

Глава II

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕГОНКИ И РЕКТИФИКАЦИИ

Выделение спирта из бражки и его очистка осуществляются путем перегонки и ректификации. Под **перегонкой** понимается разделение смеси летучих веществ, обладающих различной летучестью (или температурой кипения), на отдельные компоненты или фракции путем **частичного испарения и последующей конденсации пара**. В процессе перегонки пар обогащается легколетучими компонентами (ЛЛК), а остаток (жидкость) обогащается менее летучими или труднолетучими компонентами (ТЛК); таким образом, происходит частичное разделение смеси летучих веществ.

Ректификация — сложный многократный процесс перегонки в противотоке пара и жидкости, который осуществляется в специальных аппаратах — ректификационных колоннах — и дает возможность разделять смесь летучих веществ на чистые компоненты.

Рассмотрим процесс перегонки на примере бинарной (двухкомпонентной) смеси этиловый спирт — вода. При атмосферном давлении температура кипения этилового спирта $78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, а воды $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, следовательно, этиловый спирт в смеси будет ЛЛК, а вода — ТЛК. Обозначим через X концентрацию спирта в кипящей жидкой смеси, а через Y концентрацию спирта в паре над кипящей жидкостью. При установившемся процессе отношение $Y/X = K$ будет величиной строго определенной, которая именуется **коэффициентом испарения** (коэффициентом фазового рав-

новссия) этилового спирта. Коэффициент испарения зависит от свойств смеси, давления, концентрации ЛЛК (спирта) в кипящей смеси.

Графическое изображение зависимости $Y=f(X)$ называют **кривой фазового равновесия** на диаграмме $X—Y$. На рис. II-1 такая зависимость представлена для смеси этиловый спирт — вода, а в приложении V эта зависимость дана в виде таблицы.

Из рис. II-1 следует, что при любой концентрации спирта в жидкости от 0 до X_A концентрация спирта в паре больше, нежели в жидкости; следовательно коэффициент испарения для спирта в этом диапазоне

$$K_{эс} > 1. \text{ Для воды коэффициент испарения будет равен } K_v = \frac{100 - Y}{100 - X} < 1.$$

Для ЛЛК коэффициент испарения всегда $K > 1$, для ТЛК всегда $K < 1$.

Смесь этиловый спирт — вода обладает характерной особенностью, состоящей в том, что при концентрации спирта в смеси X_A концентрация его в паре будет такой же, как и в жидкости, т.е. $Y_A = X_A$; при этих условиях $K_{эс} = K_v = 1$. Такая смесь называется **нераздельнокипящей**, или **азеотропной**, а точка A на диаграмме фазового равновесия — **азеотропной точкой**. Для смеси этанол — вода при атмосферном давлении она соответствует концентрации спирта $X_A = Y_A = 97,2\% \text{ об.} = 96,5\% \text{ мас.} = 89,4\% \text{ мол.}$ При концентрации спирта $97,2\% \text{ об.}$ и выше пар не обо-

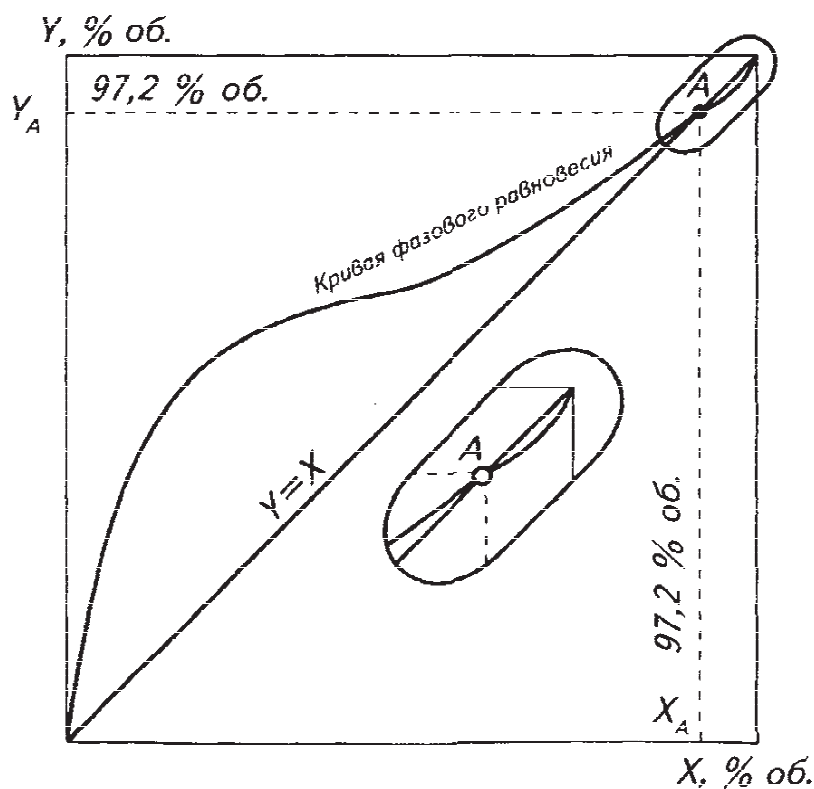


Рис. II-1. Кривая фазового равновесия смеси этиловый спирт — вода

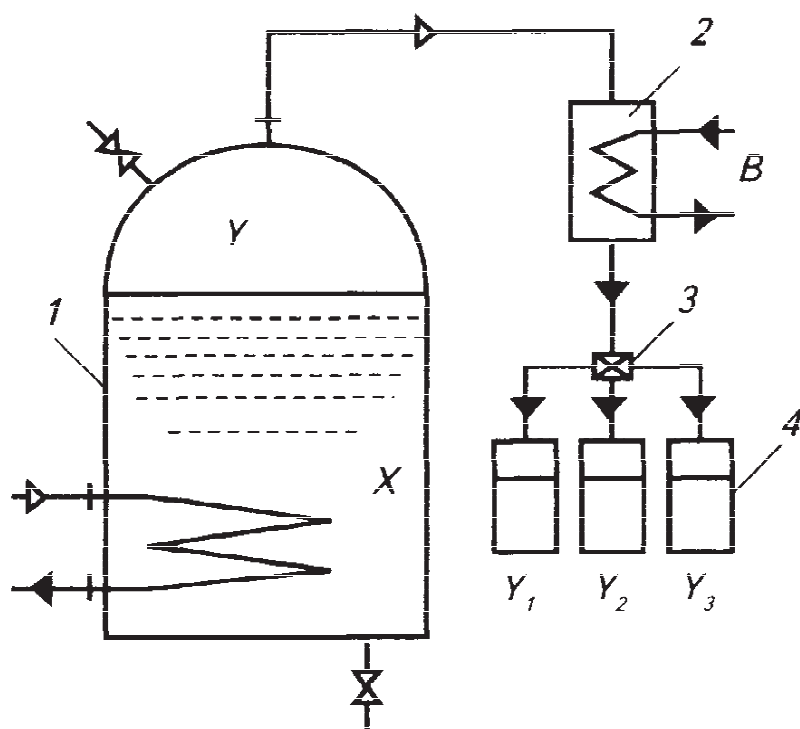


Рис. II-2. Схема установки для простой перегонки

гащается ЛЛК, а следовательно, путем перегонки (даже многократной) при атмосферном давлении можно достичь максимальной концентрации этилового спирта не выше концентрации смеси в азеотропной точке, т.е. 97,2 % об.

Положение кривой фазового равновесия и азеотропной точки на диаграмме $X - Y$ меняется в зависимости от давления. С повышением давления азеотропная точка смещается по диагонали вниз, а с понижением давления — вверх. При давлении 9,33 кПа, или 70 мм рт. ст. (температура кипения 27 °С), азеотропная точка смещается вверх до $X = 100$ %. Следовательно, если требуется получить спирт более высокой концентрации, необходимо вести процесс перегонки при давлении ниже атмосферного.

На рис II-2 представлена схема установки для проведения процесса перегонки; она состоит из куба 1, холодильника 2, делительного (сортировочного) крана 3 и сборников отгона (дистиллята) 4. При кипении в кубе жидкости с содержанием ЛЛК, равным X , образуется пар с содержанием ЛЛК, равным Y . Этот пар непрерывно отводится в холодильник, где конденсируется, образуя дистиллят (отгон).

На основании материального баланса легко установить, что по мере испарения жидкости будут уменьшаться концентрация ЛЛК в

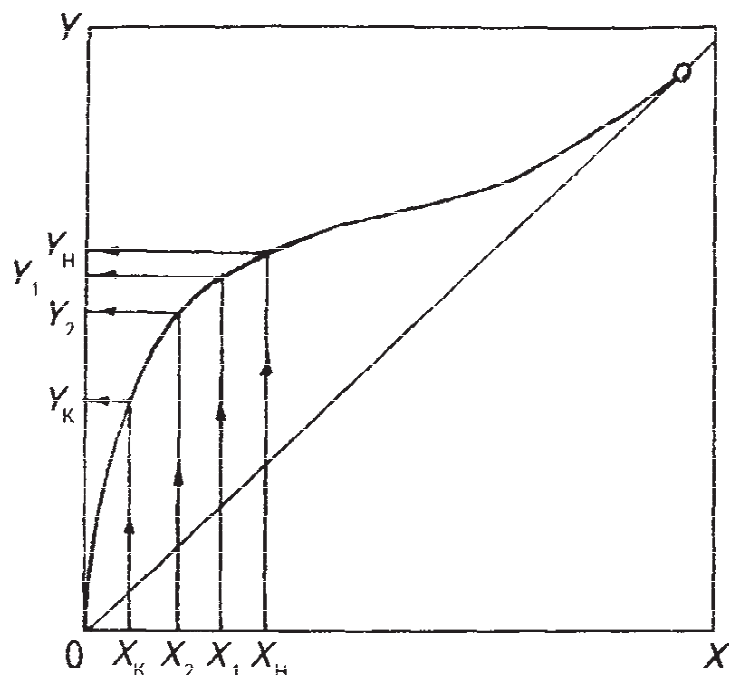


Рис. II-3. Изменение концентрации ЛЛК в кубовой жидкости и дистилляте по мере перегонки

ней (т.к. $Y > X$) и концентрация ЛЛК в паре, а следовательно, и в дистилляте, что наглядно представлено на рис. II-3.

При частичном испарении кубовой жидкости будет получаться дистиллят, обогащенный ЛЛК, и остаток в кубе, обедненный ЛЛК, т.е. будет происходить частичное разделение летучей смеси на ЛЛК и ТЛК по сравнению с исходной смесью. Такой процесс разделения летучих смесей именуется **простой перегонкой**. Если испарить всю исходную смесь, то концентрация ЛЛК в дистилляте будет равна концентрации в исходной смеси.

При проведении процесса простой перегонки наперед задаются концентрацией ЛЛК в кубовом остатке или в дистилляте, и на основании расчета материального баланса определяют долю частичного испарения, с учетом формы кривой фазового равновесия [17].

В практике часто осуществляют дробную (фракционную) перегонку. При такой перегонке первые порции дистиллята будут иметь максимальную концентрацию ЛЛК — около Y_H , а следующие — меньшую концентрацию, например Y_1, Y_2, \dots , и далее концентрация дистиллята будет снижаться. Фракционная перегонка дает возможность получать дистиллят различной концентрации и собирать его в отдельные сборники с помощью распределительного крана 4 (рис. II-2).

Максимальная концентрация ЛЛК в первой фракции дистиллята не превышает $Y_{11} = KX_{11}$. Так, например, при концентрации этилового спирта в исходной смеси 8 % об. первые порции дистиллята будут иметь концентрацию спирта 49,6 % об. По мере перегонки и снижения концентрации спирта в кубовой жидкости до $X_k = 1$ % об. концентрация спирта в конечной порции дистиллята снизится примерно до 9 % об.

Простая перегонка дает возможность только частично разделить смесь летучих веществ. Для более полного разделения применяют **перегонку с дефлегмацией**. Суть ее состоит в том, что выходящий из куба пар (рис. II-4) предварительно частично конденсируется в специальном теплообменнике — **дефлегматоре 5** и полученный при этом конденсат (**флегма**) возвращается в куб *1*, а оставшаяся часть несконденсированного пара поступает в холодильник *2*, где конденсируется, образуя дистиллят.

При частичной конденсации пара оставшаяся часть пара обогащается ЛЛК, концентрация ЛЛК (Y') в оставшейся части пара больше, чем концентрация ЛЛК в исходном паре (Y). Например, при концентрации спирта в исходном паре $Y = 42$ % мас. при частичной конденсации пара

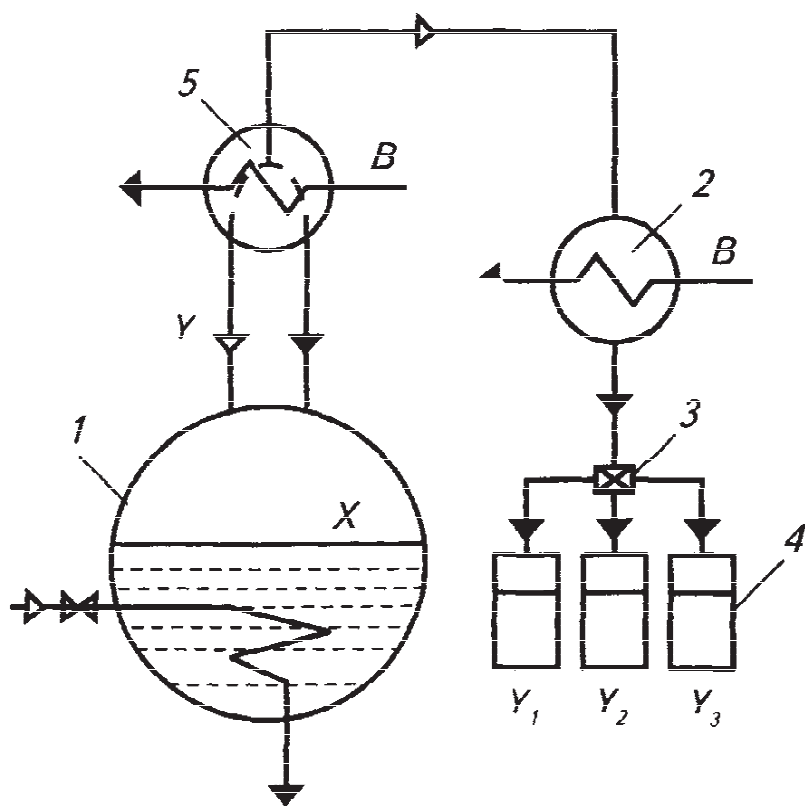


Рис. II-4. Схема установки для перегонки с дефлегмацией

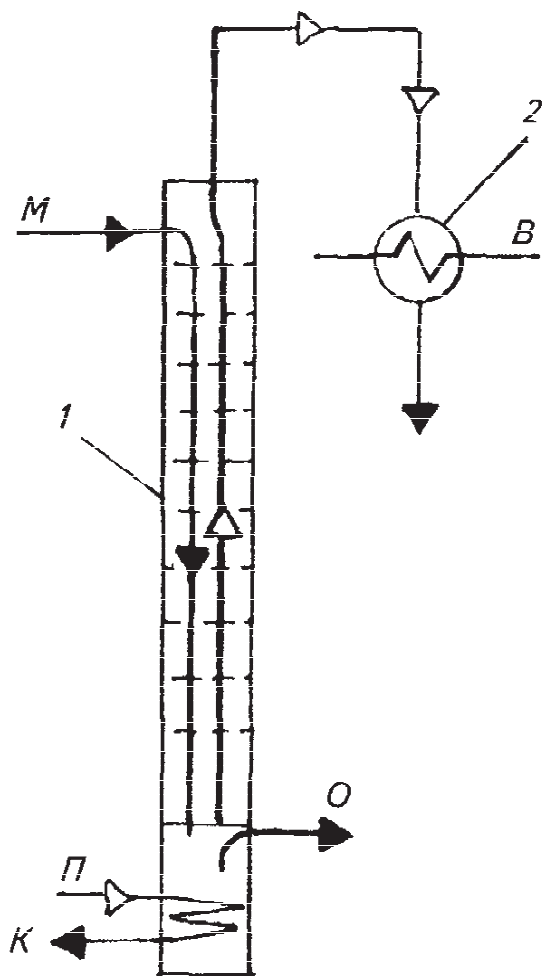


Рис. II-5. Схема установки для непрерывной перегонки с применением ректификационной колонны:
1 — ректификационная колонна;
2 — холодильник

образуется $L = 0,5$ кг флегмы с концентрацией около 17 % мас. и $D = 0,5$ кг дистиллята с концентрацией около 67 % мас., в то время как при простой перегонке концентрация спирта в дистилляте будет 42 % мас.

Таким образом, перегонка с дефлегмацией обеспечивает более глубокое разделение летучих смесей по сравнению с простой перегонкой, но все равно не позволяет получать чистые компоненты.

При перегонке с дефлегмацией отношение количества флегмы L (при температуре кипения) к количеству дистиллята D именуется **флегмовым числом** (или **числом флегмы**) $R = L/D$. Чем больше R , тем выше концентрация ЛЛК в дистилляте, при этом будет больше и расход энергии на перегонку.

Перегонка с дефлегмацией используется в коньячном производстве при получении коньячных спиртов с концентрацией 65–75 % об. из вино-материалов с содержанием спирта 9–11 % об.

Простая перегонка и перегонка с дефлегмацией — периодические процессы. Непрерывную перегонку осуществляют с применением ректификационных колонн (рис. II-5).

Перегонка с применением ректификационных колонн не только дает возможность вести процесс в непрерывном режиме, но и получать компоненты в чистом виде. Разделяемые смеси могут быть двухкомпонентными (бинарными) и многокомпонентными. Рассмотрим процесс ректификации на примере двухкомпонентной смеси.

Физическая сущность процесса ректификации заключается в двустороннем массо- и теплообмене между противоточно движущимися неравновесными потоками пара и жидкости при высокой турбулизации поверхности контактирующих фаз. В результате массообмена пар

обогащается легколетучими, а жидкость — труднолетучими компонентами. При определенном числе контактов можно получить пар, состоящий в основном из легколетучих компонентов, а жидкость — из труднолетучих компонентов.

Процесс ректификации осуществляется в специальных аппаратах — **ректификационных колоннах**. Способ контактирования потоков в колоннах может быть ступенчатым (в тарельчатых колоннах) или непрерывным (в насадочных и пленочных колоннах).

В колоннах специальные **контактные устройства** (тарелки, насадки) создают условия для максимального контакта взаимодействующих парового и жидкостного потоков. Чтобы в этих потоках шел процесс массо- и теплообмена, на входе в контактное устройство они должны быть неравновесными. При контактировании потоков в результате тепло- и массообмена уменьшаются величина неравновесности и скорость процесса. В идеальном контактном устройстве в результате контакта потоков неравновесность должна достигнуть нуля и процесс массообмена прекратится (Y^* и X^* равновесны — рис. II-6).

Далее потоки отделяются один от другого и процесс массообмена продолжается на смежном контактном устройстве, но с другими неравновесными по составу потоками пара и жидкости. В результате много-

кратных контактов на последовательных тарелках (ступенях контактирования) состав взаимодействующих потоков существенно изменяется: восходящий паровый поток в колонне обогащается ЛЛК, а жидкостный, стекающий вниз по колонне, обедняется им, т.е. обогащается ТЛК. При достаточно долгом пути контактирования движущихся по колонне навстречу друг другу потоков двухкомпонентной смеси можно получить в конечном счете в верхней части колонны пар, представляющий собой практически чистый ЛЛК, конденсат которого дает **дистиллят**, а из нижней части колонны (куба) — практически чистый ТЛК, который именуется **ку-**

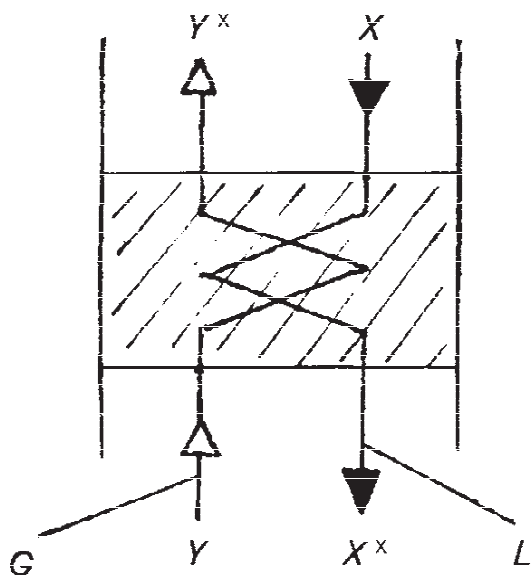


Рис. II-6. Схема взаимодействия потоков в контактном устройстве колонны: G и L — соответственно поток пара и жидкости

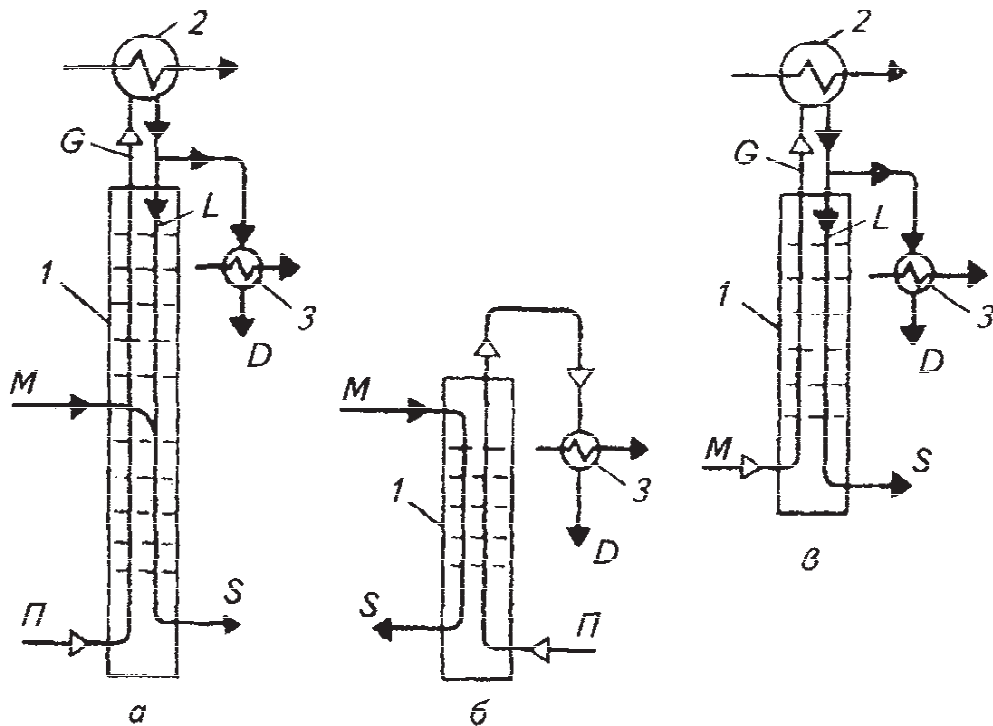


Рис. II-7. Типы ректификационных колонн:
1 — колонна; 2 — дефлегматор; 3 — конденсатор

бвым остатком (или просто остатком). В главе IV подробно рассматриваются типы и принцип действия контактных устройств.

Жидкостный поток в колонне (**флегма**) образуется в результате частичной конденсации пара, выходящего из верхней части колонны, в специальных теплообменных аппаратах — **дефлегматорах**, или вводится на верхнюю тарелку колонны в виде питания.

Для создания парового потока в колонне в ее нижнюю часть (в куб) подается соответствующее количество тепла — или за счет непосредственного ввода греющего пара в кубовую жидкость (открытый обогрев колонны), или подачей пара в специальный теплообменник-испаритель; через поверхность теплопередачи последнего теплота конденсации греющего пара передается кипящей кубовой жидкости, из которой образуется паровой поток (закрытый обогрев колонны).

Обогрев колонн открытым паром применяется в том случае, когда конденсат греющего пара не ухудшает качество кубового остатка, не взаимодействуют с продуктами ректификации и не образует новых систем, которые трудно разделить в колонне. При открытом обогреве конденсат греющего пара смешивается с кубовым остатком. При закрытом обогреве требуются пар более высокого давления и наличие поверхности теплопередачи (испарителя).

Ректификационные колонны могут быть **полными** и **неполными** (рис. II-7). Полная колонна (рис. II-7, а) состоит из **отгонной**, или **исчерпывающей** (нижней) части и **концентрационной** (верхней). Питание в полную колонну вводится через среднюю часть на верхнюю (питательную) тарелку отгонной части колонны. В полной ректификационной колонне создаются условия для получения практически в чистом виде обоих компонентов бинарной смеси, подлежащей разделению.

Неполная колонна имеет только отгонную часть (рис. II-7, б) или одну концентрационную часть (рис. II-7, в). Питание в неполную отгонную колонну подается на ее верхнюю тарелку, в неполную концентрационную колонну — под нижнюю тарелку (в куб) в парообразном виде.

В неполной отгонной колонне из нижней части (из куба) выводится практически чистый ТЛК, а из верхней части отводится пар, частично обогащенный ЛЛК. Из верхней части неполной концентрационной колонны отводится практически чистый ЛЛК, а снизу остаток, частично обогащенный ТЛК.

В отличие от полной колонны, в неполных колоннах получается только один практически чистый компонент, и для дальнейшего обогащения дистиллята ЛЛК отгонной колонны или остатка концентрационной колонны ТЛК требуется их дальнейшая ректификация.

Орошение, необходимое для проведения процесса ректификации в отгонных колоннах, осуществляется путем подачи питания в жидком виде на верхнюю тарелку. Учитывая отсутствие дефлегматоров для создания флегмы в неполных отгонных колоннах, они считаются открытыми.

В полных и неполных концентрационных колоннах орошение производится за счет части конденсата пара, выходящего из колонны. Остальная доля конденсата пара образует дистиллят — верхний продукт колонны, поэтому орошение колонны и отбор дистиллята количественно связаны между собой. Отношение количества конденсата пара (при температуре конденсации), поступающего на орошение колонны (флегмы), L , к количеству дистиллята D называется **флегмовым числом**, или **числом флегмы** (рис. II-7, а и II-7, в):

$$R = \frac{L}{D} = \frac{G - D}{D},$$

где G — количество пара, выходящего из колонны, $G = L + D$.

Все величины принимаются в килограммах или киломолях.

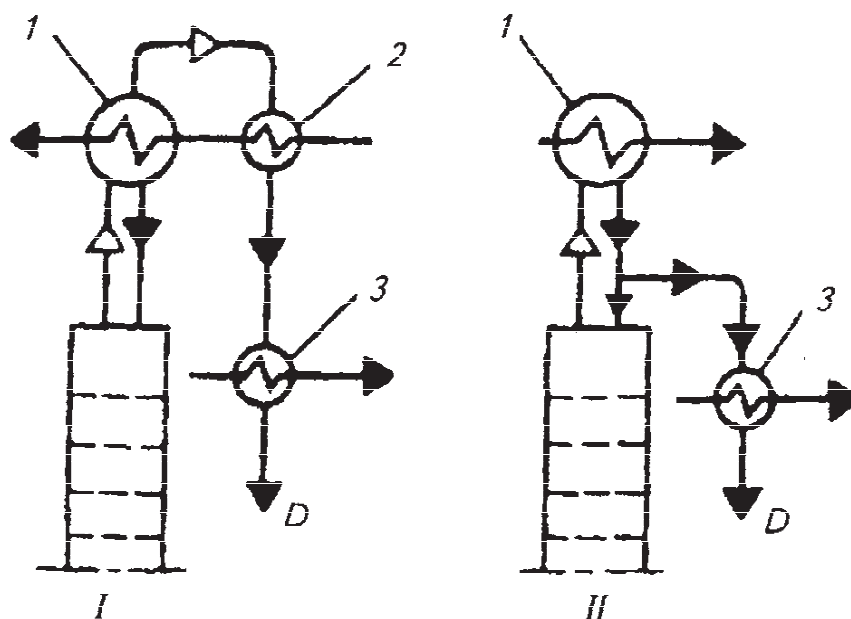


Рис. II-8. Способы отбора дистиллята

Флегмовое число может изменяться от 0 до ∞ . При $R = 0$ (орошение отсутствует) в колонне не будет массообмена, а следовательно, и обогащения пара ЛЛК. Пар будет проходить транзитом по колонне, и процесса ректификации не будет. При $R > \infty$ весь конденсат пара, выходящего из колонны, полностью будет поступать на орошение колонны; в этом случае отбор дистиллята равен нулю, колонна работает «сама на себя», не выдавая дистиллята. При непрерывном режиме нижний продукт будет иметь тот же состав, что и питание колонны.

Практически колонна должна работать при $0 < R < \infty$. Рабочая величина R определяется на основании технико-экономического расчета.

Отбор дистиллята можно производить после частичной или полной конденсации пара (см. рис. II-8). При первом способе обеспечивается дополнительное обогащение дистиллята ЛЛК за счет частичной конденсации пара (дробная конденсация) и массообмена, происходящего между паром и конденсатом при противоточном движении их в дефлегматоре. При втором способе пар, выходящий из колонны, дистиллят и флегма имеют одинаковый состав, и дефлегматор не дает никакого концентрирующего эффекта.

Теплота конденсации пара обычно отводится водой, промежуточными продуктами, подлежащими нагреванию, или воздухом в специальных воздушных теплообменниках.

В одной полной ректификационной колонне можно разделить на чистые компоненты только бинарную смесь.

Для разделения многокомпонентных смесей на чистые компоненты применяют несколько последовательно установленных колонн. Каждая из колонн разделяет поступающую в нее смесь на дистиллят, который представляет собой один или несколько легколетучих компонентов (легкая фракция), и остаток, который состоит из труднолетучих компонентов (тяжелая фракция). На рис. II-9 представлены два из пяти возможных вариантов схемы разделения четырехкомпонентной смеси на четыре продукта.

Для разделения n -компонентной смеси на чистые компоненты требуется $(n-1)$ колонн. Но на практике многокомпонентные смеси обычно сначала разделяют не на чистые компоненты, а на фракции, которые состоят из нескольких близких по летучести компонентов. При этом предварительно определяют **ключевой компонент**. В легколетучей фракции ключевым является компонент, обладающий наименьшей летучестью. В труднолетучей фракции ключевым будет компонент с наибольшей летучестью. При выделении одного целевого компонента в первой колонне выделяют, например, легколетучую фракцию, а целевой компонент будет ключевым компонентом в труднолетучей фракции. Далее в другой колонне труднолетучую фракцию разделяют на один ключевой (целевой) компонент и остаток труднолетучей фракции.

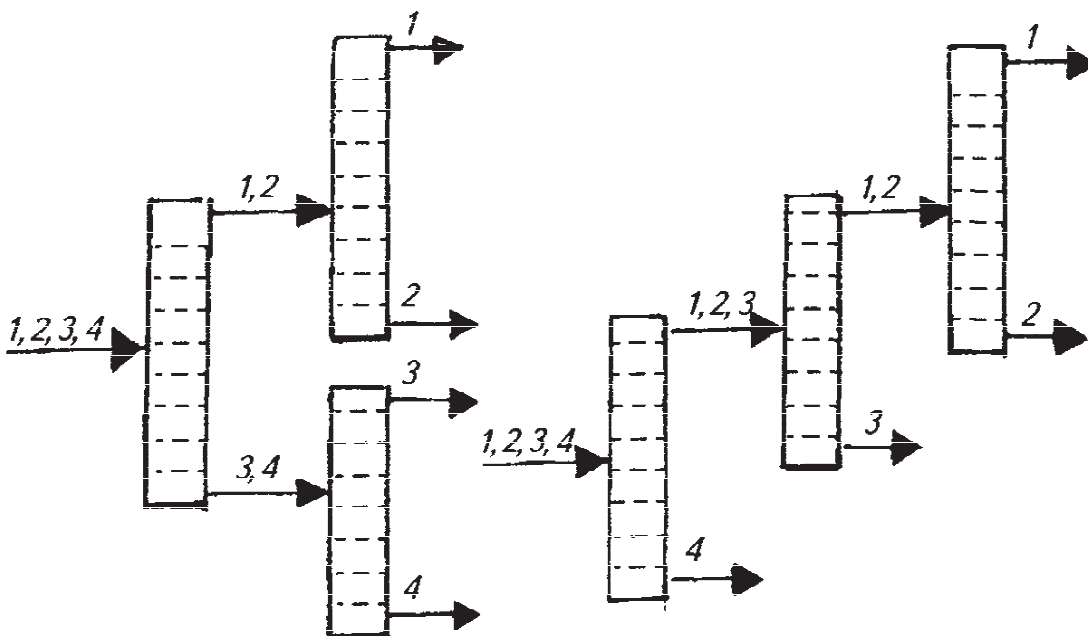


Рис. II-9. Принципиальные схемы ректификационных установок для разделения многокомпонентных летучих смесей

Возможен и другой вариант, когда целевой компонент является ключевым компонентом легколетучей фракции первой колонны, которая затем делится в другой колонне на чистый целевой компонент (остаток) и фракцию более летучих компонентов.

При очистке спирта от сопутствующих летучих примесей их летучесть оценивается в сравнении с летучестью этилового спирта. Для этого введено понятие **коэффициент ректификации** примесей:

$$K' = \frac{K_{ii}}{K_{э.с}} = \frac{\beta X}{\alpha Y},$$

где $K_{ii} = \beta/\alpha$ — коэффициент испарения примеси; α и β — содержание примеси в жидкости и паре; $K_{э.с}$ — коэффициент испарения спирта; X и Y — содержание спирта в жидкости и паре.

Коэффициент ректификации показывает, насколько больше или меньше в паре содержание примеси по отношению к этиловому спирту в сравнении с жидкостью. Он позволяет в наглядной форме представить поведение примеси в процессе ректификации. На рис. II-10 даны коэффициенты ректификации некоторых примесей спирта, а в приложении VI — расчетные формулы для определения коэффициентов испарения ряда примесей (по Г.К. Дроговозу).

Коэффициенты испарения и ректификации примесей зависят от концентрации этилового спирта в водном растворе, из которого выделяются примеси.

Все известные сопутствующие примеси спирта по летучести можно сгруппировать в четыре вида: головные, хвостовые, промежуточные и концевые.

К **головным** примесям относят те, которые обладают большей летучестью (т.е. большим коэффициентом испарения), чем этиловый спирт при всех концентрациях его в растворе. Для них коэффициент ректификации $K' > 1$. Спиртоводная смесь в данном случае выступает в роли ТЛК. Основными представителями головных примесей являются: уксусный и масляный альдегиды, акролеин, муравьино-этиловый, уксусно-метиловый, уксусно-этиловый, диэтиловый эфиры и др. (кривые I—II на рис. II-10).

Летучесть **хвостовых** примесей всегда меньше летучести этилового спирта ($K' < 1$), поэтому хвостовые примеси в смеси со спиртоводным раствором могут рассматриваться как ТЛК. При перегонке они будут в остатке (кривая 22 на рис. II-10). Типичными хвостовыми примесями являются уксусная кислота, фурфурол и вода.

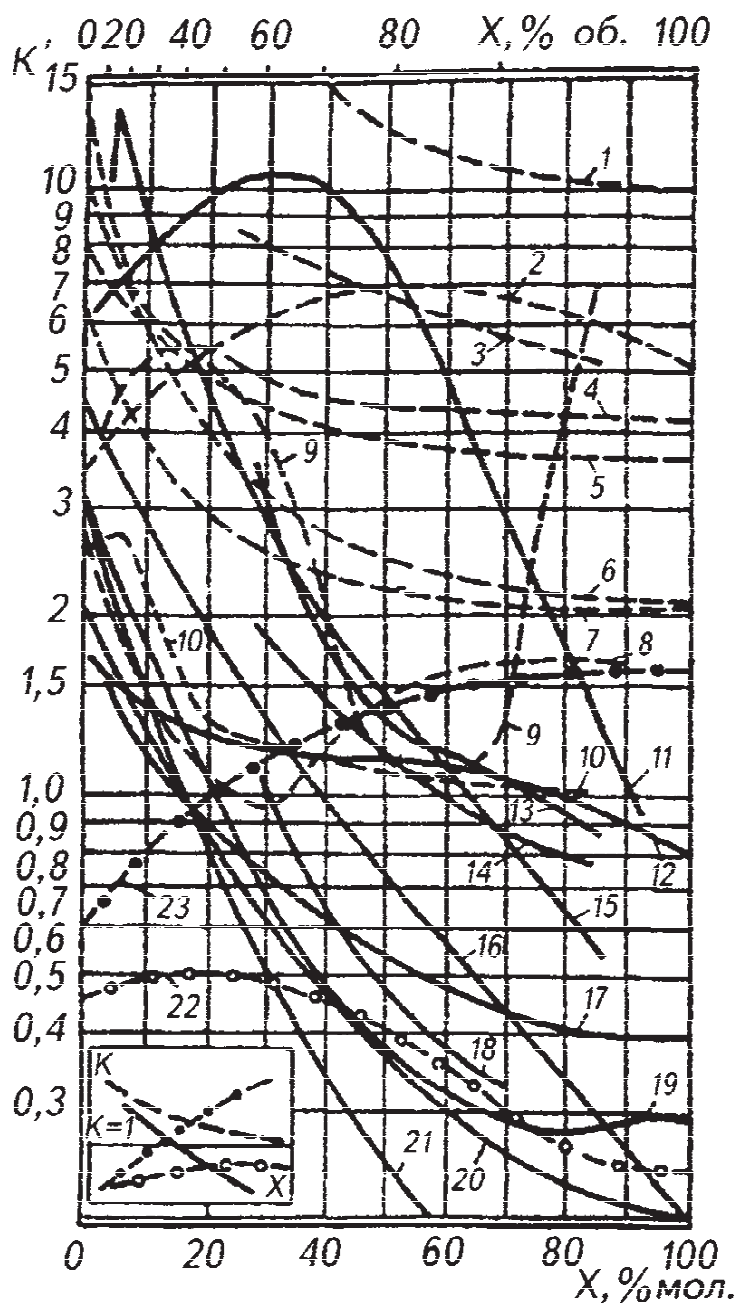


Рис. 11-10. Коэффициенты ректификации сопутствующих спирту летучих примесей при атмосферном давлении:

1 — диэтиловый эфир; 2 — уксусный альдегид; 3 — муравьино-этиловый эфир; 4 — акролеин; 5 — уксусно-метиловый эфир; 6 — уксусно-этиловый эфир; 7 — *n*-масляный альдегид; 8 — диацетил; 9 — триэтиламин; 10 — кротоновый альдегид; 11 — триметиламин; 12 — изопропанол; 13 — изомаляно-этиловый эфир; 14 — изовалериано-этиловый эфир; 15 — пропионово-этиловый эфир; 17 — *n*-пропанол; 18 — изовалериано-амиловый эфир; 19 — изобутанол; 20 — *n*-бутанол; 21 — изоамилол; 22 — фурфурол; 23 — метанол; примеси: ————— — промежуточные; - - - - - — головные; · · · · · — концевые; ° ° — ° ° — хвостовые

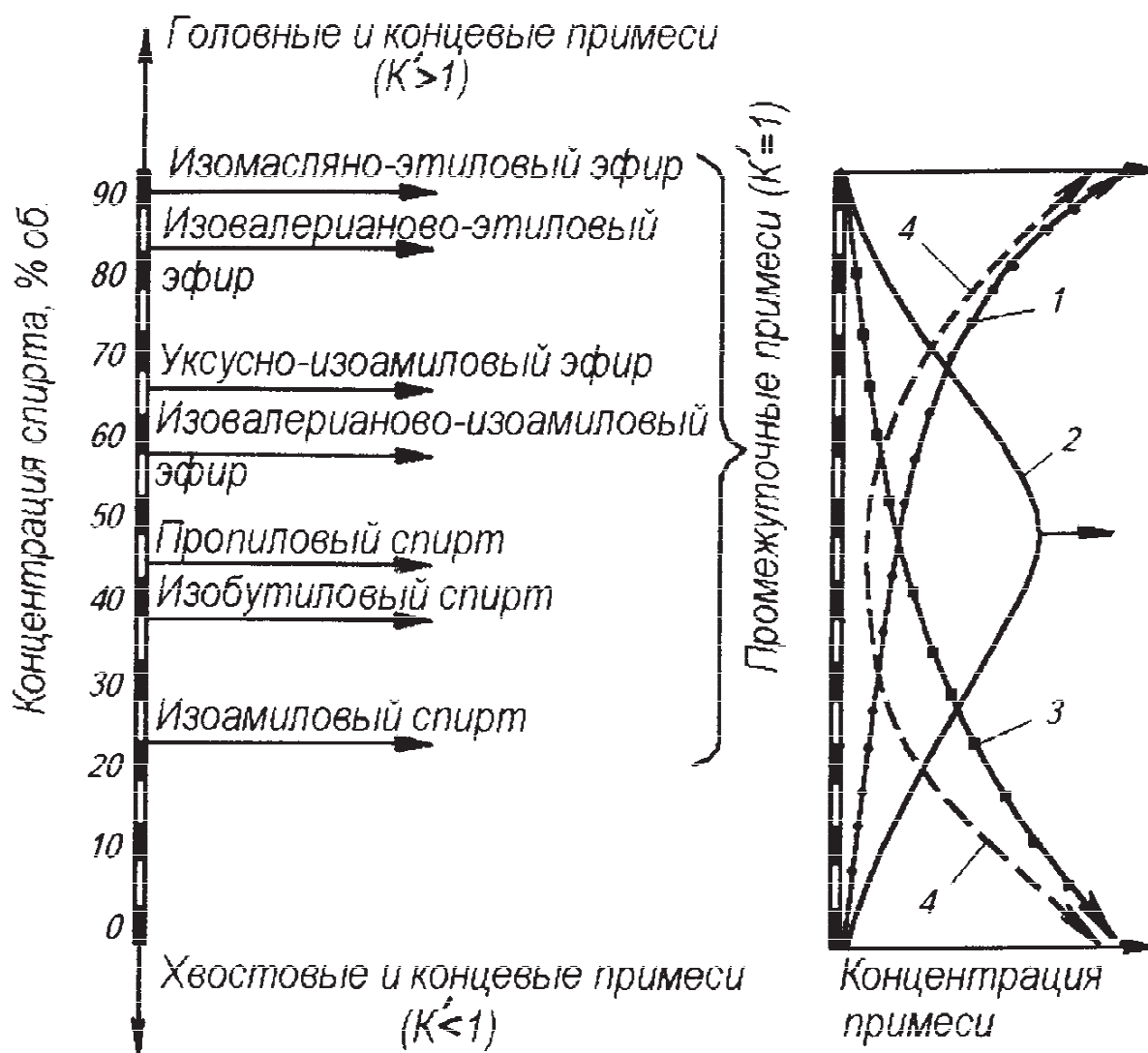


Рис. II-11. Примеси спирта

Промежуточные примеси обладают двойными свойствами: при высоких концентрациях спирта они имеют характер хвостовых примесей ($K' < 1$); при низких концентрациях, напротив, — характер головных примесей ($K' > 1$). При определенной концентрации спирта промежуточные примеси и этиловый спирт имеют одинаковую летучесть ($K' = 1$).

Основные представители промежуточных примесей — изоамиловый, изобутиловый, пропиловый спирты; изовалерианово-изоамиловый, уксусно-изоамиловый, изовалерианово-этиловый эфиры (кривые 12–21 на рис. II-10).

Промежуточные примеси обычно отбирают из зоны их максимального накопления. Для каждой промежуточной примеси существует своя зона максимального накопления, где K' для нее равен 1. Промежуточные примеси, которые имеют коэффициент ректификации $K' = 1$ при

концентрации этанола $\geq 70\%$ об., условно называют **верхними**, при меньшей концентрации этанола — **нижними** промежуточными примесями. К верхним промежуточным примесям относят изовалерианово-этиловый, изомасляно-этиловый, изовалерианово-изоамиловый эфиры, изопропанол. К нижним промежуточным примесям относят все спирты сибушного масла (кроме изопропанола), изовалерианово-этиловый и уксусно-изоамиловый эфиры.

Для **концевых примесей**, как и для промежуточных, характерна неодинаковая летучесть в локальных условиях, однако в противоположность им концевые примеси обладают коэффициентами ректификации $K' > 1$ при высоких концентрациях спирта и $K' < 1$ при низких концентрациях. Характерной концевой примесью является метиловый спирт (кривая 23 на рис. II-10).

Знание характера распределения примесей и их коэффициентов ректификации дает возможность обоснованно подойти к созданию схем ректификационных установок.

На рис. II-11 приведены ориентировочная шкала зон максимального накопления отдельных примесей по высоте насыщенной спиртом полной ректификационной колонны и направление движения отдельных фракций примесей в зависимости от концентрации спирта. Знание характера распределения примесей и их коэффициентов ректификации дает возможность обоснованно подойти к созданию схем ректификационных установок.