

АНАЛИЗ В АСАНОВАТОМ ИЛИ В ЭНТЕРНАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

ИЛИ АНАЛИЗ ИЛИ ЭНТЕРНАЛЬНОЕ АНАЛИЗ ИЛИ В АСАНОВАТОМ ИЛИ В ЭНТЕРНАЛЬНОМ

Легкость разделения компонентов при ректификации определяется величиной коэффициента относительной летучести α , который для идеальных растворов определяется как отношение давления насыщенных паров разделяемых компонентов:

$$\alpha = P_1 / P_2.$$

Для близкокипящих компонентов давления их насыщенных паров сближаются, что приводит к уменьшению значения α . При $\alpha < 1,05$ разделение таких смесей обычной ректификацией становится затруднительным, так как при этом требуется большое число теоретических тарелок и большое флегмовое число.

Если компоненты образуют азеотропную смесь, т.е. смесь, кипящую при определенной температуре (см. гл. II) и имеющую $\alpha = 1$, применение обычной ректификации не позволяет разделить смесь на индивидуальные компоненты. В этом случае при любом составе исходной смеси, подвергаемой ректификации, в качестве одного из компонентов будет выступать азеотроп.

Таким образом, при достаточно большом числе тарелок и флегмовом числе смесь близкокипящих компонентов может быть разделена обычной ректификацией, тогда как разделение смеси, образующей азеотроп, этим методом вообще невозможно.

Влияние величины коэффициента относительной летучести на необходимое число теоретических тарелок в ректификационной колонне при различной четкости разделения иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. V-1.

Четкость разделения можно охарактеризовать величиной фракционирующего фактора E , определяемого через концентрации продуктовых потоков колонны:

$$E = \frac{y_{D,1}x_{W,2}}{y_{D,2}x_{W,1}}.$$

Из приведенных на рис. V-1 кривых видно, что при данной четкости разделения число теоретических тарелок весьма быстро увеличивается в области $\alpha < 1,2$. Так, например, при $E = 10$ уменьшение величины α от 1,2 до 1,03 приводит к необходимости иметь в колонне 120 теоретических тарелок вместо 13.

На величину коэффициента относительной летучести можно воздействовать путем изменения давления в системе, о чем говорилось ранее.

Для ряда смесей величина коэффициента относительной летучести может быть увеличена путем добавления к исходной смеси третьего компо-

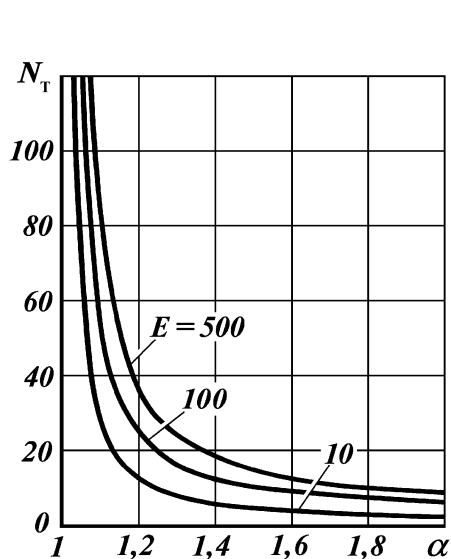


Рис. V-1. Зависимость числа теоретических тарелок N_T в колонне от величины коэффициента относительной летучести α при бесконечном флегмовом числе и различной величине фракционирующего фактора O

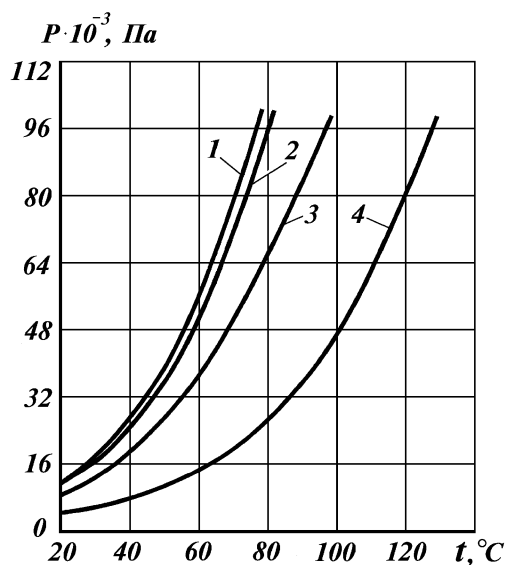


Рис. V-2. Кривые зависимости давления насыщенных паров от температуры: 1 — бензол; 2 — циклогексан; 3 — смесь циклогексана с анилином [80 % (мол.)]; 4 — смесь бензола с анилином [80 % (мол.)]

нента, называемого разделяющим агентом. Этот специально добавляемый компонент обладает различной растворимостью по отношению к разделяемым компонентам, что позволяет изменять относительную летучесть разделяемых компонентов за счет различного воздействия разделяющего агента на их коэффициенты активности.

В общем случае для смесей, отклоняющихся от законов идеальных растворов, величина коэффициента относительной летучести определяется из выражения

$$\alpha = \frac{P_1 \gamma_1}{P_2 \gamma_2},$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности разделяемых компонентов.

В присутствии разделяющего агента разделяемые компоненты вследствие их различной растворимости по-разному отклоняются от законов идеальных растворов и отношение коэффициентов активности этих компонентов γ_1/γ_2 может существенно отличаться от единицы. Поэтому даже в случае одинакового давления насыщенных паров разделяемых компонентов ($P_1/P_2 \approx 1$), величина коэффициента относительной летучести α может значительно отличаться от единицы.

На рис. V-2 приведены кривые, характеризующие давления насыщенных паров бензола и циклогексана в чистом виде, а также в смеси каждого из них с анилином, который служит разделяющим агентом.

Из приведенных данных видно, что без добавки анилина давления насыщенных паров бензола и циклогексана близки между собой ($\alpha \approx 1$), что практически исключает разделение этих компонентов обычной ректификацией. В присутствии разделяющего агента (анилина) давления паров циклогексана и бензола существенно различаются, при этом циклогексан, как менее растворимый в анилине, имеет значительно большее давление насыщенных паров, чем бензол, который хорошо растворяется в анилине. Поэтому в присутствии анилина смесь бензола и циклогексана разделяется достаточно легко, при этом циклогексан ведет себя как НКК, а бензол — как ВКК.

Подобное же явление можно наблюдать для смеси различных углеводородов, содержащих четыре атома углерода в молекуле и входящих в состав бутан-бутиленовой фракции. Ниже приведен порядок расположения упомянутых углеводородов по их относительным летучестям при использовании фурфурола в качестве разделяющего агента, а также в его отсутствие:

В отсутствие фурфурола	В присутствии фурфурола
Изобутан	Изобутан
Изобутен	<i>n</i> -Бутан
1-Бутен	Изобутен
1,3-Бутадиен	1-Бутен
<i>n</i> -Бутан	<i>транс</i> -2-Бутен
<i>транс</i> -2-Бутен	<i>цис</i> -2-Бутен
<i>цис</i> -2-Бутен	1,3-Бутадиен

Из приведенных данных следует, что добавление фурфурола приводит к перераспределению относительных летучестей компонентов, что позволяет более легко разделить те или иные компоненты смеси, например изобутан и изобутен.

Ректификация в присутствии разделяющего агента применяется при разделении близкикопующих смесей ароматических, парафиновых и нефтяных углеводородов (например, отделение бензола, толуола и ксилолов от парафиновых и нефтяных углеводородов), парафиновых и непредельных углеводородов (выделение изо- и нормального бутанов из смеси с бутенами и бутадиенами) и т.д.

При существенном различии коэффициентов активности γ_1 и γ_2 более летучим может оказаться компонент, имеющий более высокую температуру кипения.

В зависимости от летучести разделяющего агента по отношению к летучестям разделяемых компонентов процесс разделения осуществляется в виде *азеотропной или экстрактивной ректификации*.

Азеотропная ректификация заключается в осуществлении процесса ректификации в присутствии разделяющего агента, образующего с компонентами разделяемой смеси один или несколько азеотропов, которые преимущественно отбираются в виде ректификата. В качестве кубового остатка отбирается один компонент или смесь компонентов с минимальным содержанием разделяющего агента.

При экстрактивной ректификации применяется разделяющий агент, относительная летучесть которого низка по сравнению с компонентами разделяемой смеси. Поэтому в процессе экстрактивной ректификации практически весь разделяющий агент отводится с кубовым продуктом. В ректификат обычно переходит незначительное количество разделяющего агента.

Образование азеотропных смесей разделяющего агента с компонентами разделяемой смеси нежелательно, если мы хотим избежать значительного загрязнения ректификата разделяющим агентом. Процесс образования такой азеотропной смеси, разделяющего агента с компонентом, отбираемым в ректификат, которая затем легко разделяется, например, расслаиванием, получил название *азеотропно-экстрактивной ректификации*.

Применение азеотропной и экстрактивной ректификации в промышленности определяется в основном экономическими показателями процесса. Эксплуатационные затраты на ректификацию с разделяющим агентом в значительной степени зависят от относительного количества разделяющего агента, циркулирующего в системе, и затрат на его регенерацию.

С увеличением удельного расхода разделяющего агента возрастают энергозатраты на нагрев и перекачку, а при азеотропной ректификации — на испарение разделяющего агента и его конденсацию.

Расход разделяющего агента зависит главным образом от состава сырья. Так, при азеотропной ректификации расход разделяющего агента увеличивается с повышением в сырье концентрации тех компонентов, которые отбираются в ректификат. При экстрактивной ректификации, наоборот, расход разделяющего агента возрастает при повышении в сырье концентрации компонентов, отбираемых в виде кубового продукта.

Разделяющий агент, используемый при азеотропной и экстрактивной ректификации, должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) обеспечивать возможно большее повышение коэффициента относительной летучести разделяемых компонентов;
- 2) сравнительно легко регенерироваться;
- 3) хорошо растворять разделяемые компоненты, чтобы исключить расслаивание жидкой фазы при температурном режиме в колонне, поскольку это может привести к ухудшению процесса разделения;
- 4) быть термически стабильным, не вступать в химическую реакцию с компонентами смеси, не вызывать коррозии аппаратуры, не быть токсичным, иметь невысокую стоимость.

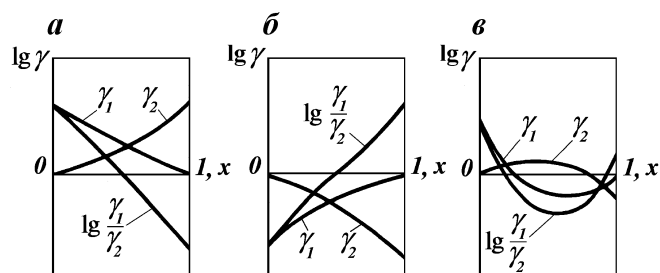
Применяемые в промышленности разделяющие агенты только в той или иной степени удовлетворяют перечисленным требованиям. При разделении парафиновых и ароматических углеводородов с помощью азеотропной ректификации в качестве разделяющего агента применяют метанол, этанол, метилэтилкетон и др., а при экстрактивной ректификации — фенол, фурфурол и др.

$$\begin{aligned} & \tilde{A}E\tilde{E}B\tilde{I} \tilde{E}\tilde{A} \tilde{E}\tilde{I} \tilde{I} \tilde{O}\tilde{A}\tilde{I} \tilde{O}\tilde{B}\tilde{A}\tilde{O}\tilde{E}\tilde{E} \tilde{D}\tilde{A}\tilde{C}\tilde{A}\tilde{A}\tilde{E}\tilde{B} \tilde{U} \tilde{A}\tilde{A}\tilde{I} \\ & \tilde{A}\tilde{A}\tilde{A}\tilde{I} \tilde{O}\tilde{A} \tilde{E} \tilde{O}\tilde{A}\tilde{I} \tilde{I} \tilde{A}\tilde{D}\tilde{A}\tilde{O}\tilde{O}\tilde{B}\tilde{U} \tilde{N}\tilde{E}\tilde{N}\tilde{O}\tilde{A}\tilde{I} \tilde{U} \\ & \tilde{I} \tilde{A} \tilde{A}\tilde{A}\tilde{E}\tilde{E}\times\tilde{E}\tilde{I} \tilde{O} \tilde{E}\tilde{I} \tilde{Y}\tilde{O}\tilde{O}\tilde{E}\tilde{O}\tilde{E}\tilde{A}\tilde{I} \tilde{O}\tilde{A} \tilde{I} \tilde{O}\tilde{I} \tilde{I} \tilde{C}\tilde{E}\tilde{O}\tilde{A}\tilde{E}\tilde{U}\tilde{I} \tilde{I} \tilde{E} \\ & \tilde{E}\tilde{A}\tilde{O}\tilde{O}\times\tilde{A}\tilde{N}\tilde{O}\tilde{E} \end{aligned}$$

Величины коэффициентов активности γ и относительной летучести α зависят от свойств компонентов, концентрации разделяющего агента и температуры (давления) системы.

Коэффициенты активности компонентов зависят от концентраций компонентов. В соответствии с уравнением Дюгема — Маргулеса эта зависимость может быть представлена следующим образом:

Рис. V-3. Зависимости коэффициентов активности и их отношения от состава бинарной смеси: *a* — положительное отклонение от закона Рауля; *б* — отрицательное отклонение от закона Рауля; *в* — промежуточный случай



$$\frac{d \lg \gamma_1}{dx} = -\frac{1-x}{x} \cdot \frac{d \lg \gamma_2}{dx}.$$

Из этого уравнения видно, что наклоны кривых $\lg \gamma_1 = f_1(x)$ и $\lg \gamma_2 = f_2(x)$ имеют разные знаки.

На рис. V-3 приведены зависимости коэффициентов активности и их отношения от состава бинарной смеси. При концентрации компонента равной единице коэффициент его активности равен единице, а $\lg \gamma = 0$. Могут встретиться и более сложные зависимости $\lg \gamma = f(x)$, например имеющие экстремальные точки. Однако такие системы на практике встречаются редко.

С увеличением концентрации разделяющего агента в жидкой фазе коэффициент относительной летучести и отношение коэффициентов активности разделяемых компонентов обычно растут (см. рис. V-3 и рис. V-4).

На рис. V-4 приведены кривые равновесия фаз для смеси метилциклогексан-толуол при различных концентрациях разделяющего агента — фенола. Составы жидкой и паровой фаз даны для смеси метилциклогексана и толуола без учета присутствия разделяющего агента (фенола).

С повышением концентрации фенола в жидкой фазе кривая равновесия фаз становится более выпуклой вследствие увеличения коэффициента относительной летучести.

На величины коэффициентов активности и относительной летучести изменение температуры влияет неодинаково. В большинстве случаев понижение температуры приводит к увеличению коэффициентов активности и относительной летучести.

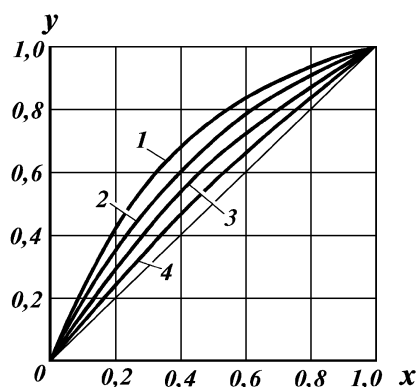


Рис. V-4. Кривые равновесия фаз смеси метилциклогексан-толуол при различных концентрациях фенола (% масс.): 1 — 75; 2 — 50; 3 — 25; 4 — 0

Если с понижением температуры величина коэффициента относительной летучести смеси уменьшается, например, для смеси метилциклогексангептан, то эта же закономерность сохраняется в присутствии разделяющего агента.

Изменение температуры системы обуславливает соответствующее изменение давления. В ряде случаев путем изменения температуры (давления) удается перевести систему (включая азеотропные смеси) в область больших коэффициентов относительной летучести.

Сложность расчета колонн для азеотропной и экстрактивной ректификации в первую очередь связана с трудностью расчета фазового равновесия систем, существенно отклоняющихся от законов идеальных растворов. В остальном расчет базируется на тех же основных закономерностях (см. гл. IV).

І ДІІ ОЕІ ЕАЕУІ УА НОАІ У АСАІ ОДІ І І Е Е УЕНОДАЕОЕАІ І Е ДАЕОЕОЕЕАОЕЕ

Изложенные особенности процессов азеотропной и экстрактивной ректификации определяют различия их технологического оформления, связанные главным образом с регенерацией разделяющего агента.

При азеотропной ректификации разделяющий агент выводится в виде азеотропных смесей, поэтому его регенерация может вызвать определенные затруднения. В этой связи для азеотропной ректификации стараются использовать разделяющие агенты, которые обладают ограниченной растворимостью в компонентах, отбираемых в ректификат. Тогда отделение разделяющего агента от целевых компонентов может быть выполнено путем расслаивания охлажденного ректификата. Один слой представляет собой разделяющий агент, возвращаемый в колонну, второй слой — обогащенный целевым компонентом раствор с примесью разделяющего агента. Разделяющий агент может быть выделен во второй колонне в виде азеотропа, который после конденсации и охлаждения направляется на расслаивание. Из низа колонны получают практически чистый целевой компонент.

На рис. V-5 приведена схема установки для азеотропной ректификации в случае, когда разделяющий агент и целевые компоненты, отбираемые в ректификат, образуют расслаивающую систему.

Исходная смесь с разделяющим агентом подается в колонну 1, где высококипящие компоненты отбираются в виде кубового продукта. Азеотропная смесь после конденсации в конденсаторе 2 и охлаждения в холодильнике 3 поступает в расслаиватель 4, из которого один поток (в основном разделяющий агент) возвращается в колонну 1, а второй (смесь низкокипящих компонентов и разделяющего агента) направляется в регенерационную колонну 5. Из колонны 5 низкокипящие компоненты отбираются в виде кубового продукта, а разделяющий агент в виде азеотропа, который после конденсации в конденсаторе 2' и охлаждения в холодильнике 3', направляется в расслаиватель 4.

Таким образом, разделяющий агент рециркулирует через верхние части обеих колонн и расслаиватель 4.

В процессе экстрактивной ректификации применяется малолетучий разделяющий агент, поэтому его регенерация обычно осуществляется без затруднений путем обычной ректификации. Разделяющий агент отбирается в виде кубового продукта и вновь подается в колонну экстрактивной ректификации.

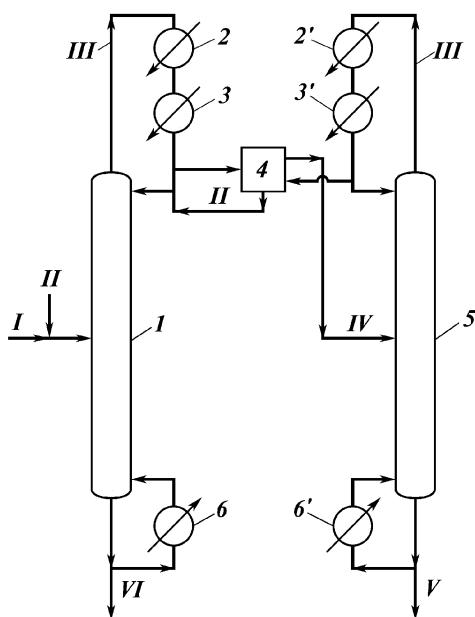


Рис. V-5. Схема установки для азеотропной ректификации:

1 — колонна для азеотропной ректификации; 2, 2' — конденсаторы; 3, 3' — холодильники; 4 — расслаиватель; 5 — колонна для регенерации разделяющего агента; 6, 6' — кипятильники. Потoki: I — исходная смесь; II — разделяющий агент; III — азеотроп; IV — смесь низкокипящих компонентов и разделяющего агента; V — низкокипящий компонент; VI — высококипящий компонент

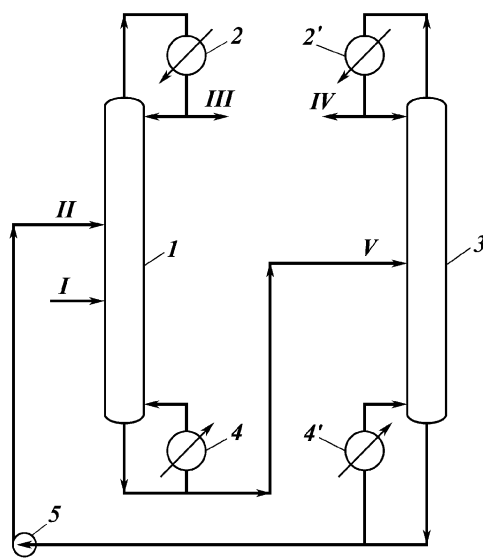


Рис. V-6. Схема установки для экстрактивной ректификации:

1 — колонна для экстрактивной ректификации; 2, 2' — конденсаторы; 3 — колонна для регенерации разделяющего агента; 4, 4' — кипятильники; 5 — насос. Потoki: I — исходная смесь; II — разделяющий агент; III — низкокипящий компонент; IV — высококипящий компонент; V — смесь высококипящих компонентов и разделяющего агента

На рис. V-6 приведена схема установки для экстрактивной ректификации. Разделяющий агент подается в верхнюю часть колонны 1, из которой низкокипящие компоненты отбираются в виде ректификата. Кубовый продукт — смесь высококипящих компонентов и разделяющего агента направляется в колонну 3, из которой высококипящие компоненты отбираются в виде ректификата. Разделяющий агент, отбираемый в виде кубового продукта, возвращается насосом 5 в колонну 1.

Разделение бинарных азеотропных смесей на основе перераспределения областей концентраций азеотропа. Если смесь двух компонентов образует азеотроп, то при ректификации такой смеси можно выделить в одной колонне один из компонентов и азеотроп, а в другой колонне — второй компонент и азеотроп того же состава.

Иногда состав азеотропной смеси заметно изменяется при изменении давления; это обстоятельство можно использовать для разделения азеотропа на составляющие компоненты.

На рис. V-7 приведены равновесные кривые для смесей двух компонентов a и w , образующих азеотропную смесь с минимумом температуры кипения при давлении π_1 (рис. V-7, а) и с максимумом температуры кипения при давлении π_2 (рис. V-7, б). Из приведенных кривых видно, что со-

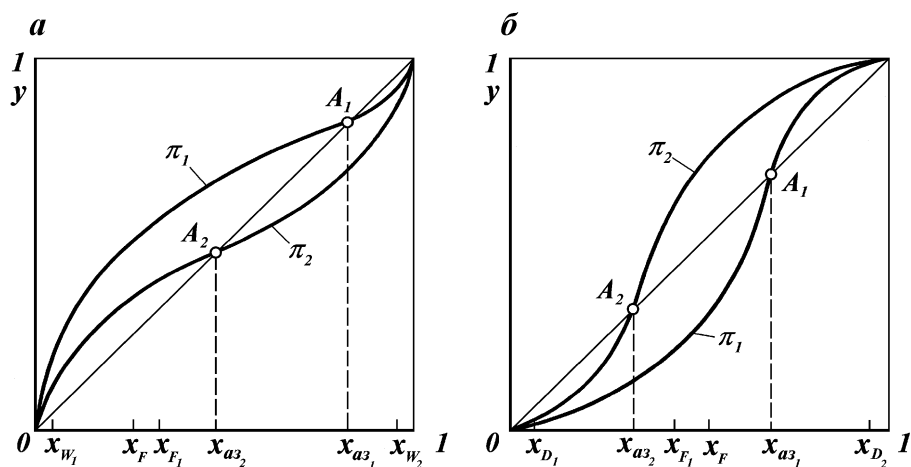


Рис. V-7. Области концентрации на диаграмме $x - y$ в случае разделения азеотропной смеси при двух разных давлениях:
 a — для компонентов, образующих азеотропную смесь с минимумом температуры кипения;
 b — то же, с максимумом

став азеотропной смеси x_{az_1} при давлении π_1 существенно отличается от состава азеотропной смеси x_{az_2} при давлении π_2 . При этом вся площадь диаграммы $x-y$ разделяется на две области, в одной из которых может быть выделен компонент w и смесь близкого к азеотропному состава x_{az_1} при давлении π_1 , а в другой — компонент a и смесь близкого к азеотропному состава x_{az_2} при давлении π_2 .

На рис. V-8 приведены технологические схемы ректификации азеотропной смеси при двух разных давлениях.

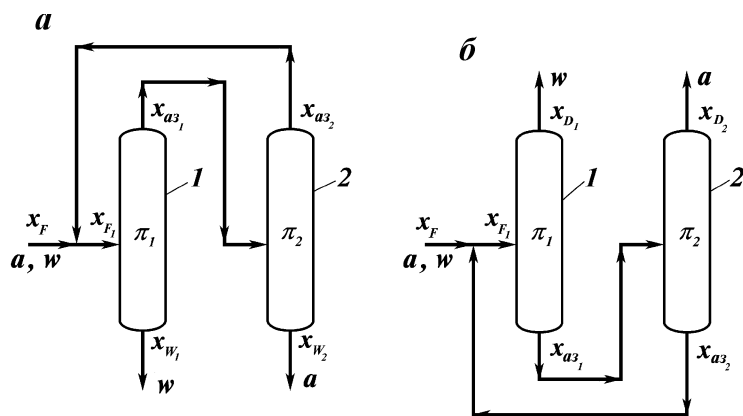


Рис. V-8. Принципиальные технологические схемы разделения азеотропной смеси при двух разных давлениях:
 a — для смеси с минимумом температуры кипения; b — то же, с максимумом; 1, 2 — колонны

Рассмотрим разделение азеотропной смеси с минимумом температуры кипения. Исходная смесь компонентов a и w поступает в ректификационную колонну 1, работающую под давлением π_1 . В этой колонне выделяется компонент w в виде нижнего продукта состава x_{w_1} и смесь близкого к азеотропному состава $x_{аз_1}$ в виде дистиллята, который подается в колонну 2, работающую под давлением π_2 . В колонне 2 азеотропная смесь состава $x_{аз_1}$ разделяется на компонент a , выводимый из колонны в виде нижнего продукта, и смесь близкого к азеотропному состава $x_{аз_2}$, отбираемую из колонны 2 в виде дистиллята. Последний смешивается с исходным сырьем x_F , образуя смесь состава x_{F_1} , которая в конечном итоге служит сырьем колонны 1.

При разделении азеотропной смеси с максимумом температуры кипения исходная смесь состава x_F подается в ректификационную колонну 1, работающую под давлением π_1 . Здесь смесь разделяется на компонент w , выводимый в виде дистиллята, и смесь близкого к азеотропному состава $x_{аз_1}$, отбираемую в виде нижнего продукта. Последний поступает на разделение в колонну 2, работающую под давлением π_2 , в которой получают компонент a в виде верхнего продукта и смесь близкого к азеотропному состава $x_{аз_2}$ в виде нижнего продукта. Эту азеотропную смесь смешивают с исходным сырьем, получая смесь состава x_{F_1} , которая и является окончательным сырьем колонны 1.

Определение параметров процесса ректификации производят методами, изложенными в гл. IV.