

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ПАР-ЖИДКОСТЬ

ПЕРЕГОНКА

Дистилляция (перегонка) и ректификация широко используются для разделения однородных жидких смесей компонентов, имеющих различную температуру кипения.

- Простая перегонка- процесс частичного испарения разделяемой смеси жидкостей и последующей конденсации образующихся паров, осуществляемой однократно или многократно.
- Ректификация – (неравновесный) процесс разделения жидких смесей, основанный на различной летучести компонентов и организованный в противоточной колонне при многократном взаимодействии восходящего потока пара и нисходящего потока жидкости.

Равновесие в системе пар-жидкость

В данном курсе рассматриваются только бинарные (состоящие из двух компонентов) смеси.

По степени растворимости компонентов смеси жидкости подразделяют:

1. Взаимно растворимые в любых соотношениях:

- идеальные растворы (подчиняются закону Рауля), компоненты которых очень близки по физическим и химическим свойствам;

- нормальные растворы – жидкие смеси частично отклоняющиеся от закона Рауля, но не образующие азеотропов;

- неидеальные растворы – смеси, значительно отклоняющиеся от закона Рауля, в том числе смеси с постоянной температурой кипения (азеотропы).

2. Частично растворимые

3. Практически взаимно нерастворимые (т.е. имеющие очень малую растворимость)

Состав пара при перегонке и ректификации определяется различной летучестью компонентов при одной и той же температуре. Исходя из этого, различают низкокипящие (легколетучие) и высококипящие (труднолетучие) компоненты. Низкокипящий компонент имеет наибольшее давление паров при данной температуре по сравнению с парами другого компонента и, соответственно, меньшую температуру кипения при одинаковом давлении.

Закон Рауля: парциальное давление компонента в парах над смесью жидкостей равно упругости насыщенного пара этого компонента (при данной T) умноженной на его мольную долю в жидкости.

$$p_A = P_A \cdot x_A \quad (11.1)$$

$$p_B = P_B \cdot x_B = P_B(1 - x_A) \quad (11.2)$$

p_A, p_B – парциальные давление компонентов А и В соответственно;

P_A, P_B - давление (упругость) насыщенного пара компонентов А и В соответственно

x_A, x_B – мольные доли компонентов А и В соответственно.

Согласно закону Дальтона *общее давление пара над раствором $P_{общ}$ равно сумме парциальных давлений его компонентов:*

$$P_{общ} = p_A + p_B = P_A \cdot x_A + P_B(1 - x_A) \quad (11.3)$$

Насыщенный пар находится в динамическом равновесии с соответствующей жидкостью. Давление насыщенного пара резко возрастает с увеличением температуры. При равенстве давления насыщенных паров внешнему давлению P_o жидкость закипает. На Рис.11.1: $T_{нк}$ - температура кипения чистого низкокипящего компонента, $T_{вк}$ - температура кипения чистого высококипящего компонента.

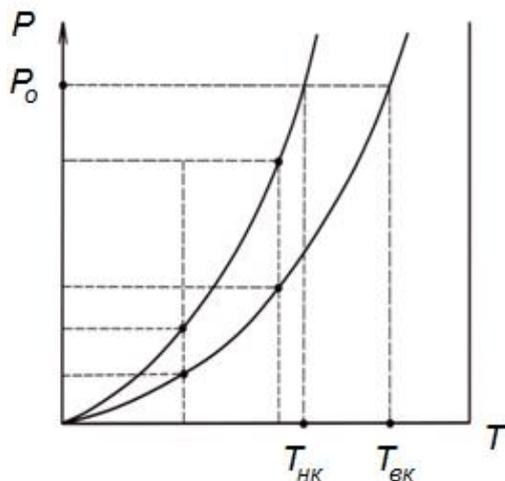


Рис.11.1.Зависимость давления насыщенных паров жидкостей P от температуры T

Правило фаз Гиббса

Число компонентов K , участвующих в массообменном процессе, равно двум; фаз также две Φ (жидкость и пар); число степеней свободы C также равно двум:

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (11.4)$$

Например: $P - T$ (концентрация постоянна); $P -$ концентрация ($T = \text{const}$); $T -$ концентрация ($P = \text{const}$) – этот вариант наиболее часто используется при ректификации.

Идеальные смеси

Идеальные смеси следуют закону Рауля. При смешивании компонентов идеальной смеси тепловой эффект отсутствует и объем смеси не изменяется.

Из уравнений Рауля и Дальтона (Ур.11.3) видно, что при постоянной температуре парциальные давления компонентов, а также общее давление паров над смесью находятся в линейной зависимости от мольной доли x_A низкокипящего компонента (НК). (Рис11.2)

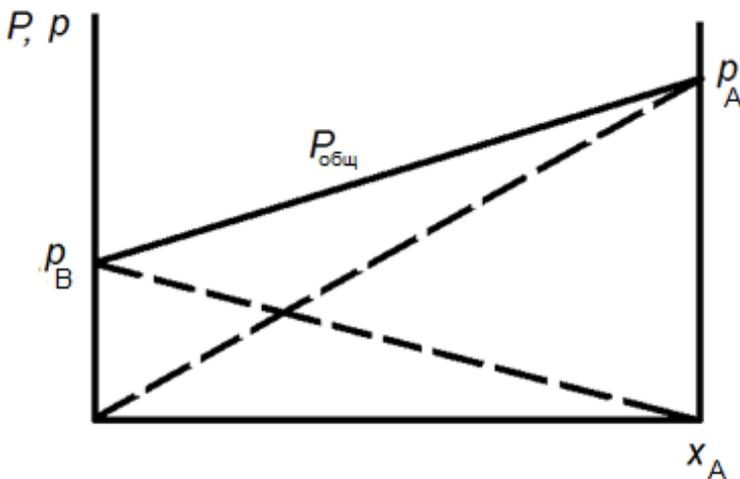


Рис.11.2 Изотермы парциального давления компонентов и общего давления для идеальных растворов. (Диаграмма $P-x$ при $T = \text{const}$)

Реальные смеси с полной взаимной растворимостью

В общем случае не подчиняются закону Рауля. Степень отклонения свойств реального раствора от свойств идеального определяется величиной коэффициента активности χ .

У идеальных растворов $\chi = 1$.

Для реальных растворов

$$p_A = P_A \cdot x_A \cdot \chi \quad (11.5)$$

Для смеси с положительным отклонением от закона Рауля ($\chi > 1$) зависимость полного давления проходит выше линии, которая соответствует идеальным смесям, при $\chi < 1$ – ниже линии для идеальных смесей. Коэффициент χ определить очень сложно, поэтому зависимость y - x строят на основе опытных данных.

Для изучения равновесия *пар-жидкий раствор* применяют два типа диаграмм состояния: диаграммы *давление пара – состав* ($T=\text{const}$), диаграммы *температура кипения-состав* ($P=\text{const}$), причем диаграммы второго типа используются чаще.

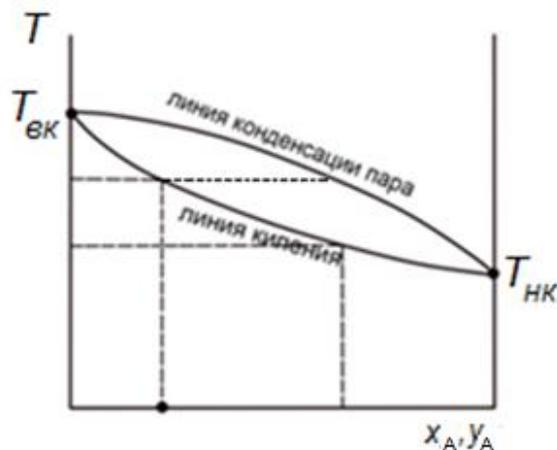


Рис.11.3. Зависимость температур кипения и конденсации от состава фаз при $P=\text{const}$ (диаграмма T - x,y)

В соответствии с законом Дальтона (при условии применимости к парам каждого компонента уравнения Менделеева-Клапейрона) парциальное давление данного компонента p_A пропорционально его мольной доле в паре y_A :

$$p_A = P_{\text{общ}} \cdot y_A \quad (11.6)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление пара над раствором.

Подставим выражения для парциального (Ур.11.1) и общего (Ур.11.3) давлений и выразим концентрацию компонента А в паре:

$$y_A = \frac{p_A}{P_{\text{общ}}} = \frac{P_A \cdot x_A}{P_A \cdot x_A + P_B \cdot (1 - x_A)} \quad (11.7)$$

$$\text{Введем величину } \alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (11.8)$$

α - относительная летучесть компонентов в смеси, равная отношению давлений насыщенных паров чистых компонентов при одинаковом внешнем давлении. Тогда

$$y_A = \frac{\alpha \cdot x_A}{\alpha \cdot x_A + (1 - x_A)} = \frac{\alpha \cdot x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad (11.9)$$

Зная α , т.е. давления насыщенных паров чистых жидкостей, можно рассчитать и построить зависимость y - x для идеальных смесей.

В действительности идеальных растворов не существует, но в промышленности приходится разделять жидкие смеси близкие к ним. Например: бензол-толуол, метанол-этанол, гексан-гептан и др.

При расчете перегонки на фазовой диаграмме y - x наносится равновесная линия, выражающая равновесную зависимость между концентрациями низкокипящего компонента по жидкой ($x_{нк}$) и паровой ($y_{нк}$) фазами при $P = \text{const}$.

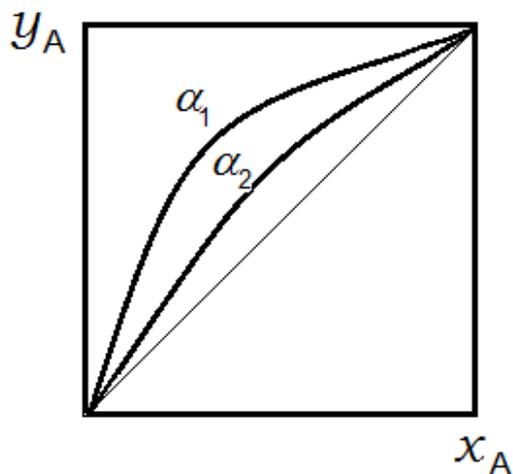


Рис.11.4. Фазовая диаграмма y - x при $P = \text{const}$

Выпуклость кривой равновесия относительно диагонали квадрата в общем случае зависит от отношения теплот испарения компонентов смеси $r_{нк}/r_{вк}$. При $r_{нк}/r_{вк} < 1$ с увеличением давления кривая равновесия становится менее выпуклой, т.е. приближается к диагонали квадрата.

Для ряда смесей количественные отклонения от закона Рауля настолько велики, что приводит к качественно новым свойствам смесей. При некотором составе эти смеси имеют постоянную температуру кипения, которая может быть максимальной или минимальной. При этой температуре составы равновесного пара над смесью и жидкости одинаковы. Такие смеси носят название азеотропных или нераздельнокипящих. Для их разделения используют азеотропную и экстрактивную ректификацию, изменяют $P_{раб}$ и т.д.

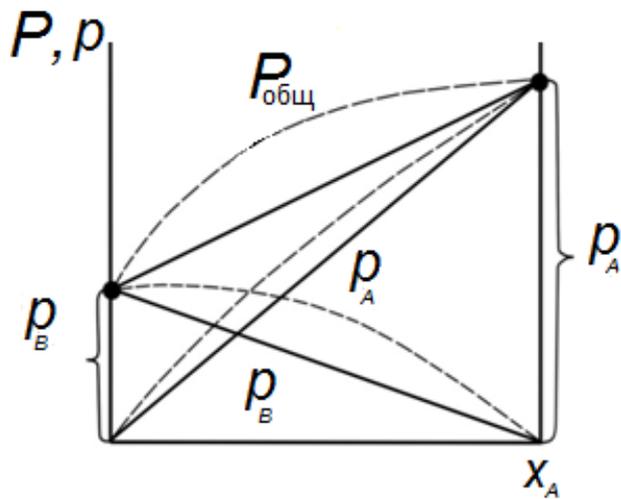


Рис.11.5. Диаграмма P - x для смеси с положительным отклонением от закона Рауля

Смещение состава азеотропов при изменении внешних условий определяется вторым законом Вревского: При повышении температуры азеотропной смеси, обладающей максимумом давления пара, в смеси увеличивается относительное содержание того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого меньше.

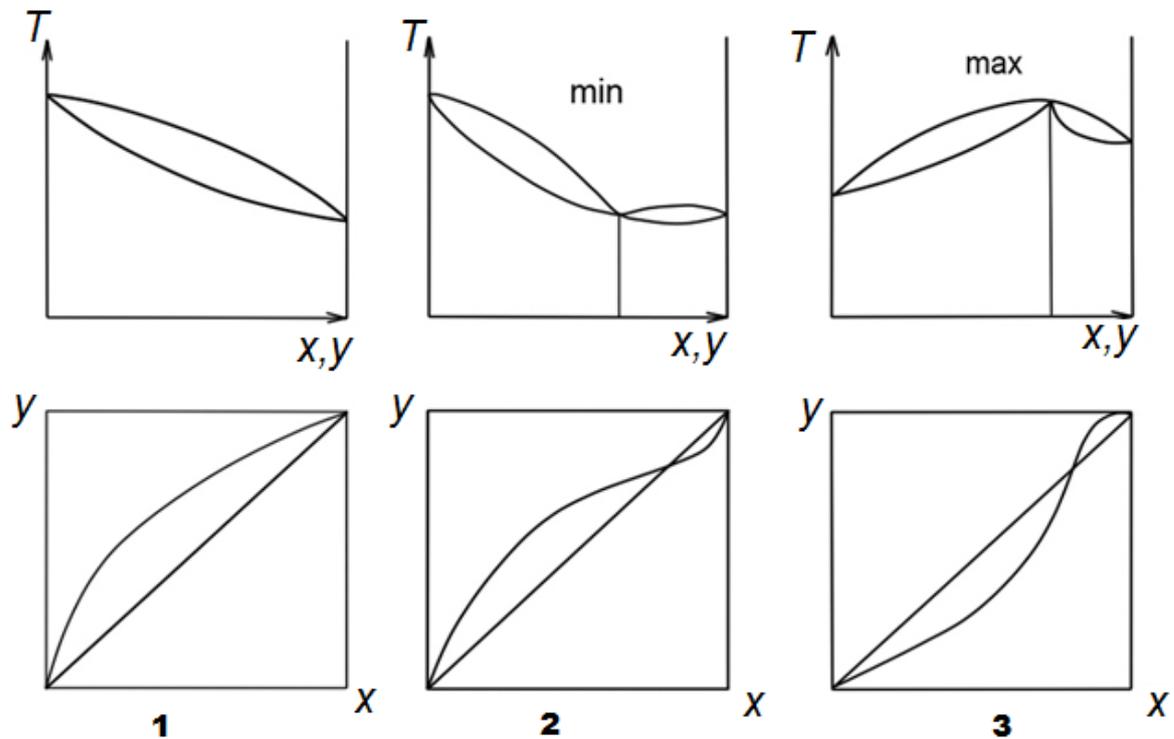


Рис.11.6. Зависимости $(T - x, y)$ и $(y - x)$ для смесей без азеотропы (1) и с азеотропой при минимальном (2) и максимальном (3) значении температуры кипения

Простая перегонка

Под простой перегонкой понимают процесс однократного частичного испарения исходной жидкой смеси и конденсации образующихся при этом паров. Дистилляцией называют перегонку смеси с полной конденсацией полученных паров.

Простая перегонка является одним из важнейших технологических процессов разделения и очистки жидкостей в нефтехимической и химической промышленности. Перегонку применяют для разделения смесей, представляющих собой легколетучее вещество с малым содержанием весьма труднолетучих веществ. Обычно простую перегонку используют для предварительного разделения, очистки веществ от примесей, смол, загрязнений.

Простую перегонку можно проводить при атмосферном давлении или под вакуумом (для снижения температуры перегонки).

Сконденсированные пары называют дистиллятом, а оставшуюся неиспаренную жидкость – кубовым остатком.

В случае дистилляции требование к качеству дистиллята не очень велики и нет возможности разделения на чистые продукты. Этот процесс проводят в случае очень большого значения относительной летучести равной 15-20.

По мере испарения смеси содержание легколетучего компонента в дистилляте непрерывно уменьшается, будучи максимальным в начале и минимальным в конце перегонки. Это позволяет, в случае необходимости, получать несколько фракций дистиллятов различного состава, отводя их в разные сборники. Данный процесс называется фракционной перегонкой.

Для этого исходную смесь загружают в куб 1, имеющий змеевик для нагревания и кипячения этой смеси. Образующиеся пары конденсируются в теплообменнике – конденсаторе 2, дистиллят в нем же охлаждается до заданной температуры и поступает в один из сборников 3. После окончания процесса перегонки остаток сливают из куба 1 и вновь загружают в него исходную смесь. (Рис.11-6)

Если дистиллят, полученный в процессе простой перегонки, подвергнуть вторичной простой перегонке, вновь образовавшийся дистиллят опять подвергнуть той же обработке и т.д., то после некоторого числа таких операций можно получить малое количество практически чистого НК. Этим же путем можно получить небольшое количество чистого ВК. Помимо низкого выхода практически чистых компонентов и необходимости установки большого числа дистилляционных кубов и конденсаторов, осуществление такого процесса потребовало бы значительного расхода тепла и холода. Поэтому вместо такого процесса используется ректификация.

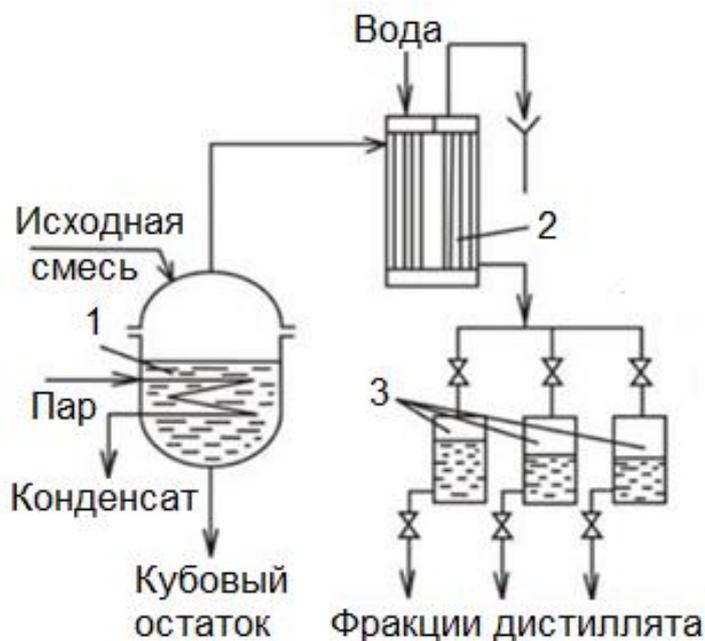


Рис.11.7. Установка для простой перегонки с отбором фракций.

1 – куб-кипятильник, 2 – дефлегматор, 3 – емкости для сбора фракций

При простой перегонке образующийся пар отводится из аппарата и в каждый данный момент времени находится в равновесии с оставшейся жидкостью. На основании этого получено уравнение простой перегонки:

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x} \quad (11.10)$$

где F – количество исходной смеси; W – количество кубового остатка; x_W , x_F – мольная доля низкокипящего компонента в кубовом остатке и в исходной смеси, соответственно.

Уравнения материального баланса по суммарному количеству вещества и суммарному количеству низкокипящего компонента НК:

$$F = W + P \quad (11.11)$$

$$F \cdot x_F = W \cdot x_W + P \cdot x_P \quad (11.12)$$

где P – количество дистиллята; x_P – мольная доля низкокипящего компонента в дистилляте.

При расчете простой перегонки обычно определяют количество и средний состав дистиллята, состав кубового остатка.