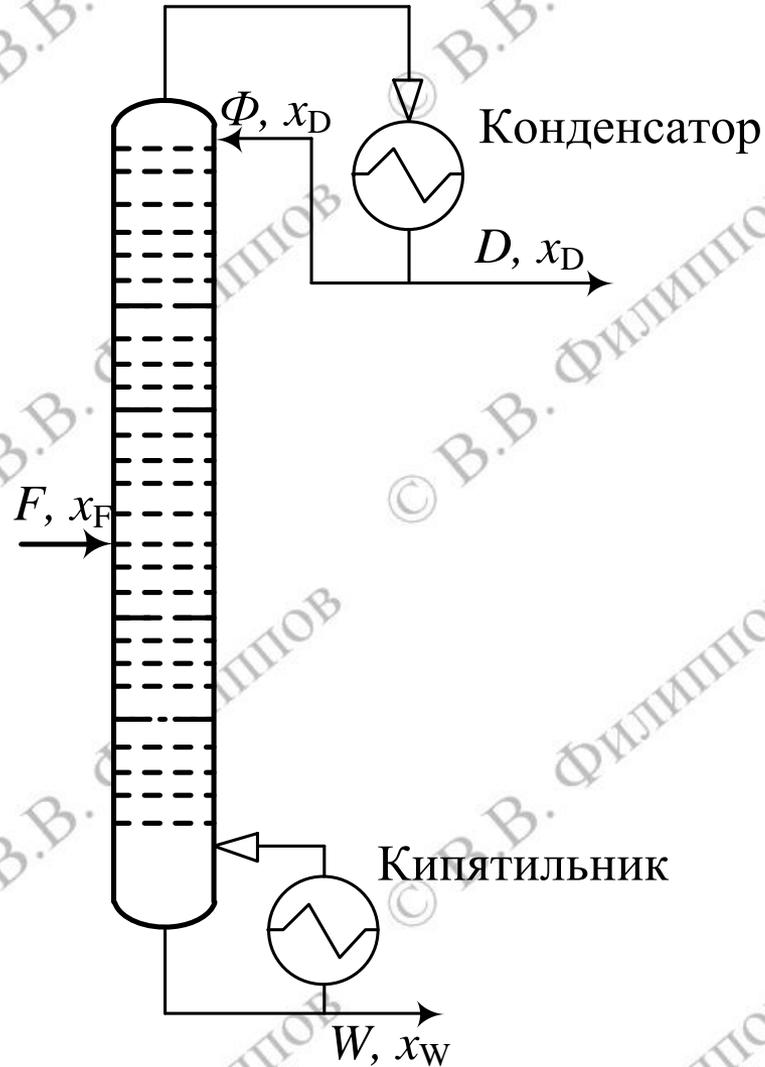


Для работы ректификационной колонны необходимо обеспечить:

1. подачу на верх орошения (флегмы);
2. ввод в низ колонны парового потока.

Для этого колонне нужны «слуги» - конденсатор (он же дефлематор) и кипятильник (или трубчатая печь).

# Материальный баланс колонны



Материальный баланс по всему сырью

$$F = D + W$$

т.е. всё поступившее сырьё разделилось на дистиллят и кубовый остаток.

Материальный баланс по нкк

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W$$

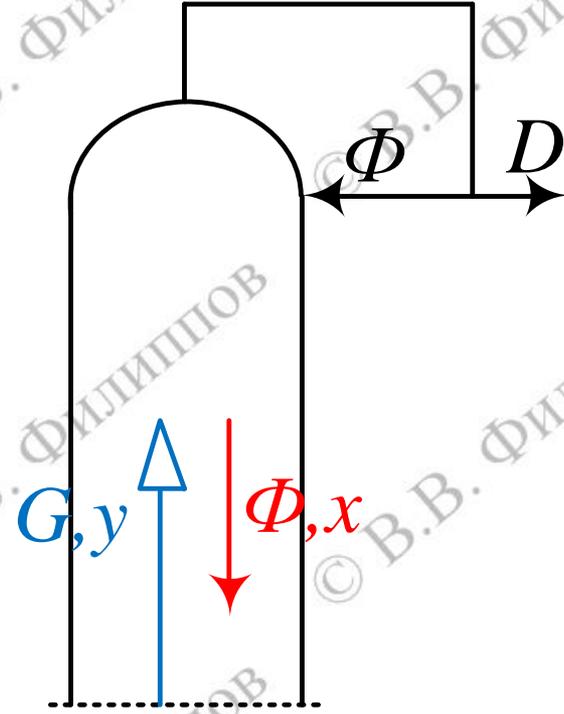
т.е. практически весь нкк ушёл в дистиллят, немного осталось в кубовом остатке.

# Рабочие линии процесса ректификации

Этих линий будет две: для верхней части  
колонны своя, для нижней части – своя.

Введём новое обозначение:  $G$  – расход пара  
по колонне.

Взяли произвольное сечение в верхней части колонны



Пар  $G$ , выйдя из колонны, поделится на два потока: дистиллят и флегму

$$G = D + \Phi$$

Можно записать материальный баланс по НКК для любого сечения **верхней** части колонны

$$Gy = Dx_D + \Phi x$$

Подставим вместо  $G$

$$G = D + \Phi$$

Получим

$$(\Phi + D)y = Dx_D + \Phi y$$

Разделим обе части на  $D$

$$\left(\frac{\Phi}{D} + 1\right)y = x_D + \frac{\Phi}{D}y$$

Отношение флегмы к дистилляту – это флегмовое число  $R$

$$(R + 1)y = Rx + x_D$$

Окончательно получаем

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1}$$

Это и есть уравнение рабочей линии **верхней** части колонны. Оно связывает составы поднимающегося пара и стекающей флегмы в любом сечении.

С точки зрения алгебры это уравнение прямой, не проходящей через начало координат

$$y = A_1 x + B_1$$

$$A_1 = \frac{R}{R + 1};$$

$$B_1 = \frac{x_D}{R + 1}.$$

Нетрудно убедиться, что

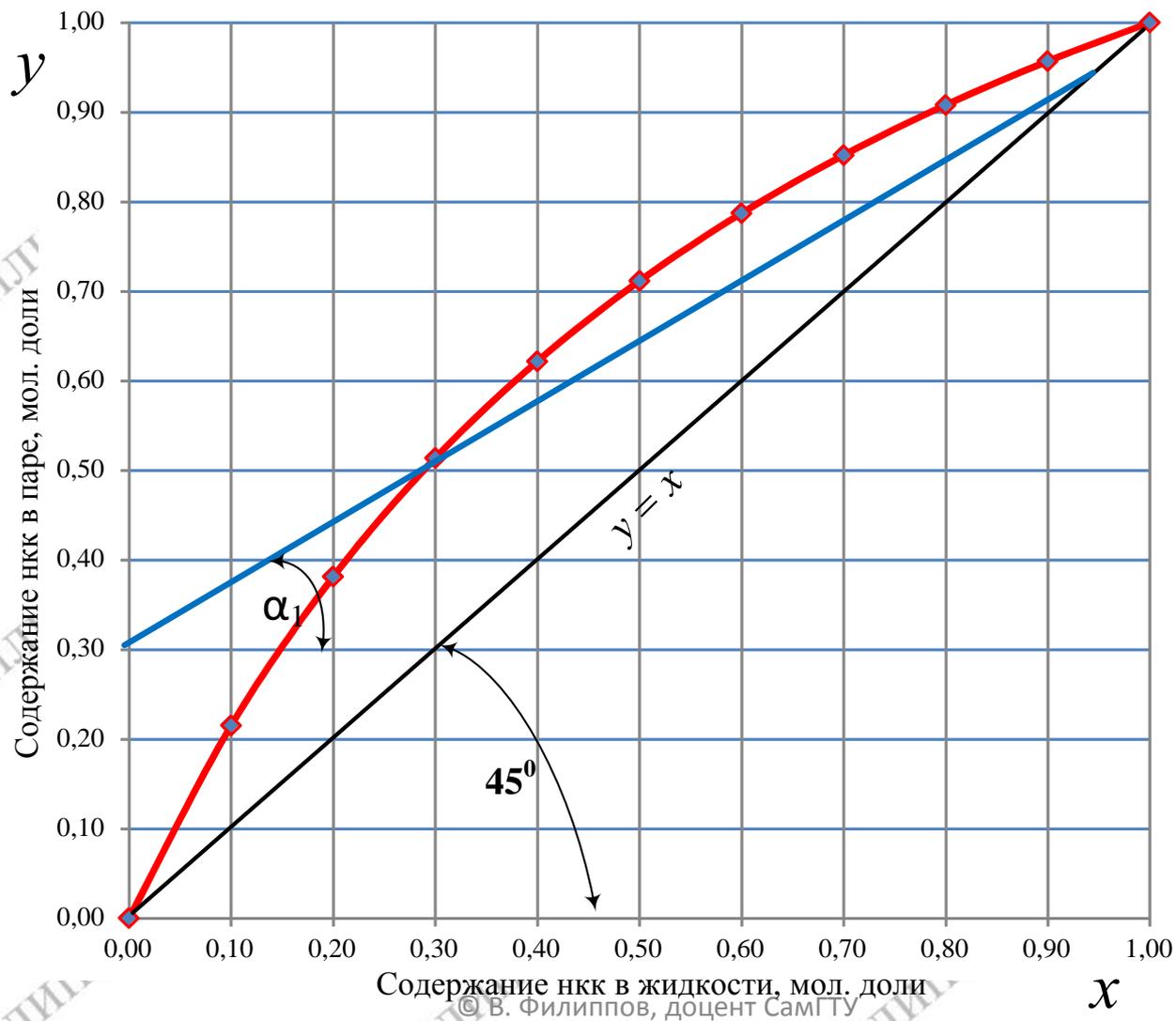
$$1 > A_1 > 0;$$

Это означает, что угол наклона рабочей линии верхней части колонны всегда меньше  $45^\circ$ .

Это первое. Второе: отрезок  $B$ , отсекаемый на оси ординат, всегда положителен

$$B_1 > 0$$

Следовательно, рабочая линия верхней части колонны пройдёт так



Видим, что рабочая линия пересекает диагональ квадрата. Какие координаты точки пересечения, например, чему равно  $x$ ? Для ответа на это вопрос требуется совместное решение двух уравнений – рабочей линии и

диагонали

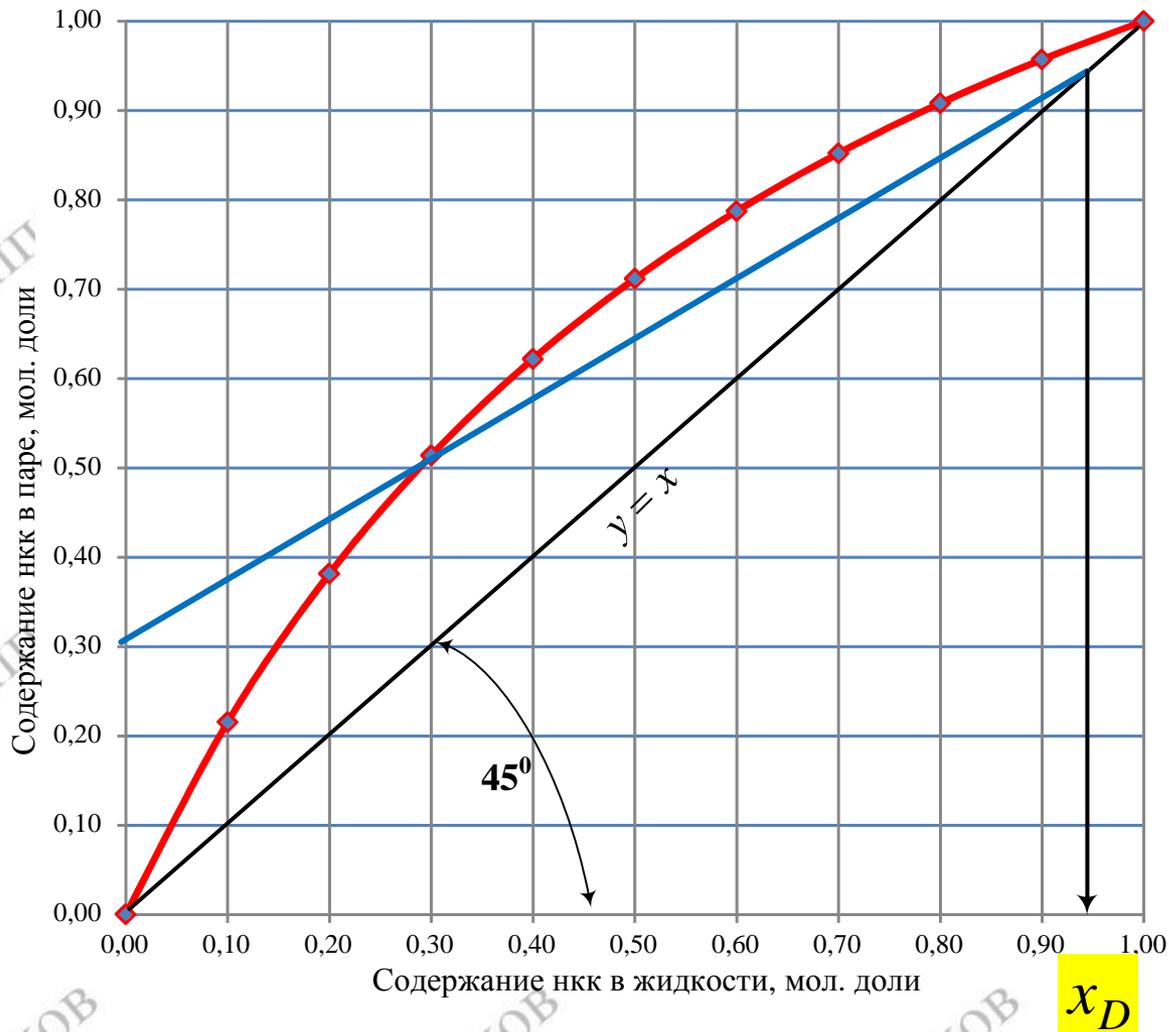
$$y = x;$$

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1}.$$

**Решайте!**

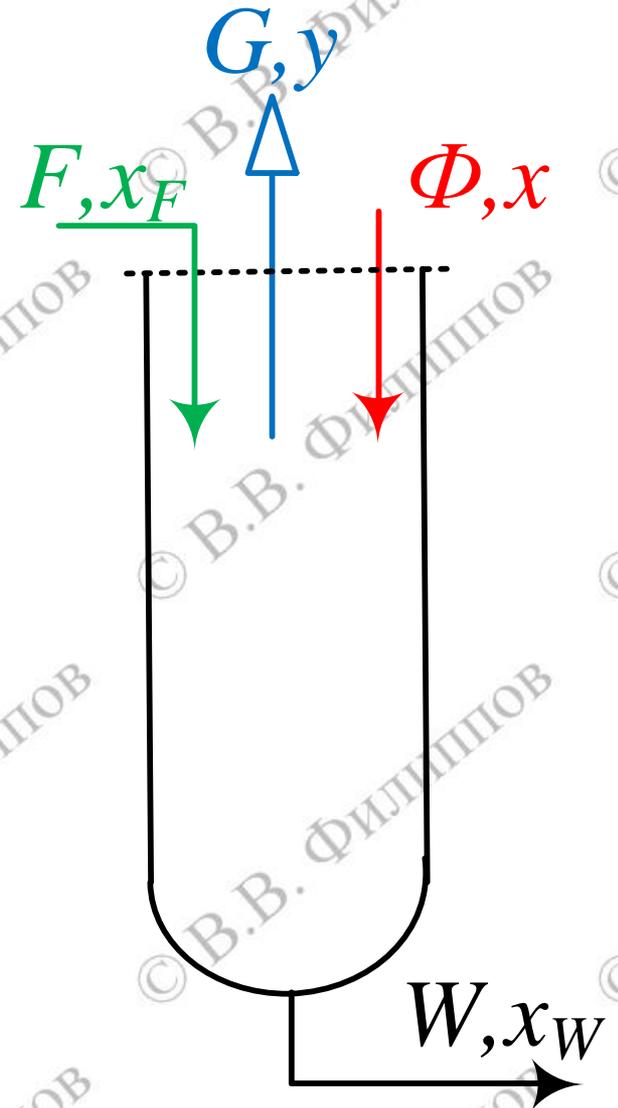
Ответ

$$x = x_D$$



Теперь перейдём к нижней части колонны. В ней к потоку орошения (флегмы) добавляется поток питания  $F$ .

Это при условии, что сырьё вводится в виде жидкости при температуре кипения!



Введём новое обозначение

$$U = \frac{F}{D} - \text{загрузочное отношение.}$$

$$U > D$$

$$U > 1 \text{ всегда!}$$

Загрузочное отношение показывает, сколько надо взять сырья для получения единицы дистиллята заданного состава.

Если составить материальный баланс произвольного сечения низа, то получим уравнение рабочей линии нижней части колонны

$$y = \frac{U + R}{R + 1} x + \frac{1 - U}{R + 1} x_W$$

Это тоже уравнение прямой, не проходящей  
через начало координат

$$y = A_2 x + B_2$$

$$A_2 = \frac{U + R}{R + 1};$$

$$B_2 = \frac{1 - U}{R + 1} x_W.$$

Если проанализировать возможные значения  $A_2$  и  $B_2$ , то придём к выводу, что, так как

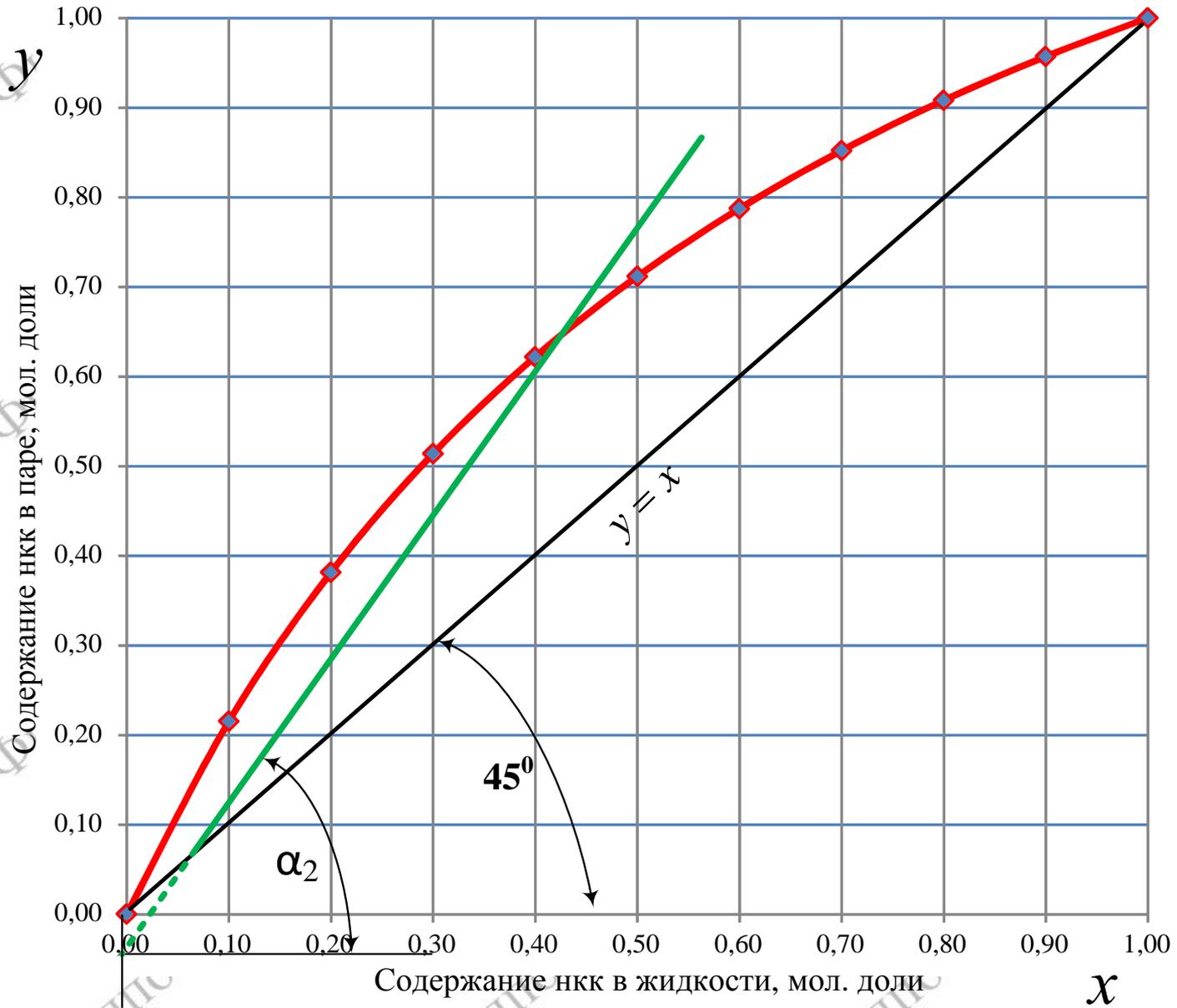
$$U > 1$$

то

1.  $A_2 > 1, \operatorname{tg}\alpha_2 > 1, \alpha_2 > 45^\circ$

2.  $B_2 < 0$

Следовательно, рабочая линия нижней части колонны пройдёт так



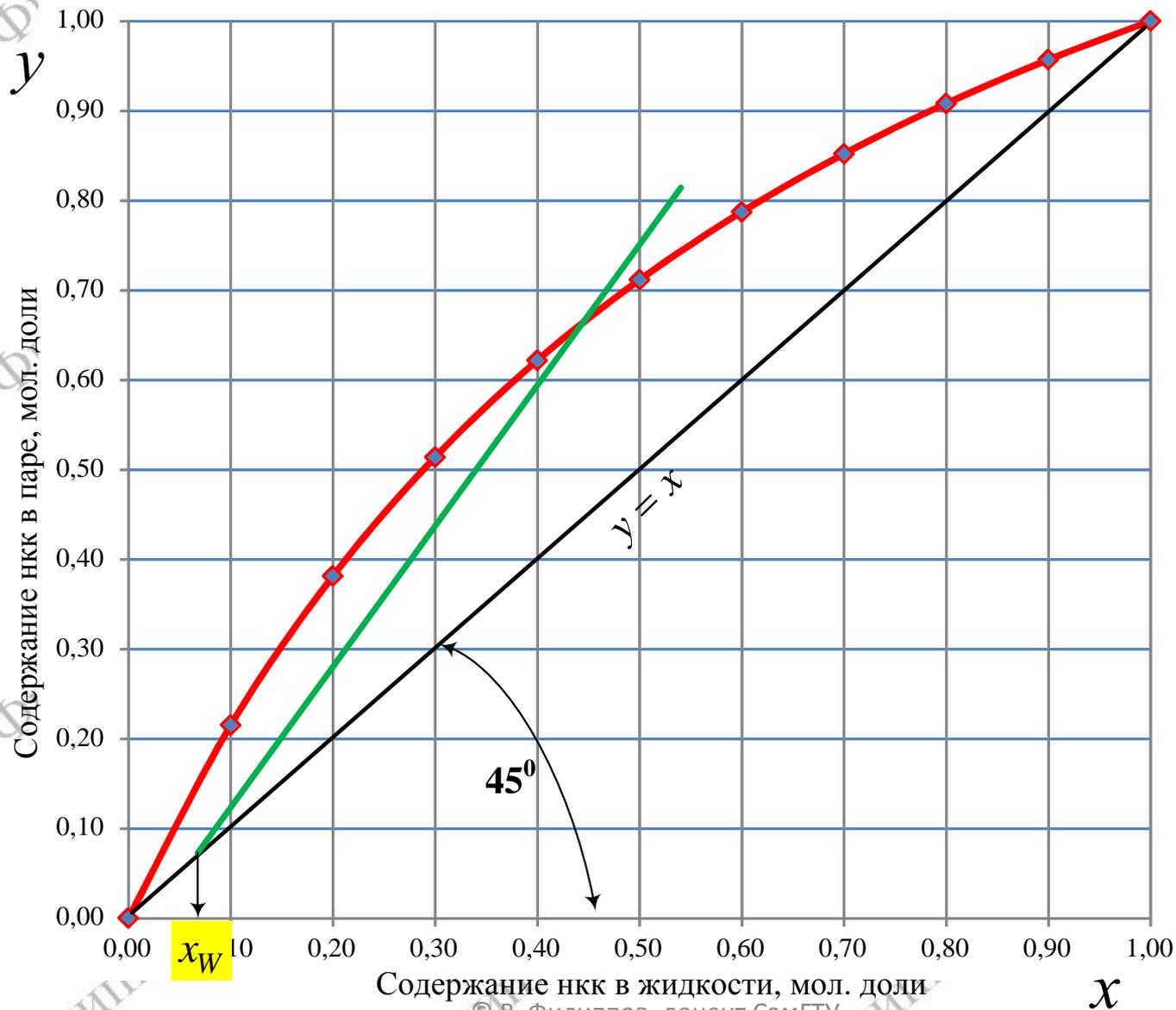
Эта рабочая линия пересекает диагональ. Чему равна абсцисса точки пересечения?

Для ответа на этот вопрос решаем два уравнения

$$y = \frac{U + R}{R + 1} x + \frac{1 - U}{R + 1} x_W$$

$$y = x$$

Ответ:  $x = x_W$



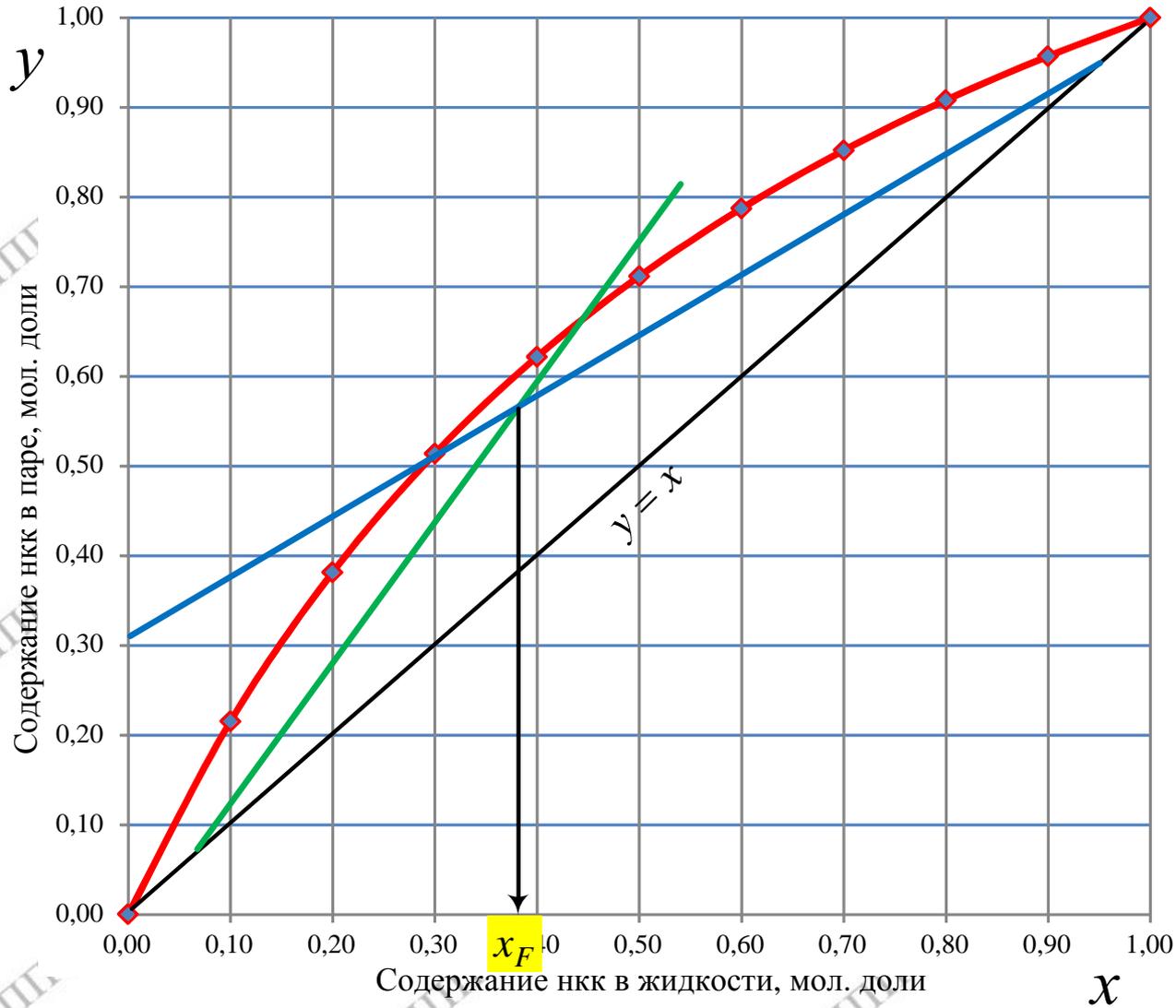
Рабочие линии верха и низа колонны пересекаются между собой. Чему равна абсцисса точки пересечения? Для ответа на этот вопрос решаем совместно два уравнения

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1}$$

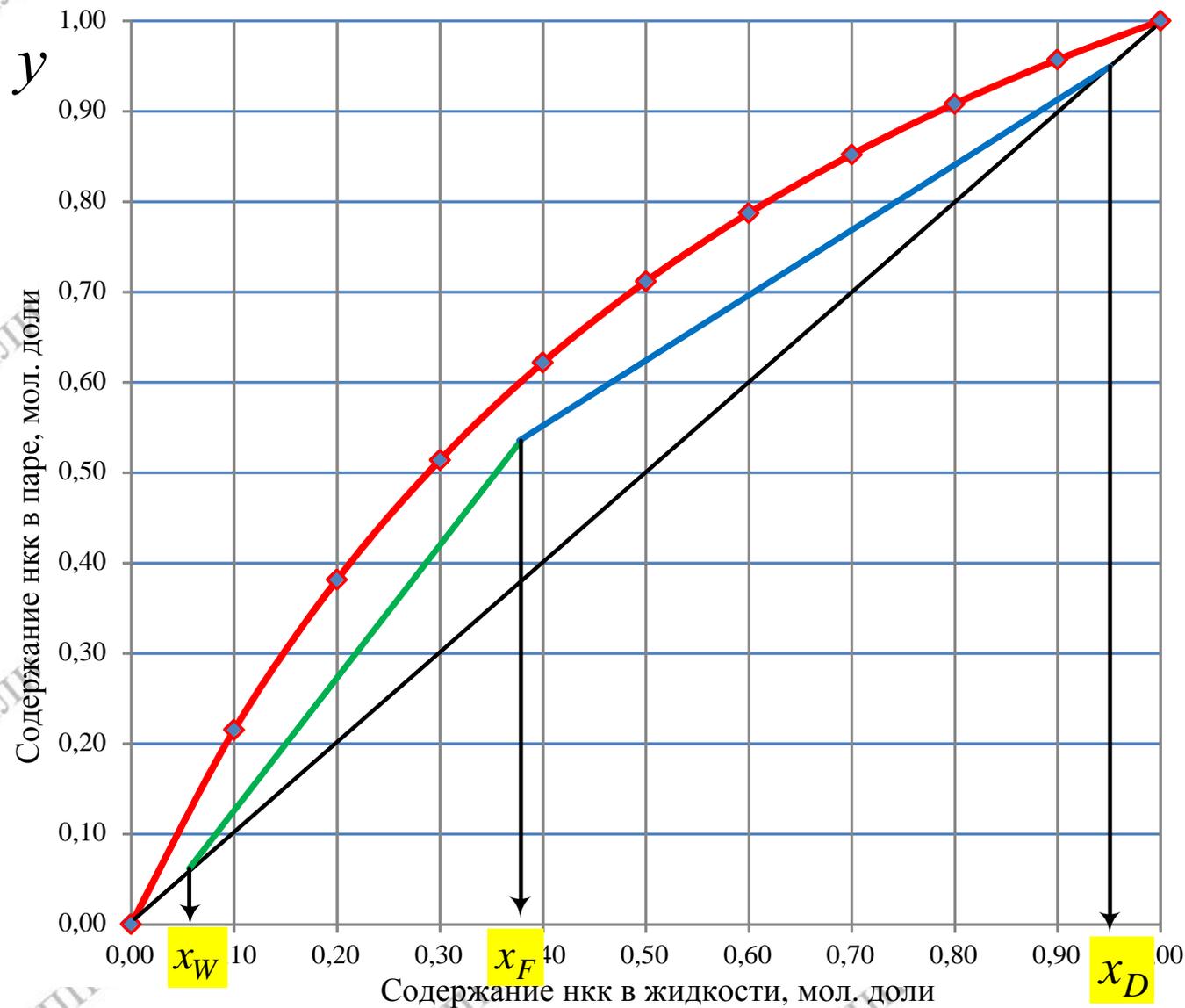
$$y = \frac{U+R}{R+1} x + \frac{1-U}{R+1} x_W$$

Ответ

# Рабочие линии верха и низа колонны пересекаются между собой в точке $x_F$



# Окончательный график выглядит так

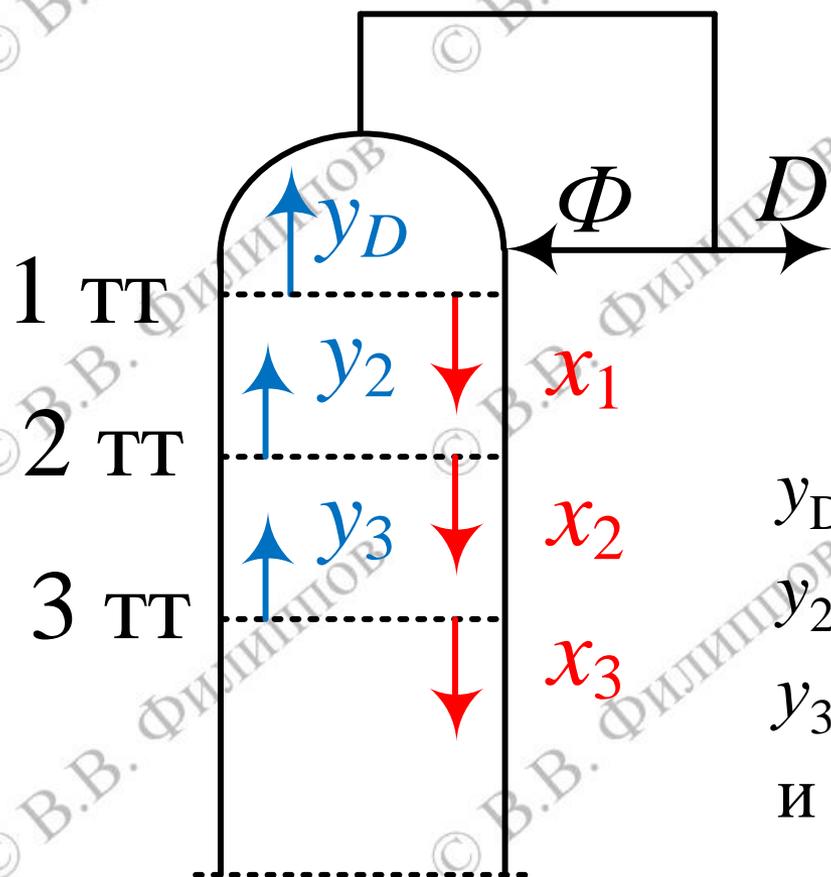


С помощью этого графика проводится расчёт числа теоретических тарелок, которое требуется для проведения процесса. Число теоретических тарелок определяет число реальных. А от числа реальных тарелок зависит высота колонны.

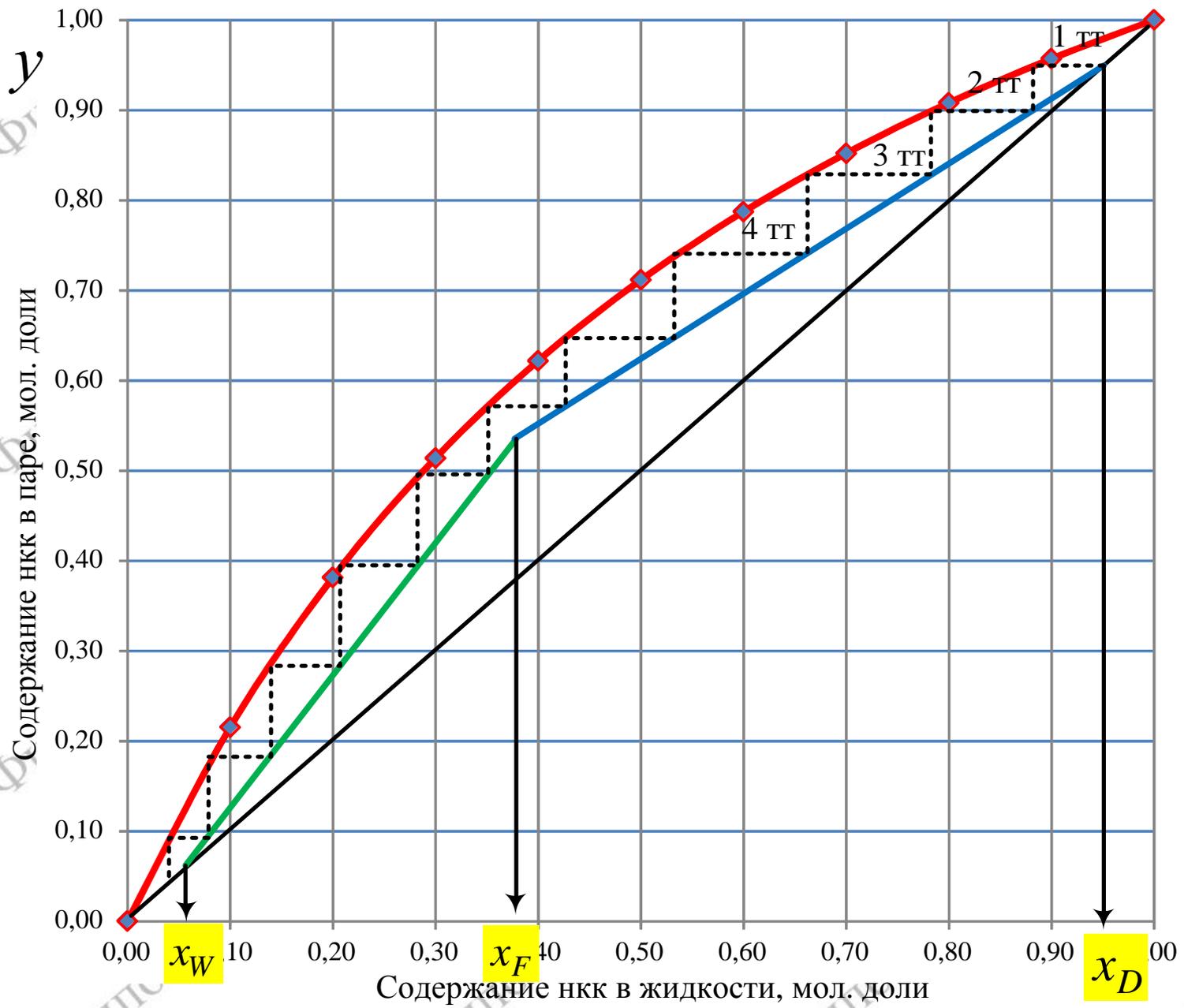
# Определение числа теоретических тарелок по методу Мак-Кэба и Тиле

Метод заключается в определении числа ступеней между рабочей и равновесной линиями. Жидкость и пар, покидающие теоретическую тарелку, **находятся в равновесии.**

# Колонна с теоретическими тарелками



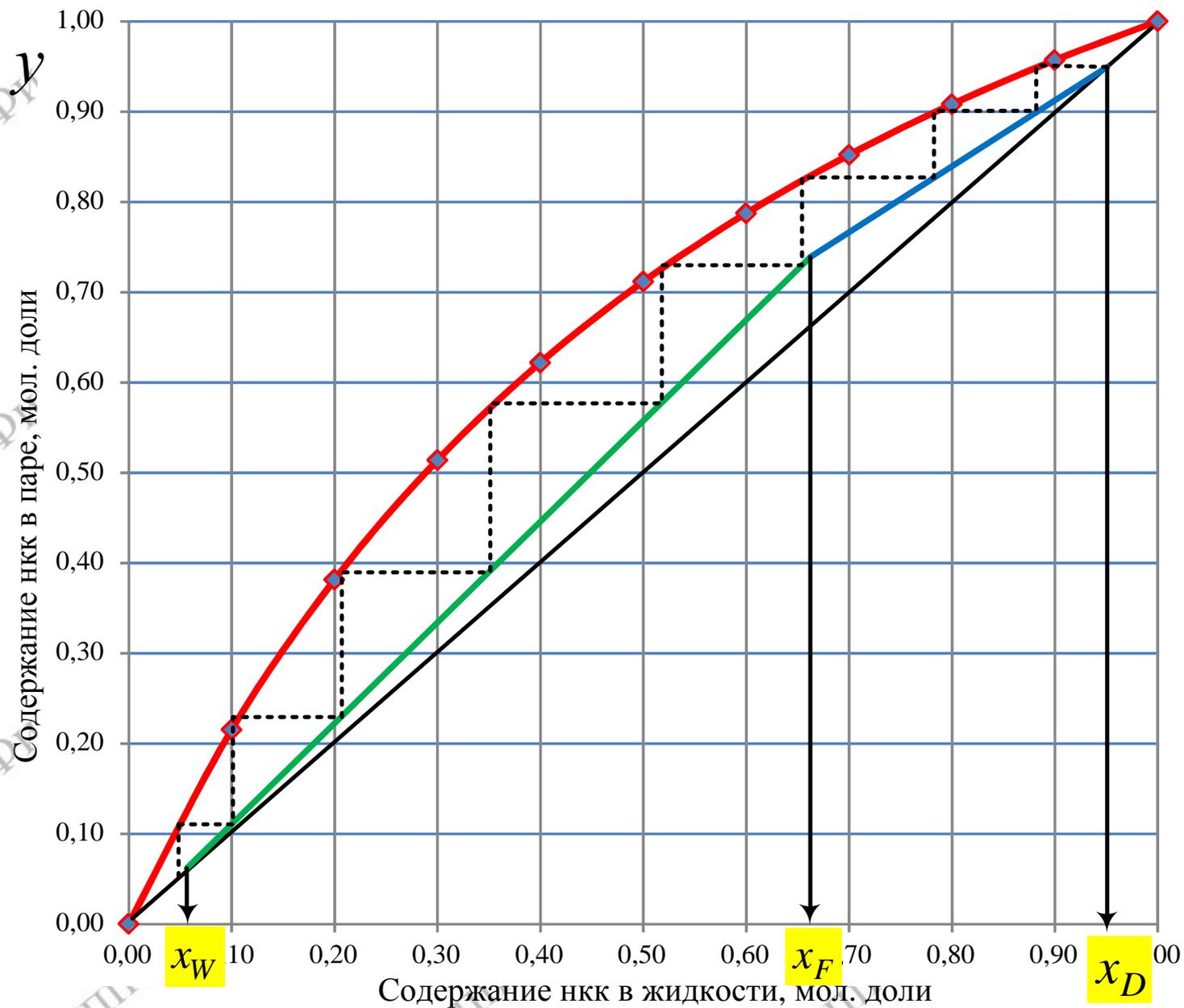
$y_D$  находится в равновесии с  $x_1$   
 $y_2$  в равновесии с  $x_2$ ;  
 $y_3$  в равновесии с  $x_3$   
и так далее.

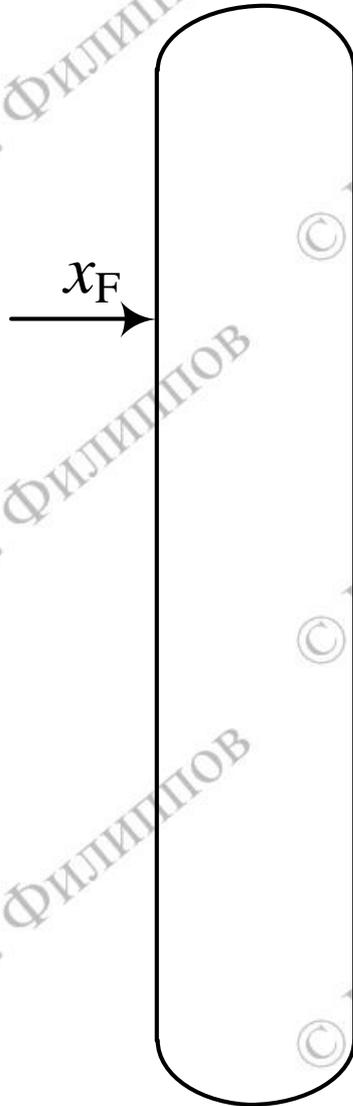


# Влияние состава сырья на точку его ввода в колонну

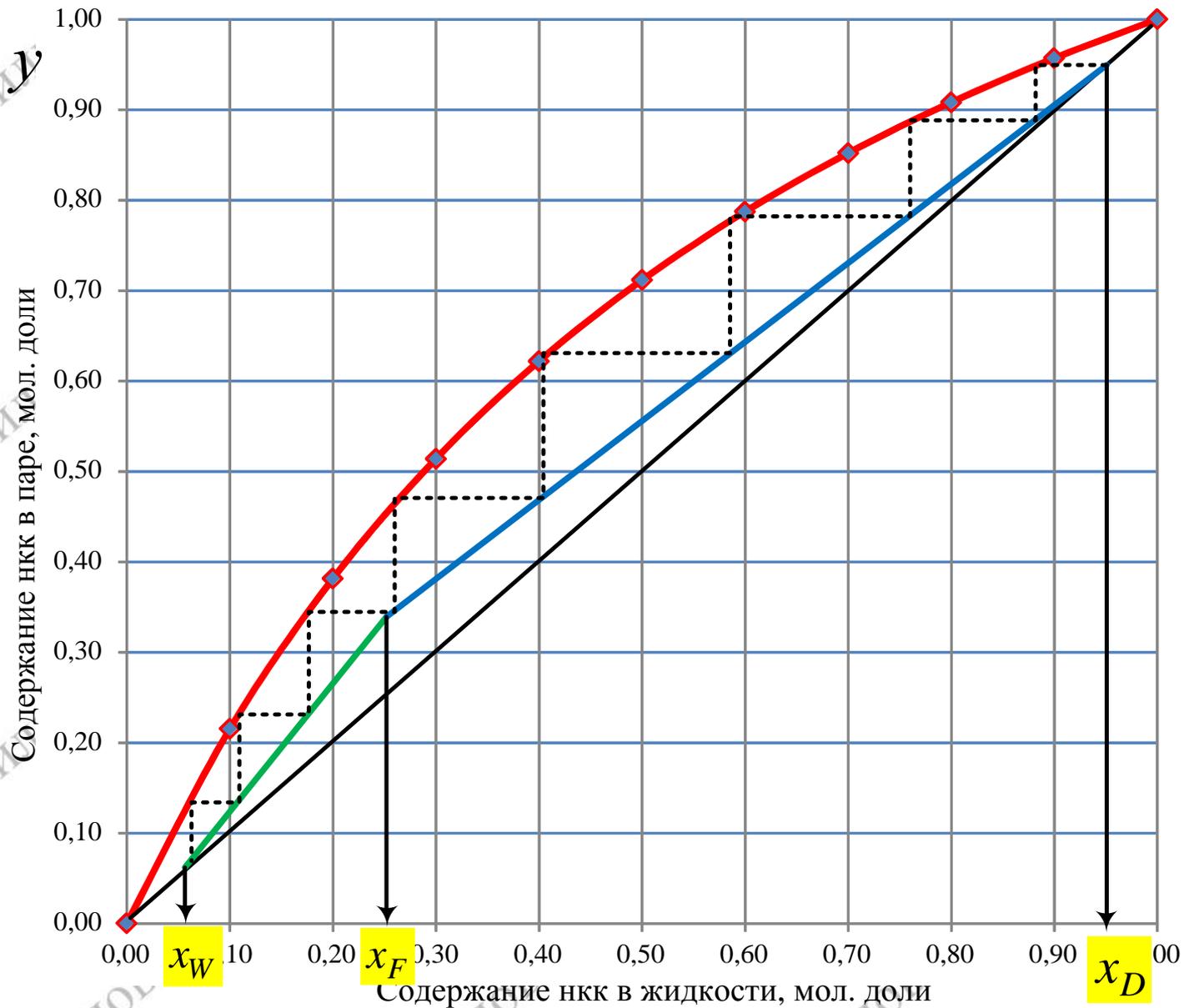
Если в составе сырья содержание низкокипящего компонента большое, то точка ввода сырья находится выше середины.

Если же содержание НКК маленькое, то точка ввода находится ниже середины колонны.





**В составе сырья много нкк**





$x_F$

В составе сырья мало нкк

# Пределы изменения флегмового числа

Флегмовое число – это отношение расхода возвращаемой в колонну флегмы к расходу отбираемого дистиллята

$$R \equiv \frac{\Phi}{D}$$

Возвращать в колонну то, что там уже было и что нужно нам самим, на первый взгляд несколько глупо

Поэтому возникает нормальное желание флегмовое число уменьшить. Появляется тот же вопрос, который мы обсуждали в абсорбции. До каких пределов можно экономить подачу орошения? Есть ли предел? Для ответа на этот вопрос вернёмся к уравнениям рабочих линий верха и низа

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1}$$

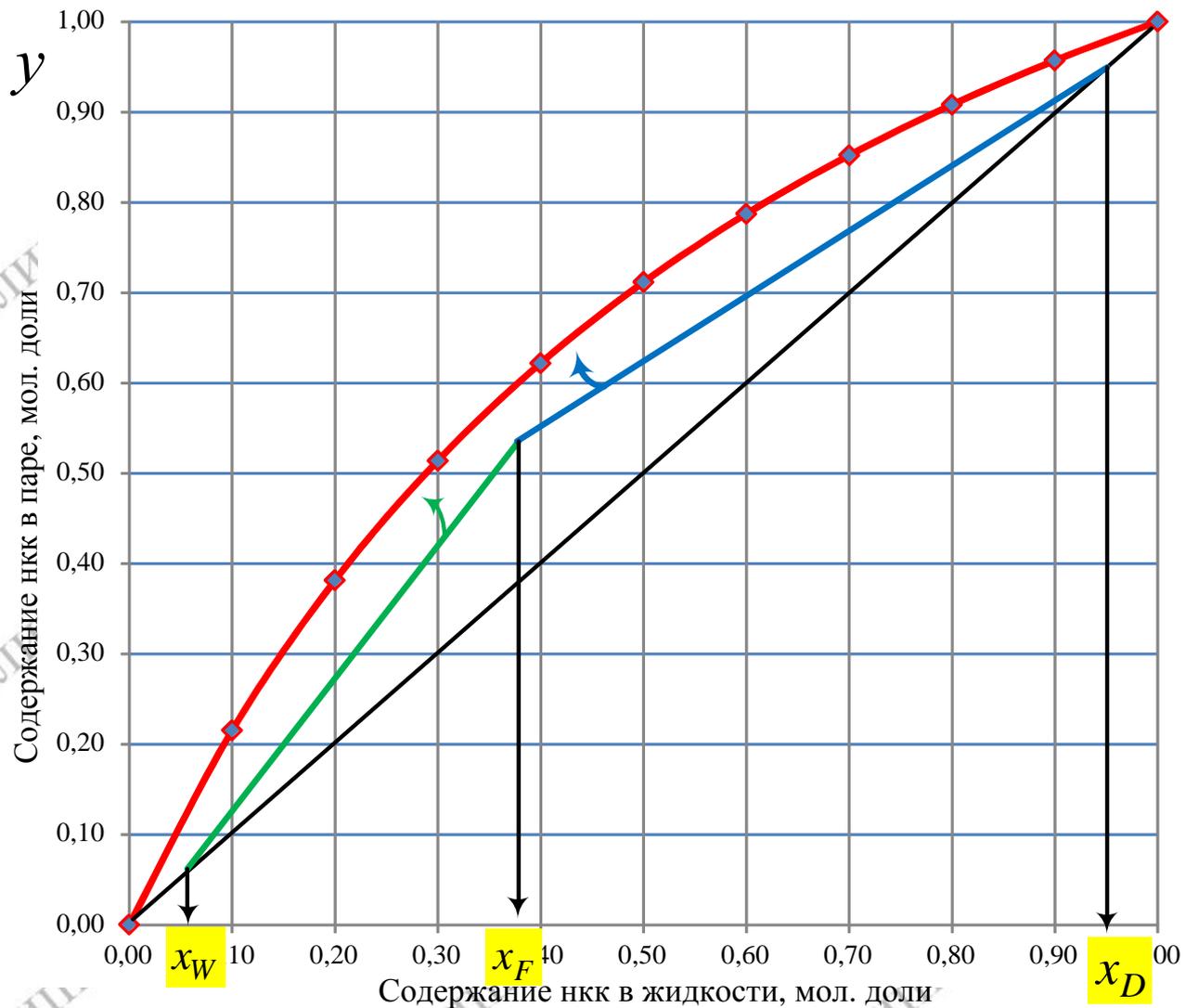
$$y = \frac{U+R}{R+1}x + \frac{1-U}{R+1}x_W$$

Элементарные знания линейной алгебры позволяют сделать вывод, что при постоянном расходе дистиллята  $D$  (он задан проектом!) на стадии проектирования происходит следующее

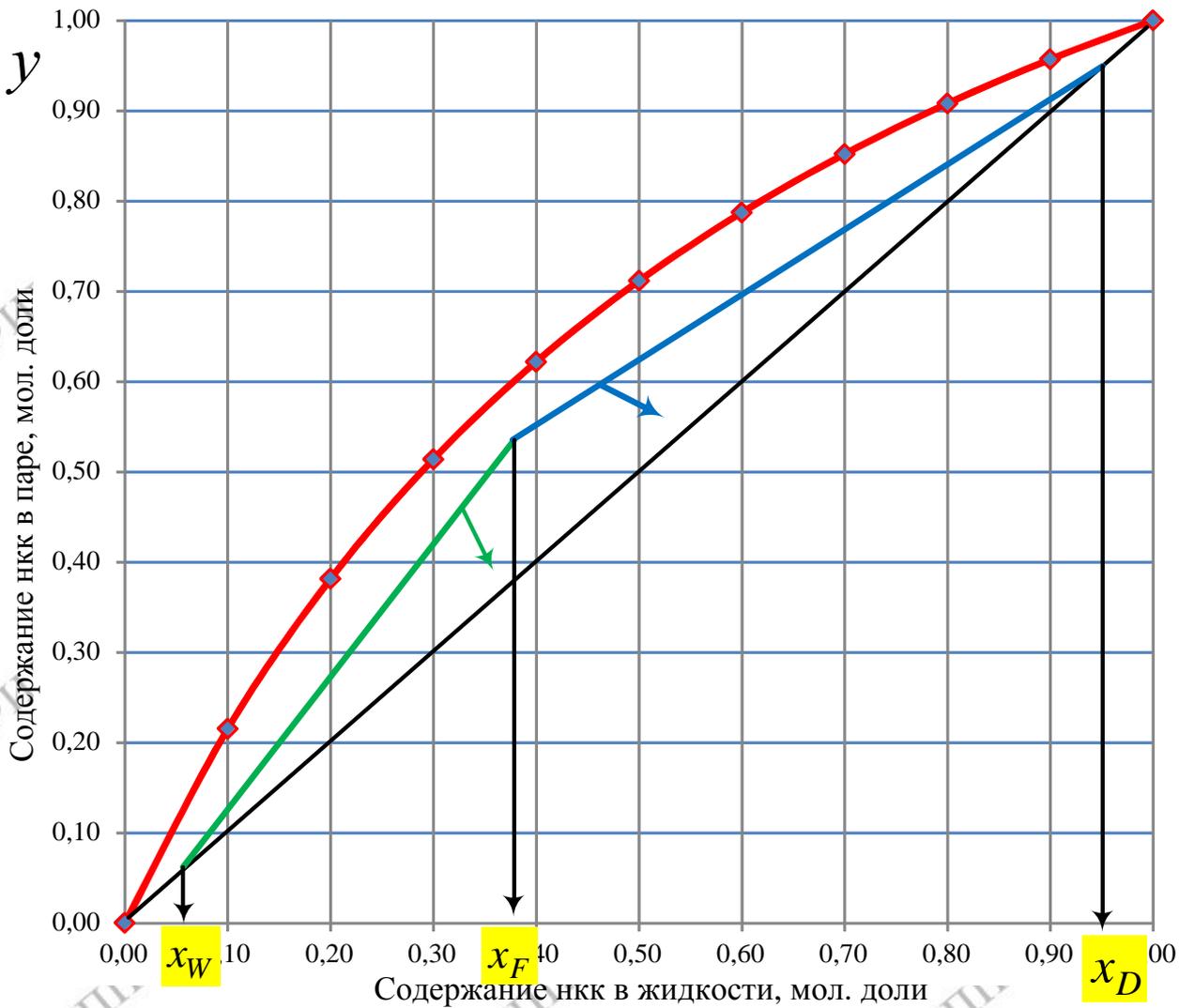
$$\text{Если } \Phi \downarrow, \text{ то } R \downarrow, \frac{x_D}{R+1} \uparrow, \frac{R}{R+1} \downarrow, \operatorname{tg} \alpha_1 \downarrow, \angle \alpha_1 \downarrow$$
$$\frac{1-U}{R+1} x_W \downarrow, \text{ оставаясь отрицательным, } \operatorname{tg} \alpha_2 \uparrow, \angle \alpha_2 \uparrow.$$

Т.е. рабочая линия верха будет вращаться по часовой стрелке, а низа – против часовой стрелки

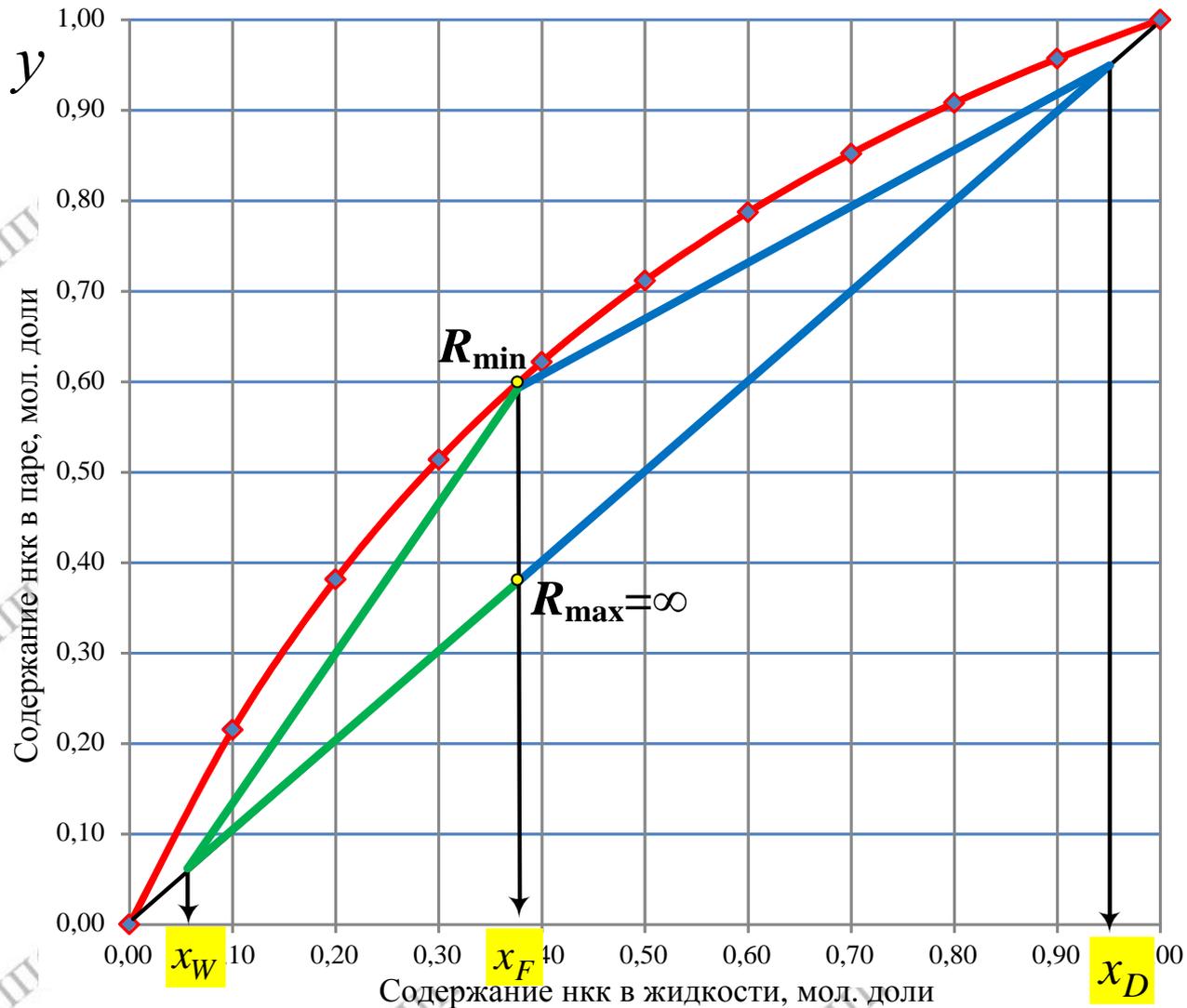
# Флегмовое число уменьшается



# Флегмовое число увеличивается



# Пределы изменения $R$



Делаем вывод, что флегмовое число  $R$  может изменяться в пределах

$$R_{min} < R < \infty$$

Т.е. диапазон огромный! Как выбрать флегмовое число? Путём технико-экономических расчётов. Но для этого нужно знать, на какие параметры установки влияет флегмовое число.

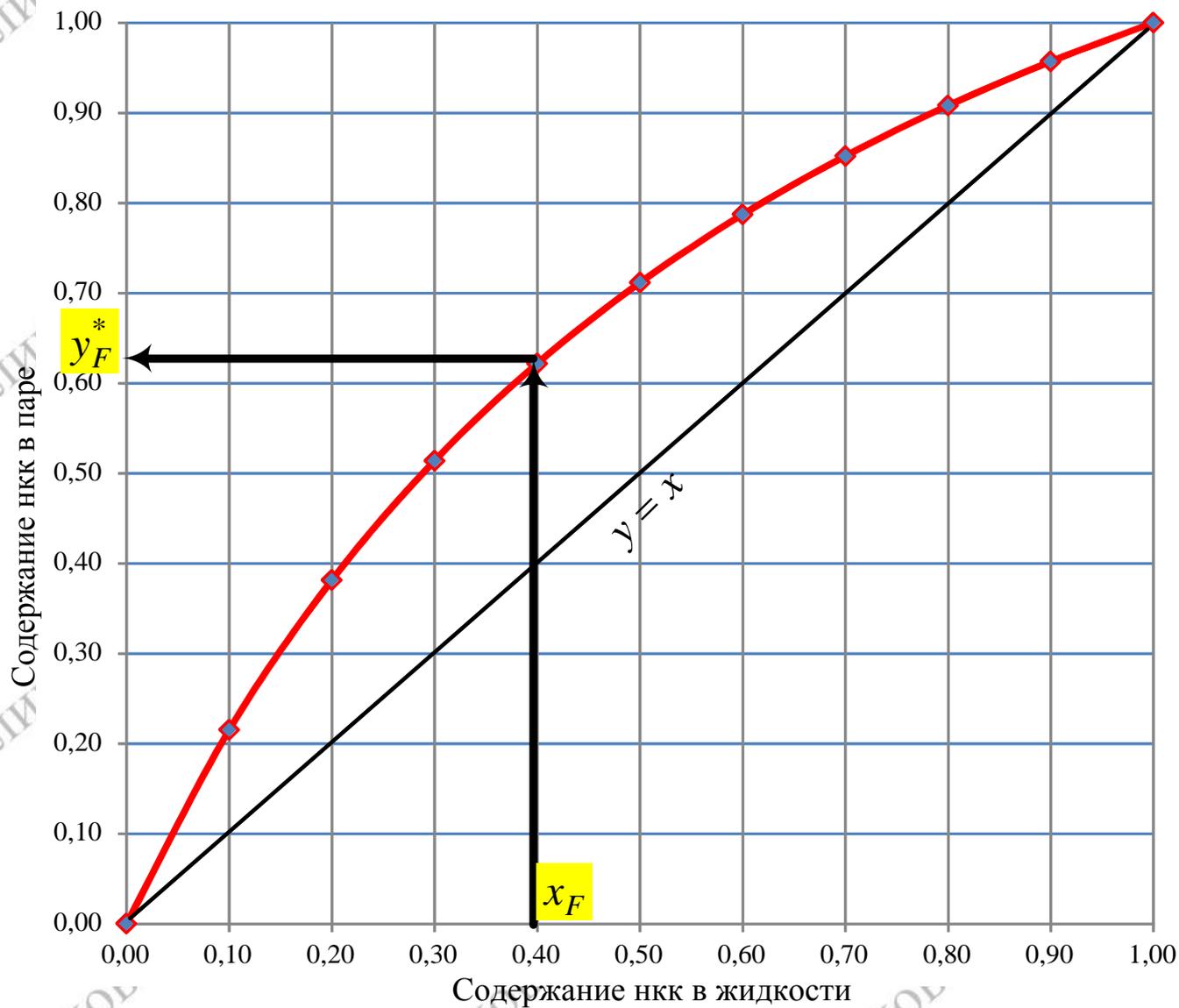
Расчёт  $R_{min}$  проводится по формуле

$$R_{min} = \frac{x_D^* - y_F^*}{y_F^* - x_F^*}$$

где  $y_F^*$  - состав пара, равновесного с

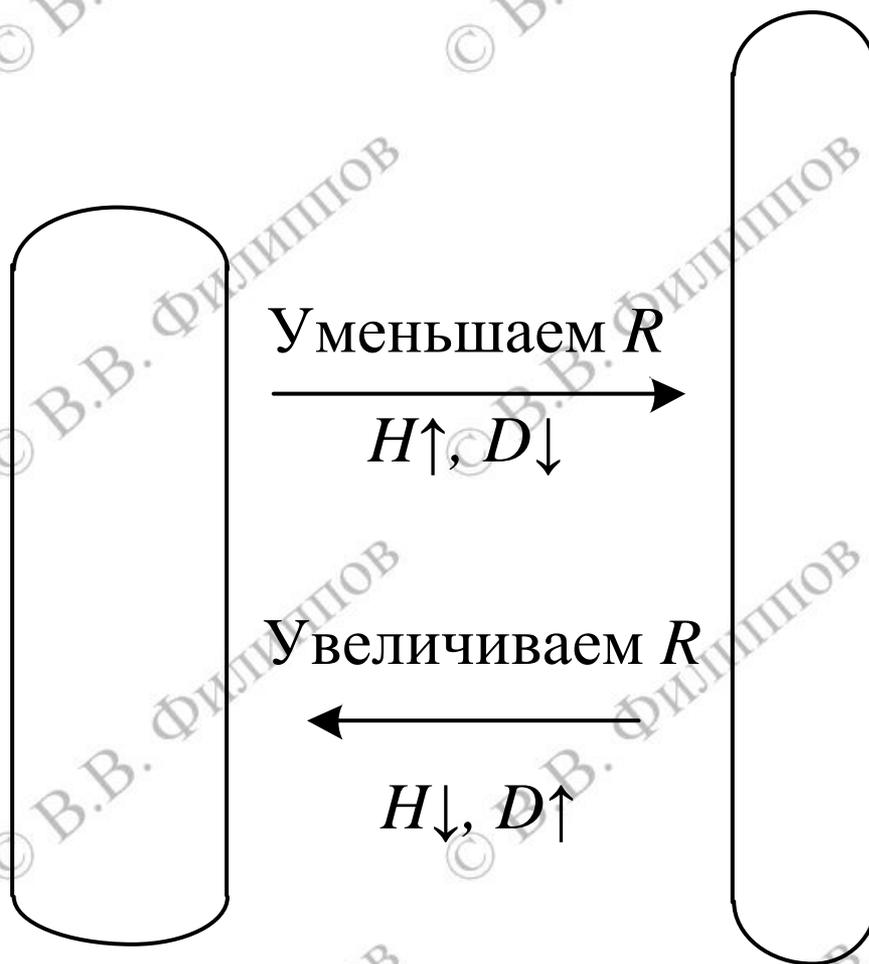
жидкостью питания, находится по данным о

равновесии (рисунок)



Глядя на положение рабочих линий при максимальном и минимальном флегмовых числах, можно сделать вывод о изменении движущей силы – чем меньше  $R$ , тем меньше движущая сила, тем больше требуется теоретических тарелок, тем больше будет высота колонны.

Очень похоже на влияние  $L$  в абсорбции



Но у колонны есть ещё слуги: конденсатор и кипятильник. При увеличении  $R$  ( $D=\text{const!}$ ) увеличивается поток пара по колонне. Следовательно, возрастает нагрузка на конденсатор и кипятильник. Увеличиваются их размеры. Это капитальные затраты.

Но ещё увеличиваются расходы теплоносителя и хладагента (воды) – это эксплуатационные затраты.

Сейчас для расчёта ректификационных установок применяется различные программные продукты: UniSim Design, **Hysys** и др.

На сайте компании

<http://www.controlengrussia.com>

предлагается бесплатная ознакомительная версия со сроком действия 30 дней (на англ. языке). Программа работает и считает установки.

В настоящее время инженерам-технологам доступно большое число программных средств моделирования химико-технологических процессов нефтегазовой отрасли. Эти средства в основном разработаны фирмами США и Канады, хотя существуют и российские разработки (GIBBS, КОМФОРТ и др.).

**Hysim и Hysys.** Продукты канадской  
компании Huprotech Ltd. Hysim позволяет  
выполнять статическое моделирование  
практически всех основных процессов  
газопереработки, нефтепереработки и  
нефтехимии.

**AspenONE.** Продукты американской компании Aspen Technologies Inc широко известны в России, в том числе среди студентов химико-технологических специальностей и специалистов нефтегазовой отрасли. Aspen HYSYS является, пожалуй, одним из самых известных продуктов компании.

# Изменение флегмового числа на действующей колонне

У персонала, обслуживающего ректификационную колонну, иногда появляется желание отключить автоматику и перейти на ручной режим управления.

Цель – увеличить выход дистиллята за счёт уменьшения возврата орошения. На нашем языке это означает уменьшение  $R$ . К чему это приведёт?

Посмотрим на уравнение рабочей линии верхней части колонны. Состав питания задан и не изменяется

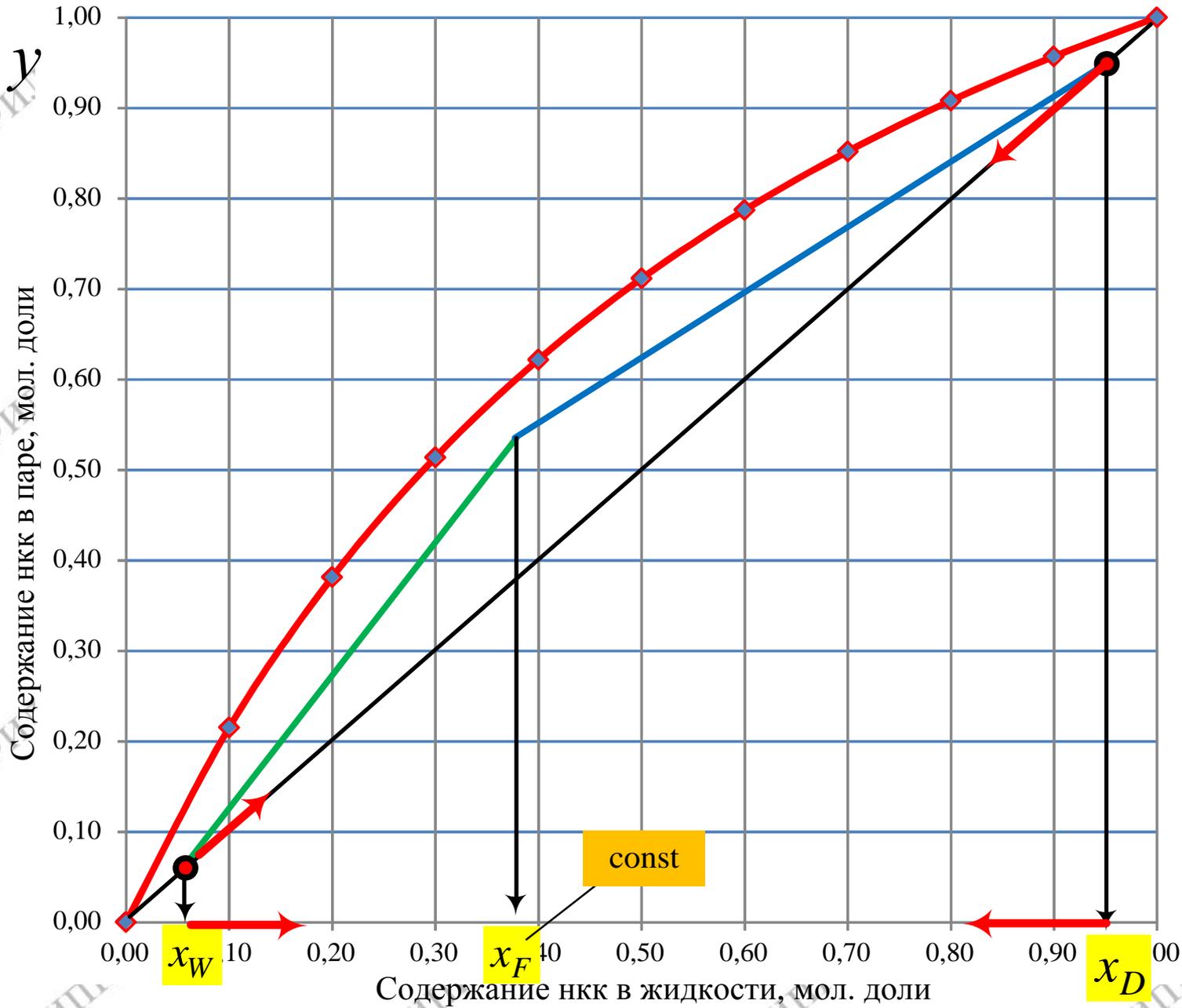
$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1}$$

При уменьшении  $R$  дробь

$$\frac{x_D}{R+1} \uparrow$$

Отрезок  $B$  увеличивается!

Рабочая линия начинает смещаться так



Составы дистиллята и кубового остатка начинают ухудшаться. Температура верха растёт. Лишение премии обеспечено (в лучшем случае).

End.