

## **Лекция 10 «Перегонка. Характеристика двухфазных систем жидкость–пар. Простая перегонка. Дистилляция. Перегонка с водяным паром»**

**Цель:** Охарактеризуйте процесс перегонки и виды перегонки. Опишите материальный баланс простой перегонки. Охарактеризуйте перегонку с водяным паром. Опишите ректификацию и ректификацию при разных давлениях.

**Краткий конспект лекции: Процесс дистилляции.** В химической технологии, нефтехимической и ряде других отраслей промышленности (пищевой, фармацевтической, металлургической) используют широкое многообразие жидких и газовых смесей, подлежащих разделению на достаточно чистые компоненты или фракции различного состава. Разделение таких смесей, сопровождающееся перераспределением компонентов между фазами при контакте жидкой и паровой фаз, называется перегонкой. В основе перегонки лежит различная летучесть компонентов смеси, которая имеет разную склонность к переходу из жидкой фазы в паровую (либо из паровой фазы в жидкую). Разная склонность компонентов смеси к переходу в парообразное (либо жидкое) состояние обусловлена разницей их температур кипения (конденсации).

Возможность обогащения паровой или жидкой фазы каким-либо компонентом лежит в основе процессов разделения методами дистилляции и ректификации, объединенных общим названием как процессы перегонки. При перегонке все компоненты смеси переходят в парообразное состояние в количествах, пропорциональных их фугитивности (летучести). При разделении смеси процессом перегонки пар содержит относительно большое количество легколетучего, или низкокипящего компонента (НКК), чем исходная смесь. Следовательно, в процессе перегонки жидкая фаза обедняется, а паровая фаза обогащается НКК. Неиспарившаяся жидкость, естественно, имеет состав, более богатый труднолетучим, или высококипящим компонентом (ВКК).

Это жидкость называется остатком, а жидкость, полученная в результате конденсации паров – дистиллятом, или ректификатом.

Степень обогащения паровой фазы НКК при прочих равных условиях зависит от вида перегонки: дистилляции и ректификации.

Под дистилляцией понимается процесс разделения смеси летучих жидкостей на компоненты или фракции различных составов путём испарения и последующей конденсации образовавшихся паров.

Дистилляцию подразделяют на простую перегонку и равновесную дистилляцию. Простой перегонкой называют процесс однократного частичного испарения кипящей жидкой смеси с непрерывным отводом и конденсацией образовавшихся паров.

Для равновесной дистилляции характерно испарение части жидкости и продолжительный контакт образовавшихся паров с неиспарившейся жидкостью до достижения фазового равновесия.

Для достижения более полного разделения компонентов применяют более сложный вид перегонки – ректификацию. Ректификация – процесс разделения гомогенных смесей летучих жидкостей путем двустороннего массо- и теплообмена между неравновесными жидкой и паровой фазами, имеющими различную температуру и движущимися относительно друг друга.

Основное и кардинальное различие процессов дистилляции и ректификации состоит в следующем: дистилляция – процесс непротивоточный, ректификация – принципиально противоточный.

### ***Физико-химические основы процессов перегонки***

**Состав и свойства смесей.** В системах, подвергаемых перегонке, как правило, отсутствует инерт, не переходящий из фазы в фазу: все компоненты в разной мере участвуют в межфазном обмене. Поэтому здесь нет оснований для использования относительных концентраций, опирающихся на постоянные потоки (количества) инерта; применяют абсолютные концентрации – мольные и массовые.

**Правило фаз и равновесие в системах жидкость – пар.** При бесконечно длительном контакте жидкой и паровой фаз между ними в изолированной системе устанавливается равновесие. При этом в существующих фазах выравниваются два интенсивных параметра – температура и давление (упругость паров), а также химические потенциалы каждого из компонентов. Поскольку этими потенциалами для практических целей пользоваться неудобно, то от них переходят к концентрациям: вместо равных химических потенциалов компонентов оперируют их равновесными концентрациями в жидкой и паровой фазах.

Если система состоит из двух компонентов ( $K = 2$ ) и между ними не происходит химического взаимодействия, то при наличии жидкой и паровой фаз число фаз  $\Phi = 2$ . Согласно правилу фаз, число степеней свободы такой системы составляет:

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (1)$$

Значит, в общем случае можно ввести (задать) два ограничения, например, давление и состав жидкой смеси, а остальные величины (температура кипения и состав паровой смеси) варьировать невозможно. Они примут определённые значения, отвечающие принятым ограничениям. Это также отвечает, что при заданных давлении и температуре кипения жидкая и паровая фазы имеют вполне определённые составы.

**Классификация бинарных смесей.** В зависимости от взаимной растворимости компонентов различают смеси жидкостей: 1) с неограниченной взаимной растворимостью; 2) взаимно нерастворимых; 3) ограниченно растворимых друг в друге. Смеси с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в свою очередь делятся на идеальные и реальные смеси.

Идеальными называют смеси, компоненты которых при смешении не изменяют объёма, а само смешение происходит без тепловых эффектов взаимодействия компонентов. Идеальные смеси подчиняются закону Рауля, согласно которому равновесное парциальное давление (упругость пара) какого-либо  $i$ -го компонента над смесью при определённой температуре равно произведению его упругости пара над чистым компонентом при той же температуре на его мольную долю в жидкой смеси ( $x_i$ ):

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i \quad (2)$$

Сумма парциальных давлений всех компонентов паровой смеси равна полному (рабочему, внешнему) давлению  $P$ :

$$P = \sum P_i = \sum P_i^0 \cdot x_i \quad (3)$$

Для бинарной смеси, состоящей из компонентов  $A$  и  $B$  по закону Рауля

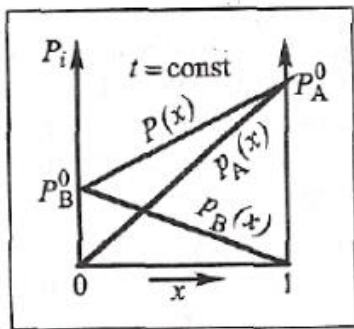
$$p_A = P_A^0 x_A \text{ и } p_B = P_B^0 x_B = P_B^0 (1 - x_A) \quad (4)$$

Одновременно, согласно закону Дальтона, общее давление пара над раствором  $P$  равно сумме парциальных давлений его компонентов:

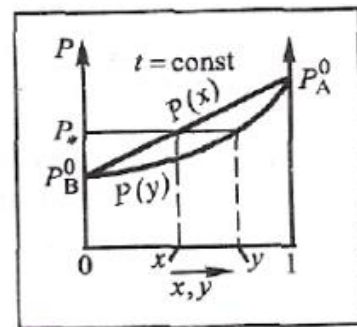
$$P = p_A + p_B = P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) \quad (5)$$

Из уравнений, выражающих законы Рауля и Дальтона, 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.

Для физико-химической характеристики бинарных систем жидкость-пар удобно пользоваться так называемыми *фазовыми* диаграммами (рис. 1 и 2).



**Рис. 1.** К закону Рауля для идеальных бинарных систем



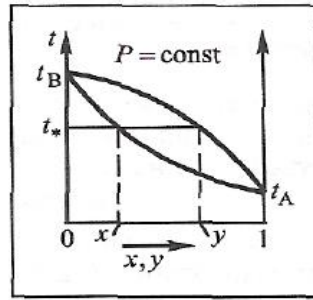
**Рис. 2.** Зависимости  $P(x)$  и  $P(y)$  и равновесные концентрации для идеальных бинарных систем

Согласно (5) величине  $x = 1$  отвечает  $P = P_A^0$  (чистый низкокипящий компонент  $A$ ), а  $x = 0$  отвечает  $P = P_B^0$  (чистый высококипящий компонент  $B$ ).

В подавляющем большинстве случаев процессы дистилляции проводят при постоянном давлении. Поэтому технолога больше интересуют изобарные зависимости и диаграммы типа  $t(x)$  и  $t(y)$ .

При  $t = t_B$  имеем  $P = P_B^0$  и получаем  $x, y = 0$  – чистый ВКК. При  $t = t_A$  имеем  $P = P_A^0$  и  $x, y = 1$  – чистый НКК (рис. 3).

Для определения равновесных составов фаз с помощью изобарной диаграммы  $t - x, y$  необходимо уравнять еще и температуры. Для некоей температуры  $t^*$  (соответствующая горизонталь на рис. 3) равновесные концентрации  $x$  и  $y$  получаются как абсциссы точек пересечения этой горизонтали с кривыми  $t(x)$  и  $t(y)$ .



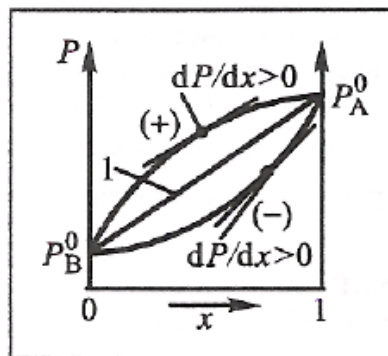
**Рис. 3.** Зависимости  $t(x)$  и  $t(y)$  и равновесные концентрации для идеальных бинарных систем

**Реальные смеси.** В реальных системах существует взаимодействие компонентов – обычно слабое в паровой фазе и зачастую существенное – в жидкой. Это взаимодействие сказывается на равновесии, приводя к отклонению от идеальности (в частности, от закона Рауля). Такие системы на практике встречаются значительно чаще, чем близкие к идеальным.

Рассчитать взаимодействие между парой компонентов смеси весьма сложно, поэтому равновесие в реальных бинарных системах устанавливается экспериментально.

Различают «малые» и «большие» отклонения бинарных систем от идеальности.

*Малые отклонения от идеальности.* В случае малых отклонений от идеальности линии  $P(x)$  перестают следовать линейной (аддитивной) зависимости (уравнение 5). При этом кривые  $P(x)$  могут проходить ниже прямой, отвечающей закону Рауля (отрицательное отклонение) или выше (положительное отклонение), но во всём диапазоне изменения  $x$  от 0 до 1 они остаются восходящими (рис. 4). Иначе касательная к кривой  $P(x)$  здесь всегда образует острый угол с осью  $x$ , т.е.  $dP/dx > 0$ . Такие смеси называются *зеотропными*.



**Рис. 4.** Диаграмма  $P(x)$  для реальных бинарных смесей:

1 – прямая, следующая закону Рауля; (-) и (+) – отрицательное и положительное отклонения от закона Рауля

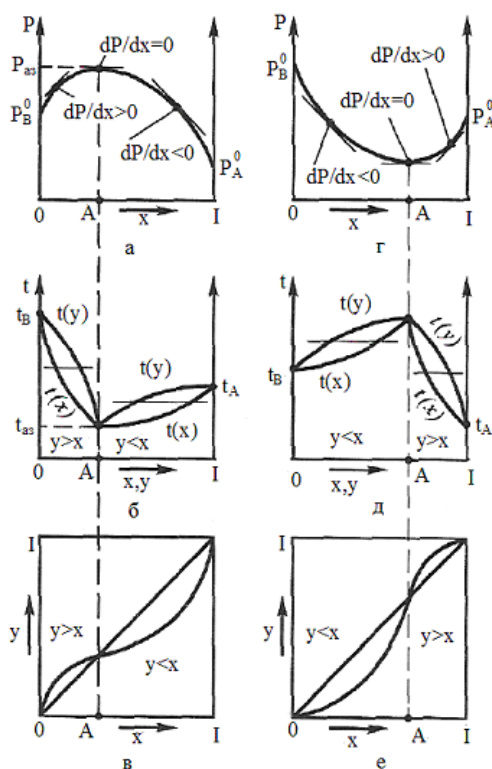
Первый закон Коновалова сохраняет смысл, характерный для идеальных смесей: в равновесном состоянии паровая фаза в сравнении с жидкой фазой обогащена низкокипящим компонентом. Равновесные составы фаз с помощью диаграмм  $t - x - y$

и  $x - y$  определяют графически – таким же построением, как и для идеальных бинарных систем.

*Большие отклонения от идеальности.* Для некоторых смесей отклонения от идеальности бывают столь велики, что кривые  $P(x)$  проходят через экстремум. Конкретное значение  $x$  для точки экстремума зависит от свойств компонентов. Диаграммы  $P(x)$  с экстремумом давления (максимумом или минимумом) показаны на рис. 5, а, г.

Смеси с экстремальным отклонением идеальности следуют второму закону Коновалова (см. рис. 5, а, б, г, д): максимуму на кривой давления отвечает минимум на кривой температур кипения; минимуму на кривой давления отвечает максимум на кривой температур кипения.

Так как системы с максимумом давления и минимумом температуры кипения встречаются чаще, рассмотрим несколько подробнее. На кривой  $P(x)$  налицо две ветви (рис. 5, а): восходящая для неё  $dP/dx > 0$  и нисходящая  $dP/dx < 0$ , а также точка максимума, где касательная горизонтальна и  $dP/dx = 0$ .



**Рис. 5.** Диаграммы  $P - x$  (а, г),  $t - x, y$  (б, д) и  $x - y$  (в, е) для азеотропобразующих смесей

На диаграмме  $t - x, y$  (рис. 5, б) первая область, как и в случае зеотропных смесей, в состоянии равновесия характеризуется неравенством  $y > x$ . Однако для второй области  $y < x$ , т.е. паровая фаза в сравнении с жидкой обогащена ВКК.

Если для  $dP/dx > 0$  справедливо  $y > x$ , а для  $dP/dx < 0$  верно  $y < x$ , то равенству  $dP/dx = 0$  отвечает  $y = x$ , т.е. равенство равновесных концентраций в жидкой и паровой фазах при определённом составе жидкой смеси  $x_{аз}$ . Смесью такого состава называют *азеотропной* или нераздельно кипящей, а смесь компонентов, имеющую азеотропную точку  $A$  при некоторой концентрации  $x_{аз}$  – азеотропнообразующей. На диаграмме  $y - x$

(рис. 5, в) для такой смеси также существует области  $y > x$  и  $y < x$ ; азеотропу ( $y = x$ ) соответствует точка пересечения линии равновесия с диагональю.

Составы азеотропных точек, зависящие от свойств компонентов, смешиваются при изменении давления в соответствии с правилом Вревского: в случае смесей с минимумом температур кипения при повышении давления увеличивается концентрация компонента с большей мольной теплотой парообразования, а в случае смесей с максимумом температур кипения – с меньшей.

Смещение точки азеотропа с изменением давления может быть использовано для разделения азеотропообразующих смесей, в том числе смесей азеотропного состава, на весьма чистые компоненты.

**Смеси взаимно нерастворимых компонентов.** Практически взаимно нерастворимыми считаются жидкости, обладающие пренебрежимо малой растворимостью друг в друге. Такие смеси образуют два слоя и могут быть разделены путём отстаивания.

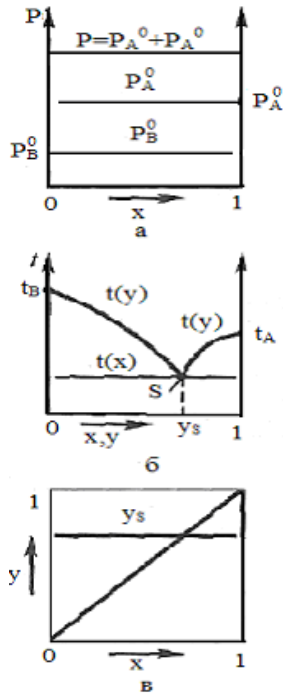
Система, состоящая из двух взаимно нерастворимых компонентов и трех фаз (двух жидких и одной паровой), согласно правилу фаз, обладает одной степенью свободы. Отсюда следует, что каждой температуре смеси отвечает строго определенное давление, и каждый компонент смеси ведет себя независимо от другого. Соответственно парциальное давление каждого компонента не зависит от его содержания в смеси и равно давлению паров чистого компонента при той же температуре.

На диаграмме  $P - x$  (рис. 6, а) линии парциальных давлений и общего давления представляют собой прямые, параллельные оси абсцисс.

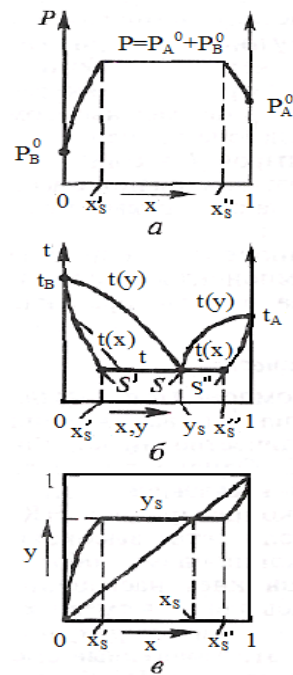
На рис. 6 приведены также фазовые диаграммы  $t - x - y$  (б) и  $x - y$  (в) для бинарных смесей взаимно нерастворимых компонентов. На диаграмме  $t - x - y$  величины  $t_A$  и  $t_B$  – температуры кипения чистых компонентов  $A$  и  $B$ ,  $S$  – температура кипения смеси. Температура кипения смеси всегда ниже температур кипения чистых компонентов, составляющих смесь. Это свойство используется в технике для разделения нерастворимых в воде жидкостей посредством перегонки с водяным паром.

**Смеси жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге.** Для таких систем при добавлении одной жидкости к другой (например, фенола к воде) они сначала полностью растворяются друг в друге, затем при определённых концентрациях образуют два слоя и ведут себя подобно нерастворимым жидкостям: изменяются их количества, но остаются постоянными составы жидких фаз. Такие смеси называют *гетероазеотропными*.

Гетероазеотропные смеси могут считаться общим, включающим в качестве частных смеси как с азеотропом, так и из взаимно нерастворимых компонентов. Как показано на рис. 7 при смещении точек  $S'$  и  $S''$  к точке  $S$  (т.е. при стягивании горизонтального плато  $S'S''$  в точку) получается азеотропная смесь. При смещении точки  $S'$  к вертикали  $x = 0$  и точки  $S''$  к вертикали  $x = 1$  приходим к смеси взаимно нерастворимых компонентов [2].



**Рис. 6.** Диаграммы  $P - x$  (а),  
 $t - x, y$  (б) и  $x - y$  (в)  
для взаимно нерастворимых  
компонентов



**Рис. 7.** Диаграммы  $P - x$  (а),  
 $t - x, y$  (б) и  $x - y$  (в) для смесей  
с ограниченной взаимной  
растворимостью

### Материальный баланс простой перегонки

При рассмотрении процессов дистилляции исходят из того, что парообразование происходит очень медленно и что между жидкостью и паром устанавливается равновесие.

Рассмотрим материальный баланс простой перегонки. Обозначим через  $G$  – количество жидкости в кубе, через  $x$  – ее состав. Содержание низкокипящего компонента в жидкости равно  $Gx$ .

При испарении малого количества жидкости  $dG$ , имеющей состав  $x$ , концентрация жидкости уменьшается на величину  $dx$  и остаток жидкости в кубе выразится величиной

$$G - dG \quad (6)$$

а ее состав будет

$$x - dx \quad (7)$$

Содержание низкокипящего компонента в остатке жидкости составит

$$(G - dG)(x - dx) \quad (8)$$

Количество дистиллята равно количеству испарившейся жидкости  $dG$ , а состав его  $y$  является равновесным с  $x$ .

Материальный баланс легколетучего компонента можно представить рассматриваемый промежуток времени в следующем виде

$$Gx = (G - dG)(x - dx) + ydG \quad (9)$$

или

$$Gx = Gx - xdG - Gdx + dGdx + ydG \quad (10)$$

Пренебрегая произведением  $dGdx$  как бесконечно малой величиной второго порядка получим

$$Gdx = dG(y - x) \quad (11)$$

или

$$\frac{dG}{G} = \frac{dx}{y-x} \quad (12)$$

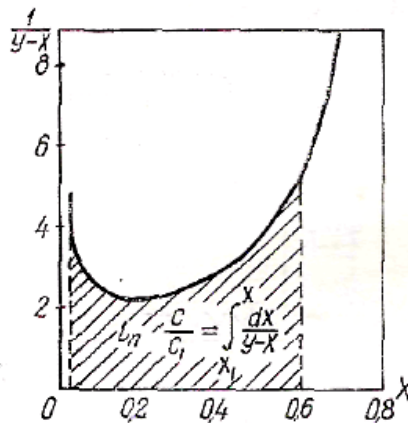
Обозначим количество жидкости в кубе после отгонки через  $G_1$  и состав ее через  $x_1$ , уравнение (12) можно проинтегрировать в пределах от  $G_1$  и  $x_1$  до  $G$  и  $x$ . Получим

$$\int_{G_1}^G \frac{dG}{G} = \int_{x_1}^x \frac{dx}{y-x} \quad (13)$$

или

$$2,3lg \frac{G}{G_1} = \int_{x_1}^x \frac{dx}{y-x} \quad (14)$$

Интеграл правой части уравнения (14) определяется графически. Для этого по оси абсцисс откладывают значения  $x$ , а по оси ординат соответствующие значения  $\frac{1}{y-x}$  и находят площадь, ограниченную кривой, осью  $x$  и вертикальными, проведенными через абсциссы  $x_1$  и  $x$ . Это площадь равна искомому интегралу (рис. 1).



**Рис. 1.** К расчету простой перегонки

Количество полученного дистиллята  $G - G_1 = G_p$  и его состав  $x_p$  определяют из уравнения материального баланса легколетучего компонента

$$Gx = G_1x_1 + (G - G_1)x_p \quad (15)$$

откуда

$$x_p = \frac{Gx - G_1x_1}{G - G_1} \quad (16)$$



Простую перегонку проводят при атмосферном давлении или под вакуумом, присоединяя сборники дистиллята к источнику вакуума. Применение вакуума дает возможность разделять термически малостойкие смеси и, вследствие понижения температуры кипения раствора, использовать для обогрева куба пар более низких параметров.

### *Перегонка с водяным паром*

Температура кипения неоднородной смеси нерастворимых жидкостей всегда лежит ниже точки кипения самой низкокипящей из них. Из этого следует, что если в жидкость, несмешивающуюся с водой и кипящую при высоких температурах, добавить воду, то температура кипения такой смеси при атмосферном давлении будет ниже 100 °С. Общее давление паров над смесью равно сумме упругостей компонентов в чистом виде при той же температуре

$$P = p_A + p_B, \quad (17)$$

откуда парциальное давление водяного пара над смесью

$$p_B = P - p_A \quad (18)$$

При атмосферном давлении  $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$  парциальное давление водяных паров будет

$$p_B < 760 \quad (19)$$

а насыщенному водяному пару с давлением меньше  $760 \text{ мм рт.ст.}$  составляет температура ниже 100 °С.

Благодаря низкой точке кипения воды с водяным паром легко перегоняются жидкости, в чистом виде имеющие очень высокую температуру кипения, при которой вещество может частично разлагаться. Таким путём с водяным паром под атмосферным давлением при температуре ниже 100 °С перегоняются жирные кислоты, анилин, нитробензол, скипидар и др.

Перегонку с водяным паром обычно ведут в перегонных кубах, снабженных паровой рубашкой для подогрева исходной смеси до температуры перегонки, и барботером, через который подается острый пар. Если исходная смесь содержит воду, то острый пар начинают пускать лишь после отгонки воды из смеси. Отгоняемый продукт после конденсации отделяют от воды, с которой он не смешивается, отстаиванием или центрифугированием. Расход водяного пара на перегонку теоретически определяется из соотношения

$$G_B = \frac{p_B \cdot M_B}{p_A \cdot M_A} \quad (20)$$

Практически, уходящие из перегонного аппарата водяные пары не насыщаются полностью парами отгоняемого компонента. Поэтому практическое  $G_B$  всегда больше теоретически определяемого. Учитывая это, в уравнение расхода пара вводят коэффициент насыщения  $\varphi$

$$G_B = \frac{p_B \cdot M_B}{\varphi p_A \cdot M_A} \quad (21)$$

Значение  $\varphi$  зависит от гидродинамического режима перегонки [3].

### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Что подразумевается под простой перегонкой? Какие бывают виды простой перегонки?
2. Покажите схему процесса дистилляции с дефлегматором, раскройте его преимущества перед простой дистилляцией.
3. Приведите правило фазового равновесия в системах жидкость-пар.
4. В чем разница между реальными и идеальными смесями?
5. Приведите принцип составления материального баланса простой перегонки, определив количество кубового остатка, дистиллята и его состав при простой перегонке.
6. В чем заключается суть перегонки с водяным паром?

### **Литература**

1. Лекции по курсу «Основные процессы и аппараты химической технологии»: учебно-методическое пособие / составители: Ж.Т. Ешова, Д.Н. Акбаева. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 392 с. – 40 экз.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
3. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.