



БИБЛИОТЕКА  
НЕФТЯНОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

П.В. КУГАТОВ  
Б.С. ЖИРНОВ  
О.А. БАУЛИН

## РАСЧЕТ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

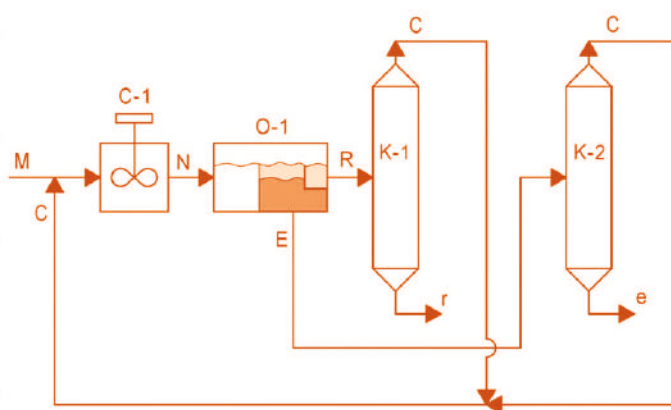


Схема однократной экстракции

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов, О.А. Баулин

# РАСЧЕТ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Уфа  
Издательство УГНТУ  
2020

УДК 004+66.0  
ББК 35.11  
К 88

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ  
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Главный инженер проекта ООО «Салаватнефтехимпроект»  
кандидат технических наук *Р.Г. Хасанов*  
Ведущий инженер-технолог УПБ ООО «Газпром нефтехим Салават»  
кандидат технических наук *М.А. Тагиров*

Кугатов, П.В.

К 88 Расчет массообменных процессов химической технологии: учеб. пособие /  
П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов, О.А. Баулин. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. –  
101 с.

ISBN978-5-8731-1949-1

В настоящем учебном пособии рассмотрены методы расчета основных массообменных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: перегонка и ректификация, абсорбция, экстракция и адсорбция. Расчеты предполагают определение основных параметров процессов, таких как число теоретических ступеней контакта, количество и качество продуктов, удельный расход реагентов. По каждой теме приведены задание и вопросы для самоконтроля. Пособие предназначено для студентов химико-технологических специальностей.

УДК 004+66.0  
ББК 35.11

ISBN 978-5-8731-1949-1

© ФГБОУ ВО «Уфимский государственный  
нефтяной технический университет», 2020  
© Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Баулин О.А.,  
2020

## Содержание

Введение.....	5
1 Однократное испарение (конденсация) .....	7
1.1 Теоретические основы .....	7
1.2 Задание.....	12
1.3 Пример расчета однократного испарения (конденсации) .....	14
1.4 Контрольные вопросы .....	17
2 Ректификация.....	18
2.1 Сущность процесса ректификации двухкомпонентных смесей. Принципиальное устройство ректификационной колонны .....	18
2.2 Материальный и тепловой баланс .....	20
2.3 Понятия теоретической и практической тарелок .....	22
2.4 Связь между внутренними потоками для концентрационной секции .....	24
2.5 Связь между внутренними потоками для отгонной секции .....	28
2.6 Связи между потоками в зоне питания .....	31
2.7 Расчет числа теоретических тарелок методом «от тарелки к тарелке» .....	36
2.8 Задание.....	36
2.9 Пример расчета числа теоретических тарелок в ректификационной колонне для разделения бинарной смеси .....	38
2.10 Режимы работы ректификационной колонны .....	48
3 Расчет процесса ректификации в сложных разделительных системах..	52
3.1 Общая система уравнений, описывающая процесс .....	52
3.2 Расчет ректификационных колонн при заданных тепловых нагрузках .....	54
3.3 Задание.....	59
3.4 Пример поверочного расчета ректификационной колонны при заданных тепловых нагрузках .....	59
3.5 Контрольные вопросы .....	62
4 Абсорбция .....	64
4.1 Сущность процесса абсорбции .....	64
4.2 Материальный баланс абсорбера .....	64
4.3 Расчет абсорбции сухих газов .....	68
4.4 Методика расчета процесса абсорбции .....	69
4.5 Задание.....	72
4.6 Пример расчета абсорбера сухих газов .....	72
4.7 Контрольные вопросы .....	77
5 Экстракция .....	78
5.1 Сущность процесса экстракции .....	78
5.2 Треугольная диаграмма .....	78
5.3 Основные методы осуществления экстракции .....	81
5.4 Задание.....	88

5.5 Пример расчета однократной экстракции на треугольной диаграмме .....	88
5.6 Контрольные вопросы .....	91
6 Адсорбция .....	92
6.1 Сущность процесса адсорбции .....	92
6.2 Скорость адсорбции .....	93
6.3 Задание .....	97
6.4 Пример расчета адсорбера процесса осушки природного газа на цеолите .....	98
6.5 Контрольные вопросы .....	100
Список литературы .....	101

## Введение

Массообменные процессы играют важную роль при переработке нефти, различных углеводородных и других смесей. Все массообменные процессы обладают рядом общих признаков:

- они применяются для разделения смесей;
- в процессе участвуют по крайней мере две фазы: жидкая и паровая (ректификация), жидкая и газовая (абсорбция), твердая и парогазовая (адсорбция), твердая и жидкая (адсорбция, экстракция), две жидкие фазы (экстракция);
- переход вещества из одной фазы в другую осуществляется за счет диффузии и заканчивается при достижении динамического равновесия;
- движущей силой массообменных процессов является разность концентраций.

Наибольшее распространение в промышленности среди всех процессов разделения (около 75 %) получил процесс ректификации. Это обусловлено высокой производительностью установок ректификации и легкостью их автоматизации. Путем ректификации из нефти получают различные продукты: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, масляные фракции, узкие (по температурам кипения) бензиновые фракции. При ректификации сжиженных газов выделяют этилен, пропилен, этан, пропан, бутан и другие компоненты. Также ректификация широко используется в нефтехимии для выделения различных индивидуальных органических соединений.

Абсорбцию жидкими поглотителями и адсорбцию твердыми веществами (адсорбентами) используют для извлечения из природных и попутных газов, а также из газов нефтеперерабатывающих заводов пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой, бензиновой фракций, которые служат сырьем для нефтехимической промышленности. К тому же процесс адсорбции незаменим при очистке газов и жидкостей от примесей, находящихся в малых концентрациях.

Экстракция нашла применение в случае разделения компонентов с близкими температурами кипения, когда применение ректификации становится невыгодным, а также при разделении высококипящих компонентов, разлагающихся при температурах, более низких, чем температуры их кипения. Примерами данных процессов являются: извлечение ароматических углеводородов из бензиновых фракций, производство масел.

К общим задачам расчета массообменных процессов относятся: определение количества и качества продуктов; числа теоретических ступеней контакта в случае непрерывных многоступенчатых процессов. В частных случаях можно выделить следующие:

- ректификация; число теоретических тарелок, флегмовое (паровое число), величины теплоотвода в конденсаторе и теплоподвода в кипятильнике;
- абсорбция; удельный расход тощего абсорбента, расход и состав насыщенного абсорбента, число теоретических тарелок, состав очищенного газа;

- экстракция; удельный расход растворителя, качество и количество рафинатного и экстрактивного растворов, число теоретических ступеней контакта;
- адсорбция (периодический процесс); количество адсорбента и высота слоя адсорбента; время защитного действия.

В настоящем учебном пособии представлены методики расчета по каждому из перечисленных процессов, приведены варианты задания, представлены примеры расчетов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» при изучении дисциплины «Процессы и аппараты химической технологии», а также рекомендуется для студентов, обучающихся по другим техническим направлениям и специальностям.

# 1 Однократное испарение (конденсация)

## 1.1 Теоретические основы

Расчет процесса однократного испарения (или конденсации) часто встречается на практике и заключается в определении всех параметров, определяющих данный процесс: доли отгона, давления, температуры, а также величин, характеризующих состав сырья и образовавшихся к моменту наступления фазового равновесия пара и жидкости.

Наиболее простая методика расчета рассматривает исходную жидкую смесь как идеальный раствор, подчиняющийся закону Рауля:

$$p_i = P_i \cdot x_i, \quad (1.1)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в паровой фазе;  
 $P_i$  – давление насыщенного пара  $i$ -го компонента;  
 $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в жидкой фазе.

Величина  $P_i$  определяется природой компонента и зависит от температуры. Парциальное давление, согласно закону Дальтона, равно

$$p_i = \pi \cdot y_i, \quad (1.2)$$

где  $\pi$  – общее давление в системе;  
 $y_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в паровой фазе.

Приравнивая правые части обоих уравнений, получим объединенный закон Рауля – Дальтона

$$y_i = \frac{P_i}{\pi} x_i = K_i x_i, \quad (1.3)$$

где  $K_i$  – константа фазового равновесия. Как можно видеть, данная величина зависит от природы компонента, температуры и давления в системе. Для «легких» компонентов  $K_i > 1$ , поэтому  $y_i$  всегда больше  $x_i$ , т.е. вещество концентрируется в паровой фазе; для «тяжелых» компонентов смеси картина обратная.

Аппаратурно процесс однократного испарения можно представить как емкость (сепаратор) С-1, в которую подается парожидкостная смесь, образовавшаяся в нагревателе Т-1 из исходной жидкости (рисунок 1). Пар и жидкость отводятся соответственно сверху и снизу сепаратора непрерывно.

Материальный баланс по контуру I запишется следующим образом:

$$L = G + g, \quad (1.4)$$

где  $L$ ,  $G$ ,  $g$  – мольный расход сырья, пара и жидкости соответственно, или для  $i$ -го компонента



$$Lx_{iL} = Gy_i + gx_i, \quad (1.5)$$

где  $x_{iL}$  – мольная доля  $i$ -го компонента в сырье.

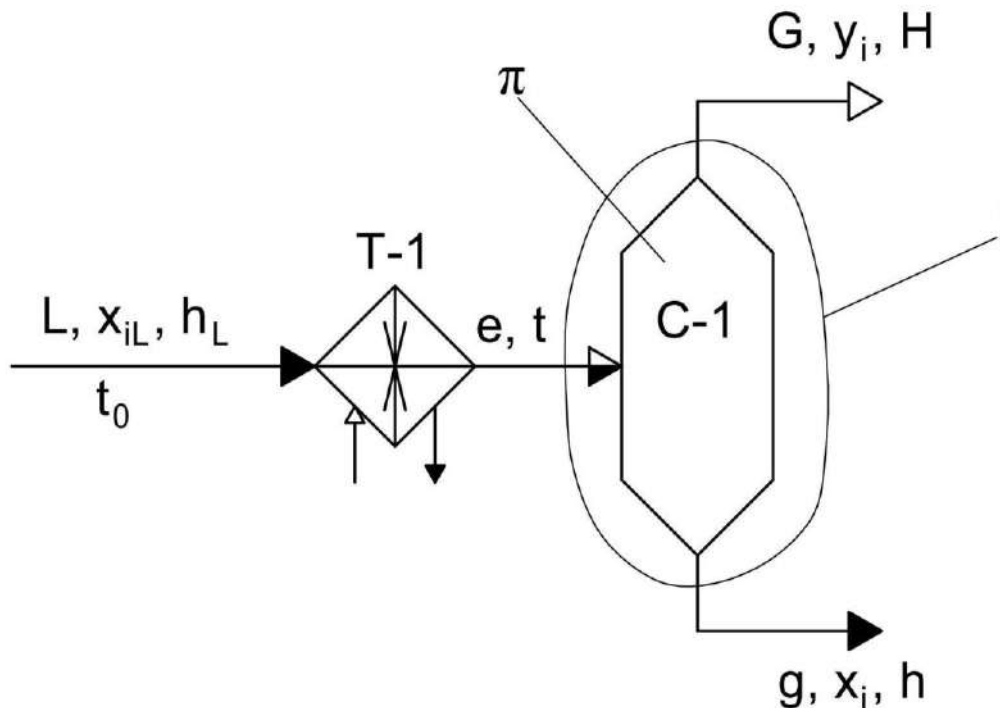


Рисунок 1 – Схема однократного испарения

Согласно уравнению (1.4),  $g = L - G$ ; подставим данное выражение в уравнение (1.5) вместо  $g$ , разделив при этом все слагаемые на  $L$ , получим

$$x_{iL} = \frac{G}{L} y_i + \left(1 - \frac{G}{L}\right) x_i. \quad (1.6)$$

Обозначим отношение  $\frac{G}{L}$  через  $e$ , называемую мольной долей отгона, тогда уравнение (1.6) запишется в виде

$$x_{iL} = ey_i + (1 - e)x_i. \quad (1.7)$$

Подставив вместо  $y_i$  произведение  $K_i x_i$  (согласно уравнению (1.3), после преобразований получим

$$x_i = \frac{x_{iL}}{1 + e(K_i - 1)}. \quad (1.8)$$

Очевидно, что сумма мольных долей в пределах одной фазы (паровой или жидкой) должна быть равна единице. Отсюда получаем уравнения, лежащие в основе расчета процесса однократного испарения (или конденсации):

$$\begin{cases} \sum x_i = \sum \frac{x_{iL}}{1 + e(K_i - 1)} = 1; \\ \sum y_i = \sum \frac{x_{iL} K_i}{1 + e(K_i - 1)} = 1. \end{cases} \quad (1.9)$$

При  $e = 0$  получаем условие кипящей жидкости ( $g = L$ ,  $G = 0$ ):

$$\begin{cases} \sum x_i = \sum x_{iL} = 1; \\ \sum y_i = \sum x_{iL} K_i = 1. \end{cases} \quad (1.10)$$

При  $e = 1$  получаем условие насыщенного пара ( $G = L$ ,  $g = 0$ ):

$$\begin{cases} \sum x_i = \sum \frac{x_{iL}}{K_i} = 1; \\ \sum y_i = \sum x_{iL} = 1. \end{cases} \quad (1.11)$$

Порядок расчета однократного испарения (или конденсации) итеративный. Величины, характеризующие состав сырья ( $x_{iL}$ ), как правило, известны. Тогда среди трех величин (доля отгона, давление, температура), две должны быть заданы, а третья рассчитывается в результате подбора (метод последовательных приближений); условием окончания расчета является равенство единицы суммы мольных долей в паровой и жидкой фазе, – уравнения (1.9) – (1.11).

В случае бинарной смеси (состоящей из двух компонентов) становится возможным отображение процесса однократного испарения (конденсации) на X-Y, изобарной и тепловой диаграммах (рисунок 2).

На X-Y диаграмме (рисунок 2, а) по осям абсцисс и ординат откладываются мольные доли в паровой и жидкой фазах соответственно. Индекс «i» при этом опускается, поскольку состав смеси будет однозначно определен при указании только одного низкокипящего компонента (НKK), имеющего более низкую температуру кипения. Второй компонент будет называться высококипящим (ВKK) и будет иметь более высокую температуру кипения.

В соответствии с обозначениями, приведенными на рисунке 1, процесс однократного испарения отображается сырьевой точкой (располагается на диагонали) и точкой продуктовых потоков с координатами (x, y); наклон соединяющего их отрезка определяется долей отгона  $e$  в соответствии с уравнением (1.7). Совокупность точек, полученных в результате проведения множества процессов однократного испарения при заданном давлении и различных температурах образуют кривую равновесия. Данная кривая может быть получена также расчетным методом по формуле (1.3). При этом необходимо иметь несколько значений константы  $K_i$ .

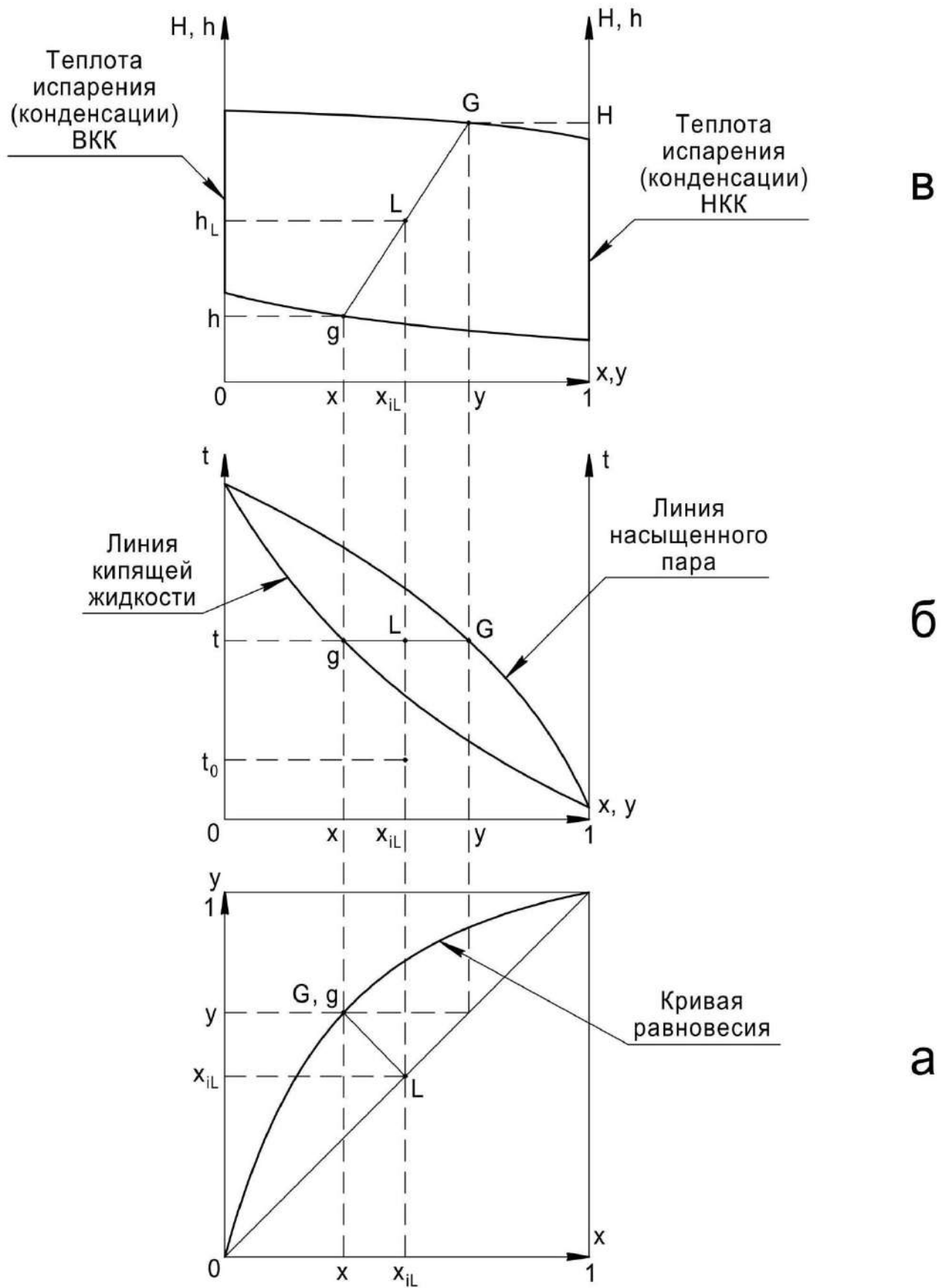


Рисунок 2 – Изображение процесса однократного испарения (конденсации) на X-Y (а), изобарной (б) и тепловой (в) диаграммах

Расчеты значительно упрощаются, если ввести новую величину – коэффициент относительной летучести  $\alpha$ , которая может быть получена следующим образом:

– запишем уравнение фазового равновесия (1.3) для каждого компонента (НКК и ВКК):

$$\begin{cases} y = \frac{P_1}{\pi} x = K_1 x; \\ 1 - y = \frac{P_2}{\pi} (1 - x) = K_2 (1 - x); \end{cases} \quad (1.12)$$

– поделим первое уравнение на второе, заменив отношения

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{K_1}{K_2} = \alpha \quad (1.13)$$

на коэффициент относительной летучести, получим

$$\frac{y}{1 - y} = \alpha \frac{x}{1 - x}, \quad (1.14)$$

– откуда выразим  $y$ :

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (1 - \alpha)x}. \quad (1.15)$$

Таким образом, располагая величиной  $\alpha$ , при различных  $x$  можно рассчитать  $y$  и построить кривую равновесия. Последняя тем дальше расположена от диагонали, чем больше величина  $\alpha$ . Физический смысл коэффициента заключается в том, что он оценивает летучесть одного компонента относительно другого, в качестве которого выбирается, как правило, самый «тяжелый» компонент.

На изобарной диаграмме (рисунок 2, б) по оси абсцисс откладываются мольные доли и в паровой, и в жидкой фазах; по оси ординат откладывается температура. Совокупность множества величин  $x$  и  $y$  при различных температурах образуют соответственно линию кипящей жидкости и линию насыщенного пара. Эти линии разделяют всю диаграмму на три области:

– ниже линии кипящей жидкости (относительно низкие температуры) находится область жидкости, недогретой до температуры кипения;

– выше линии насыщенного пара (относительно высокие температуры) находится область перегретого пара;

– между указанными областями располагается парожидкостная смесь.

Процесс однократного испарения (конденсации) можно изобразить отрезком  $gG$ , соединяющим соответствующие точки жидкости  $g$  и пара  $G$ .

Данный отрезок называется нодой (конодой) и соединяет фазы, находящиеся в состоянии фазового равновесия. Одновременно данная линия является изотермой.

Определенное положение точек жидкости и пара позволяет найти как качество, так и количество образовавшихся продуктов. Очевидно, состав обоих продуктов можно определить по оси абсцисс, просто снеся вниз координаты точек. Количество же можно узнать по доле отгона, которая из уравнения (1.7) выражается формулой

$$e = \frac{x_{iL} - x_i}{y_i - x_i} = \frac{gL}{gG}. \quad (1.16)$$

Как можно видеть из рисунка 2, все три диаграммы, будучи расположены друг под другом, находятся в проекционной взаимосвязи.

Тепловая диаграмма во многом сходна с изобарной. Отличия заключаются в том, что:

- по оси ординат вместо температуры откладывается теплосодержание (энтальпия) сырья и продуктов;
- линии кипящей жидкости и насыщенного пара на осях ординат сходятся не в одной точке, а образуют отрезки конечной длины, представляющие собой теплоты испарения (конденсации) НКК и ВКК;
- ноды (они же изотермы) расположены не горизонтально, а наклонно.

## 1.2 Задание

1 Определите температуру начала и конца кипения углеводородной смеси, находящейся при давлении 200 кПа. Массовый состав исходной смеси приведен в таблице 1, а характеристики индивидуальных компонентов – в таблице 2.

Также определите:

- давление насыщенного пара, константу фазового равновесия и коэффициент относительной летучести для каждого компонента;
- состав паровой и жидкой фаз.

2 Определите массу каждого компонента в образовавшихся паровой и жидкой фазах, а также общее количество продуктов, если масса исходной смеси составляет 62 кг.

3 Рассчитайте температуру смеси при том же давлении и заданных величинах доли отгона  $e = 0,15; 0,46; 0,83$ .

Таблица 1 – Массовый состав углеводородной смеси

Номер варианта	Компоненты					
	н-пентан	н-гексан	бензол	н-гептан	толуол	н-октан
1	0,2208	0,2371	0,2455	0,1700	0,1266	0,0000
2	0,2112	0,2496	0,2061	0,2303	0,1028	0,0000
3	0,2268	0,1880	0,1815	0,2001	0,2036	0,0000
4	0,2140	0,2105	0,2365	0,2034	0,1356	0,0000
5	0,2116	0,2021	0,1862	0,1695	0,2306	0,0000
6	0,1572	0,1518	0,1651	0,2006	0,0000	0,3253
7	0,1629	0,2297	0,1564	0,2058	0,0000	0,2452
8	0,2033	0,1732	0,2043	0,2311	0,0000	0,1881
9	0,2472	0,1580	0,2409	0,1747	0,0000	0,1792
10	0,2500	0,1853	0,2172	0,1740	0,0000	0,1735
11	0,1824	0,1665	0,2309	0,0000	0,1697	0,2505
12	0,1995	0,2282	0,1959	0,0000	0,1816	0,1948
13	0,1926	0,1684	0,1509	0,0000	0,2043	0,2838
14	0,2304	0,2120	0,1676	0,0000	0,2135	0,1765
15	0,1743	0,1648	0,1677	0,0000	0,1606	0,3326
16	0,2161	0,2020	0,0000	0,2136	0,1900	0,1783
17	0,2423	0,1914	0,0000	0,1959	0,1693	0,2011
18	0,2365	0,1928	0,0000	0,2161	0,2383	0,1163
19	0,1941	0,1523	0,0000	0,1648	0,2162	0,2726
20	0,2426	0,1629	0,0000	0,1743	0,1964	0,2238
21	0,2417	0,0000	0,1627	0,2473	0,2007	0,1476
22	0,2240	0,0000	0,2418	0,2186	0,2431	0,0725
23	0,2341	0,0000	0,1874	0,1804	0,1803	0,2178
24	0,1615	0,0000	0,1672	0,1808	0,2390	0,2515
25	0,2494	0,0000	0,1910	0,2291	0,2414	0,0891
26	0,0000	0,2349	0,2028	0,2184	0,2084	0,1355
27	0,0000	0,1706	0,1533	0,2040	0,1658	0,3063
28	0,0000	0,2495	0,2126	0,2069	0,1856	0,1454
29	0,0000	0,2468	0,1729	0,2034	0,2106	0,1663
30	0,0000	0,2237	0,1784	0,2394	0,1520	0,2065

Таблица 2 – Характеристики индивидуальных компонентов

Компоненты	Коэффициенты уравнения Антуана			$\rho_4^{20}$	М, кг/кмоль
	А	В	С		
Бензол	4,0310	1215,0	221,0	0,879	78
Толуол	4,0740	1345,0	220,0	0,867	92
н-пентан	3,9929	1075,8	233,4	0,626	72
н-гексан	3,9970	1171,5	224,4	0,659	86
н-гептан	4,0195	1266,9	216,8	0,664	100
н-октан	4,0430	1355,2	209,5	0,703	114

### 1.3 Пример расчета однократного испарения (конденсации)

Исходные данные.

Дана смесь углеводородов, находящаяся при температуре 40 °С с известным массовым составом (таблица 3). Необходимо определить:

- давление смеси на входе в центробежный компрессор  $\pi_1$ ;
- давление в емкости для перекачки смеси центробежным насосом  $\pi_2$ .

Таблица 3 – Характеристика углеводородной смеси

Компонент	Массовая доля $y_i^m$	$M_i$ , кг/кмоль	$P_i$ при $t = 40$ °С, кПа
$C_3H_8$	0,4840	44	1177,2
и- $C_4H_{10}$	0,0910	58	510,1
н- $C_4H_{10}$	0,2950	58	363,0
и- $C_5H_{12}$	0,0490	72	154,5
н- $C_5H_{12}$	0,0810	72	127,5
$\Sigma$	1,0000		

Решение

Давление смеси на входе в центробежный компрессор определяется из условия отсутствия жидкости во всасывающей линии, поскольку малейшие капли жидкости, взвешенные в перекачиваемом газе, будут вызывать эрозию лопаток компрессора. Такое граничное состояние пара будет соответствовать насыщенному пару, для которого величина доли отгона равна единице ( $e = 1$ ). Поэтому расчет процесса однократного испарения (конденсации) будем вести по первому уравнению условия (1.11). Для этого пересчитаем массовые доли компонентов в мольные по уравнению

$$x_i = x_i^m \frac{M_{см}}{M_i}, \quad (1.17)$$

где  $M_{см}$  и  $M_i$  – молекулярная масса смеси и  $i$ -го компонента соответственно.

Молекулярную массу смеси можно определить, зная молекулярную массу каждого компонента  $M_i$  и массовый состав смеси:

$$M_{\text{см}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i^m}{M_i}}. \quad (1.18)$$

Расчет удобно проводить в табличном виде (таблица 4). Расчет отношений  $\frac{x_i^m}{M_i}$  для каждого компонента позволяет в последней строке определить их сумму и далее – молекулярную массу всей смеси:

$$M_{\text{см}} = \frac{1}{0,0195} = 51,28 \text{ кг/кмоль}.$$

Таблица 4 – Результаты расчета мольного состава углеводородной смеси и давления насыщенного пара

Компонент	$\frac{y_i^m}{M_i}$	$y_i$	$K_i$	$\frac{y_i}{K_i}$
$C_3H_8$	0,0110	0,5652	2,3990	0,2356
и- $C_4H_{10}$	0,0016	0,0806	1,0396	0,0776
н- $C_4H_{10}$	0,0051	0,2614	0,7397	0,3533
и- $C_5H_{12}$	0,0007	0,0350	0,3149	0,1111
н- $C_5H_{12}$	0,0011	0,0578	0,2599	0,2224
$\Sigma$	0,0195	1,0000		1,0000

Произведение полученных отношений на молекулярную массу смеси, согласно формуле (1.17), дает величину мольной доли каждого компонента (третий столбец).

Задаемся давлением насыщения, например,  $\pi_1 = 490,7$  кПа. Далее по формуле (1.3) рассчитываем константу фазового равновесия для каждого компонента. Для этого используем величину давления насыщенного пара  $P_i$ , заданную при температуре 40 °С. Результаты представлены в четвертом столбце.

Согласно условию (1.11), сумма отношений  $\frac{y_i}{K_i}$  должна быть равна единице. Результаты расчета, приведенные в последнем столбце, подтверждают правильность выбора давления  $\pi_1$ .

Таким образом, давление углеводородной смеси на входе в центробежный компрессор должно быть меньше 490,7 кПа.

Во второй части задачи давление в емкости должно быть таким, чтобы вся масса вещества находилась в жидкой фазе, что обусловлено особенностью



конструкции и работы центробежного насоса, а также необходимостью исключения явления кавитации. Такое граничное состояние жидкости будет соответствовать кипящей жидкости, для которой величина доли отгона равна нулю ( $e = 0$ ).

Расчет давления в емкости  $\pi_2$  проводим с тем же мольным составом  $y_i$  (таблица 4), однако при выборе давления величины констант  $K_i$  должны быть пересчитаны. Задаемся давлением  $\pi_2 = 814,1$  кПа. Результаты расчета приведены в таблице 5. В соответствии с условием (1.10) сумма произведений  $y_i K_i$  должна быть равна единице. Данные таблицы 5 подтверждают правильность выбора давления. Таким образом, давление в емкости для перекачки углеводородной смеси центробежным насосом должно быть выше 814,1 кПа.

Таблица 5 – Результаты расчета давления, соответствующего кипящей жидкости

Компонент	$y_i$	$K_i$	$y_i \cdot K_i$
$C_3H_8$	0,5652	1,4460	0,8173
и- $C_4H_{10}$	0,0806	0,6266	0,0505
н- $C_4H_{10}$	0,2614	0,4459	0,1166
и- $C_5H_{12}$	0,0350	0,1898	0,0066
н- $C_5H_{12}$	0,0578	0,1566	0,0091
$\Sigma$	1,0000		1,0000

В представленном примере давление насыщенного пара  $i$ -го компонента при выбранной температуре было задано. Однако на практике гораздо удобнее пользоваться эмпирическими зависимостями, справедливыми для широкого интервала температур  $t$ , например уравнением Антуана:

$$\lg P_i = A_i - \frac{B_i}{C_i + t}, \quad (1.19)$$

где  $A_i, B_i, C_i$  – коэффициенты, зависящие от природы компонента.

От величины коэффициентов также зависит единица измерения давления, в которой получается рассчитываемый по уравнению (1.19) результат. Например, при использовании коэффициентов из таблицы 2 единицей измерения давления насыщенного пара являются атмосферы.

## 1.4 Контрольные вопросы

- 1 Закон Дальтона. Следствие.
- 2 Закон Рауля.
- 3 Закон Рауля – Дальтона.
- 4 От чего зависит величина константы фазового равновесия?
- 5 Для каких компонентов («низкокипящих» или «высококипящих») величина константы фазового равновесия больше единицы, меньше единицы?
- 6 Процесс однократного испарения (конденсации).
- 7 Процесс многократного испарения (конденсации).
- 8 Доля отгона. Коэффициент относительной летучести.
- 9 X-Y диаграмма. Изображение однократного испарения (конденсации).
- 10 Изобарная диаграмма. Изображение однократного испарения (конденсации).
- 11 Тепловая диаграмма. Изображение однократного испарения (конденсации).
- 12 Изобарная диаграмма. Правило смещения (рычага).
- 13 Порядок расчета однократного испарения (конденсации).
- 14 Правило фаз Гиббса.
- 15 Сколько параметров характеризует равновесное фазовое состояние бинарной смеси? Сколько из них могут быть выбраны произвольно?
- 16 Определите температуру начала конденсации паровой смеси по заданному варианту; определите точку росы по углеводородам.
- 17 На диаграммах X-Y, а также изобарной и тепловой покажите изображение процесса однократной конденсации бинарной смеси.
- 18 Рассчитайте коэффициент относительной летучести для каждого компонента в заданной смеси.

## 2 Ректификация

### 2.1 Сущность процесса ректификации двухкомпонентных смесей. Принципиальное устройство ректификационной колонны

Сырье (рисунок 3) в общем случае в двухфазном состоянии (пар + жидкость) подается в среднюю часть (зону питания) колонны, где разделяется на потоки пара и жидкости (в зоне питания таким образом проходит процесс однократного испарения сырья).

Поток пара направляется в верхнюю часть колонны, называемую концентрационной (укрепляющей, лютерной), а поток жидкости – в нижнюю, которая также называется отгонной секцией (исчерпывающей или стриппинг-секцией).

Пары поднимаются вверх, проходят через контактирующие устройства (их также будем называть теоретическими тарелками) и, дойдя до верха колонны, охлаждаются и частично (или полностью) конденсируются в устройстве для создания жидкого орошения. С верха колонны в виде жидкости или пара отбирается верхний продукт – дистиллят, а образовавшийся поток жидкости направляется вниз, стекая по контактирующим устройствам.

Поток жидкости, полученный от однократного испарения сырья, объединяется с потоком жидкости, поступающим из верхней секции колонны, и суммарный поток жидкости направляется в нижнюю часть колонны. Там, в устройстве для создания парового орошения жидкость нагревается и частично испаряется, образуя восходящий поток пара. Оставшаяся часть жидкости отбирается с нижней (кубовой) части колонны и называется остатком.

Таким образом, установившийся режим работы колонны характеризуется непрерывным противотоком паров и жидкости, встречающихся на контактирующих устройствах. В результате одного такого контакта неравновесные пар и жидкость обмениваются компонентами: часть пара конденсируется и в жидкость переходят оба компонента, но в большей степени высококипящий. Аналогично: часть жидкости испаряется и в пар переходят оба компонента, но в большей степени низкокипящий. В результате паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая – высококипящим. Вновь полученная гетерогенная система (пар + жидкость) на том же самом контактирующем устройстве разделяется, и образовавшиеся потоки пара и жидкости направляются соответственно на выше- и нижележащую тарелки, где весь процесс повторяется.

Чем больше контактирующих устройств установлено в концентрационной секции колонны, тем более чистый по низкокипящему компоненту пар будет получен наверху колонны и, соответственно, более качественный дистиллят будет отобран сверху.

Аналогично, чем больше контактирующих устройств установлено в отгонной секции колонны, тем более чистая по высококипящему компоненту

жидкость будет получена внизу колонны и, соответственно, более качественный остаток будет отобран снизу колонны.

Потоки пара и жидкости, находящиеся в зоне питания колонны, по качеству близки к сырью, а точнее, определяются процессами однократного испарения (конденсации), протекающими на смежных тарелках.

Стоит отметить, что между паром и жидкостью на одной теоретической тарелке происходит не только массо-, но и теплообмен, неизбежно сопровождающий все процессы смешения и испарения (конденсации).

Также следует учитывать, что на рисунке 3 показано лишь принципиальное устройство ректификационной колонны, реальное аппаратное оформление, как и число потоков в устройствах для создания орошений, может отличаться.

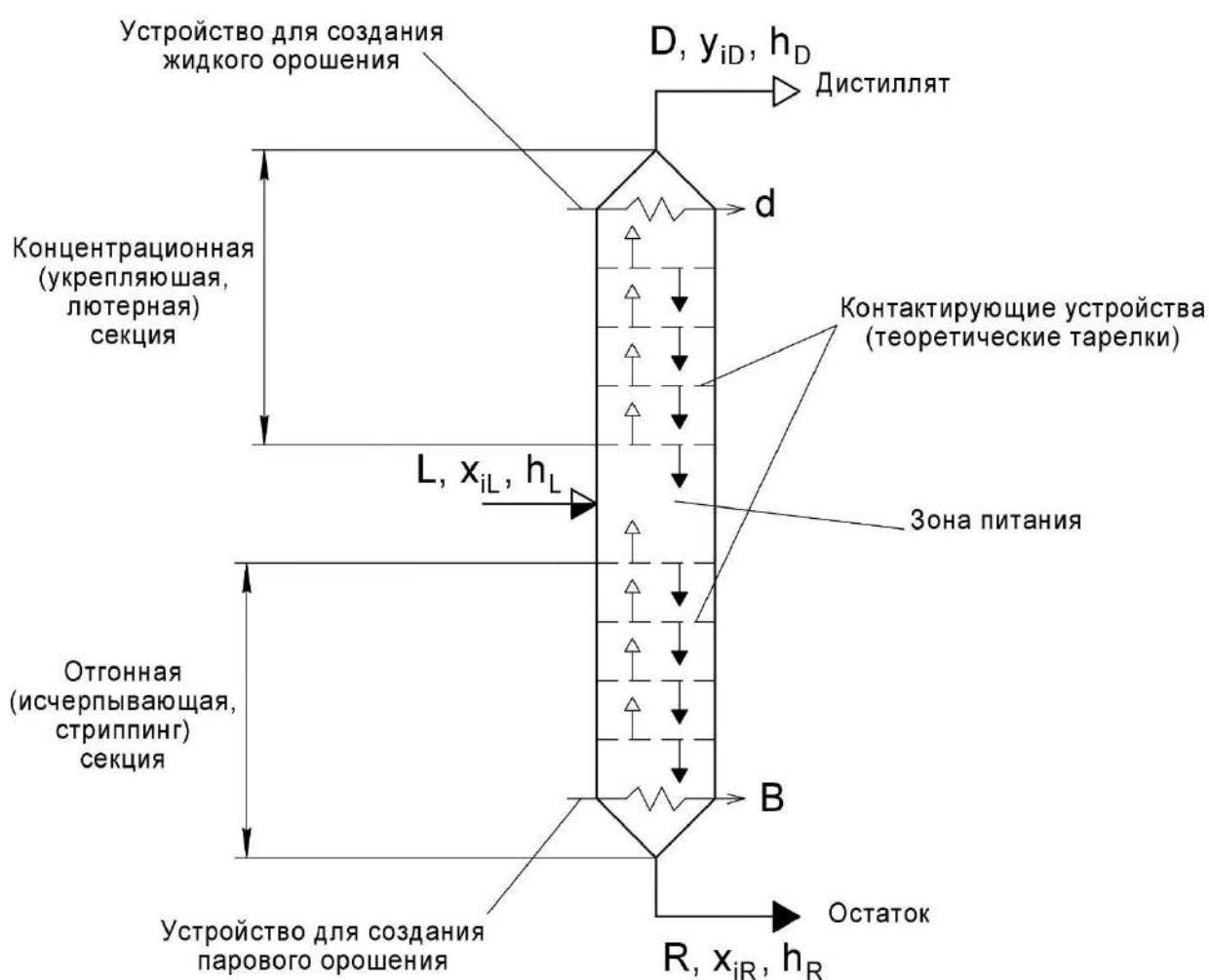


Рисунок 3 – Принципиальное устройство ректификационной колонны

## 2.2 Материальный и тепловой баланс

Общий материальный баланс колонны:

$$L = D + R, \quad (2.1)$$

где  $L$ ,  $D$ ,  $R$  – мольный расход сырья, дистиллята и остатка соответственно;

для  $i$ -го компонента

$$Lx_{iL} = Dy_{iD} + Rx_{iR}, \quad (2.2)$$

где  $x_{iL}$ ,  $y_{iD}$ ,  $x_{iR}$  – мольная доля  $i$ -го компонента в сырье, дистилляте и остатке соответственно.

Из уравнения (2.1) после деления всех слагаемых на  $L$  получаем

$$1 = \frac{D}{L} + \frac{R}{L}, \quad (2.3)$$

где  $\frac{D}{L}$  – выход дистиллята.

$$\frac{R}{L} = 1 - \frac{D}{L}. \quad (2.4)$$

Выражение (2.4) называется выходом остатка.

Разделим в уравнении (2.2) все слагаемые на  $L$ , получим

$$x_{iL} = \frac{D}{L} y_{iD} + \frac{R}{L} x_{iR}. \quad (2.5)$$

Заменяя выход остатка с помощью выражения (2.4), после преобразований получим

$$\frac{D}{L} = \frac{x_{iL} - x_{iR}}{y_{iD} - x_{iR}}. \quad (2.6)$$

Аналогичное выражение может быть получено и для выхода остатка.

Уравнение теплового баланса ректификационной колонны без учета тепловых потерь в окружающую среду:

$$Q_L + B = Q_D + Q_R + d, \quad (2.7)$$

где  $Q_L$  – тепло, подводимое в колонну с сырьем;

$B$  – тепло, подводимое в колонну в устройстве для создания парового орошения с помощью греющего агента;

$Q_D, Q_R$  – тепло, отводимое из колонны с дистиллятом и остатком соответственно;

$d$  – тепло, отводимое из колонны в устройстве для создания жидкого орошения с помощью хладагента.

Количества тепла, переносимые потоками ( $Q_L, Q_D$  и  $Q_R$ ), могут быть представлены как произведение мольного расхода и мольной энтальпии соответствующего потока. Тогда уравнение теплового баланса примет вид:

$$Lh_L + B = Dh_D + Rh_R + d, \quad (2.8)$$

где  $h_L, h_D$  и  $h_R$  – мольная энтальпия сырья, дистиллята и остатка соответственно.

Преобразуем предыдущее уравнение следующим образом:

$$Lh_L = D \cdot \left( h_D + \frac{d}{D} \right) + R \cdot \left( h_R - \frac{B}{R} \right). \quad (2.9)$$

Если обозначить выражения в скобках через

$$\Theta_D = h_D + \frac{d}{D}, \quad (2.10)$$

$$\Theta_R = h_R - \frac{B}{R}, \quad (2.11)$$

где  $\Theta_D$  и  $\Theta_R$  – условное теплосодержание дистиллята и остатка соответственно,

то уравнение теплового баланса (2.9) запишется в виде

$$Lh_L = D\Theta_D + R\Theta_R. \quad (2.12)$$

Разделим в уравнении (2.12) все слагаемые на  $L$ , получим

$$h_L = \frac{D}{L}\Theta_D + \frac{R}{L}\Theta_R. \quad (2.13)$$

Заменяя выход остатка с помощью выражения (2.4), после преобразований получим

$$\frac{D}{L} = \frac{h_L - \Theta_R}{\Theta_D - \Theta_R}. \quad (2.14)$$

Приравнивая правые части уравнений (2.6) и (2.14), получаем

$$\frac{x_{iL} - x_{iR}}{y_{iD} - x_{iR}} = \frac{h_L - \Theta_R}{\Theta_D - \Theta_R}. \quad (2.15)$$

На тепловой диаграмме (рисунок 4) это уравнение соответствует прямой, проходящей через следующие три точки:

$$\begin{cases} P_1(x_R, \Theta_R); \\ L(x_L, h_L); \\ P_2(y_D, \Theta_D). \end{cases} \quad (2.16)$$

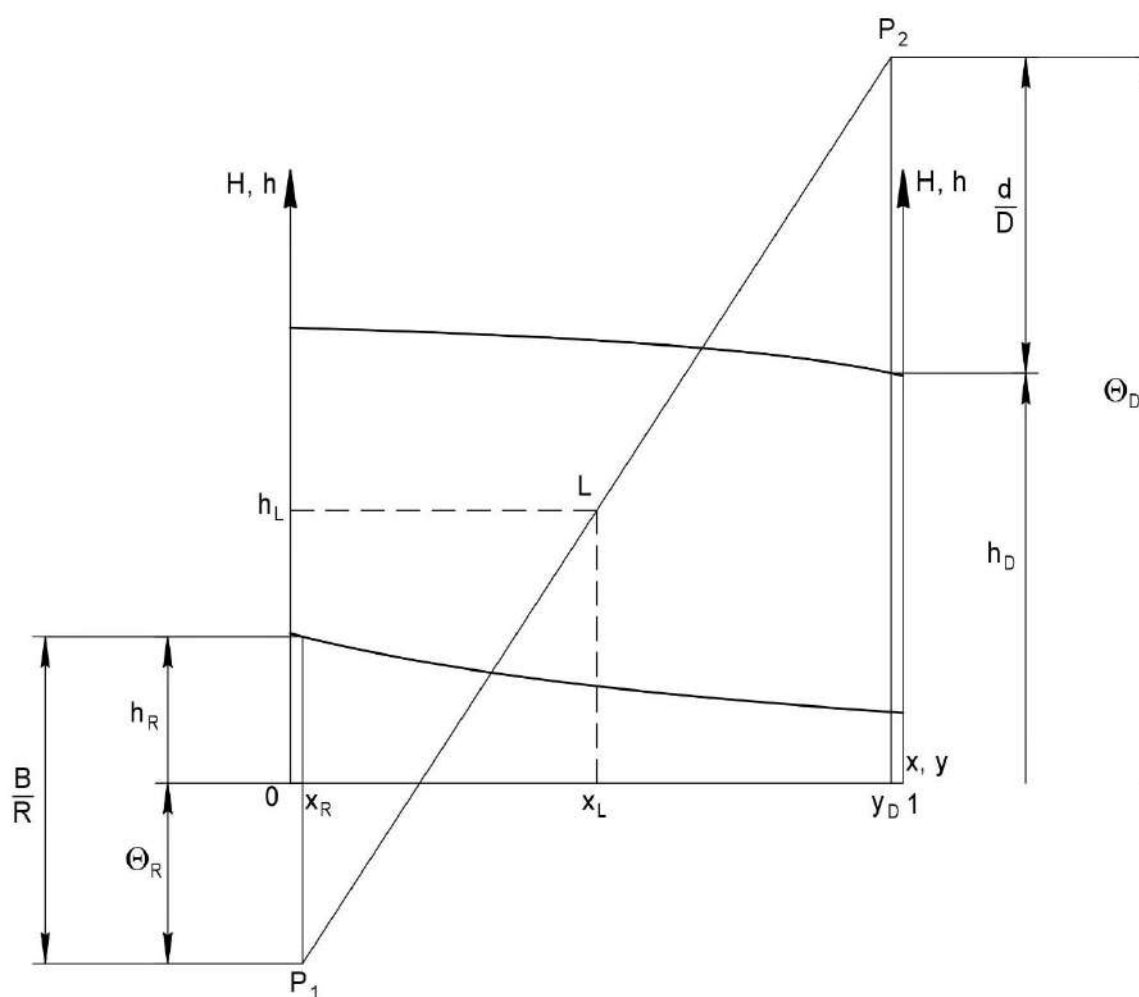


Рисунок 4 – Представление материально-теплого баланса колонны на тепловой диаграмме

### 2.3 Понятия теоретической и практической тарелок

Контактирующее устройство называется теоретической тарелкой, если на нем достигается равновесие между паром и жидкостью; температуры потоков, покидающих теоретическую тарелку, одинаковы. При этом составы данных потоков пара и жидкости подчиняются закону Рауля – Дальтона – уравнение (1.3). Эффективность работы контактирующего устройства тарельчатого типа характеризуется коэффициентом полезного действия (КПД):

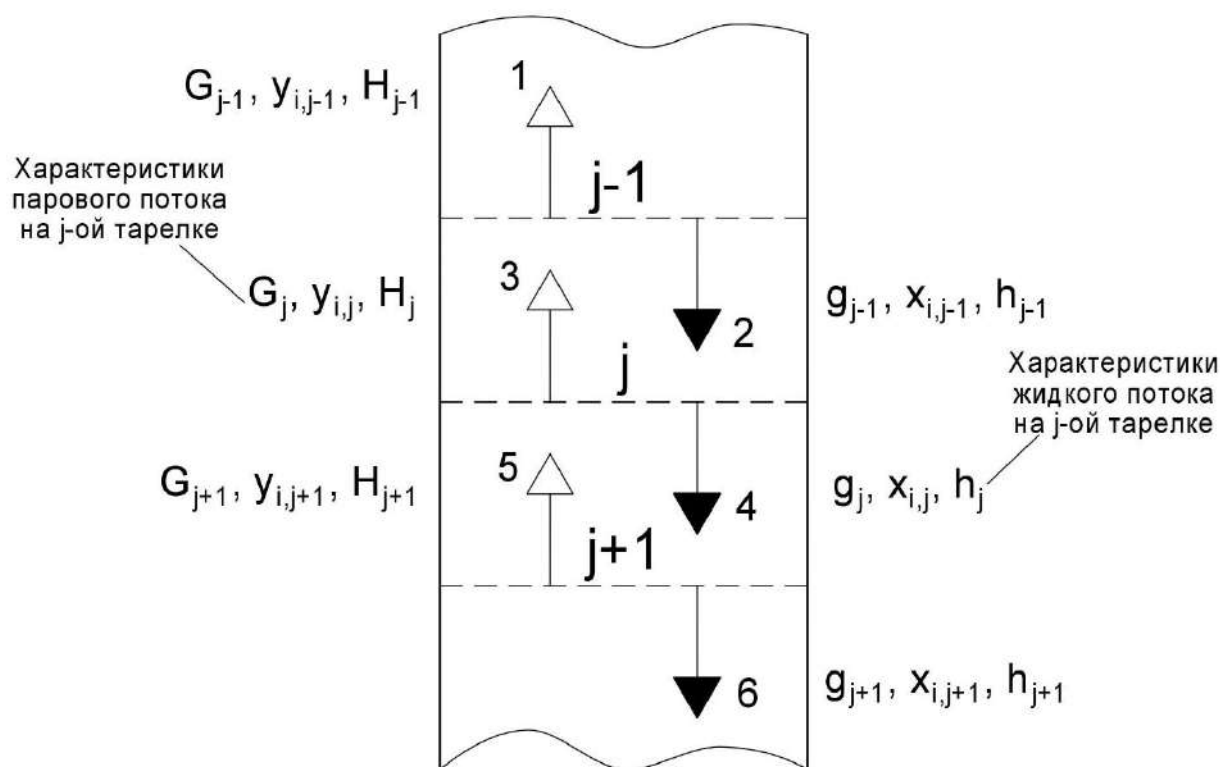
$$\eta_T = \frac{N_T}{N_D}, \quad (2.17)$$

где  $N_T$  и  $N_D$  – число теоретических и реальных тарелок соответственно.

В этом случае КПД контактирующего устройства есть степень недостижения равновесия.

Эффективность работы контактирующего устройства насадочного типа характеризуется высотой эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ), по смыслу данная величина представляет собой высоту слоя насадки, эквивалентную одной теоретической тарелке.

По сути в колонне есть только два типа потоков: равновесные и неравновесные (рисунок 5). Для первого типа потоков есть и зависимость (уравнение (1.3)), и линия, связывающая составы этих потоков на графике (кривая равновесия на рисунке 2 (а)). Поэтому аналогичные зависимость и графическое представление необходимо получить для потоков второго типа – встречных неравновесных.



1-2, 3-4, 5-6 – равновесные потоки; 2-3, 4-5 – неравновесные потоки

Рисунок 5 – Схема потоков ректификационной колонны

На рисунке 5 также показаны основные характеристики потоков пара и жидкости для  $j$ -й тарелки: мольные расходы ( $G_j$  и  $g_j$ ), мольные доли  $i$ -го компонента ( $y_{i,j}$  и  $x_{i,j}$ ) и энтальпии ( $H_j$  и  $h_j$ ).



## 2.4 Связь между внутренними потоками для концентрационной секции

Составим уравнение материального баланса для контура, изображенного на рисунке 6. Данный контур пересекает поток дистиллята и встречные неравновесные потоки пара и жидкости в произвольном сечении концентрационной секции.

$$G_j = D + g_{j-1}. \quad (2.18)$$

Разделим в данном уравнении все слагаемые на  $D$ , получим

$$\frac{G_j}{D} = 1 + \frac{g_{j-1}}{D}. \quad (2.19)$$

Обозначим отношение

$$F_j = \frac{g_{j-1}}{D}, \quad (2.20)$$

которое называется флегмовым числом. Таким образом, флегмовое число представляет собой отношение количества жидкости, стекающей с любой тарелки концентрационной секции колонны, к количеству отбираемого дистиллята.

Уравнение материального баланса по тому же контуру для  $i$ -го компонента будет иметь вид

$$G_j y_{i,j} = D y_{iD} + g_{j-1} x_{i,j-1}. \quad (2.21)$$

Разделим все слагаемые на  $D$ , получим

$$\frac{G_j}{D} y_{i,j} = y_{iD} + \frac{g_{j-1}}{D} x_{i,j-1}. \quad (2.22)$$

С учетом выражений (2.19) и (2.20) полученное уравнение запишется как

$$(F_j + 1) y_{i,j} = y_{iD} + F_j x_{i,j-1}. \quad (2.23)$$

или

$$y_{i,j} = \frac{F_j}{F_j + 1} x_{i,j-1} + \frac{y_{iD}}{F_j + 1}. \quad (2.24)$$

Допустим, что  $F_j = F = \text{const}$ , тогда уравнение (2.24) есть уравнение прямой линии, которое для бинарной смеси запишется следующим образом:

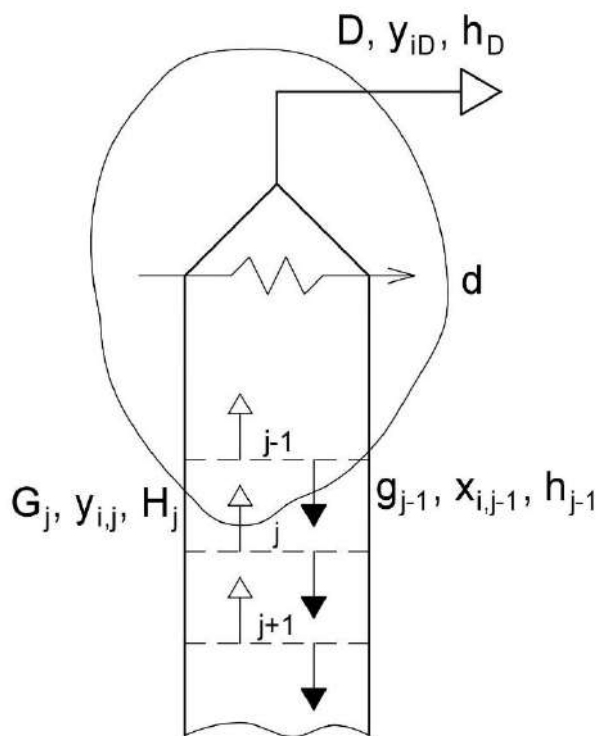


Рисунок 6 – Схема потоков в концентрационной секции колонны

$$y_j = \frac{F}{F+1} x_{j-1} + \frac{y_D}{F+1}. \quad (2.25)$$

На X-Y диаграмме данная прямая пройдет через две характерные точки:

– при  $x_{j-1} = 0$  получим  $y_j = \frac{y_D}{F+1}$ ;

– при  $x_{j-1} = y_D$  получим  $y_j = y_D$ .

В итоге получим линию встречных неравновесных потоков для концентрационной секции колонны (или рабочую линию) – рисунок 7.

Из уравнения (2.23) также можно выразить флегмовое число:

$$F_j = \frac{y_{iD} - y_{i,j}}{y_{i,j} - x_{i,j-1}} \quad (2.26)$$

или для бинарной смеси

$$F_j = \frac{y_D - y_j}{y_j - x_{j-1}}. \quad (2.27)$$

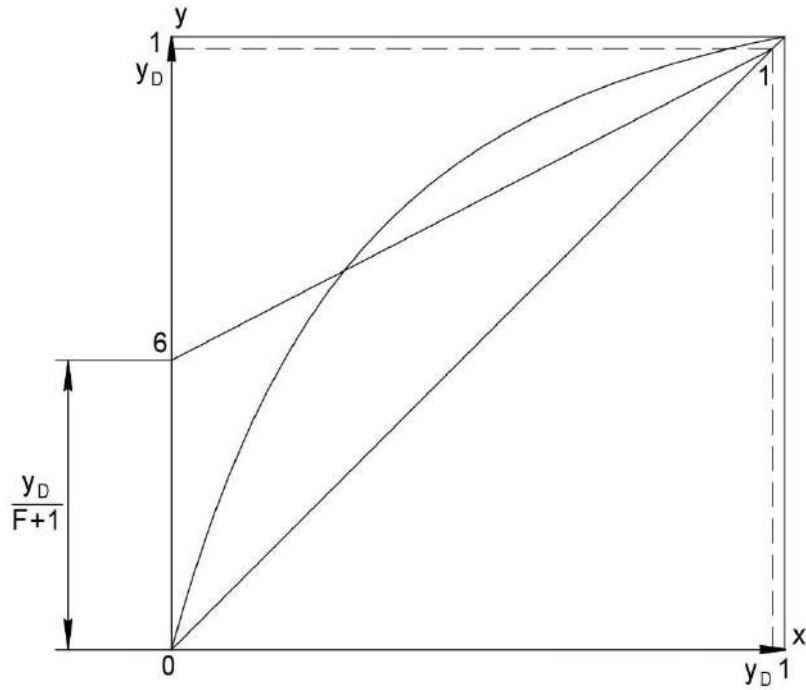


Рисунок 7 – Линия встречных неравновесных потоков для концентрационной секции колонны на X-Y диаграмме

Составляем уравнение теплового баланса для концентрационной секции колонны:

$$G_j H_j = D h_D + g_{j-1} h_{j-1} + d. \quad (2.28)$$

Группируем слагаемые таким образом, чтобы иметь возможность выразить условное теплосодержание дистиллята  $\Theta_D$ :

$$G_j H_j = D \left( h_D + \frac{d}{D} \right) + g_{j-1} h_{j-1}; \quad (2.29)$$

$$G_j H_j = D \Theta_D + g_{j-1} h_{j-1}. \quad (2.30)$$

Разделим все слагаемые на  $D$ , получим

$$\frac{G_j}{D} H_j = \Theta_D + \frac{g_{j-1}}{D} h_{j-1}. \quad (2.31)$$

С учетом выражений (2.19) и (2.20), полученное уравнение запишется как

$$(F_j + 1) H_j = \Theta_D + F_j h_{j-1}, \quad (2.32)$$

откуда можно выразить флегмовое число

$$F_j = \frac{\Theta_D - H_j}{H_j - h_{j-1}}. \quad (2.33)$$

Приравнивая правые части уравнений (2.27) и (2.33), получаем уравнение прямой линии на тепловой диаграмме:

$$\frac{y_D - y_j}{y_j - x_{j-1}} = \frac{\Theta_D - H_j}{H_j - h_{j-1}}, \quad (2.34)$$

которая проходит через три характерные точки (рисунок 8):

- $P_2 (y_D, \Theta_D)$ ;
- $G_j (y_j, H_j)$ ;
- $g_{j-1} (x_{j-1}, h_{j-1})$ .

Точка  $P_2$  – постоянная, называется полюсом для концентрационной секции. Точки же  $G_j$  и  $g_{j-1}$  зависят от номера тарелки. В итоге на тепловой диаграмме можно наблюдать множество рабочих линий, соответствующих каждой тарелке верхней секции колонны.

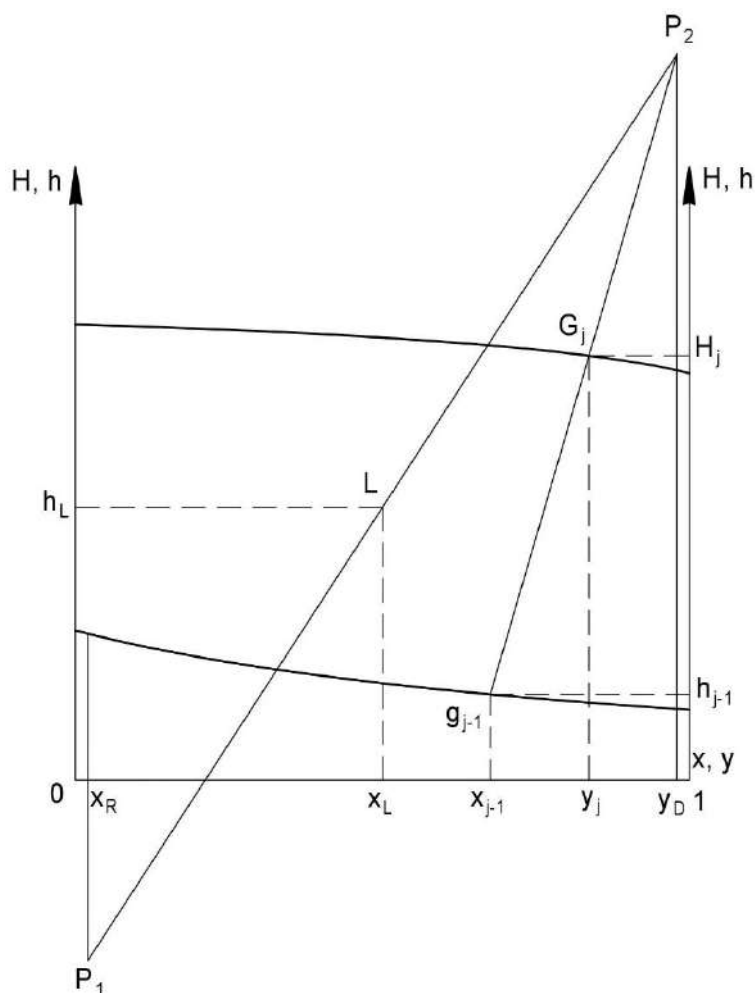


Рисунок 8 – Линия встречных неравновесных потоков для концентрационной секции колонны на тепловой диаграмме

## 2.5 Связь между внутренними потоками для отгонной секции

Составим уравнение материального баланса для контура, изображенного на рисунке 9. Данный контур пересекает поток остатка и встречные неравновесные потоки пара и жидкости в произвольном сечении отгонной секции.

$$g_j = R + G_{j+1}. \quad (2.35)$$

Разделим в данном уравнении все слагаемые на  $R$ , получим

$$\frac{g_j}{R} = 1 + \frac{G_{j+1}}{R}. \quad (2.36)$$

Обозначим отношение

$$S_j = \frac{G_{j+1}}{R}, \quad (2.37)$$

которое называется паровым числом. Таким образом, паровое число представляет собой отношение количества пара, поднимающегося с любой тарелки отгонной секции колонны, к количеству отбираемого остатка.

Уравнение материального баланса по тому же контуру для  $i$ -го компонента будет иметь вид

$$g_j x_{i,j} = R x_{iR} + G_{j+1} y_{i,j+1}. \quad (2.38)$$

Разделим все слагаемые на  $R$ , получим

$$\frac{g_j}{R} x_{i,j} = x_{iR} + \frac{G_{j+1}}{R} y_{i,j+1}. \quad (2.39)$$

С учетом выражений (2.36) и (2.37), полученное уравнение запишется как

$$(S_j + 1) x_{i,j} = x_{iR} + S_j y_{i,j+1}. \quad (2.40)$$

или

$$x_{i,j} = \frac{S_j}{S_j + 1} y_{i,j+1} + \frac{x_{iR}}{S_j + 1}. \quad (2.41)$$

Допустим, что  $S_j = S = \text{const}$ , тогда уравнение (2.41) есть уравнение прямой линии, которое для бинарной смеси запишется следующим образом:

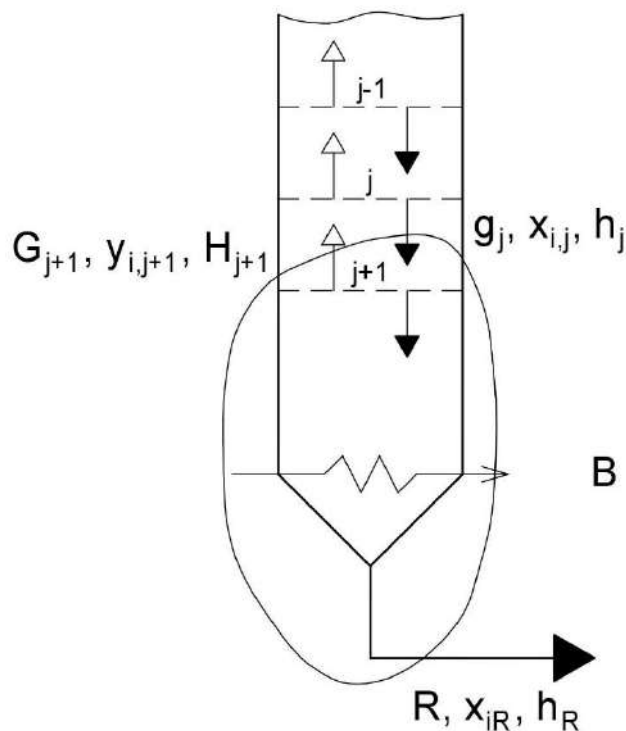


Рисунок 9 – Схема потоков в отгонной секции колонны

$$x_j = \frac{S}{S+1} y_{j+1} + \frac{x_R}{S+1}. \quad (2.42)$$

На X-Y диаграмме данная прямая пройдет через две характерные точки:

- при  $y_{j+1} = x_R$  получим  $x_j = x_R$ ;
- при  $y_{j+1} = 1$  получим  $x_j = \frac{S + x_R}{S + 1}$ .

В итоге получим линию встречных неравновесных потоков для отгонной секции колонны (или рабочую линию) – рисунок 10.

Из уравнения (2.41) также можно выразить паровое число:

$$S_j = \frac{x_{i,j} - x_R}{y_{i,j+1} - x_{i,j}} \quad (2.43)$$

или для бинарной смеси

$$S_j = \frac{x_j - x_R}{y_{j+1} - x_j}. \quad (2.44)$$

Составляем уравнение теплового баланса для отгонной секции колонны:

$$g_j h_j + B = R h_R + G_{j+1} H_{j+1}. \quad (2.45)$$

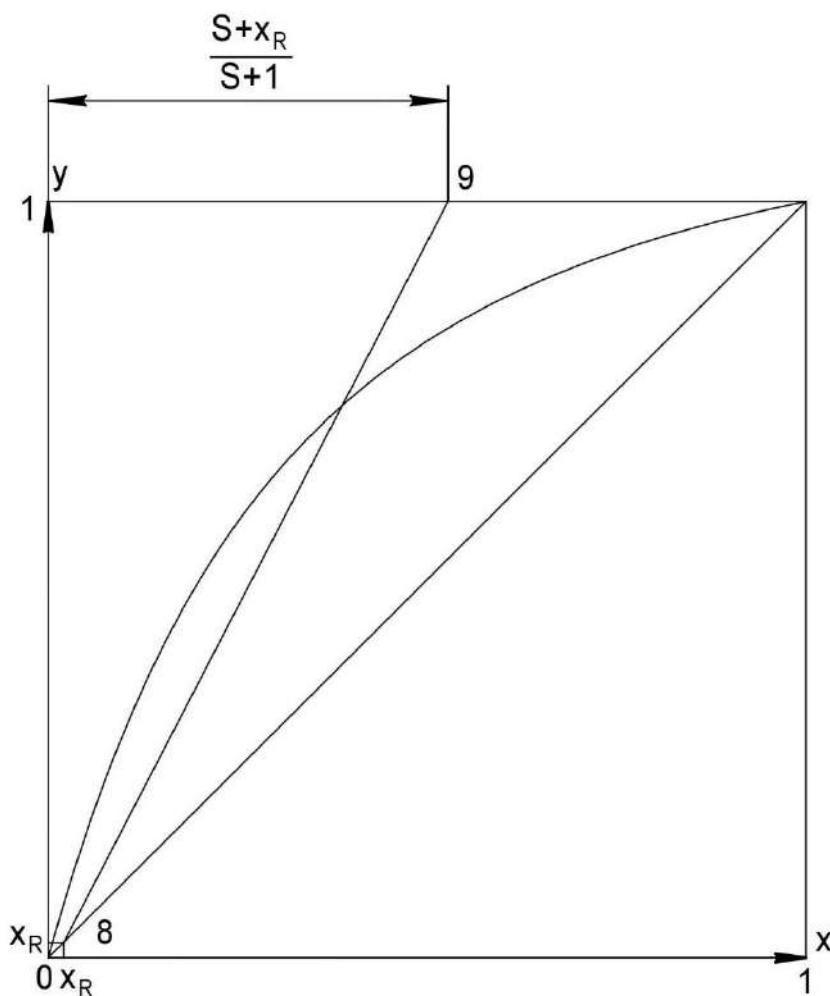


Рисунок 10 – Линия встречных неравновесных потоков для отгонной секции колонны на X-Y диаграмме

Группируем слагаемые таким образом, чтобы иметь возможность выразить условное теплосодержание остатка  $\Theta_R$

$$g_j h_j = R \left( h_R - \frac{B}{R} \right) + G_{j+1} H_{j+1}; \quad (2.46)$$

$$g_j h_j = R \Theta_R + G_{j+1} H_{j+1}. \quad (2.47)$$

Разделим все слагаемые на  $R$ , получим

$$\frac{g_j}{R} h_j = \Theta_R + \frac{G_{j+1}}{R} H_{j+1}. \quad (2.48)$$

С учетом выражений (2.36) и (2.37), полученное уравнение запишется как

$$(S_j + 1) h_j = \Theta_R + S_j H_{j+1}, \quad (2.49)$$

откуда можно выразить паровое число

$$S_j = \frac{h_j - \Theta_R}{H_{j+1} - h_j}. \quad (2.50)$$

Приравнивая правые части уравнений (2.44) и (2.50), получаем уравнение прямой линии на тепловой диаграмме

$$\frac{x_j - x_R}{y_{j+1} - x_j} = \frac{h_j - \Theta_R}{H_{j+1} - h_j}, \quad (2.51)$$

которая проходит через три характерные точки (рисунок 11):

- $P_1 (x_R, \Theta_R)$ ;
- $G_{j+1} (y_{j+1}, H_{j+1})$ ;
- $g_j (x_j, h_j)$ .

Точка  $P_1$  – постоянная, называется полюсом для отгонной секции. Точки же  $G_{j+1}$  и  $g_j$  зависят от номера тарелки. В итоге на тепловой диаграмме можно наблюдать множество рабочих линий, соответствующих каждой тарелке нижней секции колонны.

## 2.6 Связи между потоками в зоне питания

Схема потоков в зоне питания колонны представлена на рисунке 12. В этой зоне происходят следующие процессы:

- однократное испарение (конденсация) сырья; образовавшийся поток пара  $G_c$  поднимается вверх, поток жидкости  $g_c$  стекает вниз;
- смешение потока пара, полученного от однократного испарения сырья ( $G_c$ ), с потоком пара, поднимающегося с верхней тарелки отгонной секции колонны ( $G_l$ ); полученный суммарный поток пара  $G_m$  направляется на нижнюю тарелку концентрационной секции колонны;
- смешение потока жидкости, полученной от однократного испарения сырья ( $g_c$ ), с потоком жидкости, стекающей с нижней тарелки концентрационной секции колонны ( $g_k$ ); полученный суммарный поток жидкости  $g_m$  направляется на верхнюю тарелку отгонной секции колонны.

Для нормального проведения процесса ректификации должны выполняться следующие неравенства:

$$x_c < x_m < x_k; \quad (2.52)$$

$$y_l < y_m < y_c. \quad (2.53)$$

Составляем уравнения материального баланса для процессов смешения потоков пара и жидкости в зоне питания колонны:

$$\begin{cases} G_m = G_c + G_l; \\ g_m = g_c + g_k; \end{cases} \quad (2.54)$$



или для  $i$ -го компонента

$$\begin{cases} G_m y_{im} = G_c y_{ic} + G_l y_{il}; \\ g_m x_{im} = g_c x_{ic} + g_k x_{ik}. \end{cases} \quad (2.55)$$

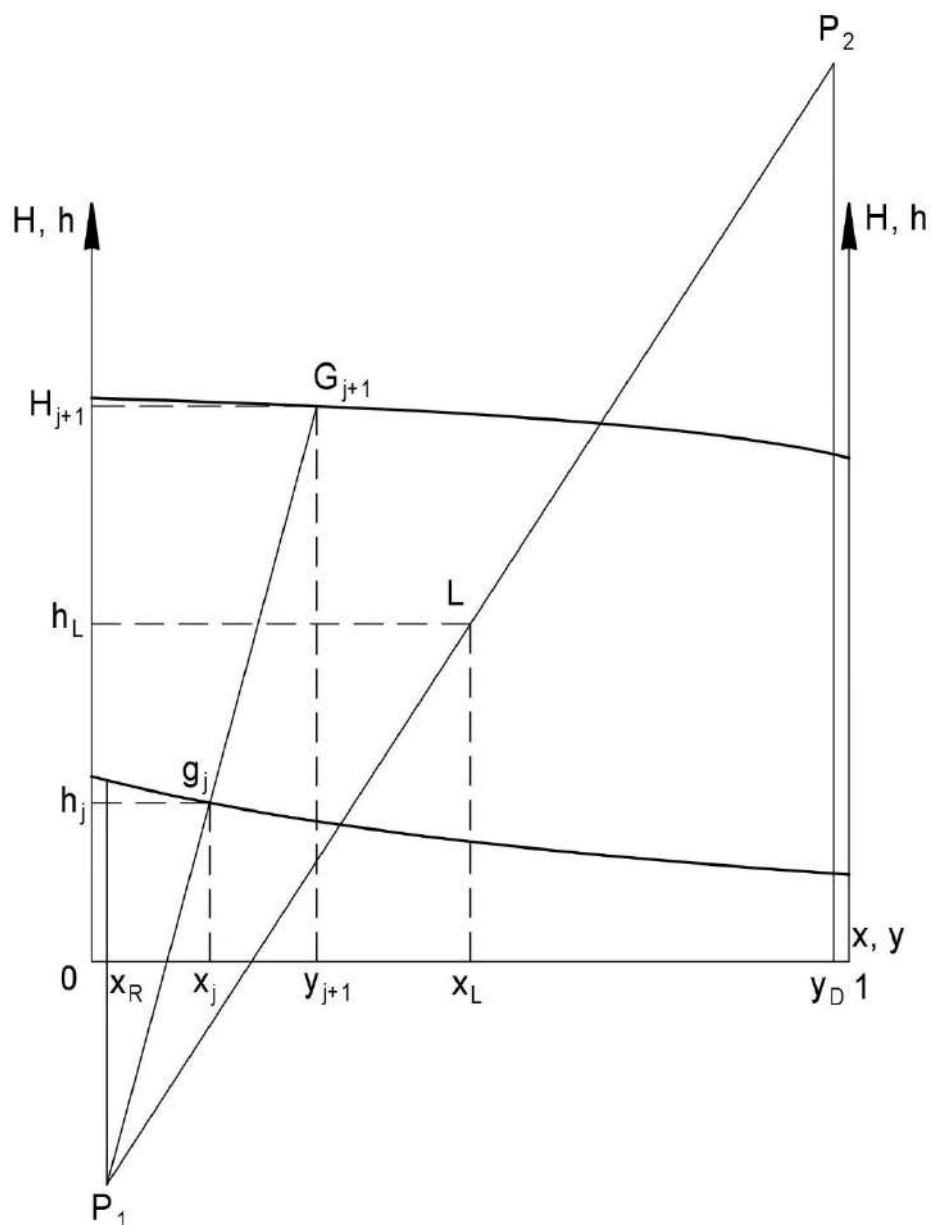


Рисунок 11 – Линия встречных неравновесных потоков для отгонной секции колонны на тепловой диаграмме

Заменяем суммарные потоки пара и жидкости:

$$\begin{cases} (G_c + G_l) y_{im} = G_c y_{ic} + G_l y_{il}; \\ (g_c + g_k) x_{im} = g_c x_{ic} + g_k x_{ik}. \end{cases} \quad (2.56)$$

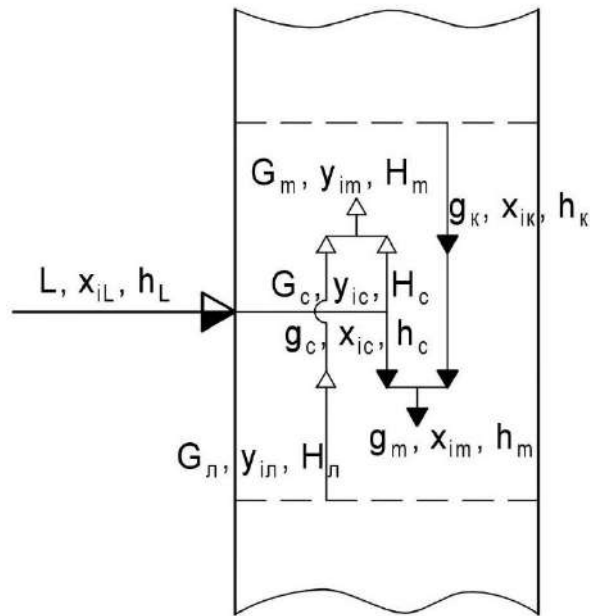


Рисунок 12 – Схема потоков в зоне питания колонны

Используя понятие доли отгона, выражаем количества пара и жидкости, полученных от однократного испарения сырья:

$$\begin{cases} \frac{G_c}{L} = e; \\ \frac{g_c}{L} = (1 - e); \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} G_c = eL; \\ g_c = (1 - e)L. \end{cases} \quad (2.57)$$

Используя понятия флегмового и парового числа, выражаем количества пара и жидкости, поступающих из отгонной и концентрационной секций соответственно:

$$\begin{cases} \frac{G_l}{R} = S; \\ \frac{g_k}{D} = F; \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} G_l = RS; \\ g_k = DF. \end{cases} \quad (2.58)$$

Подставляем выражения (2.57) и (2.58) в уравнения (2.56), разделив при этом все слагаемые на  $L$ , получаем

$$\begin{cases} \left( e + \frac{R}{L} S \right) y_{im} = e y_{ic} + \frac{R}{L} S y_{il}; \\ \left( 1 - e + \frac{D}{L} F \right) x_{im} = (1 - e) x_{ic} + \frac{D}{L} F x_{ik}. \end{cases} \quad (2.59)$$

Отсюда выражаем мольные доли  $i$ -го компонента в суммарных потоках пара и жидкости:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{im} = \frac{ey_{ic} + \frac{R}{L}Sy_{il}}{e + \frac{R}{L}S}; \\ x_{im} = \frac{(1-e)x_{ic} + \frac{D}{L}Fx_{ik}}{1-e + \frac{D}{L}F}. \end{array} \right. \quad (2.60)$$

В уравнениях (2.60) выход дистиллята  $\frac{D}{L}$  и выход остатка  $\frac{R}{L}$  рассчитываются по формулам (2.6) и (2.4) соответственно.

Поток сырья, вводимый в зону питания колонны, нарушает стройную картину чередования однотипных равновесных и неравновесных потоков по высоте колонны. Поэтому для перехода зоны питания нужно либо использовать уравнения (2.60), либо в случае расчета колонны графическим методом, – располагать линией перехода зоны питания. Для изображения подобной линии воспользуемся уравнением материального баланса процесса однократного испарения сырья:

$$x_L = ey + (1 - e)x. \quad (2.61)$$

На диаграмме  $X$ - $Y$  это уравнение прямой линии, проходящей через пять характерных точек (рисунок 13):

- точки 3 и 4, расположенные на осях;
- точка 2, соответствующая сырью, расположенная на диагонали;
- точка 5, соответствующая процессу однократного испарения (конденсации) сырья в зоне питания колонны, расположена на кривой равновесия;
- точка 7 – точка пересечения рабочих линий для концентрационной и отгонной секций.

Данная линия (3-2-7-5-4) называется линией пересечения рабочих линий; ее наклон определяется долей отгона сырья на входе в колонну.

Если однократное испарения сырья прошло таким образом, что  $y_c = y_l$ , то  $y_m = y_c = y_l$ , а на  $X$ - $Y$  диаграмме проводим горизонтальную линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с рабочей линией концентрационной секции 1-6, – получаем точку «а».

Если однократное испарения сырья прошло таким образом, что  $x_c = x_k$ , то  $x_m = x_c = x_k$ , а на  $X$ - $Y$  диаграмме проводим вертикальную линию, параллельную оси ординат, до пересечения с рабочей линией отгонной секции 8-9, – получаем точку «b».

Указанные точки соответствуют крайним составам потоков, в реальности выполняются условия (2.52) и (2.53). Линия, связывающая потоки  $g_k$  и  $G_{\text{л}}$ , будет определяться путем соединения точек «а» и «b» и называется линией зоны питания. Точка «с», лежащая на данной линии, связывает указанные потоки.

Если из точки «с» провести линии вверх и влево до пересечения с линиями 1-6 и 8-9 соответственно, то получим точки, соответствующие суммарным потокам пара (точка «d») и жидкости (точка «e»).

## **2.7 Расчет числа теоретических тарелок методом «от тарелки к тарелке»**

Одной из основных целей расчета ректификационной колонны является определение числа теоретических тарелок, необходимых для разделения данной смеси состава  $x_L$  на дистиллят состава  $y_D$  и остаток состава  $x_R$ , при принятых величинах флегмового и парового чисел, известной кривой равновесия (зависит от вида компонентов и выбранного давления) и доли отгона сырья на входе в колонну.

Идея метода заключается в попеременном использовании условий встречности и равновесия, выраженных на диаграммах различными линиями:

- условие равновесия выражено кривой равновесия на диаграмме X-Y и изотермами на изобарной диаграмме (рисунок 2);
- условие встречности выражено линиями встречных неравновесных потоков на диаграмме X-Y (линии 1-6 и 8-9 на рисунках 7 и 10) и тепловой диаграмме (лучи, исходящие из полюсов  $P_1$  и  $P_2$  на рисунках 8 и 11).

Подробно порядок расчета будет показан на примере в разделе 2.9.

## **2.8 Задание**

Рассчитайте число теоретических тарелок в ректификационной колонне для разделения бинарной смеси в рабочем режиме. Исходные данные для выполнения задания приведены в таблице 6:

- компоненты;
  - мольная доля низкокипящего компонента в сырье  $x_L$ , дистилляте  $y_D$ , остатке  $x_R$ ;
  - коэффициент избытка орошения  $n$ ;
  - давление в колонне  $p$ .
- Также необходимо рассчитать:
- X-Y диаграмму;
  - изобарную диаграмму;
  - тепловую диаграмму;
  - минимальное число тарелок;
  - минимальное флегмовое число;
  - число тарелок при рабочем режиме;
  - флегмовое (и паровое) число при рабочем режиме;
  - минимальный теплоотвод и теплоподвод;
  - теплоотвод и тепло подвод при рабочем режиме.

Таблица 6 – Исходные данные для расчета ректификационной колонны

Номер варианта	$x_L$	$y_D$	$x_R$	$e$	$n$	$\pi$ , МПа	1-й компо- нент	2-й компо- нент
1	0,34	0,980	0,01	0,10	1,15	0,20	бензол	толуол
2	0,44	0,985	0,02	0,20	1,20	0,20	н-гексан	н-гептан
3	0,54	0,980	0,03	0,30	1,25	0,20	бензол	н-гептан
4	0,64	0,985	0,01	0,40	1,30	0,20	бензол	н-октан
5	0,38	0,980	0,02	0,50	1,35	0,20	н-пентан	толуол
6	0,48	0,985	0,03	0,60	1,40	0,20	н-пентан	н-гексан
7	0,58	0,980	0,01	0,70	1,15	0,20	н-пентан	н-гептан
8	0,68	0,985	0,02	0,80	1,20	0,20	н-пентан	н-октан
9	0,35	0,980	0,03	0,90	1,25	0,22	бензол	толуол
10	0,45	0,985	0,01	0,15	1,30	0,22	н-гексан	н-гептан
11	0,55	0,980	0,02	0,25	1,35	0,22	бензол	н-гептан
12	0,65	0,985	0,03	0,35	1,40	0,22	бензол	н-октан
13	0,33	0,980	0,01	0,45	1,15	0,22	н-пентан	толуол
14	0,43	0,985	0,02	0,55	1,20	0,22	н-пентан	н-гексан
15	0,53	0,980	0,03	0,65	1,25	0,22	н-пентан	н-гептан
16	0,63	0,985	0,01	0,75	1,30	0,22	н-пентан	н-октан
17	0,37	0,980	0,02	0,85	1,35	0,25	бензол	толуол
18	0,47	0,985	0,03	0,95	1,40	0,25	н-гексан	н-гептан
19	0,57	0,980	0,01	0,13	1,15	0,25	бензол	н-гептан
20	0,67	0,985	0,02	0,23	1,20	0,25	бензол	н-октан
21	0,34	0,980	0,03	0,60	1,15	0,20	бензол	толуол
22	0,44	0,985	0,01	0,70	1,20	0,20	н-гексан	н-гептан
23	0,54	0,980	0,02	0,80	1,25	0,20	бензол	н-гептан
24	0,64	0,985	0,03	0,90	1,30	0,22	бензол	н-октан
25	0,38	0,980	0,01	0,15	1,35	0,22	н-пентан	толуол
26	0,48	0,985	0,02	0,25	1,40	0,22	н-пентан	н-гексан
27	0,58	0,980	0,03	0,35	1,15	0,22	н-пентан	н-гептан
28	0,68	0,985	0,01	0,45	1,20	0,22	н-пентан	н-октан
29	0,35	0,980	0,02	0,55	1,25	0,22	бензол	толуол
30	0,45	0,985	0,03	0,65	1,30	0,22	н-гексан	н-гептан

## 2.9 Пример расчета числа теоретических тарелок в ректификационной колонне для разделения бинарной смеси

Исходные данные:

- компоненты – пентан и бензол;
- $x_L = 0,5$ ;
- $y_D = 0,98$ ;
- $x_R = 0,02$ ;
- $e = 0,5$ ;
- $n = 1,2$ ;
- $\pi = 0,1$  МПа.

Решение – п. 2.9.1, 2.9.2 и 2.9.3.

### 2.9.1 Расчет исходных данных для построения диаграмм

Используя уравнение Антуана (1.19), рассчитываем температуру кипения каждого компонента по формуле (коэффициенты принимаем по таблице 2):

$$t_i^{\text{кип}} = \frac{B_i}{A_i - \lg \pi} - C_i. \quad (2.62)$$

$$t_{\text{п}}^{\text{кип}} = \frac{1075,8}{3,9929 - \lg 1} - 233,4 = 36,03^\circ\text{C};$$

$$t_6^{\text{кип}} = \frac{1215}{4,031 - \lg 1} - 221 = 80,41^\circ\text{C}.$$

По полученным значениям низкокипящим компонентом можно считать пентан, и в дальнейших расчетах все мольные доли будут соответствовать именно этому компоненту.

Поскольку концентрации всех потоков в колонне будут лежать между чистыми пентаном и бензолом, то и температуры на всех тарелках при данном давлении будут находиться в интервале между температурами кипения данных компонентов. Поэтому с целью расчета параметров для построения диаграммы X-Y, изобарной и тепловой диаграмм разобьем полученный температурный интервал на несколько промежутков, например 15, и определим величину шага:

$$\Delta t = \frac{t_{\text{ВКК}}^{\text{кип}} - t_{\text{НКК}}^{\text{кип}}}{15} = \frac{80,41 - 36,03}{15} = 2,959^\circ\text{C}. \quad (2.63)$$

Таблица 7 – Результаты расчета параметров однократного испарения

t, °C	P <sub>НKK</sub> , атм	P <sub>ВKK</sub> , атм	x	y	h, кДж/кмоль	H, кДж/кмоль
36,03	1,000	0,201	1,0000	1,0000	5723,6	33227,5
38,99	1,105	0,228	0,8803	0,9727	6148,8	33542,1
41,95	1,218	0,257	0,7727	0,9415	6573,7	33852,5
44,91	1,341	0,290	0,6758	0,9061	6998,8	34158,1
47,86	1,472	0,325	0,5882	0,8661	7424,4	34458,2
50,82	1,614	0,364	0,5089	0,8212	7851,0	34752,3
53,78	1,765	0,407	0,4366	0,7709	8278,7	35039,6
56,74	1,928	0,453	0,3708	0,7147	8707,8	35319,4
59,70	2,101	0,504	0,3105	0,6524	9138,4	35591,0
62,66	2,287	0,559	0,2551	0,5833	9570,7	35853,5
65,62	2,484	0,619	0,2042	0,5071	10004,6	36106,2
68,58	2,694	0,684	0,1571	0,4232	10440,4	36348,3
71,54	2,917	0,755	0,1135	0,3311	10878,1	36578,7
74,50	3,154	0,830	0,0730	0,2303	11317,6	36796,6
77,45	3,405	0,912	0,0353	0,1201	11759,0	37001,0
80,41	3,671	1,000	0,0000	0,0000	12202,3	37190,9

Используя полученный шаг по температуре, определим ряд значений температур, прибавляя величину шага к предыдущему значению температуры, начиная с  $t_{\text{НKK}}^{\text{кип}}$ . При полученных значениях будем вести все дальнейшие расчеты; результаты приведены в таблице 7. Покажем порядок расчета необходимых величин для температуры 44,91 °C.

Рассчитываем давление насыщенного пара каждого компонента по формуле (1.19):

$$P_{\text{НKK}} = 10^{3,9929 - \frac{1075,8}{233,4 + 44,91}} = 1,341 \text{ атм};$$

$$P_{\text{ВKK}} = 10^{4,031 - \frac{1215}{221 + 44,91}} = 0,29 \text{ атм}.$$

Анализ второго и третьего столбцов таблицы 7 показывает, что при температуре кипения НKK давление его насыщенного пара равно общему давлению в системе и в дальнейшем оно только возрастает. Для ВKK при данной температуре (36,03 °C) давление насыщенного пара ниже общего давления в системе, при увеличении температуры оно также возрастает и только в последней строке при температуре кипения ВKK становится равным общему давлению.

Для построения X-Y диаграммы значения мольной доли НKK в жидкости x могут быть приняты любыми в интервале 0 – 1, однако для расчета данной



величины именно при определенных температурах следует использовать формулу, выведенную из уравнения Дальтона для бинарной смеси:

$$x = \frac{\pi - P_{\text{ВКК}}}{P_{\text{НKK}} - P_{\text{ВКК}}} \quad (2.64)$$

$$x = \frac{1 - 0,29}{1,341 - 0,29} = 0,6758.$$

Мольную долю НКК в паре рассчитываем по формуле (1.3):

$$y = \frac{1,341}{1} \cdot 0,6758 = 0,9061.$$

Можно заметить, что мольная доля НКК в паровой фазе превышает аналогичный показатель для жидкой фазы при всех температурах, что объясняется тем, что данный компонент концентрируется в парах.

Массовую энтальпию чистых компонентов в жидкой ( $h'$ ) и паровой ( $H'$ ) фазах рассчитываем по следующим эмпирическим зависимостям:

$$h' = \frac{1,689t + 0,0017t^2}{\sqrt{0,9943\rho_4^{20} + 0,00915}}; \quad (2.65)$$

$$H' = (210 + 0,457t + 0,000584t^2)(4,013 - \rho_4^{20}) - 309. \quad (2.66)$$

где  $\rho_4^{20}$  – относительная плотность углеводорода (таблица 2).

$$h'_{\text{НKK}} = \frac{1,689 \cdot 44,91 + 0,0017 \cdot 44,91^2}{\sqrt{0,9943 \cdot 0,626 + 0,00915}} = 99,73 \text{ кДж/кг};$$

$$h'_{\text{ВКК}} = \frac{1,689 \cdot 44,91 + 0,0017 \cdot 44,91^2}{\sqrt{0,9943 \cdot 0,879 + 0,00915}} = 84,36 \text{ кДж/кг};$$

$$H'_{\text{НKK}} = (210 + 0,457 \cdot 44,91 + 0,000584 \cdot 44,91^2) \times \\ \times (4,013 - 0,626) - 309 = 475,72 \text{ кДж/кг};$$

$$H'_{\text{ВКК}} = (210 + 0,457 \cdot 44,91 + 0,000584 \cdot 44,91^2) \times \\ \times (4,013 - 0,879) - 309 = 417,15 \text{ кДж/кг}.$$

Полученные значения необходимо пересчитать в мольные энтальпии, умножив первые на молекулярную массу компонента:

$$h_{\text{НKK}} = 99,73 \cdot 72 = 7195,4 \text{ кДж/кмоль};$$

$$h_{\text{ВKK}} = 84,36 \cdot 78 = 6588,8 \text{ кДж/кмоль};$$

$$H_{\text{НKK}} = 475,72 \cdot 72 = 34321,3 \text{ кДж/кмоль};$$

$$H_{\text{ВKK}} = 417,15 \cdot 78 = 32582,4 \text{ кДж/кмоль}.$$

Мольную энтальпию паровой и жидкой фазы, представляющие собой смеси НKK и ВKK, определяем по следующим формулам с учетом их состава:

$$h = h_{\text{НKK}}x + h_{\text{ВKK}}(1 - x); \quad (2.67)$$

$$H = H_{\text{НKK}}y + H_{\text{ВKK}}(1 - y); \quad (2.68)$$

$$h = 7195,4 \cdot 0,6758 + 6588,8 \cdot (1 - 0,6758) = 6998,8 \text{ кДж / кмоль};$$

$$H = 34321,3 \cdot 0,9061 + 32582,4 \cdot (1 - 0,9061) = 34158,1 \text{ кДж / кмоль}.$$

### 2.9.2 Расчет числа теоретических тарелок по диаграмме X-Y

1 В координатах x-y откладываются значения мольной доли НKK в жидкости x и паре y и по полученным точкам строится кривая равновесия (рисунок 14).

2 На диагонали отмечается точка 1, соответствующая дистилляту и имеющая координаты ( $y_D$ ;  $y_D$ ).

3 Также на диагонали отмечается сырьевая точка 2 по известным координатам ( $x_L$ ;  $x_L$ ).

4 Рассчитывается координата по оси абсцисс для точки 3:

$$x = \frac{x_L}{1 - e}; \quad (2.69)$$

$$x = \frac{0,5}{1 - 0,5} = 1.$$

Тока 3 отмечается на оси абсцисс.

5 Рассчитывается координата по оси ординат для точки 4:

$$x = \frac{x_L}{e}; \quad (2.70)$$

$$x = \frac{0,5}{0,5} = 1.$$

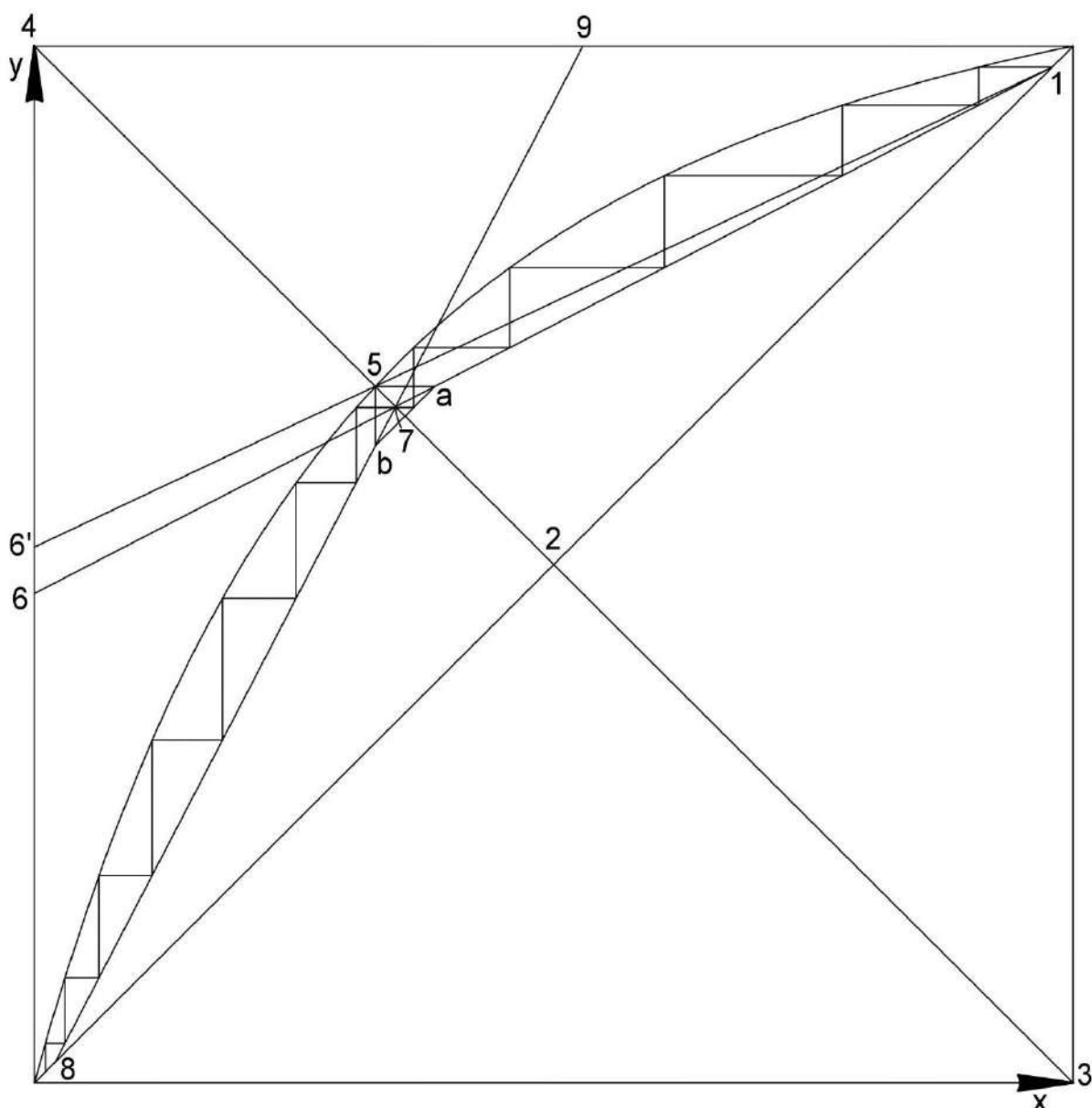


Рисунок 14 – Графическое определение числа теоретических тарелок на X-Y диаграмме

Точка 4 отмечается на оси ординат.

6 Через точки 2, 3, 4 проводится линия пересечения рабочих линий.

7 Отмечается точка пересечения линии пересечения рабочих линий (3-2-4) и кривой равновесия – точка 5. По шкале оси абсцисс определяется мольная доля НКК в жидкости в данной точке, соответствующая процессу однократного испарения сырья в зоне питания колонны  $x_c$ . В данном примере  $x_c = 0,3281$ .

8 Через точки 1 и 5 проводится прямая до пересечения с осью ординат, отмечается точка пересечения – точка 6'. Полученная прямая называется линией встречных неравновесных потоков (или рабочей линией) концентрационной секции колонны в режиме минимального орошения. Ордината точки 6' (в данном примере  $y = 0,5168$ ) соответствует величине отсечки, которая в соответствии с

уравнением рабочей линии для концентрационной секции (2.25) может быть выражена формулой

$$y = \frac{y_D}{F_{\min} + 1}, \quad (2.71)$$

где  $F_{\min}$  – минимальное флегмовое число или флегмовое число в режиме минимального орошения.

Отсюда можно выразить  $F_{\min}$ :

$$F_{\min} = \frac{y_D}{y} - 1; \quad (2.72)$$

$$F_{\min} = \frac{0,98}{0,5168} - 1 = 0,896.$$

9 По следующему выражению определяется флегмовое число в рабочем режиме:

$$F = nF_{\min}, \quad (2.73)$$

где  $n$  – коэффициент избытка орошения. Данный параметр показывает, во сколько раз рабочее флегмовое число больше минимального.

$$F = 1,2 \cdot 0,896 = 1,076.$$

10 Обратным ходом рассчитывается новая ордината для точки 6:

$$y = \frac{y_D}{F + 1} = \frac{0,98}{1,076 + 1} = 0,472,$$

отмечается точка 6 и проводится прямая 1-6, которая называется линией встречных неравновесных потоков (рабочей линией) для концентрационной секции колонны в рабочем режиме.

11 Отмечается точка пересечения рабочей линии 1-6 и линии пересечения рабочих линий 3-2-4 и отмечается точка 7.

12 На диагонали наносится точка 8, соответствующая остатку и имеющая координаты ( $x_R$ ;  $x_R$ ).

13 Через точки 8 и 7 проводится прямая до пересечения с верхней стороной квадрата, отмечается точка 9. Полученная прямая называется линией встречных неравновесных потоков (или рабочей линией) отгонной секции колонны в рабочем режиме.

14 Абсцисса точки 9 (в данном примере  $x = 0,5279$ ) соответствует величине отсечки, которая в соответствии с уравнением рабочей линии для отгонной секции (2.42) выражается формулой

$$x = \frac{S + x_R}{S + 1}. \quad (2.74)$$

Отсюда можно выразить величину парового числа  $S$  в рабочем режиме:

$$S = \frac{x - x_R}{1 - x}; \quad (2.75)$$

$$S = \frac{0,5279 - 0,02}{1 - 0,5279} = 1,076.$$

15 Из точки 5 проводятся горизонтальная и вертикальная прямые (параллельные осям координат) вправо и вниз до пересечения с рабочими линиями 1-6 и 8-9 соответственно, — отмечаются точки «а» и «b», после соединения которых отрезком получаем линию зоны питания.

16 Расчет начинаем с верха колонны: из точки 1, соответствующей дистилляту и пару на верхней тарелке колонны, проводим прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой равновесия. Полученная точка будет соответствовать первой тарелке, а ее координата по оси абсцисс — мольной доли НКК в жидкости, стекающей с первой тарелки на вторую.

17 По составу данной жидкости может быть найден состав встречного пара, поднимающегося со второй тарелки. Для этого проводим линию, параллельную оси ординат вниз до пересечения с рабочей линией 1-6.

18 Из полученной точки далее аналогично проводим линию на кривую равновесия и далее на рабочую и т.д. до того момента, пока очередная точка на линии равновесия не окажется над линией зоны питания. Эта точка будет соответствовать последней тарелке в концентрационной секции колонны.

19 Из данной точки опускаем линию на линию зоны питания «a-b», далее на кривую равновесия и дальше порядок построения аналогичен, только в качестве условия встречности используется линия 8-9 для отгонной секции.

20 Построения проводим до тех пор, пока не попадаем в точку 8, соответствующую жидкости на последней тарелке и остатку; или переходим через точку 8 с запасом в одну тарелку.

21 По готовой диаграмме можно посчитать число теоретических тарелок (как число ступенек) в концентрационной секции  $N_k$ , в отгонной секции  $N_o$  и общее  $N$ . В рассматриваемом примере получилось (рисунок 14):  $N_k = 5$ ,  $N_o = 7$ ,  $N = 12$ .

Таким образом, для разделения сырья состава  $x_L = 0,5$  (50 % пентана), подаваемого в колонну с долей отгона 0,5, на дистиллят состава  $y_D = 0,98$  (98 % пентана) и остаток состава  $x_R = 0,02$  (2 % пентана) при давлении 0,1 МПа потребуется 12 теоретических тарелок, флегмовое число должно составить при этом 1,076 (минимальное флегмовое число равно 0,896).

### 2.9.3 Расчет числа теоретических тарелок по изобарной и тепловой диаграммам

Представленная выше методика расчета числа теоретических тарелок по диаграмме X-Y не учитывает тепловые свойства участвующих в ректификации компонентов, поскольку при выводе уравнений рабочих линий 1-6 и 8-9 предполагалось постоянство флегмового и парового чисел соответственно по высоте колонны. Учет изменения флегмового числа по высоте колонны можно осуществить с помощью тепловой диаграммы, поскольку на ней рабочая линия может быть проведена для каждой отдельной тарелки.

Однако при расчете по тепловой диаграмме необходимо знать положение соответствующих изотерм (условие равновесия), поэтому тепловую диаграмму используют совместно с изобарной, которую располагают внизу так, чтобы диаграммы находились в проекционной взаимосвязи.

1 Определяются места расположения полюсов в режиме минимального орошения (рисунок 15). Для этого на оси абсцисс каждой диаграммы отмечаются составы дистиллята ( $y_D$ ) и остатка ( $x_R$ ) и через полученные точки по всей высоте диаграмм проводятся линии, параллельные осям ординат.

На нижней кривой изобарной диаграммы (линии кипящей жидкости) наносится точка  $g_c$  по величине  $x_c$  из пункта 7 раздела 2.9.2; данная точка соответствует жидкости, полученной в результате однократного испарения сырья в зоне питания колонны.

Из полученной точки проводится изотерма до пересечения с верхней кривой (линией насыщенного пара), отмечается точка  $G_c$ ; данная точка соответствует пару, полученному в результате однократного испарения сырья в зоне питания колонны.

Обе точки сносятся с нижней и верхней кривых изобарной диаграммы на соответствующие кривые тепловой диаграммы. В дальнейшем аналогично точки с одной диаграммы будут переноситься на другую диаграмму в соответствии с правилом: с верхней линии – на верхнюю, с нижней – на нижнюю.

Через отмеченные точки  $g_c$  и  $G_c$  на тепловой диаграмме на всю ее ширину проводится прямая до пересечения с нанесенными ранее вертикальными линиями и отмечаются полюса для концентрационной  $P_{2min}$  и для отгонной  $P_{1min}$  секции колонны в режиме минимального орошения.

2 На основе полученных точек определяются полюса в рабочем режиме. Для этого измеряется отрезок 1- $P_{2min}$ , длина которого в координатах теплосодержания соответствует отношению  $\left(\frac{d}{D}\right)_{min}$  (см. рисунок 4). По формуле, аналогичной формуле (2.73) определяется величина теплоотвода в рабочем режиме:

$$\left(\frac{d}{D}\right) = n \left(\frac{d}{D}\right)_{min} . \quad (2.76)$$

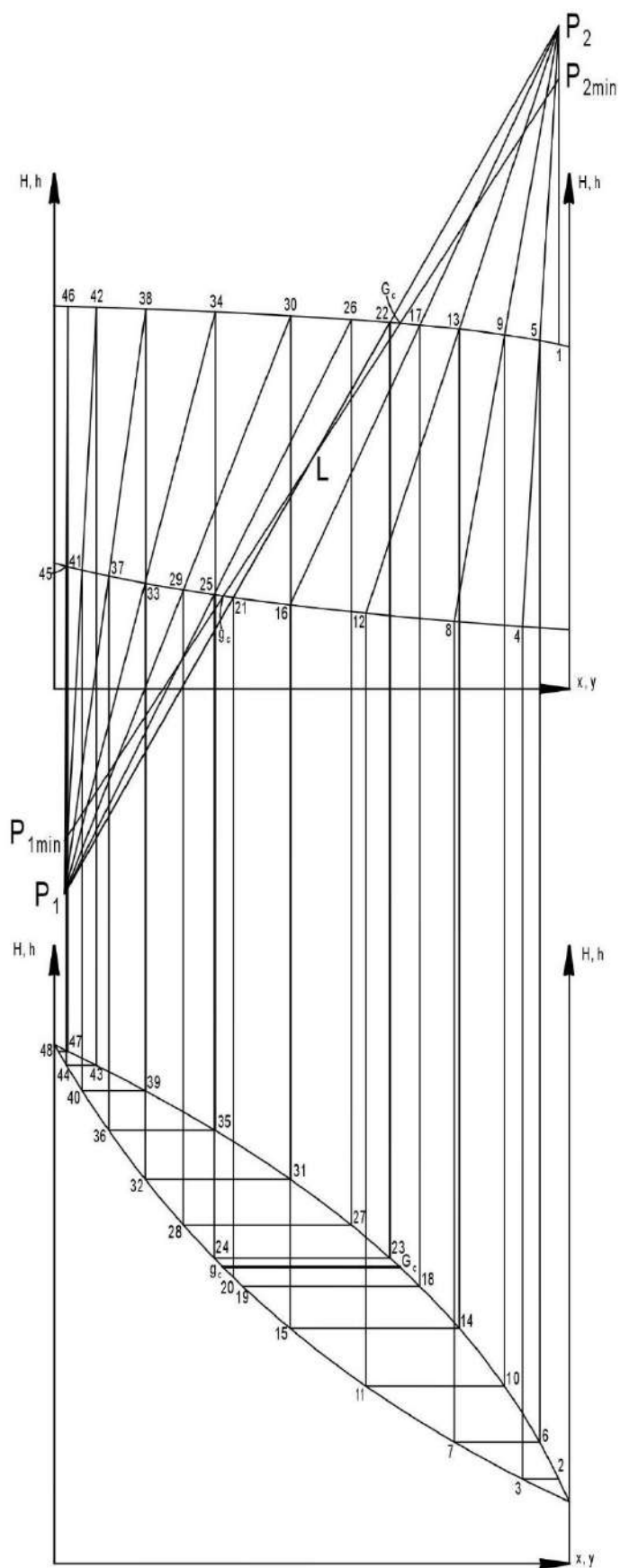


Рисунок 15 – Графическое определение числа теоретических тарелок на изобарной и тепловой диаграммах

Измерения и расчеты можно проводить в масштабах чертежа, поскольку полученное новое отношение снова откладывается на диаграмме от точки 1 вверх – отмечается точка  $P_2$  – полюс для концентрационной секции колонны в рабочем режиме.

Линия, соединяющая полюса для обеих секций, пройдет через точку  $P_2$  и через сырьевую точку L. Последняя может быть найдена на отрезке  $P_{1min}-P_{2min}$  по составу сырья  $x_L$ .

Через точки  $P_2$  и L проводится прямая до пересечения с противоположной вертикальной линией и отмечается полюс для отгонной секции в рабочем режиме  $P_1$ .

3 Расчет начинаем с верха колонны с точки 2, расположенной на линии насыщенного пара изобарной диаграммы и соответствующей составу дистиллята и пара, поднимающегося с первой тарелки.

По данному пару, используя условие равновесия, можем найти точку, соответствующую жидкости, стекающей с первой тарелки. Для этого проводим изотерму до пересечения с линией кипящей жидкости – получаем точку 3.

4 По полученной жидкости на первой тарелке можно определить состав встречного пара, поднимающегося со второй тарелки. Для этого нужно использовать условие встречности, выражаемое на тепловой диаграмме рабочими линиями, проходящими через соответствующий полюс.

Поэтому точку 3 поднимаем на тепловую диаграмму, получаем точку 4, соединяем ее отрезком с полюсом концентрационной секции  $P_2$  и отмечаем точку пересечения данного отрезка с линией насыщенного пара – точку 5.

5 Точка 5 соответствует пару, поднимающемуся со второй тарелки. Далее аналогично пункту 3 можно определить равновесную с ним жидкость, стекающую уже со второй тарелки.

Для этого точку 5 с верхней линии тепловой диаграммы сносим на верхнюю линию изобарной диаграммы – получаем точку 6 и из точки 6 проводим изотерму на нижнюю кривую линию – отмечаем точку 7.

6 В дальнейшем построения аналогичны:

- для определения равновесной жидкости по известному пару на тарелке проводим изотерму влево на изобарной диаграмме;
- для определения встречного пара по стекающей жидкости соединяем точку последней на тепловой диаграмме с полюсом  $P_2$ ;
- переходы между диаграммами нужны для того, чтобы переходить от одного условия к другому, например, от условия равновесия к условию встречности и наоборот.

7 Подобные построения возможны только до тех пор, пока не будет получена жидкость, стекающая с нижней тарелки концентрационной секции  $g_k$  (см. рисунок 12). На изобарной диаграмме рисунка 15 этой жидкости соответствует точка 19, которая ближе всего к точке  $g_c$ , не переходя ее по линии кипящей жидкости. Дальнейшие же расчеты возможны только с суммарным потоком жидкости  $g_m$ , состав которого можно определить по уравнению (2.60), по второй формуле. Параметры  $x_c$  и F в данном уравнении известны из



предыдущих расчетов. Поэтому определяем неизвестный выход дистиллята по формуле (2.6):

$$\frac{D}{L} = \frac{0,5 - 0,02}{0,98 - 0,02} = 0,5;$$

$$x_m = \frac{(1 - 0,5) \cdot 0,3281 + 0,5 \cdot 1,076 \cdot 0,3659}{1 - 0,5 + 0,5 \cdot 1,076} = 0,3477.$$

Как можно видеть, условие (2.52) выполняется. Наносим точку 20, соответствующую составу полученного суммарного потока.

8 Данная точка поднимается на нижнюю кривую тепловой диаграммы (точка 21), но рабочая линия проводится уже через полюс  $P_1$ , поскольку зона питания пройдена, и мы находимся в отгонной секции колонны. Вплоть до конца расчета используется именно этот полюс.

Определяем точку пересечения проведенной рабочей линии с линией насыщенно пара – точку 22 и дальше аналогично проводим графические построения, попеременно используя условия встречности и равновесия.

9 Расчет заканчиваем, когда точка кипящей жидкости очередной изотермы не пересечет вертикальную линию, проведенную по составу остатка  $x_R$ , – точка 48. Считаем число полученных изотерм (оно соответствует числу теоретических тарелок), получаем тот же результат, что и на диаграмме X-Y – 12 тарелок. Результат может как совпадать, так и отличаться, но по тепловой диаграмме он будет безусловно точнее.

## 2.10 Режимы работы ректификационной колонны

Существуют три режима работы ректификационной колонны:

- режим минимального орошения;
- режим полного орошения;
- рабочий режим.

Свое название они получили по величине флегмового числа, поэтому рассмотрим, какие значения может принимать этот параметр и какие изменения при этом будут происходить на диаграммах.

Флегмовое число не может быть ниже некоторого минимального значения ( $F_{\min}$ ), даже если число тарелок, установленных в колонне, достигает бесконечности. Только по достижении этой величины достигается заданная степень разделения и устанавливается режим минимального орошения (РМО). В данном режиме рабочие линии 1-6 и 8-9 на диаграмме X-Y проходят через точку 5, другой же их конец (точки 1 и 8) закреплен неподвижно. На тепловой диаграмме режим минимального орошения характеризуется определенным положением полюсов: отрезок, их соединяющий, совпадает с изотермой однократного испарения сырья  $g_c$ - $G_c$ . В результате полюс концентрационной

секции  $P_2$  занимает самое нижнее свое положение, а полюс отгонной секции  $P_1$  – самое верхнее.

В режиме полного орошения (РПО) все пары, дошедшие до верха колонны, конденсируются и полностью направляются обратно в колонну; отбор дистиллята не осуществляется. Поэтому, согласно выражению (2.20), флегмовое число стремится к бесконечности. С другой стороны, отношение (2.71) стремится к нулю и рабочая линия 1-6 сливается с диагональю. То же самое происходит с рабочей линией для отгонной секции 8-9. В результате рабочее поле на диаграмме X-У представляет собой две линии: кривую равновесия и диагональ. Первая выражает условие равновесия, а вторая – условие встречности. Расчет числа тарелок сводится к построению ступенчатой линии между ними, причем число ступеней получится минимальным и даст минимальное число тарелок  $N_{\min}$ . На тепловой диаграмме режим полного орошения выразится тем, что полюса  $P_2$  и  $P_1$  будут находиться бесконечно далеко вверху и внизу соответственно, а рабочие линии будут строго вертикальны и параллельны оси ординат.

Рабочий режим (РР) занимает промежуточного положение между описанными двумя крайними режимами. Ему соответствует определенное сочетание двух важнейших параметров процесса ректификации:  $F$  и  $N$  (флегмовое число и число теоретических тарелок).

Все три режима можно представить в виде таблицы 8.

Таблица 8 – Режимы работы ректификационной колонны

Режим	$N$	$F$	Число режимов
РМО	$\infty$	$F_{\min}$	1
РПО	$N_{\min}$	$\infty$	1
РР	$N$	$F$	$\infty$

На практике при проектировании новой колонны сначала определяются  $N_{\min}$  и  $F_{\min}$ , ниже которых не могут быть приняты данные параметры. Следующей задачей является оптимизация – поиск того наилучшего сочетания  $N$  и  $F$  рабочих, которые обеспечивают получение продуктов заданного качества при минимальных капитальных и эксплуатационных затратах.

При эксплуатации готовой колонны число реальных тарелок, а значит, и число теоретических тарелок, определено и неизменно. Заданное качество разделения обеспечивается при соответствующем флегмовом числе; при меньших величинах получается продукт худшего качества, при больших – лучшего. Все эти закономерности могут быть показаны, например, на X-У диаграмме.

## 2.11 Контрольные вопросы

- 1 Каким потокам в реальной колонне соответствуют точки на диаграмме X-Y: 1, 2, 5, 8?
- 2 Покажите на диаграмме X-Y точку дистиллята; остатка; сырьевую точку.
- 3 Чем выражается условие равновесия на диаграмме X-Y, на изобарной диаграмме, на тепловой диаграмме?
- 4 Чем выражается условие встречности на диаграмме X-Y, на изобарной диаграмме, на тепловой диаграмме?
- 5 Выведите уравнение рабочей линии для концентрационной/отгонной секции колонны на диаграмме X-Y.
- 6 Выведите уравнение рабочей линии для концентрационной/отгонной секции колонны на тепловой диаграмме.
- 7 Чем отличаются друг от друга линии 1-6 и 1-6'?
- 8 От чего зависит положение линии пересечения рабочих линий?
- 9 Покажите на диаграмме X-Y, как изменится положение линии пересечения рабочих линий при увеличении/уменьшении доли отгона сырья.
- 10 Как называется расчет числа теоретических тарелок с помощью диаграммы X-Y?
- 11 В чем заключается расчет числа теоретических тарелок методом «от тарелки к тарелке»?
- 12 Что такое флегмовое число, паровое число?
- 13 Составьте уравнение общего и покомпонентного материального баланса полной простой колонны; концентрационной колонны; отгонной колонны.
- 14 Составьте уравнение теплового баланса полной простой колонны; концентрационной колонны; отгонной колонны.
- 15 Как рассчитывается условное теплосодержание дистиллята, остатка?
- 16 Как рассчитывается условное теплосодержание дистиллята и остатка с помощью тепловой диаграммы?
- 17 Рассчитайте коэффициент относительной летучести при температуре: верха колонны, низа колонны, средней.
- 18 Изобразите схему смешения паровых и жидкостных потоков в зоне питания колонны.
- 19 Нанесите на X-Y диаграмме рабочие линии с помощью данных тепловой диаграммы в случае, когда флегмовое (и паровое) число изменяется по высоте концентрационной (и отгонной) секции колонны.
- 20 Расскажите порядок расчета числа теоретических тарелок на X-Y диаграмме; на изобарной и тепловой диаграммах.
- 21 Покажите на диаграмме X-Y примерное положение рабочих линий, а на тепловой диаграмме примерное положение полюсов в случае увеличения коэффициента избытка орошения по сравнению с заданным.
- 22 Покажите на диаграмме X-Y, что произойдет с дистиллятом, если флегмовое число установится ниже, чем  $F_{\min}$ .

23 Покажите на диаграмме X-У, что произойдет с остатком, если паровое число установится ниже, чем  $S_{\min}$ .

24 Как в данном задании среди бесконечного числа возможных рабочих режимов был выбран необходимый?

25 Если паровое число зависит от флегмового, то в каких случаях основное внимание уделяют именно паровому числу?

26 Покажите, как можно рассчитать число теоретических тарелок с использованием всех трех диаграмм, начиная расчет с низа колонны.

27 Покажите изотерму на тепловой диаграмме при любом заданном составе кипящей жидкости или насыщенного пара.

28 Определите для данного задания число реальных тарелок с КПД, равным 0,53.

29 Определите для данного задания высоту насадочной части ректификационной колонны для насадки, имеющей ВЭТТ, равную 0,4 м.

30 Определите количества полученных продуктов (дистиллята и остатка), а также абсолютные величины теплоотвода в конденсаторе и теплоподвода в кипятильнике, если количество сырья, поступающего на переработку, составляет 50 кмоль/ч.

31 В какой секции (укрепляющей или отгонной) больше потоки жидкости на тарелках, чем пара, и наоборот? Почему?

32 Для чего необходимо знать/рассчитывать  $F_{\min}$  и  $N_{\min}$ ?

### 3 Расчет процесса ректификации в сложных разделительных системах

Методы расчета статических режимов ректификационных колонн делятся на проектные и поверочные. Во-первых, требуется определить количество тарелок при заданных ограничениях на качество получаемых продуктов (как в предыдущем разделе), во-вторых – составы продуктовых потоков при заданном количестве тарелок. Большинство существующих методов относится к разряду поверочных – это различные модификации методик Льюиса – Мачесона и Тиле – Геддеса [5]. Для того чтобы решать задачу проектирования с использованием этих методов, требуется ведение итерационного поиска по общему числу тарелок колонны. Подобные методы лежат в основе расчета ректификационных колонн в среде современных пакетов моделирующих программ химико-технологических процессов, таких как Aspen HYSYS.

Данные методы используются, как правило, для расчета сложных разделительных систем: ректификационных колонн со многими вводами и выводами, многосвязными потоками, которые практически невозможно рассчитывать потарелочными методами. Поэтому ввиду сложности данных методов в данном разделе будет рассмотрен алгоритм расчета простой полной ректификационной колонны, имеющей одно питание и два продуктовых потока (рисунок 3). Первая и последняя тарелки в колонне будут соответственно парциальным конденсатором и ребойлером; таким образом, число тарелок в собственно тарельчатой секции будет равно  $N-2$ .

#### 3.1 Общая система уравнений, описывающая процесс

Процесс ректификации описывается системой уравнений покомпонентного, общего материального и теплового балансов, фазового равновесия, суммирования покомпонентных потоков пара и жидкости. Ниже они рассмотрены по отдельности; обозначения в уравнениях соответствуют рисункам 3, 5, 12.

Уравнение общего материального баланса:

$$G_{j+1} + g_{j-1} + G_c + g_c = G_j + g_j. \quad (3.1)$$

Данное уравнение записано в общем виде:

- слагаемые  $G_c$  и  $g_c$  будут присутствовать только для тарелки питания, для всех остальных тарелок они равны нулю;
- для первой тарелки (парциального конденсатора) будет отсутствовать встречный поток жидкости сверху  $g_{j-1}$ ;
- для последней тарелки (ребойлера) будет отсутствовать поток поднимающегося пара снизу  $G_{j+1}$ .

Уравнение покомпонентного материального баланса:

$$G_{j+1,i} + g_{j-1,i} + G_{c,i} + g_{c,i} = G_{j,i} + g_{j,i}. \quad (3.2)$$

Данное уравнение имеет похожий вид, однако каждое слагаемое в нем является мольным расходом  $i$ -го компонента в соответствующем потоке.

Уравнение фазового равновесия:

$$G_{j,i} = m_{j,i} \cdot g_{j,i}, \quad (3.3)$$

где  $m_{j,i}$  – фактор отпарки, связывающий мольные расходы пара и жидкости, покидающие  $j$ -ю тарелку.

Как можно видеть, данное уравнение записано через абсолютные количества  $i$ -го компонента в паре и жидкости, а не через мольные доли, как в формуле (1.3). Для того чтобы получить формулу, связывающую коэффициент  $m_{j,i}$  с константой фазового равновесия, выразим потоки  $i$ -го компонента через суммарные потоки пара и жидкости:

$$\begin{cases} G_{j,i} = G_j y_{j,i}; \\ g_{j,i} = g_j x_{j,i}; \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y_{j,i} = \frac{G_{j,i}}{G_j}; \\ x_{j,i} = \frac{g_{j,i}}{g_j}. \end{cases} \quad (3.4)$$

Подставим полученные выражения мольных долей в уравнение (1.3), получим

$$\frac{G_{j,i}}{G_j} = K_{j,i} \frac{g_{j,i}}{g_j}. \quad (3.5)$$

После преобразования

$$\frac{G_{j,i}}{g_{j,i}} = K_{j,i} \frac{G_j}{g_j} \quad (3.6)$$

в левой части уравнения получим коэффициент  $m_{j,i}$ , а отношение, обратное отношению в правой части, заменим параметром

$$\Phi_j = \frac{g_j}{G_j}, \quad (3.7)$$

которое называется флегмовым отношением, или внутренним флегмовым числом.

Тогда окончательно получим величину фактора отпарки

$$m_{j,i} = \frac{K_{j,i}}{\Phi_j}. \quad (3.8)$$

Уравнения суммирования покомпонентных потоков пара и жидкости:

$$\begin{cases} G_j = \sum_{i=1}^n G_{j,i}; \\ g_j = \sum_{i=1}^n g_{j,i}. \end{cases} \quad (3.9)$$

В данном расчете  $N$  – это число тарелок, а  $n$  – число компонентов.

Уравнение теплового баланса:

$$G_{j+1}H_{j+1} + g_{j-1}h_{j-1} + G_cH_c + g_ch_c + B = G_jH_j + g_jh_j + d. \quad (3.10)$$

Данное уравнение так же, как и уравнения (3.1) и (3.2), записано в общем виде, и в нем будут отсутствовать те или иные слагаемые в зависимости от номера тарелки, для которого оно составлено:

- согласно тем же замечаниям, что и для уравнений (3.1) и (3.2);
- величина теплоподвода  $B$  будет присутствовать только в уравнении для последней тарелки (ребойлера);
- аналогично величина теплоотвода  $d$  будет указана только в уравнении для верхней тарелки, соответствующей парциальному конденсатору.

Среди рассмотренных уравнений независимыми являются (в скобках указано число уравнений):

- уравнения покомпонентного материального баланса ( $Nn$ );
- уравнения фазового равновесия ( $Nn$ );
- уравнения суммирования покомпонентных потоков пара и жидкости ( $2N$ );
- уравнения теплового баланса ( $N$ ).

Общее число независимых уравнений  $N(2n + 3)$ .

### 3.2 Расчет ректификационных колонн при заданных тепловых нагрузках

При поверочном расчете число тарелок задается изначально. Для однозначного выбора конкретного режима работы колонны требуется также задание флегмового числа (см. раздел 2.10). В описываемом методе расчета колонны это делается с помощью параметра, непосредственно влияющего на флегмовое число, – величины теплоотвода в конденсаторе. При этом также задается величина теплоподвода в ребойлере – параметр, определяющий паровое число отгонной секции. Таким образом, тепловые нагрузки всей колонны должны быть заданы. Очевидно, что выбор данных величин на практике может представлять определенные затруднения, поэтому ниже в примере будет рассмотрен один из способов их определения.



Алгоритм расчета ректификационной колонны при закрепленных тепловых нагрузках по высоте колонны представлен на рисунке 16. Как видно из рисунка, алгоритм состоит из двух итерационных контуров. Во внутреннем контуре определяются температуры на тарелках  $t_j$ . Во внешнем контуре – отношения потоков  $\Phi_j$ .

Расчет во внутреннем контуре осуществляется в следующей последовательности:

- первоначально произвольно принимаются значения  $\Phi_j$  и  $t_j$  (для лучшей сходимости расчета следует принимать адекватные значения данных величин);
- рассчитывают константы фазового равновесия  $K_{j,i}$  и фактора отпарки  $m_{j,i}$ ;
- рассчитывают значения  $g_{j,i}$  и  $G_{j,i}$ , решая систему уравнений покомпонентного материального баланса;
- вычисляют невязки теплового баланса по уравнению

$$E_j = \ln \frac{Q_j^{\text{прих}}}{Q_j^{\text{расх}}} = \ln \frac{G_{j+1}H_{j+1} + g_{j-1}h_{j-1} + B + G_c H_c + g_c h_c}{G_j H_j + g_j h_j + d}. \quad (3.11)$$

Здесь так же, как и в формулах (3.1), (3.2), (3.10), окончательный вид уравнения будет зависеть от номера тарелки, для которой оно составлено. Выполнение уравнения теплового баланса для  $j$ -й тарелки будет означать равенство числителя ( $Q_j^{\text{прих}}$ ) и знаменателя ( $Q_j^{\text{расх}}$ ), а значит, и равенство всей дроби единице. На практике естественно расхождение рассчитанного результата от единицы и, как следствие, отличие логарифма от нуля. Чем точнее результат расчета, тем ближе величина невязки  $E_j$  к нулю.

Заполняется матрица Якоби, которая используется для корректировки  $t_j$ . По достижении значения функции невязок по тепловому балансу

$$\Phi^E = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N E_j^2}{N}} \quad (3.12)$$

заданного минимального значения  $\varepsilon_1$  осуществляется выход из внутреннего цикла. Затем определяются невязки материального баланса по уравнению

$$m_j = \ln \frac{g_j}{\Phi_j G_j}. \quad (3.13)$$

Согласно формуле (3.7), при выполнении условия материального баланса дробь, стоящая внутри логарифма, будет равна единице. Далее аналогично уравнению (3.12) рассчитывается логарифм, и уже его величина должна быть как можно ближе к нулю.



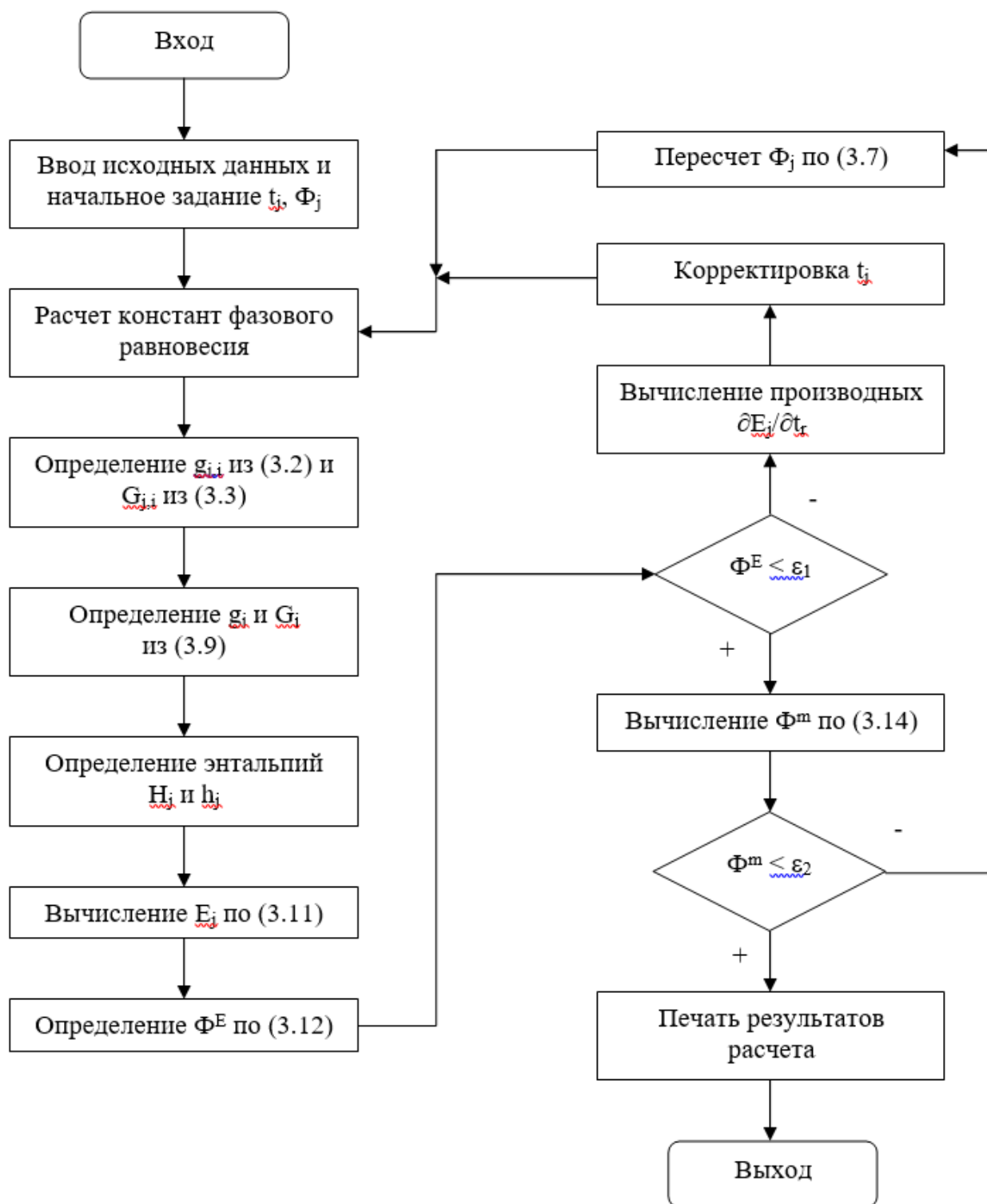


Рисунок 16 – Алгоритм расчета ректификационных колонн при закрепленных тепловых нагрузках

По достижении функции невязок по материальному балансу

$$\Phi^m = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N m_j^2}{n}} \quad (3.14)$$



независимых переменных  $t_j$  (во внутреннем итерационном цикле) рекомендуется градиентными методами [5], например, методом Ньютона – Рафсона.

Согласно данному методу, формируется матрица Якоби – матрица частных производных функций по независимым переменным. В описываемом алгоритме независимыми переменными являются температуры на тарелках  $t_j$ , а функциями, от них зависящими, – невязки теплового баланса на тарелках  $E_j$ . Так как в выражении для расчета величины  $E_j$  (3.11) присутствуют только три температуры (на самой  $j$ -й тарелке и на двух смежных), то матрица Якоби будет трехдиагональной и иметь следующий вид:

$$\bar{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial E_1}{\partial t_1} & \frac{\partial E_1}{\partial t_2} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial E_2}{\partial t_1} & \frac{\partial E_2}{\partial t_2} & \frac{\partial E_2}{\partial t_3} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial E_3}{\partial t_2} & \frac{\partial E_3}{\partial t_3} & \frac{\partial E_3}{\partial t_4} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial E_{N-1}}{\partial t_{N-2}} & \frac{\partial E_{N-1}}{\partial t_{N-1}} & \frac{\partial E_{N-1}}{\partial t_N} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{\partial E_N}{\partial t_{N-1}} & \frac{\partial E_N}{\partial t_N} \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

Для расчета частных производных в матрице (3.18) используются температуры на  $k$ -м (предыдущем) приближении. Далее определяется обратная матрица  $\bar{J}^{-1}$  и рассчитывается очередное приближение температуры:

$$t^{k+1} = t^k - \bar{J}^{-1} \left( t^k \right) \cdot \bar{E} \left( t^k \right). \quad (3.19)$$

Полученный вектор-столбец температур  $t^{k+1}$  подставляется в начало внутреннего цикла, и расчет повторяется до выполнения условия:  $\Phi^E < \varepsilon_1$ .

Независимые переменные  $\Phi_j$  (флегмовое отношение на каждой тарелке) корректируются во внешнем итерационном контуре методом простых итераций, т.е. последовательно пересчитываются по формуле (3.7) и подставляются в начало расчета до выполнения условия:  $\Phi^m < \varepsilon_2$ .

Значение точности функции невязок по тепловому балансу  $\varepsilon_1$  (во внутреннем итерационном контуре) можно принять равным 0,1 из условия достаточной точности определения температур в технических расчетах в 0,1 °С.

Для обеспечения условия равновесия на каждой тарелке, заключающееся в равенстве суммы мольных долей в жидкой и паровой фазах единице с точностью 0,0001, достаточно, чтобы критерий сходимости внешнего контура  $\Phi^m \leq 0,1 \%$ , т.е.  $\varepsilon_2 = 0,1$ .

### 3.3 Задание

Проведите поверочный расчет простой полной ректификационной колонны согласно заданию из предыдущего раздела (см. разделы 2.8 и 2.9) для разделения сырьевой смеси с расходом 100 кмоль/с.

В качестве исходных данных примите следующие параметры как по заданию (раздел 2.8 и таблица 6), так и по результатам расчета графическим методом (раздел 2.9):

- состав  $x_L$  и мольная доля отгона  $e$  сырья;
- давление в колонне  $\pi$ ;
- число тарелок в концентрационной  $N_k$  и отгонной  $N_o$  секциях;
- удельные величины теплоотвода в конденсаторе ( $d/D$ ) и теплоподвода в ребойлере ( $B/R$ ).

Рассчитайте для каждой тарелки:

- температуру  $t_j$ ;
- флегмовое отношение  $\Phi_j$ ;
- константы фазового равновесия  $K_{j,i}$  и фактор отпарки  $m_{j,i}$  для каждого компонента;
- покомпонентные расходы жидкости  $g_{j,i}$  и пара  $G_{j,i}$ ;
- суммарные расходы жидкости  $g_j$  и пара  $G_j$ ;
- количество и качество полученных продуктов (дистиллята и остатка).

### 3.4 Пример поверочного расчета ректификационной колонны при заданных тепловых нагрузках

Исходные данные:

- компоненты – пентан и бензол;
- $x_L = 0,5$ ;
- $e = 0,5$ ;
- $\pi = 0,1$  МПа;
- $N_k = 5$ ;
- $N_o = 7$ ;
- $d/D = 30962$  кДж/кмоль;
- $B/R = 31854$  кДж/кмоль.

Решение

Перед началом расчета должны быть известны параметры потоков, полученных в результате однократного испарения сырья. Другими словами, необходимо провести расчет процесса однократного испарения по методике, изложенной в разделе 1.

При известном расходе сырья и доле отгона можно легко определить количества образовавшихся жидкости и пара:  $G_c = 50$  кмоль/с,  $g_c = 50$  кмоль/с. Также температура составила  $58,8$  °С. Другие результаты расчета представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты однократного испарения сырья колонны

Компоненты	$x_{iL}$	$P_i$ , атм	$K_i$	$x_{ic}$	$y_{ic}$	$g_{ci}$ , кмоль/с	$G_{ci}$ , кмоль/с
Пентан	0,5000	2,048	2,048	0,3281	0,6719	16,4	33,6
Бензол	0,5000	0,488	0,488	0,6719	0,3281	33,6	16,4
$\Sigma$	1,0000			1,0000	1,0000	50,0	50,0

Также необходимо рассчитать абсолютные величины теплоотвода и теплоподвода. При расходе сырья 100 кмоль/с и ориентировочной величине выхода дистиллята 0,5 (см. раздел 2.9.3) расход дистиллята и остатка составит по 50 кмоль/с. Отсюда можно рассчитать тепловые нагрузки конденсатора и ребойлера:

$$d = 50 \cdot 30962 = 1548069 \text{ кВт};$$

$$B = 50 \cdot 31854 = 1592685 \text{ кВт}.$$

Первоначальные оценки температур  $t_j$  рассчитываем, принимая температуру на верхней и на нижней тарелках на 20 °С ниже и выше соответственно, чем температура сырья:  $t_1 = 38,8$  °С,  $t_2 = 78,8$  °С. Температуры на всех промежуточных тарелках определяем методом линейной интерполяции.

Далее задаемся величиной флегмового отношения  $\Phi_j$  для каждой тарелки, равной единице.

Рассчитываем константу фазового равновесия  $K_{j,i}$  и фактора отпарки  $m_{j,i}$  для пентана и бензола с использованием формул (1.3), (1.19) и (3.8). После этого составляем матрицы коэффициентов и свободных членов для систем линейных уравнений (3.17) по пентану и бензолу по-отдельности. Полученные системы решаем методом обратной матрицы [6] в табличном редакторе Microsoft Excel. В качестве результата расчета получаем вектор-столбец покомпонентных расходов жидкости  $g_{j,i}$ , по элементам которого по уравнению (3.3) рассчитываем покомпонентные расходы пара  $G_{j,i}$ . С учетом полученных результатов по уравнениям (3.9) вычисляем суммарный расход пара и жидкости на каждой тарелке.

Далее для принятых значений температур рассчитываем энтальпии жидкой и паровой фаз на каждой тарелке – уравнения (2.65) – (2.68). После чего определяем величину невязки теплового баланса (уравнение (3.11)). Поскольку оно имеет относительно несложный вид, то для формирования матрицы Якоби выразим частные производные для  $E_j$  по трем температурам, входящим в энтальпии в данном уравнении. Для этого числитель и знаменатель дроби, стоящий под знаком логарифма в уравнении (3.11), обозначим соответственно как Ч и З. Тогда частные производные будут представлять собой следующие соотношения:

$$\frac{\partial E_j}{\partial t_{j-1}} = \frac{\text{Ч}'}{\text{З}} = \frac{g_{j-1} h'_{j-1}}{G_{j+1} H_{j+1} + g_{j-1} h_{j-1} + B + G_c H_c + g_c h_c}; \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial t_j} = -\frac{3'}{3} = -\frac{G_j H'_j + g_j h'_j}{G_j H_j + g_j h_j + d}; \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial t_{j+1}} = \frac{\Psi'}{\Psi} = \frac{G_{j+1} H'_{j+1}}{G_{j+1} H_{j+1} + g_{j+1} h_{j+1} + B + G_c H_c + g_c h_c}. \quad (3.22)$$

Производные энтальпий определяются путем дифференцирования выражений (2.65) – (2.68) по соответствующей температуре.

В остальном следуем алгоритму, изображенному на рисунке 16. Основные результаты расчета приведены на рисунках 17 – 19.

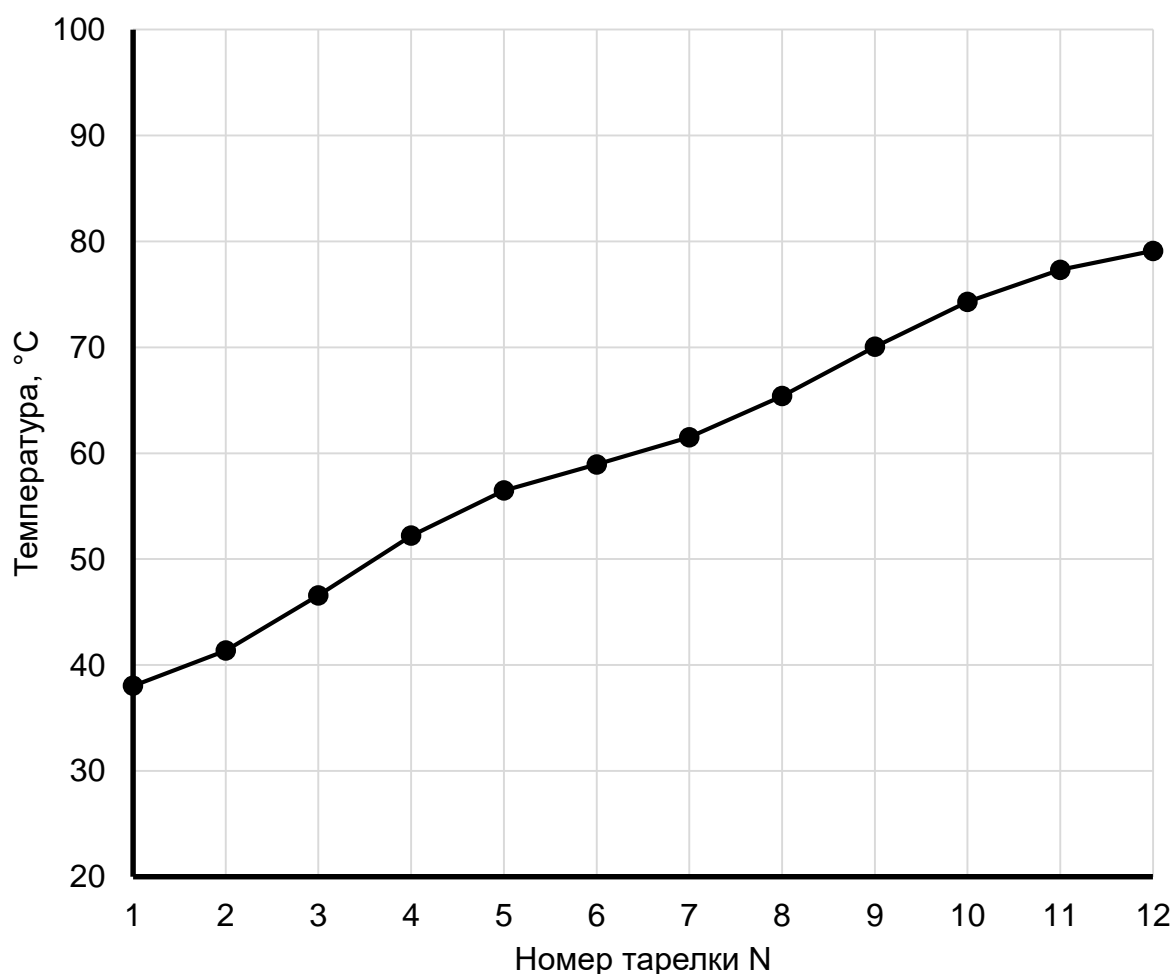


Рисунок 17 – График зависимости температуры от номера тарелки

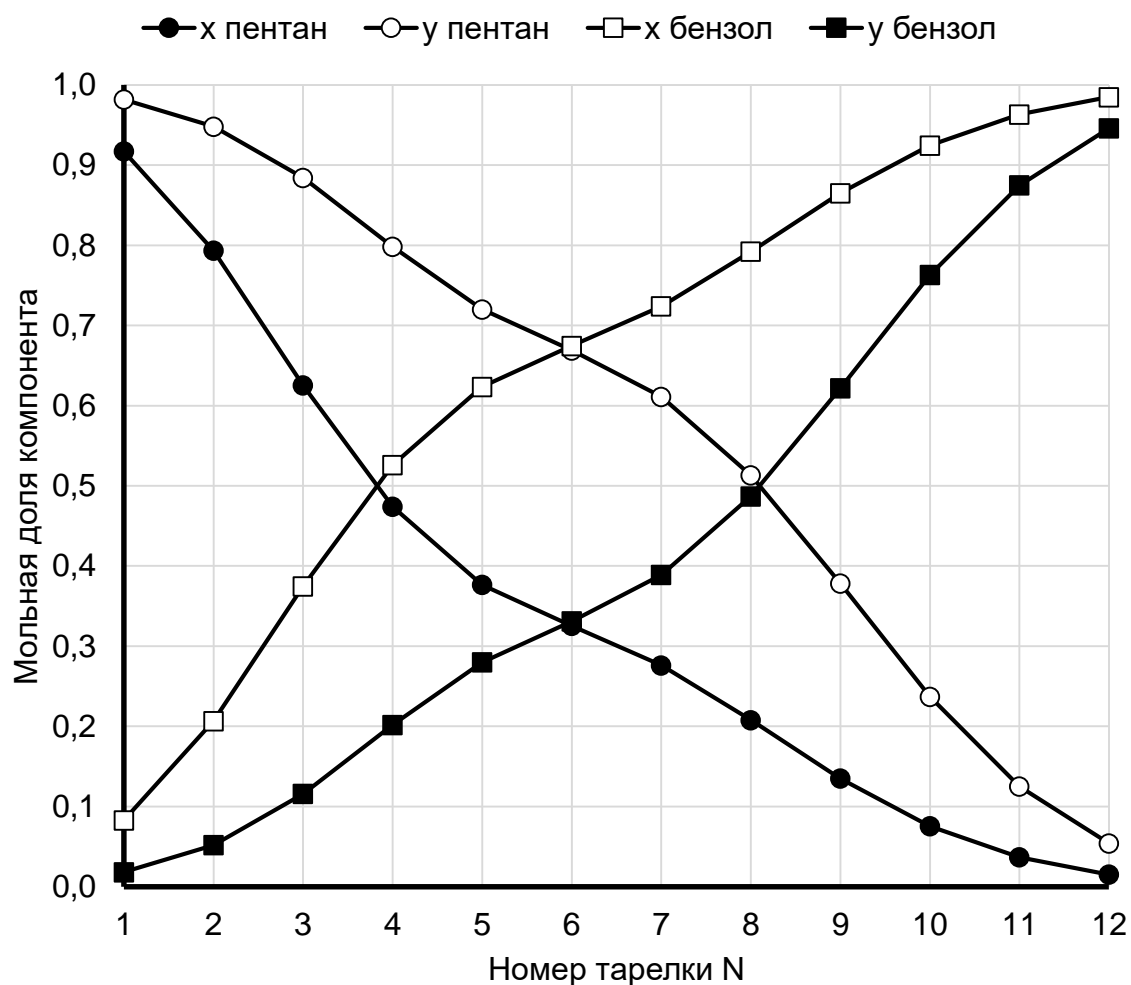


Рисунок 18 – Состав жидкости и пара на тарелках

### 3.5 Контрольные вопросы

1 Назовите уравнения, описывающие процесс ректификации в сложных разделительных системах.

2 Составьте уравнения общего и покомпонентного материального баланса для j-й тарелки.

3 Покажите, в каком виде записывается уравнение равновесия на тарелке в представленном алгоритме расчета колонны.

4 Что такое фактор отпарки? Как он связан с константой равновесия для i-го компонента?

5 Что такое флегмовое отношение?

6 Напишите уравнение для фактора абсорбции для концентрационной секции колонны.

7 Напишите уравнение теплового баланса для j-й тарелки; тарелки питания; парциального конденсатора; ребойлера.

8 Расскажите порядок расчета ректификационной колонны по описанному алгоритму.

9 Как рассчитывается невязка материального и теплового баланса на  $j$ -й тарелке?

10 Покажите, каким образом получается система линейных уравнений для определения покомпонентных расходов жидкости на тарелках.

11 Назовите методы, с помощью которых можно решить систему линейных уравнений материального баланса по  $i$ -му компоненту.

12 Каким образом производится корректировка температур при решении системы нелинейных уравнений теплового баланса?

13 Какие параметры должны задаваться в начале расчета колонны по описанному алгоритму?

14 Как рассчитываются функции невязок по материальному и тепловому балансам?

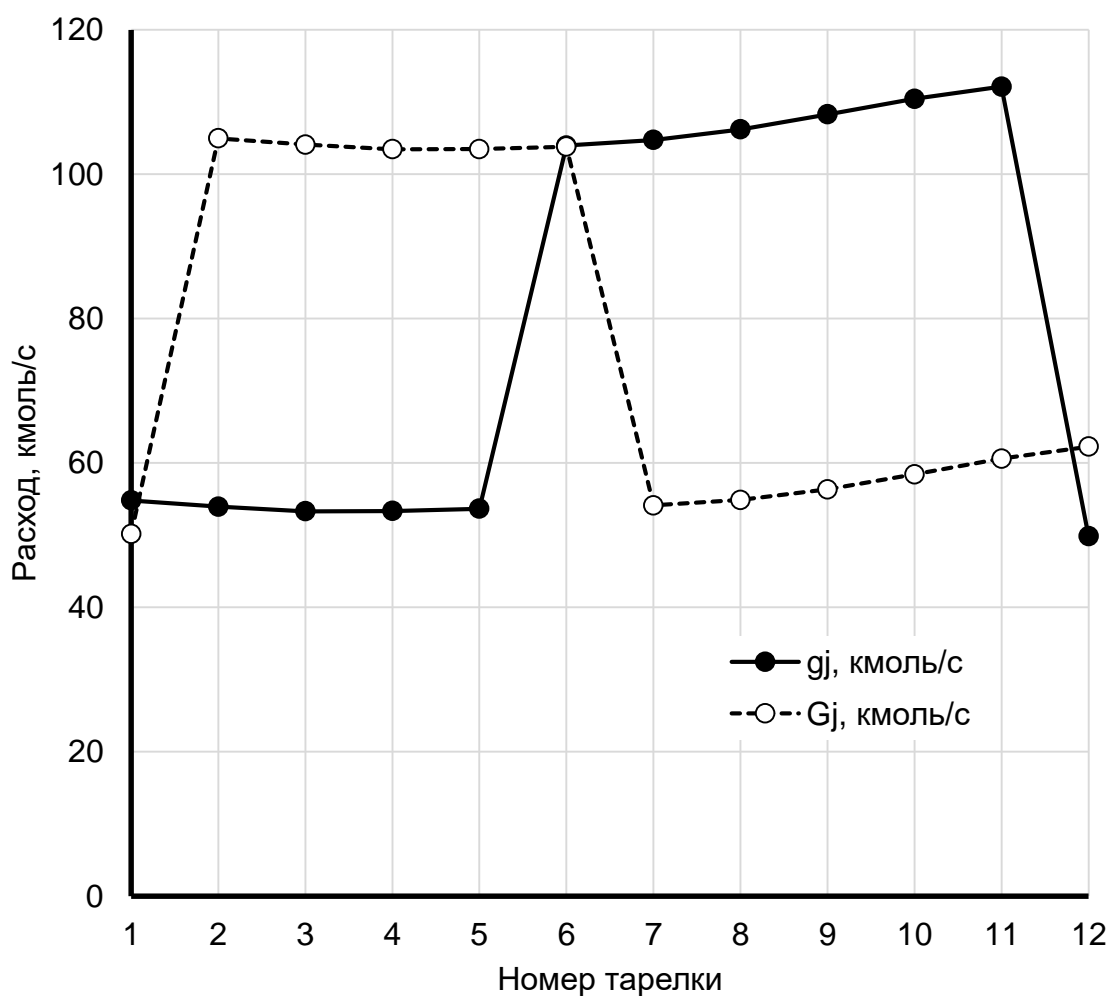


Рисунок 19 – Суммарные расходы пара и жидкости по высоте колонны



## 4 Абсорбция

### 4.1 Сущность процесса абсорбции

Процесс абсорбции заключается в избирательном поглощении компонентов газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). В промышленности процесс абсорбции применяется для разделения, осушки и очистки углеводородных газов.

Процесс абсорбции во многом сходен с ректификацией: внутри колонного аппарата также расположены контактирующие устройства и по высоте колонны навстречу друг другу движутся газовая и жидкая фазы (рисунок 20). Однако можно отметить и существенные отличия:

- сырье всегда подается вниз колонны в газообразном состоянии;
- на этом основании можно было бы отметить, что абсорбционная колонна работает как концентрационная секция обычной колонны, но в отличие от процесса ректификации, имеющего место в верхней секции ректификационной колонны, процесс абсорбции протекает в основном однонаправленно (компоненты переходят из газовой фазы в жидкую, но не наоборот);
- жидким орошением является абсорбент, конденсатор отсутствует, хотя в целом необходимо отметить, то процесс абсорбции протекает с выделением тепла.

Для расчета процесса абсорбции зачастую используют те же методы, что и при расчете ректификационных колонн (см. раздел 3), однако для расчета абсорбции так называемых сухих газов (содержащих извлекаемые компоненты в количестве не более 10–15 %) часто применяют метод Кремсера, пренебрегающий изменением количества потоков по высоте абсорбера. В данном разделе изложена методика расчета именно по этому методу.

### 4.2 Материальный баланс абсорбера

При расчете процесса абсорбции пользуются приведенными концентрациями, определяя составы как жидкой, так и газовой фаз по отношению к входящим в абсорбер потокам. Тогда приведенные концентрации по  $i$ -му компоненту для газовой и жидкой фаз  $j$ -й тарелки запишутся в виде

$$\begin{cases} Y_{j,i} = \frac{V_{j,i}}{V_{N+1}}; \\ X_{j,i} = \frac{L_{j,i}}{L_0}; \end{cases} \quad (4.1)$$

где  $V_{j,i}$  и  $L_{j,i}$  – мольные потоки  $i$ -го компонента на  $j$ -й тарелке в газовой и жидкой фазах соответственно;

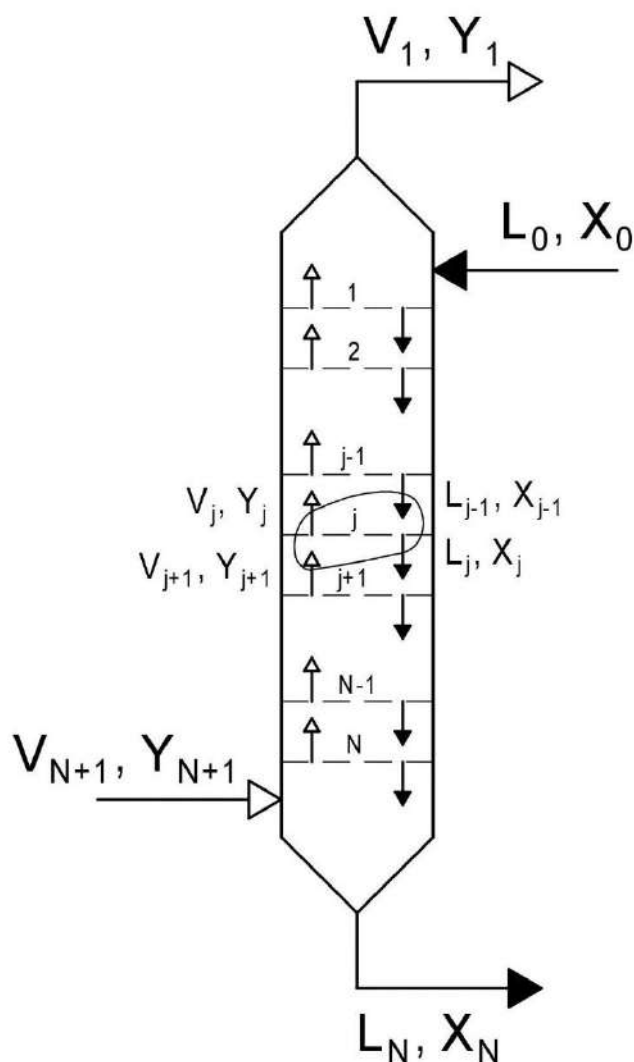


Рисунок 20 – Принципиальная схема абсорбера

$V_{N+1}$  – мольный расход исходного газа;

$L_0$  – мольный расход свежего абсорбента.

С обычными концентрациями приведенные связаны следующим образом:

$$\begin{cases} y_{j,i} = \frac{V_{j,i}}{V_j} = \frac{V_{j,i}}{V_j} \cdot \frac{V_{N+1}}{V_{N+1}} = \frac{V_{N+1}}{V_j} Y_{j,i}; \\ x_{j,i} = \frac{L_{j,i}}{L_j} = \frac{L_{j,i}}{L_j} \cdot \frac{L_0}{L_0} = \frac{L_0}{L_j} X_{j,i}. \end{cases} \quad (4.2)$$

При использовании приведенных концентраций уравнение равновесия (1.3) также несколько преобразуется:

$$\frac{V_{N+1}}{V_j} Y_{j,i} = K_{j,i} \frac{L_0}{L_j} X_{j,i}. \quad (4.3)$$

Постоянные переносим в правую часть уравнения, переменные – в левую:

$$\frac{L_j}{K_{j,i} V_j} Y_{j,i} = \frac{L_0}{V_{N+1}} X_{j,i}. \quad (4.4)$$

Введем следующие обозначения:

– фактор абсорбции (величина, обратная фактору отпарки  $m_{j,i}$  – см. формулу (3.8):

$$A_{j,i} = \frac{L_j}{K_{j,i} V_j}; \quad (4.5)$$

– удельный расход абсорбента

$$l = \frac{L_0}{V_{N+1}}. \quad (4.6)$$

Приняв во внимание полученные выражения, перепишем уравнение равновесия:

$$A_{j,i} Y_{j,i} = l X_{j,i}. \quad (4.7)$$

Запишем материальный баланс абсорбера по  $i$ -му компоненту:

$$V_{N+1,i} + L_{0,i} = V_{1,i} + L_{N,i}, \quad (4.8)$$

где  $V_{N+1,i}$  и  $V_{1,i}$  – мольный расход  $i$ -го компонента в исходном и очищенном газе соответственно;

$L_{0,i}$  и  $L_{N,i}$  – мольный расход  $i$ -го компонента в тощем (свежем) и насыщенном абсорбенте соответственно.

С учетом приведенных концентраций уравнение (4.8) запишется в следующем виде:

$$V_{N+1,i} Y_{N+1,i} + L_{0,i} X_{0,i} = V_{1,i} Y_{1,i} + L_{N,i} X_{N,i}; \quad (4.9)$$

сгруппировав слагаемые и опустив индекс номера компонента « $i$ » (и далее), получим

$$V_{N+1}(Y_{N+1} - Y_1) = L_0(X_N - X_0). \quad (4.10)$$

Разделим обе части уравнения на  $V_{N+1}$  и выразим отношение

$$\frac{L_0}{V_{N+1}} = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{X_N - X_0} = l, \quad (4.11)$$

т.е. удельный расход абсорбента может быть найден, если известно содержание поглощаемого компонента в потоках, входящих в абсорбер и покидающих его.

Материальный баланс по  $i$ -му компоненту для  $j$ -й тарелки:

$$V_{N+1}Y_{j+1} + L_0Y_{j-1} = V_{N+1}Y_j + L_0X_j. \quad (4.12)$$

Слагаемые, стоящие в левой части уравнения, выражают мольные потоки  $i$ -го компонента, поступающие на  $j$ -ю тарелку с потоком газа и абсорбента с выше- и нижележащей тарелок соответственно. Слагаемые, стоящие в правой части уравнения (4.12), выражают мольные потоки  $i$ -го компонента, покидающие  $j$ -ю тарелку.

После группировки слагаемых и деления уравнения (4.12) на  $V_{N+1}$  получим следующее выражение:

$$Y_{j+1} - Y_j = l(X_j - X_{j-1}). \quad (4.13)$$

С другой стороны, приведенные концентрации, стоящие в скобках правой части уравнения, могут быть выражены через уравнение равновесия (4.7); после соответствующей подстановки получим выражение

$$Y_{j+1} - Y_j = A_j Y_j - A_{j-1} Y_{j-1}. \quad (4.14)$$

Окончательно записываем уравнение, дающее связь составов газа на двух смежных тарелках:

$$Y_j = \frac{Y_{j+1} + A_{j-1} Y_{j-1}}{1 + A_j}. \quad (4.15)$$

Для характеристики процесса абсорбции используются понятия о коэффициенте извлечения компонента  $\varphi$  и эффективности извлечения компонента  $\varepsilon$ .

Под коэффициентом извлечения  $\varphi$  при абсорбции понимают отношение количества поглощенного компонента к его содержанию в исходной газовой смеси. В соответствии с этим определением

$$\varphi = \frac{V_{N+1}Y_{N+1} - V_{N+1}Y_1}{V_{N+1}Y_{N+1}} = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{Y_{N+1}}. \quad (4.16)$$

Очевидно, что при полном извлечении компонента  $Y_1 = 0$  и  $\varphi = 1$ . Во всех остальных случаях  $\varphi < 1$ .

Под эффективностью извлечения  $\varepsilon$  при абсорбции понимают отношение количества поглощенного компонента к теоретическому, достигаемому в условиях равновесия между уходящим из абсорбера газом и вводимым абсорбентом. Следовательно,

$$\varepsilon = \frac{V_{N+1}Y_{N+1} - V_{N+1}Y_1}{V_{N+1}Y_{N+1} - V_{N+1}Y_0} = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{Y_{N+1} - Y_0}. \quad (4.17)$$



После соответствующих подстановок и преобразований получим следующее выражение:

$$Y_{N+1} - Y_N = A^N(Y_1 - Y_0). \quad (4.23)$$

Для дальнейшего вывода используем формулу для расчета удельного расхода абсорбента (4.11). В ней заменим концентрации  $X_N$  и  $X_0$  их выражениями через концентрации равновесной газовой фазы  $Y_N$  и  $Y_0$  соответственно (согласно уравнению равновесия). После преобразования получим

$$Y_N = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{A} + Y_0. \quad (4.24)$$

Подставим полученное выражение вместо  $Y_N$  в уравнение (4.23), получим

$$Y_{N+1}A - Y_{N+1} + Y_1 - Y_0A = A^{N+1}(Y_1 - Y_0). \quad (4.25)$$

Это уравнение можно привести к виду уравнения (4.17), если в левой части последнего прибавить и отнять  $A^{N+1}Y^{N+1}$ . После преобразований получим

$$\varepsilon = \frac{Y_{N+1} - Y_1}{Y_{N+1} - Y_0} = \frac{A^{N+1} - A}{A^{N+1} - 1}. \quad (4.26)$$

Зависимость эффективности извлечения  $\varepsilon$  от фактора абсорбции  $A$  показан на рисунке 21 в виде характерного графика Кремсера. Однако более удобно использовать расчетную формулу (4.26).

#### 4.4 Методика расчета процесса абсорбции

Исходными данными являются:

- расход  $V_{N+1}$  и состав  $y_{N+1,i}$  исходного газа;
- состав тощего абсорбента  $x_{0,i}$ ;
- температуры исходных потоков тощего абсорбента  $t_0^L$  и сырьевого газа

$t_{N+1}^V$ ;

- число теоретических тарелок  $N$ ;
- давление в системе  $\pi$ .

Требуется определить:

- расход  $V_1$  и состав  $y_{1,i}$  сухого газа;
- расход  $L_N$  и состав  $x_{N,i}$  насыщенного абсорбента;
- расход тощего абсорбента  $L_0$ .

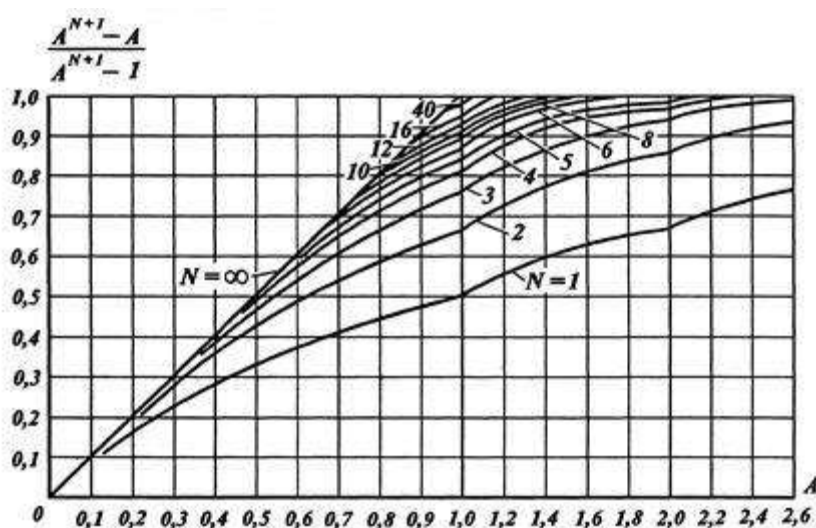


Рисунок 21 – График Кремсера

Последовательность расчета такова:

1 Ввод исходных данных.

2 Задают температуру сухого газа  $t_1^V$  на 2–10 °С выше температуры исходного газа  $t_{N+1}^V$  и рассчитывают среднюю эффективную температуру абсорбции по газу:

$$t_{cp}^V = \frac{t_1^V + t_{N+1}^V}{2}. \quad (4.27)$$

3 Определяют константы равновесия  $K_i$  для каждого компонента при температуре  $t_{cp}^V$  и заданном давлении  $p$ .

4 Выбирают ключевой компонент, которым называют наиболее трудноизвлекаемый компонент. Для него при заданных  $N$  и коэффициенте извлечения  $\varphi_{кл}$  определяют фактор абсорбции  $A_{кл}$ . Затем рассчитывают факторы абсорбции остальных компонентов исходной газовой смеси  $A_i$ , используя следующие соотношения:

$$A_1 K_1 = A_2 K_2 = A_3 K_3 = \dots = A_n K_n, \quad (4.28)$$

где  $n$  – число компонентов в исходной газовой смеси.

Данные выражения записаны из условия постоянства удельного расхода абсорбента и формулы (4.5). Отсюда можно записать формулу для расчета фактора абсорбции  $i$ -го компонента:

$$A_i = \frac{A_{кл} K_{кл}}{K_i}. \quad (4.29)$$

5 Определяют остальные  $\varphi_i$  по уравнению (4.26), т.е. предполагается, что в тощем абсорбенте отсутствуют извлекаемые компоненты.

6 Количество каждого поглощенного компонента рассчитывают как произведение его мольного расхода в исходном газе на коэффициент извлечения:

$$\Delta L_{N,i} = V_{N+1} \cdot y_{N+1,i} \cdot \phi_i. \quad (4.30)$$

Вычисляют расход сухого газа:

$$V_1 = \sum_{i=1}^n (V_{N+1} y_{N+1,i} - \Delta L_{N,i}). \quad (4.31)$$

7 Определяют состав сухого газа  $y_{1,i}$ .

8 Рассчитывают количество тощего абсорбента

$$L_0 = A_{\text{кл}} K_{\text{кл}} V_{N+1} \quad (4.32)$$

и количество насыщенного абсорбента

$$L_N = L_0 + \sum_{i=1}^n \Delta L_{N,i}. \quad (4.33)$$

Концентрация компонентов в насыщенном абсорбенте составит

$$x_{N,i} = \frac{L_0 x_{0,i} + \Delta L_{N,i}}{L_N}. \quad (4.34)$$

9 Итерационно из уравнения теплового баланса абсорбера определяют температуру насыщенного абсорбента  $t_N^L$  или по уравнению

$$t_N^L = t_0^L + \frac{Q_a - Q}{LC}, \quad (4.35)$$

где  $Q_a$  – теплота абсорбции;

$Q$  – тепловые потери в окружающую среду;

$L$  – средний расход абсорбента;

$C$  – средняя теплоемкость абсорбента.

Теплота абсорбции может быть рассчитана по формуле

$$Q_a = \sum_{i=1}^n (\Delta L_{N,i} \cdot r_i), \quad (4.36)$$

где  $r_i$  – скрытая теплота конденсации  $i$ -го компонента.

10 Определяют среднюю эффективную температуру абсорбции по абсорбенту:



$$t_{cp}^L = \frac{t_0^L + t_N^L}{2}. \quad (4.37)$$

Если

$$|t_{cp}^V - t_{cp}^L| > \varepsilon, \quad (4.38)$$

то расчет повторяют, переходя к п. 2 и корректируя температуру газа на выходе из абсорбера  $t_1^V$ . Если же средние эффективные температуры абсорбции по газу и абсорбенту совпадают с заданной точностью, то расчет заканчивают.

#### 4.5 Задание

Рассчитайте абсорбер, определите параметры, приведенные в предыдущем разделе. Исходные данные приведены в таблице 10:

- ключевой компонент;
- коэффициент извлечения ключевого компонента  $\varphi_{кл}$ ;
- мольные доли пропана  $y_{N+1,3}$  и и-бутана  $y_{N+1,4}$  в исходном газе;
- температура  $t_{N+1}^V$  и расход  $V_{N+1}$  исходного газа.

Также принимаются следующие параметры:

- мольные доли метана, н-бутана, 2-метилбутана, 2-метилбутена, 2,2-диметилпропана, н-пентана принимаются по таблице 11; мольная доля этана рассчитывается по балансу;
- давление  $\pi = 1,2$  МПа;
- температура тощего абсорбента  $t_0^L = 35$  °С;
- число теоретических тарелок  $N = 12$ ;
- теплоемкость абсорбента  $C = 236$  кДж/(кмоль·К).

#### 4.6 Пример расчета абсорбера сухих газов

Исходные данные:

- ключевой компонент пропан, состав газа приведен в таблице 11;
- $t_{N+1}^V = 30$  °С;
- $V_{N+1} = 800$  м<sup>3</sup>/ч.

Решение

Принимаем температуру сухого газа  $t_1^V = 41,88$  °С и рассчитываем среднюю эффективную температуру абсорбции по газу (формула (4.27):

$$t_{cp}^V = \frac{30 + 41,88}{2} = 35,94 \text{ °С}.$$

Таблица 10 – Исходные данные для расчета абсорбера

Номер варианта	Ключевой компонент	$\Phi_{\text{кл}}$	$y_{N+1, 3}$	$y_{N+1, 4}$	$t_{N+1}^V, ^\circ\text{C}$	$V_{N+1}, \text{м}^3/\text{ч}$
1	пропан	0,55	0,0575	0,0324	20	500
2	и-бутан	0,60	0,0841	0,0115	24	600
3	пропан	0,65	0,0491	0,0155	28	700
4	и-бутан	0,55	0,0507	0,0261	32	800
5	пропан	0,60	0,0654	0,0242	20	900
6	и-бутан	0,65	0,0486	0,0162	24	500
7	пропан	0,55	0,0537	0,0152	28	600
8	и-бутан	0,60	0,0474	0,0233	32	700
9	пропан	0,65	0,0662	0,0074	20	800
10	и-бутан	0,55	0,0675	0,0075	24	900
11	пропан	0,60	0,0622	0,0156	28	500
12	и-бутан	0,65	0,0585	0,0251	32	600
13	пропан	0,55	0,0706	0,0106	20	700
14	и-бутан	0,60	0,0824	0,0102	24	800
15	пропан	0,65	0,0630	0,0258	28	900
16	и-бутан	0,55	0,0620	0,0101	32	500
17	пропан	0,60	0,0591	0,0073	20	600
18	и-бутан	0,65	0,0786	0,0196	24	700
19	пропан	0,55	0,0585	0,0206	28	800
20	и-бутан	0,60	0,0745	0,0153	32	900
21	пропан	0,65	0,0662	0,0326	20	500
22	и-бутан	0,55	0,0562	0,0375	24	600
23	пропан	0,60	0,0551	0,0284	28	700
24	и-бутан	0,65	0,0511	0,0090	32	800
25	пропан	0,55	0,0468	0,0156	20	900
26	и-бутан	0,60	0,0768	0,0136	24	500
27	пропан	0,65	0,0442	0,0163	28	600
28	и-бутан	0,55	0,0746	0,0186	32	700
29	пропан	0,60	0,0726	0,0149	20	800
30	и-бутан	0,65	0,0474	0,0279	24	900

Определяем константу равновесия при полученной температуре (далее расчеты показаны для ключевого компонента – пропана и для и-бутана). Для этого по уравнению Антуана (9) рассчитываем давление насыщенного пара:

$$P_3 = 10^{7,6729 - \frac{1096,9}{320,54 + 35,94}} = 39436 \text{ мм рт. ст.};$$

$$P_4 = 10^{7,42067 - \frac{1288,1}{296,7 + 35,94}} = 3535 \text{ мм рт. ст.}$$

Таблица 11 – Параметры газа

Компоненты	$y_{Ni}$	$P_i$ , Па	$K_i$	$A_i$	$\varphi_i$
Метан	0,7550	331940	36,88	0,071	0,071
Этан	0,1200	39436	4,38	0,600	0,600
Пропан	0,0600	39436	4,38	0,600	0,600
и-бутан	0,0220	3535	0,39	6,698	1,000
н-бутан	0,0150	2530	0,28	9,358	1,000
2-метилбутан	0,0080	996	0,11	23,762	1,000
2-метилбутен	0,0070	996	0,11	23,762	1,000
2,2-диметилпропан	0,0070	1797	0,20	13,178	1,000
н-пентан	0,0060	757	0,08	31,290	1,000
$\Sigma$	1,0000				

Коэффициенты для расчета давления насыщенного пара компонентов приведены в таблице 12; давление насыщенного пара получается в мм рт. ст. Далее с учетом формулы (1.3) рассчитываем константы фазового равновесия (переведем давление в абсорбере 1,2 МПа в те же единицы измерения – 9000,7 мм рт. ст.):

$$K_3 = \frac{39436}{9000,7} = 4,38;$$

$$K_4 = \frac{3535}{9000,7} = 0,39.$$

Из таблицы 11 можно видеть, что константы равновесия компонентов, поглощаемых абсорбентом, меньше единицы, в то время как для метана, этана и пропана данная величина наоборот больше единицы.

Так как ключевым компонентом является пропан, то для него методом подбора определяем фактор абсорбции. Пусть  $A_3 = 0,6$ , тогда по уравнению (4.26) рассчитываем коэффициент извлечения пропана:

$$\varphi_3 = \frac{0,6^{12+1} - 0,6}{0,6^{12+1} - 1} = 0,6.$$

Рассчитанный коэффициент извлечения равен заданному, поэтому фактор абсорбции  $A_3$  принят верно. Вычисляем факторы абсорбции и коэффициент извлечения остальных компонентов; например, для и-бутана:

$$A_4 = \frac{0,6 \cdot 4,38}{0,39} = 6,698;$$

$$\varphi_3 = \frac{6,698^{12+1} - 6,698}{6,698^{12+1} - 1} = 1.$$

Таблица 12 – Свойства компонентов газа

Компоненты	А	В	С	$\gamma_i$ , кДж/кмоль
Метан	7,31603	600,17	298,42	6400
Этан	7,67290	1096,90	320,54	11100
Пропан	7,67290	1096,90	320,54	14300
и-бутан	7,42067	1288,10	296,70	14790
н-бутан	7,39949	1299,00	289,10	18360
2-метилбутан	6,78967	1020,01	233,10	24984
2-метилбутен	6,78967	1020,01	233,10	24984
2,2-диметилпропан	6,73812	950,84	237,00	24984
н-пентан	6,87372	1075,82	233,36	24984

Определяем объемный расход исходного газа при н.у.:

$$V_0 = \frac{PV}{T} \cdot \frac{T_0}{P_0} = \frac{1,2 \cdot 800 \cdot 273,15}{(30 + 273,15) \cdot 0,101325} = 8536,86 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Тогда мольный расход будет равен

$$V_{N+1} = \frac{V_0}{22,4} = \frac{8536,86}{22,4} = 381,11 \text{ кмоль/ч}.$$

Количество пропана и и-бутана, поглощенных абсорбентом, рассчитываем по формуле (4.30):

$$\Delta L_{N,3} = 381,11 \cdot 0,06 \cdot 0,6 = 13,72 \text{ кмоль/ч};$$

$$\Delta L_{N,4} = 381,11 \cdot 0,022 \cdot 1 = 8,38 \text{ кмоль/ч}.$$

Рассчитываем количество каждого компонента в сухом газе:

$$V_{1,i} = V_{N+1} \cdot y_i \cdot (1 - \varphi); \quad (4.39)$$

$$V_{1,3} = 381,11 \cdot 0,06 \cdot (1 - 0,6) = 9,15 \text{ кмоль/ч};$$

$$V_{1,4} = 381,11 \cdot 0,022 \cdot (1 - 1) = 0 \text{ кмоль/ч}.$$

Результаты расчета  $\Delta L_{N,i}$  и  $V_{1,i}$  для других компонентов приведены в таблице 13, согласно которой суммарный расход сухого газа составил  $V_1 = 294,66$  кмоль/ч (формула (4.31)).

Количество тощего абсорбента определяем по ключевому компоненту (формула (4.32):

$$L_0 = 0,6 \cdot 4,38 \cdot 381,11 = 1002,44 \text{ кмоль/ч},$$

а также количество насыщенного абсорбента (формула (4.33):

$$L_N = 1002,44 + 86,45 = 1088,88 \text{ кмоль/ч.}$$

По формуле (4.34) определяем концентрацию пропана и и-бутана в насыщенном абсорбенте. При этом также учитываем, что для выполнения условия  $\varphi_i = \varepsilon_i$  исходное содержание каждого компонента в тощем абсорбенте ( $x_{0,i}$ ) принимаем равным нулю. Тогда

$$x_{N,3} = \frac{13,72}{1088,88} = 0,0126;$$

$$x_{N,4} = \frac{8,38}{1088,88} = 0,0077.$$

Определяем количество тепла, выделившегося в результате абсорбции каждого компонента:

$$Q_i = \Delta L_{N,i} \cdot r_i, \quad (4.40)$$

где  $r_i$  – скрытая теплота конденсации  $i$ -го компонента; значения приведены в таблице 12;

$$Q_3 = 13,72 \cdot 14300 = 196195,4 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_4 = 8,38 \cdot 14790 = 124005,5 \text{ кДж/ч.}$$

Тогда суммарное количество тепла, выделившееся в результате абсорбции всех компонентов, составит  $Q_a = 1127594,7 \text{ кДж/ч}$ . Количество тепловых потерь в окружающую среду принимаем равной половине от полученной величины  $Q_a$ . Тогда температура насыщенного абсорбента (формула (4.35):

$$t_N^L = 35 + \frac{1127594,7 - 563797,34}{1045,66 \cdot 286} = 36,89 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Средняя эффективная температура абсорбции (по абсорбенту) составит

$$t_{cp}^L = \frac{35 + 36,89}{2} = 35,94 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Полученная величина совпадает с рассчитанной ранее по очищаемому газу ( $t_{cp}^V = 35,94 \text{ }^\circ\text{C}$ ), поэтому пересчетов не делаем.

Результаты расчетов количества каждого компонента в исходном о очищенном газе, в насыщенном абсорбенте, а также количества поглощенных компонентов и теплоты абсорбции приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Параметры потоков

Компоненты	$V_{N+1,i}$ , кмоль/ч	$\Delta L_{N,i}$ , кмоль/ч	$V_{1,i}$ , кмоль/ч	$y_{1,i}$	$Q_i$ , кДж/ч	$x_{N,i}$
Метан	287,74	20,52	267,22	0,9068	131341,5	0,0188
Этан	45,73	27,43	18,30	0,0621	304488,4	0,0252
Пропан	22,87	13,72	9,15	0,0310	196195,4	0,0126
и-бутан	8,38	8,38	0,00	0,0000	124005,5	0,0077
н-бутан	5,72	5,72	0,00	0,0000	104957,7	0,0053
2-метилбутан	3,05	3,05	0,00	0,0000	76173,2	0,0028
2-метилбутен	2,67	2,67	0,00	0,0000	66651,5	0,0025
2,2-диметилпропан	2,67	2,67	0,00	0,0000	66651,5	0,0025
н-пентан	2,29	2,29	0,00	0,0000	57129,9	0,0021
$\Sigma$	381,11	86,45	294,66	1,0000	1127594,7	0,0794

#### 4.7 Контрольные вопросы

- 1 Сущность процесса абсорбции.
- 2 Сходства и различия между процессами абсорбции и ректификации.
- 3 Влияние температуры и давления на процесс абсорбции.
- 4 Типичная схема абсорбционной установки очистки газа.
- 5 Что такое удельный расход абсорбента и от чего он зависит?
- 6 Какие абсорбенты используются для очистки углеводородных газов: от жирных газов ( $C_3$ ,  $C_4$ ), воды, кислых газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ )?
- 7 Понятия коэффициента извлечения и эффективности извлечения.
- 8 Каков тепловой эффект абсорбции?
- 9 Какой компонент называют ключевым?
- 10 Как расход абсорбента влияет на состав очищаемого газа?
- 11 Составьте уравнение теплового баланса абсорбера.

## 5 Экстракция

### 5.1 Сущность процесса экстракции

Экстракцией называется процесс избирательного извлечения компонентов жидкой (или твердой фазы) при обработке ее соответствующим растворителем. В нефтепереработке процесс экстракции получил широкое промышленное применение при очистке масел, дизельных топлив, деасфальтизации, извлечении ароматических углеводородов, причем наиболее часто компоненты извлекаются из жидкой фазы.

В результате контакта растворителя с разделяемой смесью образуется гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, между которыми происходит перераспределение компонентов. Один раствор, состоящий из растворителя и извлеченных компонентов, называется экстрактым, а второй раствор, включающий неизвлеченные компоненты и растворитель, называется рафинатным. Полученные растворы различаются по плотности, поэтому могут быть разделены отстаиванием. После отгонки растворителя из образовавшихся растворов получаем конечные продукты: экстракт и рафинат.

В любом процессе экстракции можно выделить следующие три составляющие системы:

- растворитель;
- извлекаемый компонент, который в общем случае может представлять собою смесь нескольких компонентов;
- неизвлекаемый компонент, в общем случае также являющийся смесью нескольких компонентов.

В этой связи для расчета процесса экстракции широко используют треугольные диаграммы.

### 5.2 Треугольная диаграмма

Треугольная диаграмма представляет собой равносторонний треугольник, вершины которого характеризуют какое-либо аддитивное свойство чистых или обобщенных компонентов, например концентрацию. С помощью данной диаграммы можно определить качество и количество любой системы, которая выражается точкой, находящейся в определенной части треугольника:

- вершины треугольника отвечают чистым компонентам;
- точки, лежащие на сторонах треугольника, характеризуют двухкомпонентные системы;
- любая точка внутри треугольника отвечает трехкомпонентной системе.

Для определения состава системы, соответствующей любой точке на треугольной диаграмме, используют следующее свойство: сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки на стороны равностороннего треугольника, равна высоте треугольника (рисунок 22, а), т.е.

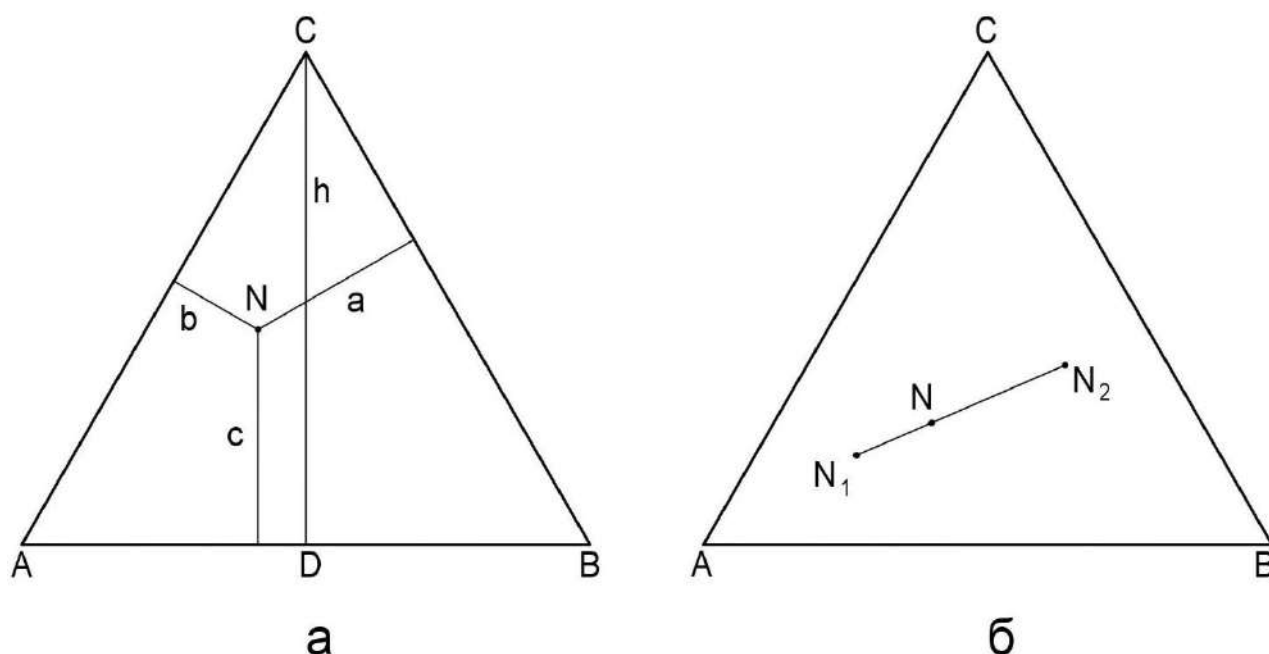


Рисунок 22 – Расчет качества и количества фаз на треугольной диаграмме

$$a + b + c = h. \quad (5.1)$$

Если в данном выражении все слагаемые разделить на  $h$  и ввести соответствующие обозначения, то можно записать

$$x_a + x_b + x_c = 1, \quad (5.2)$$

где  $x_a$ ,  $x_b$ ,  $x_c$  – содержания (доли) компонентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно в рассматриваемой системе. Таким образом, для определения содержания каждого компонента в системе нужно высоту соответствующего перпендикуляра разделить на высоту треугольника.

Количество в любой точке на треугольной диаграмме можно рассчитать по «правилу рычага». Для этого необходимо рассмотреть систему (отрезок), состоящую из трех точек (рисунок 22, б), при этом количество хотя бы в одной из них должно быть задано. На практике данная система может соответствовать либо смешению двух систем ( $N_1$  и  $N_2$ ), с получением общей системы  $N$ , либо разделению последней на две указанные жидкие системы.

В любом случае общей системе будет соответствовать суммарный отрезок  $N_1N_2$ , а крайним точкам – противолежащий отрезок, если смотреть относительно центра «рычага». Отсюда следуют, что длины всех отрезков (или взаимное расположение точек) несут в себе информацию о количестве взаимодействующих систем (фаз). Например, при известном количестве системы  $N$  (кг) количество системы в точке  $N_1$  определится по уравнению

$$N_1 = N \frac{NN_2}{N_1N_2}. \quad (5.3)$$



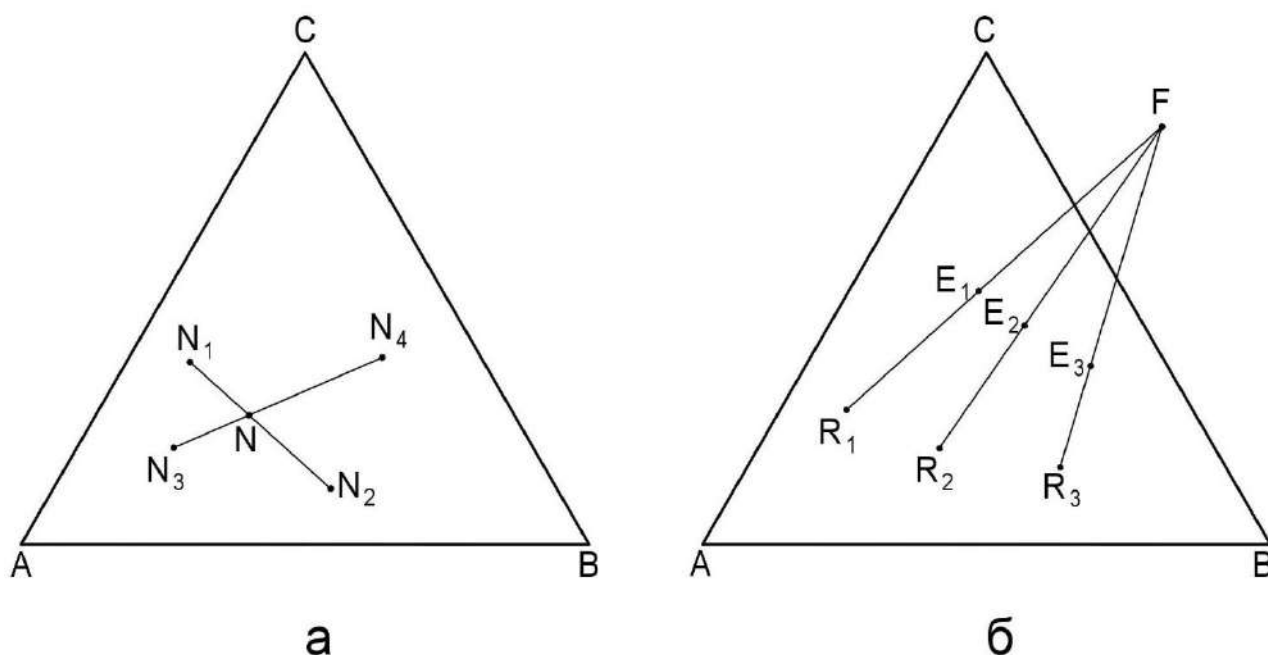


Рисунок 23 – Сложение и вычитание фаз на треугольной диаграмме

Среди других свойств диаграммы важно отметить следующие.

1 Если при попарном смешении нескольких систем получается одна и та же система (по количеству и качеству), характеризующаяся точкой \$N\$, то на треугольной диаграмме отрезки, соединяющие точки попарно смешиваемых систем, пересекутся в точке \$N\$ (рисунок 23, а). При этом справедливо следующее тождество для количеств обозначенных на рисунке систем:

$$N_1 + N_2 = N_3 + N_4 = N. \quad (5.4)$$

2 Если при попарном вычитании различных систем получается одна и та же система (по количеству и качеству), то прямые, соединяющие точки попарно вычитаемых систем, будут пересекаться в одном общем полюсе \$F\$ (рисунок 23, б). Так, например, для трех пар систем, изображенных на рисунке, соблюдается условие

$$R_1 - E_1 = R_2 - E_2 = R_3 - E_3 = F. \quad (5.5)$$

3 Любая точка, лежащая на отрезке \$CM\$ (рисунок 24, а), характеризуется постоянством соотношений компонентов \$A\$ и \$B\$, в чем нетрудно убедиться, составив уравнения подобия соответствующих отрезков (\$a\$ и \$b\$). Поэтому перемещение из точки \$M\$ в точку \$C\$ можно рассматривать как добавление к раствору \$M\$ компонента \$C\$ в соответствующих количествах.

Изложенные свойства треугольной диаграммы позволяют достаточно просто выполнять расчет процесса экстракции. Для расчета данного процесса необходимо располагать кривой равновесия фаз, образующихся при расслаивании системы. Рассмотрим процедуру получения данной кривой более подробно.

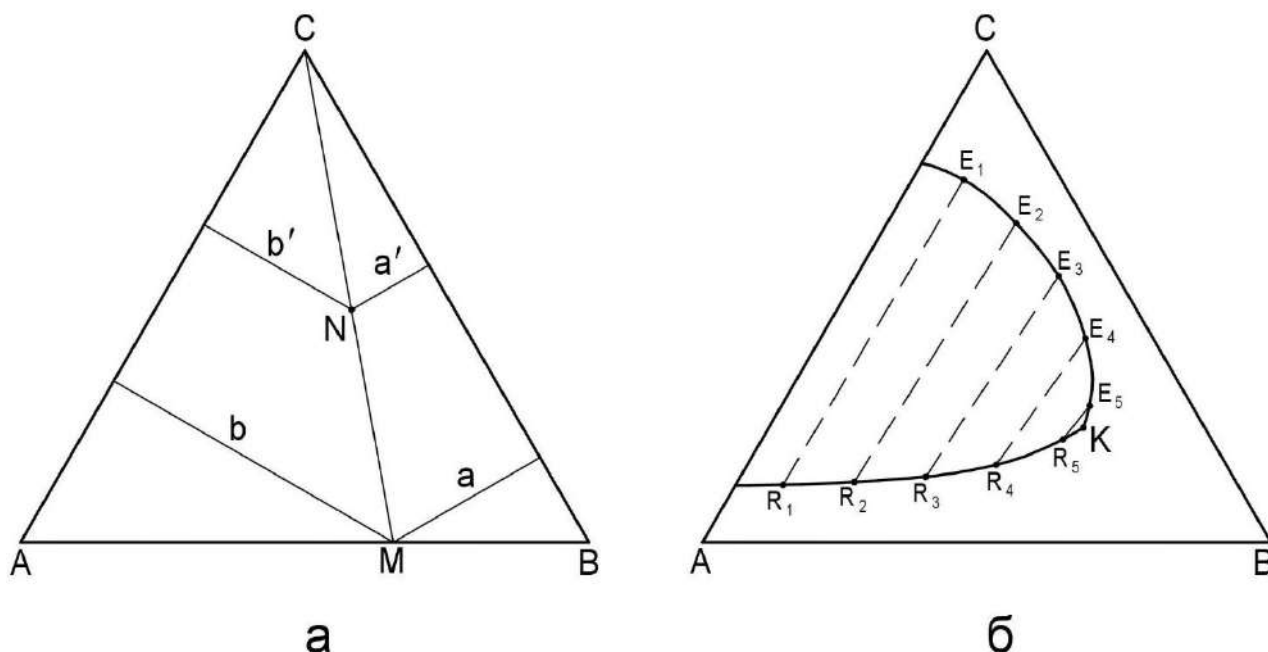


Рисунок 24 – Соотношение между компонентами на треугольной диаграмме. Кривая равновесия

Если провести в лабораторных условиях экстракцию, т.е. взять двухкомпонентное сырье А и В, добавить в него растворитель С и провести анализ полученных равновесных фаз рафинатного и экстрактного растворов, то результаты анализа можно нанести на треугольную диаграмму в виде двух точек R и E соответственно (рисунок 24, б). Через эти две точки проходит нота – линия, соединяющая две равновесные фазы. Полученные точки соединяются линией, которая называется кривой равновесия; точка К – критическая.

Верхняя ветвь полученной кривой соответствует различным экстрактным растворам и находится выше (ближе к вершине С), поскольку содержит больше растворителя, нижняя ветвь характеризует рафинатные растворы.

Область внутри кривой равновесия представляет собой двухфазную жидкую (гетерогенную) систему; область, находящаяся за пределами кривой, является однофазной гомогенной системой. Только во внутренней гетерогенной области возможно осуществление процесса экстракции.

Следует помнить, что положение кривой равновесия определяется температурой процесса.

### 5.3 Основные методы осуществления экстракции

В случае самого простого варианта проведения процесса – однократной экстракции (рисунки 25 и 26) исходное сырье М обрабатывается растворителем С и перемешивается в смесителе С-1. На выходе получаем систему N, которую можно считать эмульсией. На треугольной диаграмме данной стадии процесса соответствует проведение отрезка, соединяющего сырьевую точку М и вершину треугольника С. Положение точки N определяется соотношением взятых сырья и растворителя.

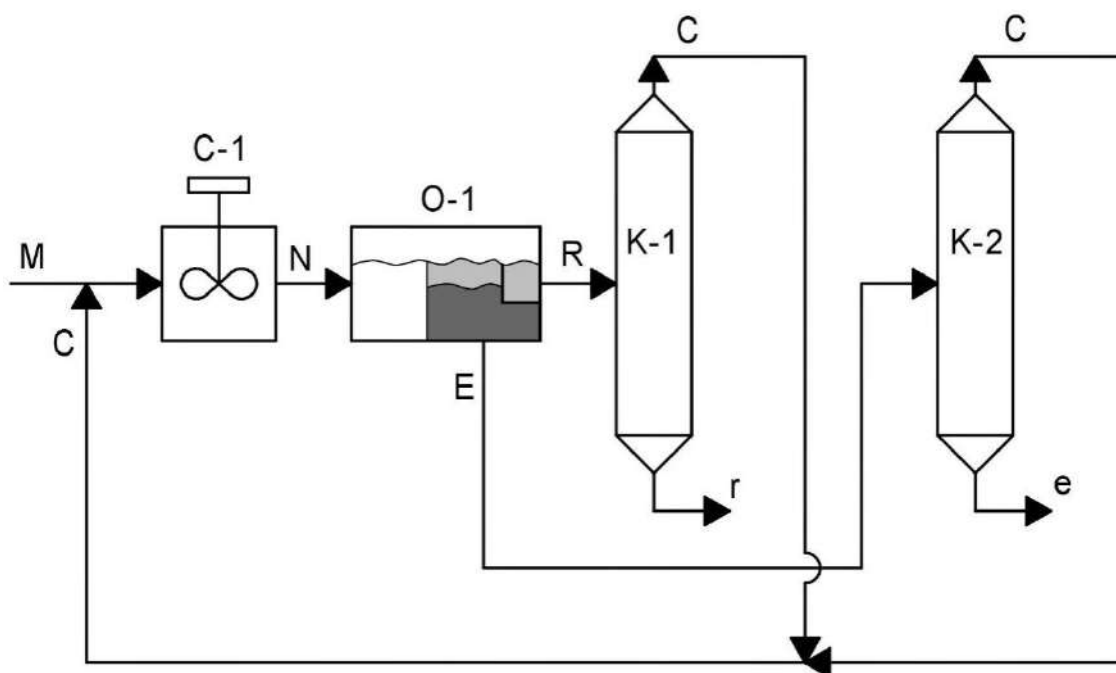


Рисунок 25 – Схема однократной экстракции

Далее эмульсия подается в отстойник О-1, где разделяется на рафинатный и экстрактивный растворы. На диаграмме для получения точек, отвечающих данным системам, проводим ноду, проходящую через точку N. В точках пересечения ноды с кривой равновесия отмечаются точки R и E.

Оба полученных раствора направляются в соответствующую ректификационную колонну (K-1 и K-2) для отгонки растворителя и получения конечных продуктов рафината и экстракта. На треугольной диаграмме данным процессам отвечает перемещение из точек R и E в направлении стороны треугольника АВ по лучам, исходящим из вершины С. Регенерированный растворитель направляется на смешение с сырьем, а полученные рафинат и экстракт отводятся как остатки ректификационных колонн K-1 и K-2.

На рисунке 26 точки, соответствующие данным продуктам, расположены ближе к вершинам треугольника, нежели исходная сырьевая точка М, т.е. в результате однократной экстракции произошло обогащение продуктов: компонентом А в рафинате R и компонентом В в экстракте E.

В случае добавления к исходному сырью М минимального количества растворителя при условии получения гетерогенной системы, выражаемой точкой  $N_{\min}$ , точка экстрактивного раствора  $E_{\min}$  будет находиться правее точки E. В результате отгонки растворителя будет получен более чистый (по компоненту В) экстракт.

В случае добавления к исходному сырью М максимального количества растворителя при условии получения гетерогенной системы, выражаемой точкой  $N_{\max}$ , точка рафинатного раствора  $R_{\max}$  будет находиться левее точки R. В результате отгонки растворителя будет получен более чистый (по компоненту А) рафинат.

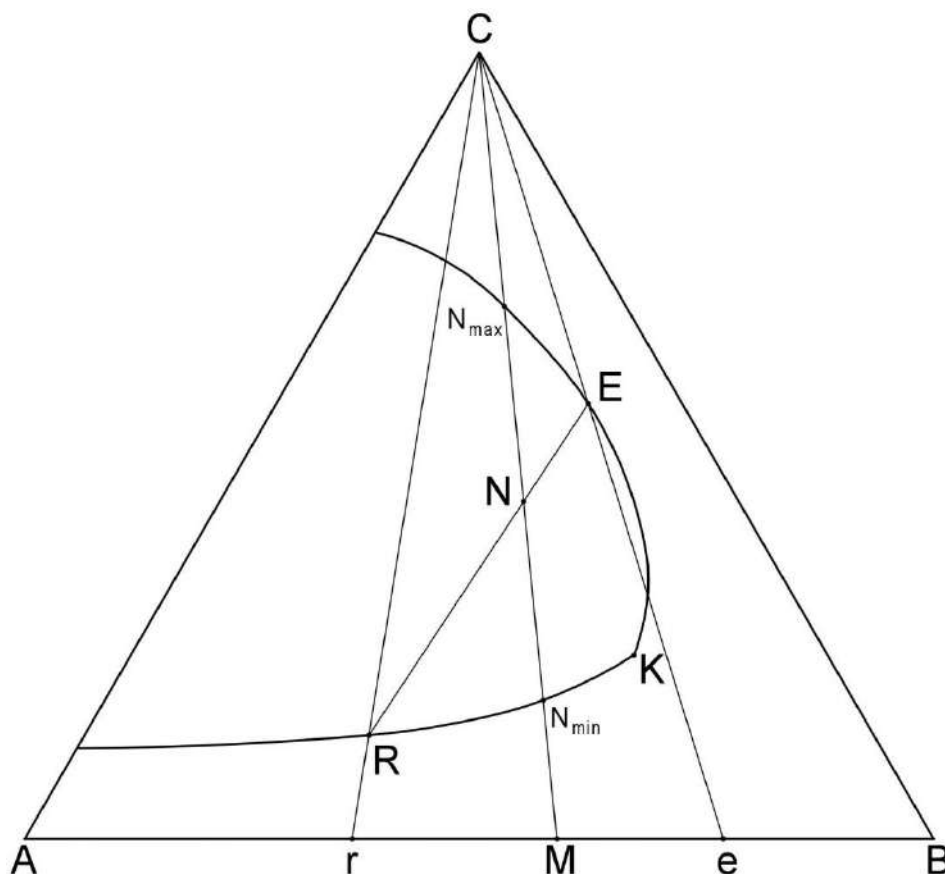


Рисунок 26 – Расчет однократной экстракции на треугольной диаграмме

Однако в обоих случаях в результате однократной экстракции не удастся получить рафинат с произвольной требуемой чистотой (близкой к 100 %). Для этого применяют процесс перекрестной экстракции (рисунки 27 и 28). Данный процесс состоит из нескольких стадий смешения и разделения, расположенных последовательно, однако в отличие от однократной экстракции сырье смешивается с растворителем лишь на первой ступени. В последующих растворитель добавляется к рафинатным растворам, полученным на предыдущей ступени. В качестве продуктов получают несколько экстрактивных растворов, различающихся между собой по качеству и один рафинатный раствор  $R_3$ , отбираемый с последней ступени. Из данного раствора получается рафинат с максимальным содержанием компонента А.

На треугольной диаграмме (рисунок 28) построения для графического расчета перекрестной экстракции содержат два типа операций:

- определение очередной точки N путем соединения вершины C с сырьем конкретной ступени (M на первой ступени и рафинатные растворы на последующих);
- проведение ноды, позволяющей определить положение точек, характеризующих выходные потоки рафинатного и экстрактивного растворов.

Таким образом, проводя процесс перекрестной экстракции с бесконечным числом ступеней, можно получить рафинатный раствор и, следовательно, рафинат с любым содержанием компонента А. Однако очевидно, что количество такого рафината будет стремиться к нулю.

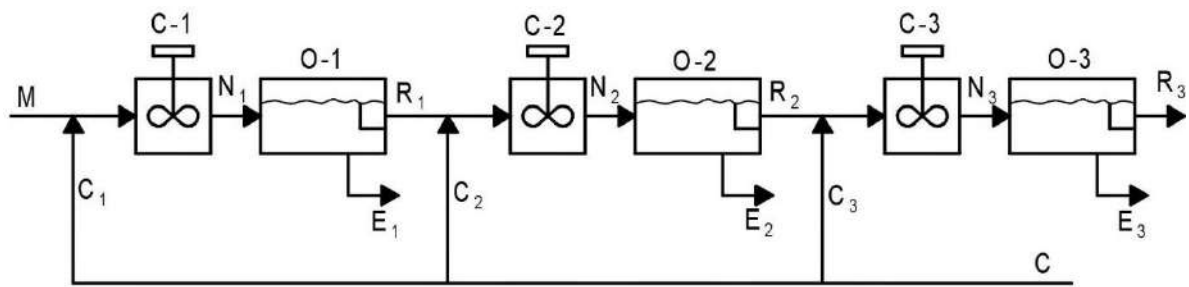


Рисунок 27 – Схема перекрестной экстракции

Отсюда прослеживается аналогия между:

- процессами однократного испарения (конденсации) и однократной экстракции;
- процессами многократного испарения (конденсации) и перекрестной экстракции.

В первой группе процессов при незначительном обогащении за один процесс достижения фазового равновесия (относительно плохое качество) получают продукты в большом количестве. Во второй группе можно получить продукт любого качества, количество же этого продукта, отбираемого с последней ступени, будет незначительно и в пределе стремиться к нулю. В процессах перегонки проблему одновременного получения продуктов в нужном количестве и хорошего качества удастся решить, проводя процесс в противотоке двух фаз, встречающихся на нескольких ступенях контакта.

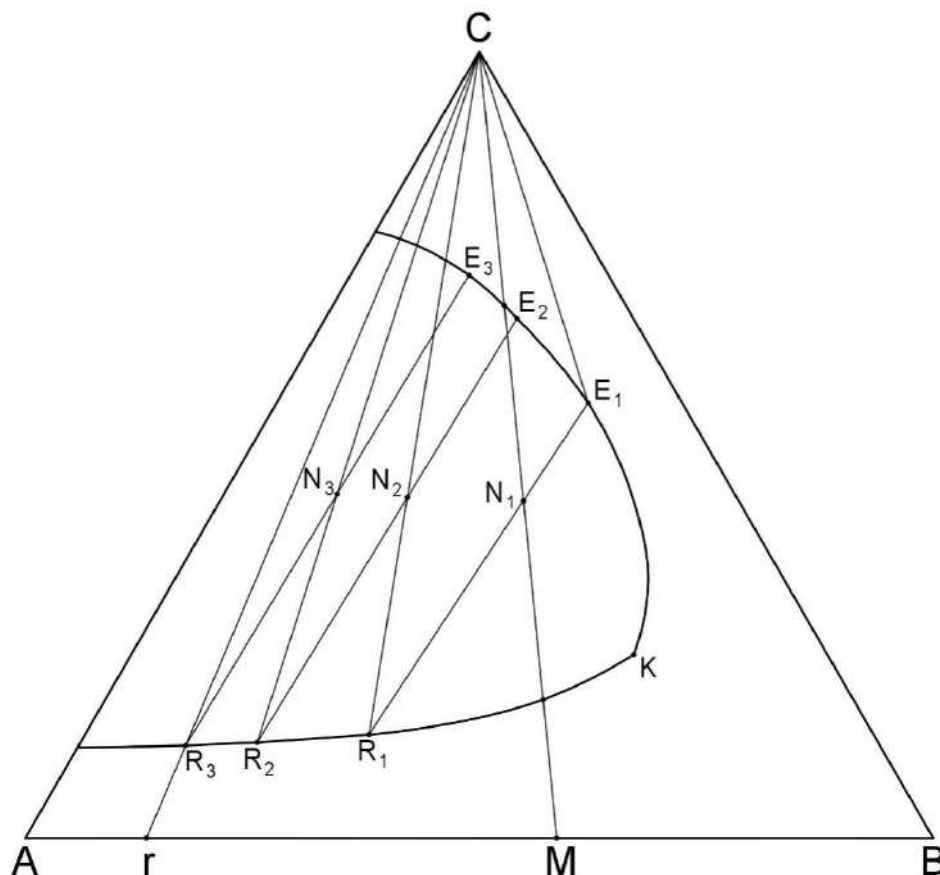


Рисунок 28 – Расчет перекрестной экстракции на треугольной диаграмме

В случае экстракции таким процессом является противоточная экстракция (рисунок 29). Аналогия, впрочем, неполная, так как данный процесс не позволяет получать продукт с практически 100 %-ным содержанием компонента В. Согласно схеме, чистый растворитель подается только на последнюю ступень контакта, в то время как на остальных в качестве растворителя используются экстракты растворов с предыдущих ступеней. Данные растворы неравновесны рафинатным растворам, с которыми они вступают во взаимодействие, благодаря чему компоненты вновь перераспределяются между фазами. Противоточная экстракция по сравнению с однократной позволяет либо получать продукт лучшего качества при том же расходе растворителя, либо проводить процесс с меньшим расходом растворителя и таким же качеством продукта.

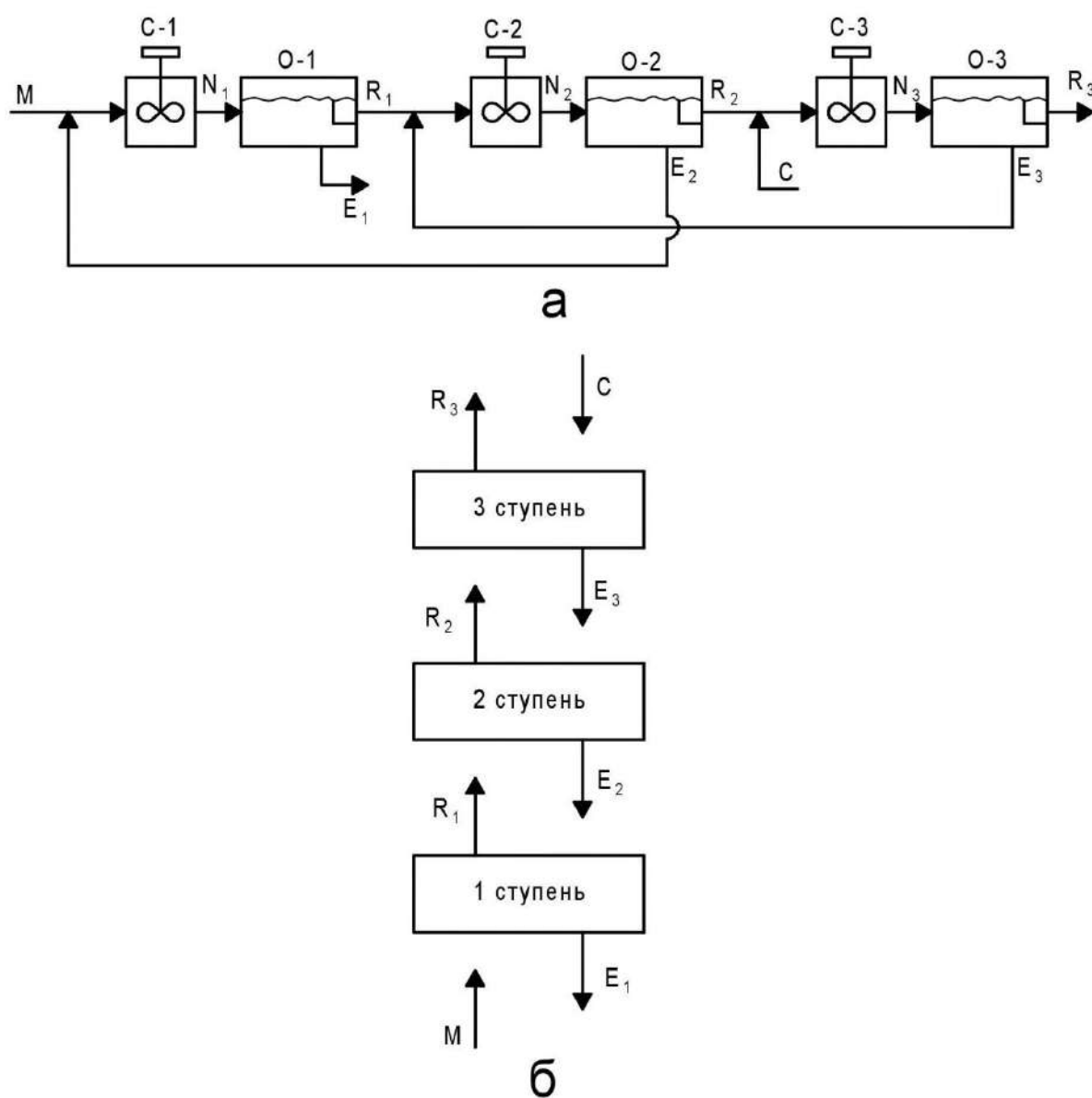


Рисунок 29 – Схема противоточной экстракции

Материальный баланс по всей экстракционной колонне:

$$M + C = E_1 + R_3 = N; \quad (5.6)$$

для  $j$ -й ступени:

$$E_{j+1} + R_{j-1} = E_j + R_j. \quad (5.7)$$

Отсюда по аналогии с уравнением (5.5)

$$E_{j+1} - R_j = E_j - R_{j-1} = E_1 - M = C - R_3 = F, \quad (5.8)$$

т.е. линии, проведенные через точки, выражающие встречные потоки, проходят через один полюс  $F$ ; они являются рабочими линиями.

Расчет противоточной экстракции на треугольной диаграмме проводится следующим образом (рисунок 30):

- на стороне треугольника  $AB$  отмечаются сырьевая точка  $M$  и точка, соответствующая рафинату требуемого качества  $r$ ;
- точка  $M$  и вершина  $C$  соединяются отрезком, на котором в соответствии с правилом рычага по количеству взятых сырья и растворителя наносится точка  $N$ ;
- точка  $r$  и вершина  $C$  соединяются отрезком, в точке пересечения которого с нижней ветвью кривой равновесия отмечается точка рафинатного раствора  $R_3$ , отбираемого с последней ступени (в общем случае данную точку следует обозначать  $R_n$ , поскольку число ступеней на данном этапе расчета неизвестно);
- в соответствии с уравнением материального баланса (5.6) и свойством треугольной диаграммы (5.4) определяется положение точки экстрактного раствора  $E_1$  путем проведения луча через точки  $R_3$  и  $N$  до пересечения с верхней ветвью кривой равновесия;
- далее через полученную точку  $E_1$  проводится нода и отмечается точка равновесного рафинатного раствора  $R_1$ ;
- на пересечении лучей  $rc$  и  $ME_1$  отмечается полюс  $F$ , через которые будут проходить рабочие линии;
- используя условие (5.8), точки  $R_1$  и полюс  $F$  соединяют отрезком, на пересечении которого и кривой равновесия определяется точка встречного неравновесного потока экстрактного раствора  $E_2$ ;
- далее построения аналогичны и включают проведение нод (условие равновесности) и отрезков, проходящих через полюс  $F$  (условие встречности);
- описанные действия продолжают до совпадения очередной точки рафинатного раствора  $R_3$  с заданной точкой данного раствора в начале расчета.

Число теоретических ступеней контакта определяется по числу проведенных нод, в данном примере получилось три ступени.



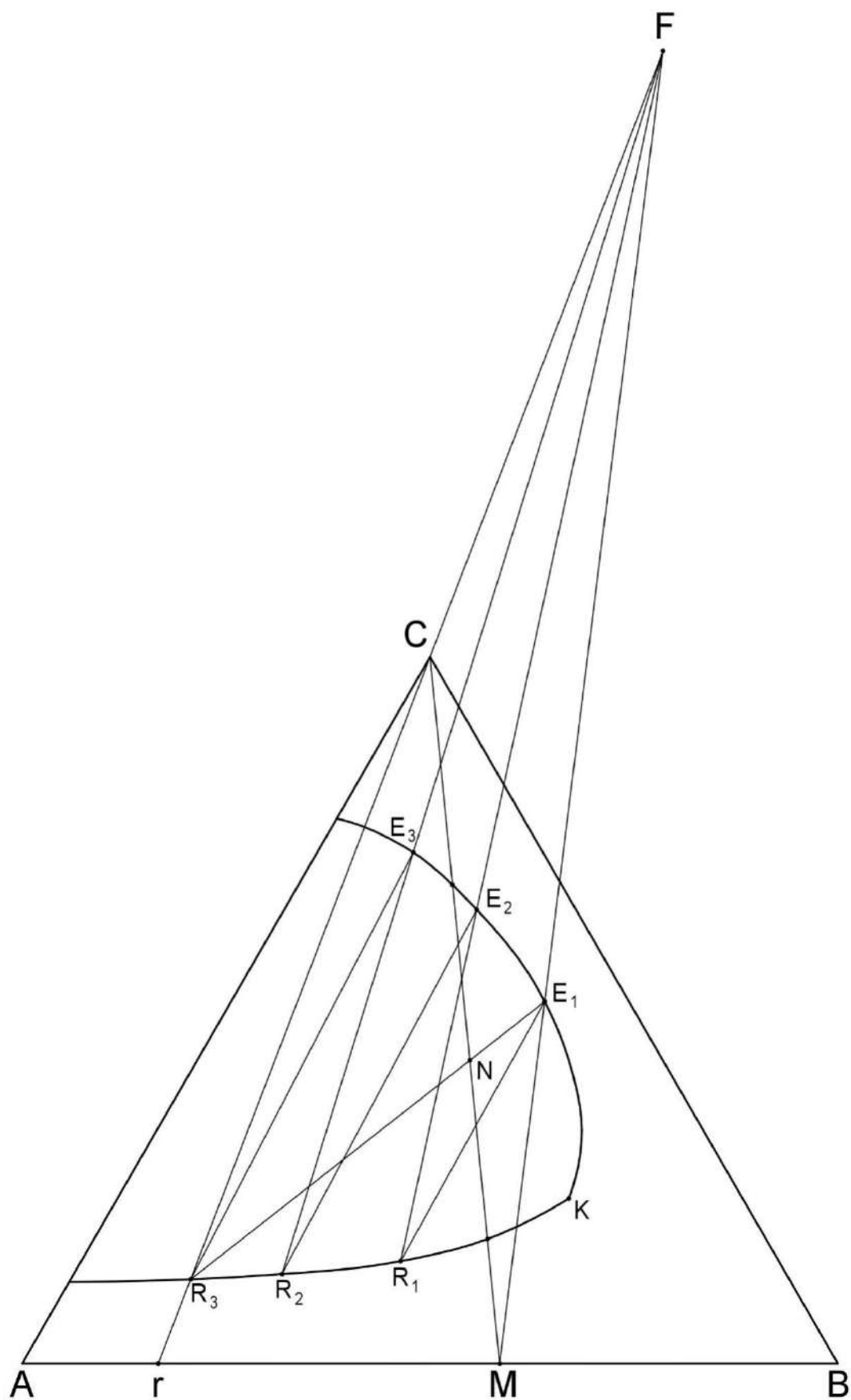


Рисунок 30 – Расчет противоточной экстракции на треугольной диаграмме



Если сравнивать результаты расчета с построениями для однократной экстракции (рисунок 26), то можно заметить, что при одинаковом расходе растворителя (положение точки N на отрезке MC) качество рафината в процессе противоточной экстракции выше, чем в однократной (точка рафината r расположена ближе к вершине треугольника A). Подобный расчет можно провести и для случая с тем же числом ступеней контакта и качеством рафината, как в случае однократной экстракции, но при меньшем количестве растворителя, что будет выражаться более близким расположением точки N к сырьевой точке M.

#### 5.4 Задание

1 С помощью треугольной диаграммы (данные для построения кривой равновесия приведены в таблице 14) рассчитайте процесс однократной экстракции, определив качество и количество рафината и экстракта, а также промежуточных растворов, если количество сырья составляет 100 кг. Исходные данные для расчета представлены в таблице 15:

- массовая доля компонента A в сырье  $x_a$ ;
- параметр  $\xi$ , задающий положение точки N (количество растворителя в явном виде не задается, а определяется в процессе расчета).

2 Рассчитайте процесс перекрестной экстракции, включающей три ступени контакта; определите количество растворителя, добавляемого на каждой стадии, количество и качество рафината, отбираемого с последней ступени, а также количество и качество всех побочных продуктов и вспомогательных растворов.

Количество растворителя на каждой ступени следует рассчитывать, исходя из параметра  $\xi$  таблицы 15.

3 Рассчитайте процесс противоточной экстракции, включающей три ступени контакта; определите удельный расход растворителя, приняв положение точки N по п. 1 однократной экстракции. Рассчитайте количество и качество рафината, а также потоков рафинатных и экстрактных растворов на каждой ступени контакта. Сравните полученные результаты с данными однократной и перекрестной экстракции.

#### 5.5 Пример расчета однократной экстракции на треугольной диаграмме

Исходные данные:

$$x_a = 0,416;$$

$$\xi = 0,5.$$

Таблица 14 – Составы равновесных экстрактивных и рафинатных растворов

№	Экстрактные растворы			Рафинатные растворы		
	X <sub>a</sub>	X <sub>b</sub>	X <sub>c</sub>	X <sub>a</sub>	X <sub>b</sub>	X <sub>c</sub>
1	0,2289	0,0000	0,7711	0,8850	0,0000	0,1150
2	0,1977	0,0450	0,7572	0,8428	0,0417	0,1155
3	0,1718	0,0911	0,7371	0,8003	0,0831	0,1165
4	0,1509	0,1371	0,7120	0,7577	0,1243	0,1181
5	0,1357	0,1825	0,6818	0,7148	0,1652	0,1200
6	0,1239	0,2270	0,6491	0,6716	0,2059	0,1224
7	0,1137	0,2711	0,6152	0,6282	0,2462	0,1256
8	0,1063	0,3143	0,5794	0,5846	0,2863	0,1290
9	0,1029	0,3559	0,5412	0,5408	0,3261	0,1331
10	0,1040	0,3953	0,5007	0,4962	0,3648	0,1390
11	0,1093	0,4324	0,4583	0,4507	0,4020	0,1473
12	0,1189	0,4666	0,4144	0,4047	0,4380	0,1574
13	0,1322	0,4983	0,3695	0,3577	0,4717	0,1706
14	0,1523	0,5242	0,3235	0,3098	0,5021	0,1881
15	0,1798	0,5425	0,2777	0,2615	0,5294	0,2090
16	0,2131	0,5535	0,2334			

### Решение

Графические построения, соответствующие заданию, приведены на рисунке 26. Положение точки N определяется следующим образом:

- измеряется отрезок  $N_{\min}N_{\max}$  и умножается на параметр  $\xi$ , являющийся по сути долей этого отрезка;
- полученная величина представляет собой новый, меньший по длине отрезок, который откладывается от точки  $N_{\min}$  в сторону вершины C – отмечается точка N;
- таким образом гарантируется попадание в двухфазную гетерогенную область.

Дальнейшие построения описаны в разделе 5.3.

Расчет содержания всех трех компонентов в каждой точке (качество) проводится с использованием свойства треугольной диаграммы, которое заключается в проведении перпендикуляров из интересующей точки и делении их на высоту треугольника (рисунок 22, а).

Расчет количества системы в каждой точке проводится по правилу рычага (рисунок 22, б, формула (5.3) в следующей последовательности:

- из системы отрезков MNC по известному количеству сырья в точке M (100 кг) рассчитываем количества растворителя C и эмульсии N;
- из системы отрезков RNE определяем количества рафинатного (R) и экстрактивного (E) растворов;
- из систем отрезков rRCи eEC определяем соответственно количество рафината и экстракта.

Таблица 15 – Исходные данные  
для расчета процесса экстракции

№	$x_a$	$\xi$
1	0,20	0,16
2	0,30	0,18
3	0,40	0,20
4	0,50	0,22
5	0,60	0,24
6	0,70	0,26
7	0,80	0,28
8	0,25	0,30
9	0,35	0,32
10	0,45	0,34
11	0,55	0,36
12	0,65	0,38
13	0,75	0,40
14	0,85	0,42
15	0,20	0,44
16	0,30	0,46
17	0,40	0,48
18	0,50	0,50
19	0,60	0,52
20	0,70	0,54
21	0,80	0,56
22	0,25	0,58
23	0,35	0,60
24	0,45	0,62
25	0,55	0,64
26	0,65	0,66
27	0,75	0,68
28	0,85	0,70
29	0,20	0,72
30	0,30	0,74

Результаты всех расчетов удобно представить в виде таблицы 16. Из данных таблицы видно, что сумма массовых долей компонентов в каждой строке равна единице, т.е. выполняется условие (5.2). Также сумма количеств полученных рафината и экстракта равна массе исходного сырья (100 кг), что подтверждает правильность проведенного расчета.

Таблица 16 – Результаты расчета однократной экстракции

Точка	G, кг	Массовая доля		
		$x_a$	$x_b$	$x_c$
М	100,00	0,416	0,584	0,000
С	75,11	0,000	0,000	1,000
N	175,11	0,237	0,334	0,429
R	51,64	0,557	0,313	0,130
E	123,47	0,103	0,343	0,554
r	44,85	0,640	0,360	0,000
e	55,15	0,232	0,768	0,000

## 5.6 Контрольные вопросы

1 Экстракция. Физическая сущность процесса.

2 Преимущества и недостатки экстракции по сравнению с другими массообменными процессами.

3 Требования, предъявляемые к растворителю.

4 Треугольная диаграмма. Ее свойства.

5 Кривая равновесия. Ноды. Зависимость кривой равновесия от температуры.

6 Однократная экстракция. Расчет на треугольной диаграмме.

7 На треугольной диаграмме покажите, как можно провести процесс однократной экстракции, чтобы получить наилучшее качество рафината или экстракта. Каковы количества получившихся при этом продуктов?

8 Перекрестная экстракция. Расчет на треугольной диаграмме.

9 Противоточная экстракция. Расчет на треугольной диаграмме.

10 Назовите методы создания полной экстракционной колонны. Изобразите соответствующие схемы.

## 6 Адсорбция

### 6.1 Сущность процесса адсорбции

Адсорбцией называется процесс поглощения газов (паров) или жидкостей поверхностью твердых тел (адсорбентов). В случае избирательного поглощения компонентов смеси появляется возможность ее разделения на составляющие компоненты. Явление адсорбции связано с наличием сил притяжения между молекулами адсорбента и поглощаемого вещества.

Твердое вещество, на поверхности или в порах которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называется адсорбентом. Поглощаемое вещество, находящееся вне пор адсорбента, называется адсорбтивом, а после его перехода в адсорбированное состояние – адсорбатом.

В нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности адсорбция применяется для отбензинивания природных и попутных углеводородных газов, при разделении газов нефтепереработки с целью получения водорода и этилена, для осушки газов и жидкостей, выделения низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) из бензиновых фракций и т.п.

По сравнению с другими массообменными процессами адсорбция наиболее эффективна в случае малого содержания извлекаемых компонентов в исходной смеси, когда требуется достичь практически полного их извлечения.

Равновесное состояние при адсорбции характеризуется изотермой адсорбции; она связывает количество адсорбированного единицей массы адсорбента вещества, т.е. активность (в массовых, мольных или объемных единицах) с концентрацией или парциальным давлением (в случае газовой фазы) компонента разделяемой смеси при данной температуре. Изотермы адсорбции строят на основании экспериментальных данных.

На рисунке 31 приведены типичные изотермы адсорбции для двух температур. Из анализа этих кривых следует, что активность адсорбента возрастает с увеличением концентрации (или парциального давления) адсорбируемого компонента и с понижением температуры процесса.

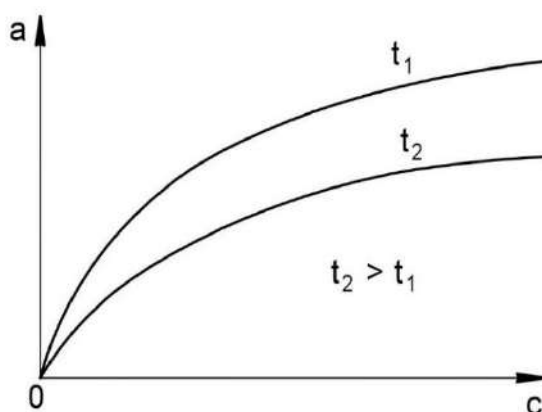


Рисунок 31 – Общий вид изотерм адсорбции при температурах  $t_1$  и  $t_2$

## 6.2 Скорость адсорбции

Наиболее часто процесс адсорбции в промышленности проводится периодически с неподвижным слоем адсорбента. С этим связаны особенности методик расчета по сравнению с другими массообменными процессами, осуществляемыми, как правило, непрерывно.

Рассмотрим случай, когда через неподвижный слой адсорбента пропускается поток с некоторой начальной концентрацией поглощаемого вещества  $c_0$  и движется с идеальным вытеснением (рисунок 32). Весь слой адсорбента можно разделить на три зоны:

- отработанный слой, в котором концентрация извлекаемого компонента в газовой фазе равна концентрации его в исходном потоке; данный слой характеризуется некоторой величиной поглощения  $a$  (рисунок 31), определяемой изотермой адсорбции при конкретной температуре;

- свежий слой, в котором концентрация извлекаемого компонента либо равна нулю, либо не превышает некоторой заданной величины, определяемой требуемой степенью очистки;

- зона массопередачи длиной  $L_0$ , в которой концентрация компонента падает от начальной  $c_0$  до практически нулевой.

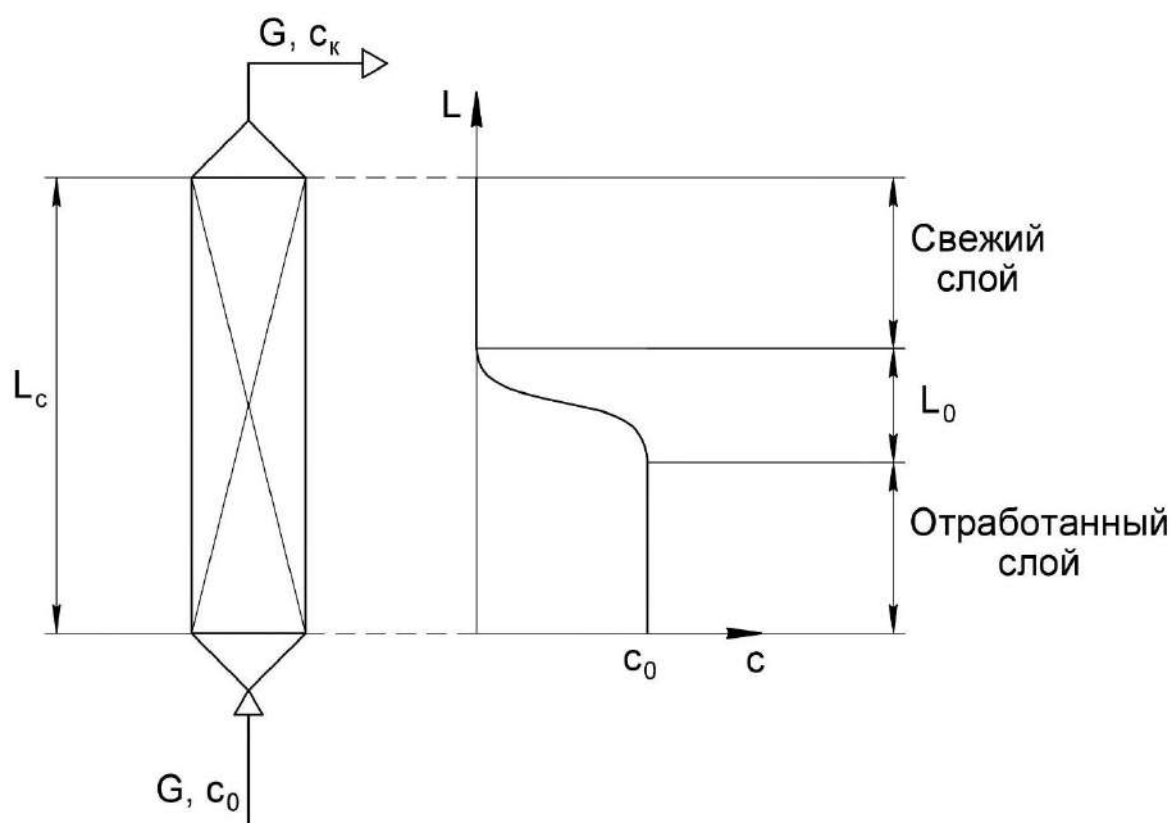


Рисунок 32 – Распределение концентраций извлекаемого компонента по высоте стационарного слоя адсорбента

Если бы скорость поглощения была бы бесконечно большой, то переход между первой и последней зонами был бы резкий, скачкообразный, и длина зоны массопередачи при этом была бы равна нулю. Однако скорость массопередачи конечна и распределение адсорбтива по высоте слоя происходит плавно, с образованием так называемого фронта адсорбции. Очевидно, что с течением времени фронт адсорбции перемещается по высоте слоя адсорбента и процесс адсорбции проводится до того момента, когда зона массопередачи не подойдет к последнему слою адсорбента. При этом концентрация адсорбтива превышает предельно допустимую и данный момент носит название условного проскока. Время, прошедшее с момента начала проведения процесса до условного проскока, называется временем защитного действия, а средняя концентрация поглощенного адсорбтива во всем слое сорбента данной длины  $L_c$  – динамической активностью слоя адсорбента.

Таким образом, скорость адсорбции является важным показателем, характеризующим процесс адсорбции и определяющим размеры адсорбционной аппаратуры.

В общем случае скорость процесса адсорбции определяется скоростями следующих основных стадий:

- подвода вещества к поверхности зерен адсорбента – внешняя диффузия;
- перемещения вещества внутри зерен по порам адсорбента – внутренняя диффузия;
- собственно адсорбции.

Обычно скорость стадии адсорбции велика и не лимитирует скорость процесса в целом. Поэтому скорость процесса адсорбции обычно лимитируется скоростями внешней или внутренней диффузии или одной из них.

Скорость внутридиффузионного процесса определяется примерно теми же факторами, что и равновесная величина адсорбции: диаметра пор сорбента, их структуры, размеров адсорбируемых молекул, температуры и др.

Скорость внешнедиффузионного процесса зависит от гидродинамического режима (скорости потока, состояния слоя адсорбента), температуры, размера зерен адсорбента, вязкости и плотности среды. Учет всех факторов в совокупности возможно провести в каждом конкретном случае экспериментально на лабораторной колонке следующим образом. Если в момент наступления условного проскока продолжать проводить процесс и фиксировать концентрацию адсорбтива на выходе из слоя адсорбента, то можно снять выходную кривую концентрации от времени (рисунок 33).

Шиловым Н.А. предложено эмпирическое уравнение для режима параллельного переноса фронта адсорбции, перемещающегося с постоянной скоростью  $u$ . Согласно этому уравнению, время защитного действия слоя составляет

$$\tau_{\text{пр}} = KL - \tau_0 = \frac{L}{u} - \tau_0, \quad (6.1)$$

где  $K$  – коэффициент защитного действия слоя;

$\tau_0$  – потеря времени защитного действия слоя, обусловленная тем, что формирование слоя адсорбции происходит не мгновенно.

Из уравнения (6.1) видно, что зависимость  $\tau_{пр}$  от длины слоя  $L$  линейная, поэтому коэффициенты  $K$  ( $1/u$ ) и  $\tau_0$  могут быть определены из соответствующего графика, построенного на основе опытных данных.

Однако скорость  $u$  может быть найдена также аналитическим путем. Для этого составим уравнение материального баланса по адсорбтиву для процесса адсорбции в режиме параллельного переноса. Как следует из рисунка 32, направления движения потока и зоны массопередачи совпадают. Поэтому, если рассматривать процесс адсорбции для зоны массопередачи в системе координат, перемещающейся вместе с зоной, то скорость потока относительно этой зоны составит

$$w = w_u - u, \quad (6.2)$$

где  $w_u$  – скорость потока в каналах между зернами адсорбента.  
Тогда объемный расход потока равен

$$V = (w_u - u)S\varepsilon, \quad (6.3)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения слоя адсорбента;  
 $\varepsilon$  – порозность слоя адсорбента.

Соответственно материальный баланс по адсорбтиву для процесса адсорбции в режиме параллельного переноса выразится уравнением

$$(w_u - u)S\varepsilon c_0 = uSc'_k, \quad (6.4)$$

где  $c'_k$  – концентрация адсорбтива в единице объема слоя адсорбента, равновесная с начальной объемной концентрацией  $c_0$  адсорбтива в потоке.

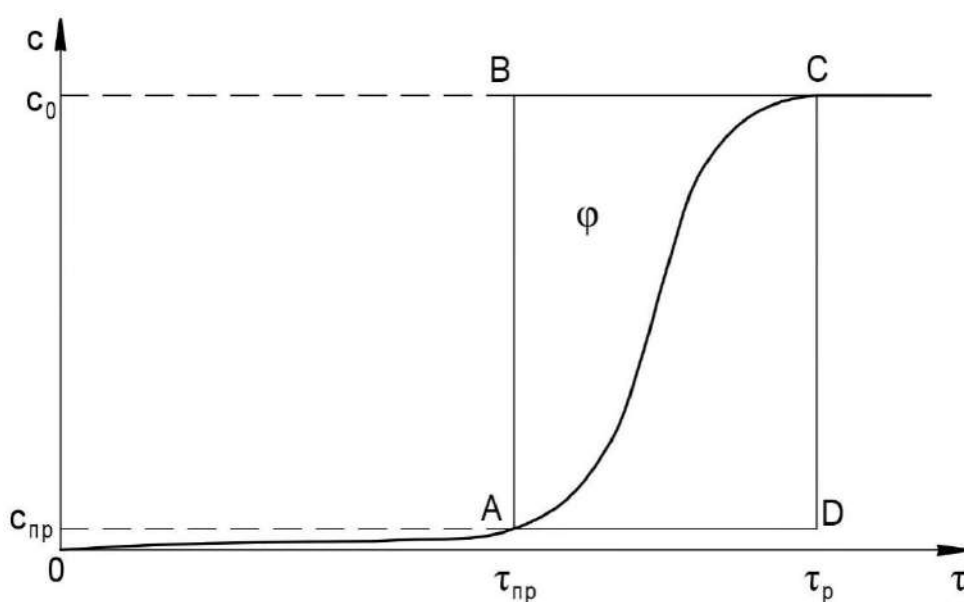


Рисунок 33 – Выходная кривая концентрации адсорбтива при извлечении примеси из потока газа в неподвижном слое адсорбента



Левая часть уравнения (6.4) выражает количество адсорбтива, переносимого вместе с потоком, в то время как правая часть выражает количество адсорбтива, «движущегося» в слое сорбента. Из уравнения материального баланса можно определить постоянную скорость перемещения фронта адсорбции (зоны массопередачи):

$$u = \frac{w_0 c_0}{\varepsilon c_0 + c'_k}, \quad (6.5)$$

где  $w_0$  – фиктивная скорость потока;

$$w_0 = w_u \cdot u. \quad (6.6)$$

Уравнение (6.6) позволяет найти скорость  $u$  движения зоны массопередачи с помощью изотермы адсорбции (рисунок 31) при известной скорости потока.

Потерю времени защитного действия слоя можно найти, пользуясь пригодной для большинства практических случаев приближенной зависимостью

$$\tau_0 = 0,5 \frac{L_0}{u}. \quad (6.7)$$

Длину зоны массопередачи  $L_0$  можно определить с использованием выходной кривой (рисунок 33) по уравнению

$$L_0 = L_c \frac{\Delta\tau}{\tau_p - (1 - \varphi)\Delta\tau}, \quad (6.8)$$

где  $\Delta\tau$  – разность времени между появлением равновесной  $\tau_p$  и проскоковой  $\tau_{пр}$  концентраций за слоем;

$\tau_p$  – время появления максимальной (равновесной) концентрации;

$\varphi$  – коэффициент симметричности выходной кривой.

Последняя величина определяется как отношение площадей фигур на рисунке 33:

$$\varphi = \frac{S_{ABC}}{S_{ABCD}}. \quad (6.9)$$

Скорость движения фронта адсорбции  $u$  обычно составляет 0,1 – 0,3 м/с, в то время как длина зоны массопередачи относительно невелика и даже для плохо сорбируемых веществ не превышает 0,5 м [2, 7].

### 6.3 Задание

Рассчитайте высоту слоя цеолита и его массу в процессе осушки природного газа, если давление в адсорбере и температура равны соответственно 2 МПа и 50 °С, порозность слоя адсорбента 0,5, насыпная плотность 0,7 см<sup>3</sup>/г, длина зоны массопередачи 0,07 м. Исходные данные приведены в таблице 17:

- объемный расход газа  $V$ ;
- начальную концентрацию воды  $c_0$ ;
- диаметр адсорбера  $D$ ;
- время защитного действия  $\tau_{\text{пр}}$ .

Таблица 17 – Исходные данные для расчета адсорбера

Номер варианта	$V$ , м <sup>3</sup> /ч	$c_0$ , %об.	$D$ , м	$\tau_{\text{пр}}$ , ч
1	800	0,8	1,0	6,0
2	900	1,0	1,2	6,5
3	1000	0,9	1,4	7,0
4	1100	1,1	1,6	7,5
5	1200	1,3	1,8	8,0
6	1600	1,5	2,0	8,5
7	900	1,7	1,0	9,0
8	1000	1,9	1,2	9,5
9	1100	2,1	1,4	10,0
10	1200	2,3	1,6	10,5
11	1400	2,5	1,8	6,0
12	1500	2,7	2,0	6,5
13	700	2,4	1,0	7,0
14	800	2,6	1,2	7,5
15	1200	2,0	1,4	8,0
16	2000	0,5	1,6	8,5
17	2500	0,7	1,8	9,0
18	1500	0,9	2,0	9,5
19	600	1,1	1,0	10,0
20	1200	1,3	1,2	10,5
21	800	1,5	1,4	6,0
22	900	1,7	1,6	6,5
23	1000	1,9	1,8	7,0
24	1100	2,1	2,0	7,5
25	500	2,3	1,0	8,0
26	800	1,5	1,2	8,5
27	900	2,7	1,4	9,0
28	1000	2,9	1,6	9,5
29	1100	3,1	1,8	10,0
30	1200	0,033	2,0	10,5

#### 6.4 Пример расчета адсорбера процесса осушки природного газа на цеолите

Исходные данные:

- $V = 500 \text{ м}^3/\text{ч}$  ( $0,139 \text{ м}^3/\text{с}$ );
- $c_0 = 1 \text{ \% об.}$ ;
- $D = 1 \text{ м}$ ;
- $\tau_{\text{пр}} = 12 \text{ ч}$  ( $43200 \text{ с}$ ).

Решение

Объемная доля водяного пара, очевидно, равна 0,01; тогда объемный расход водяного пара, поступающего вместе с газом, составит

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot c_0 = 0,139 \cdot 0,01 = 0,00139 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Массовый расход водяного пара, соответствующий рассчитанному объемному расходу, определим по уравнению Клапейрона – Менделеева:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P \cdot V(\text{H}_2\text{O}) \cdot M}{RT} = \frac{2 \cdot 10^6 \cdot 0,00139 \cdot 18}{8,314 \cdot (50 + 273,15)} = 18,61 \text{ г/с}.$$

Отсюда объемная концентрация водяного пара в исходном газе, выраженная в граммах, приходящаяся на  $1 \text{ м}^3$  газа, рассчитывается по формуле

$$c_0 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V} = \frac{18,61}{0,139} = 133,97 \text{ г/м}^3.$$

Стоит отметить, что в уравнении (6.4) обе части уравнения (правая и левая) должны иметь одинаковую размерность –  $[\text{г/с}]$ , которая получится, только если объемная концентрация  $c_0$  выражена в  $\text{г/м}^3$ .

Далее по уравнению (1.2) рассчитываем парциальное давление паров воды:

$$p = 0,01 \cdot 2 \cdot 10^6 = 20000 \text{ Па} = 150 \text{ мм рт. ст.}$$

По изотерме адсорбции паров воды на цеолите при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 34) методом экстраполяции определяем величину равновесной адсорбции, соответствующую начальной концентрации воды (выражена через парциальное давление) –  $a = 25,57 \text{ \% масс.}$  или  $0,2557 \text{ г}$  воды на  $1 \text{ г}$  цеолита.

Объемную концентрацию воды в слое цеолита рассчитываем на основании величины адсорбции с учетом насыпной плотности цеолита:

$$c'_k = a \cdot \rho_n = 0,2557 \cdot 0,7 = 0,179 \text{ г/см}^3 = 179000 \text{ г/м}^3.$$

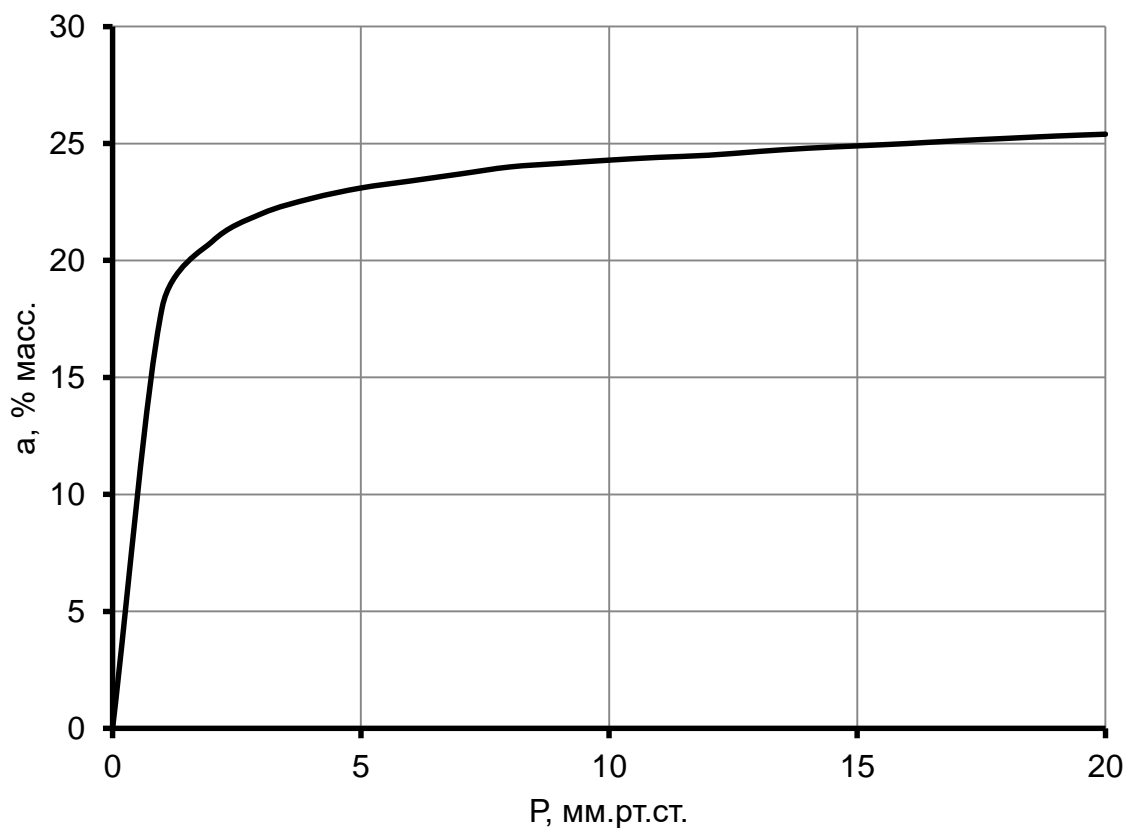


Рисунок 34 – Изотерма адсорбции водяного пара на цеолите при 50 °С

Площадь поперечного сечения адсорбера

$$S = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 1^2}{4} = 0,785 \text{ м}^2.$$

Фиктивная скорость потока

$$w_0 = \frac{V}{S} = \frac{0,139}{0,785} = 0,177 \text{ м/с}.$$

Скорость перемещения фронта адсорбции определяем по формуле (6.5):

$$u = \frac{0,177 \cdot 139,97}{0,5 \cdot 139,97 + 1790000} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}.$$

Потеря времени защитного действия (формула (6.7):

$$\tau_0 = 0,5 \cdot \frac{0,07}{1,32 \cdot 10^{-4}} = 264,5 \text{ с}.$$

Требуемую высоту слоя цеолита вычисляем по уравнению (6.1):

$$L_c = u(\tau_0 + \tau_{пр}) = 1,32 \cdot 10^{-4} \cdot (264,5 + 43200) = 5,75 \text{ м}.$$

Отсюда определяем объем слоя цеолита

$$V_c = L_c \cdot S = 5,75 \cdot 0,785 = 4,52 \text{ м}^3$$

и массу цеолита

$$m_c = V_c \cdot \rho_n = 4,52 \cdot 0,7 \cdot 1000 = 3164 \text{ кг} = 3,16 \text{ т.}$$

## 6.5 Контрольные вопросы

- 1 Сущность процесса адсорбции.
- 2 Влияние температуры и давления на процесс адсорбции.
- 3 Виды промышленных адсорбентов и их характеристика.
- 4 Регенерация адсорбентов. Способы осуществления процесса десорбции.
- 5 Адсорбционные характеристики.

## Список литературы

- 1 Скобло, А.И. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / А.И. Скобло, И.А. Трегубова, Ю.К. Молоканов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1982. – 584 с.
- 2 Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – 11-е изд., стер., дораб. – М.: Альянс, 2005. – 753 с.
- 3 Жирнов, Б.С. Первичная переработка нефти: учеб. пособие для вузов / Б.С. Жирнов, Н.Г. Евдокимова. – Уфа: УГНТУ, 2005. – 167 с.
- 4 Багатуров, С.А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации: учеб. пособие для вузов / С.А. Багатуров. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1974. – 440 с.
- 5 Умергалин, Т.Г. Методы расчетов основного оборудования нефтепереработки и нефтехимии: допущено УМО РФ: учеб. пособие / Т.Г. Умергалин, Ф.М. Галиаскаров. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2007. – 236 с.
- 6 Гартман, Т.Н. Основы компьютерного моделирования: химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов / Т.Н. Гартман, Д.В. Клушин. – М.: Академкнига, 2006. – 416 с.
- 7 Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 511 с.
- 8 Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1972. – 720 с.

Учебное издание

Кугатов Павел Владимирович  
Жирнов Борис Семенович  
Баулин Олег Александрович

## РАСЧЕТ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редактор Н.В. Донцова

Подписано в печать 19.03.2020. Формат 60×84 1/16.  
Усл. печ. л. 6,04. Тираж 100 экз. Заказ 93.

Отпечатано с готового электронного файла.

Издательство  
Уфимского государственного нефтяного технического университета  
Адрес издательства:  
450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

