

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ  
ПАР-ЖИДКОСТЬ.  
ПЕРЕГОНКА

Перегонка – метод разделения жидкостей, основанный на различной летучести компонентов.

Основные виды перегонки:

- простая перегонка (дистилляция)
- ректификация

**Простая перегонка** – процесс однократного частичного испарения жидкой смеси и конденсации образующихся при этом паров.

Применяют для разделения смесей, летучести компонентов которой существенно различны.

Используют для предварительного разделения, очистки веществ от примесей, смол, загрязнений.

**Ректификация** – процесс разделения смесей летучих жидкостей, который заключается в многократном взаимодействии паров с жидкостью, в том числе и полученной при частичной конденсации паров.

## Правило фаз Гиббса

Число компонентов  $K$ , участвующих в массообменном процессе, равно двум; фаз также две  $\Phi$  (жидкость и пар); число степеней свободы  $S$  также равно двум:

$$S = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Например:  $P - T$  (концентрация  $(X, Y) - \text{const}$ )

$P - X, Y$  ( $T = \text{const}$ )

$T - X, Y$  ( $P = \text{const}$ ) – этот вариант наиболее часто используется при ректификации

# Фазовое равновесие в системах «пар-жидкость»

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.*

Для двухкомпонентной смеси состава А – В:

Парциальное давление компонента в парах над смесью жидкостей равно упругости насыщенного пара этого компонента ( при данной Т ), умноженной на его мольную долю в жидкости

$$p_A = P_A \cdot x_A$$

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

$p_A, p_B$  – 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

Общее давление пара над раствором  $P_{\text{общ}}$  равно сумме парциальных давлений его компонентов

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

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i$$

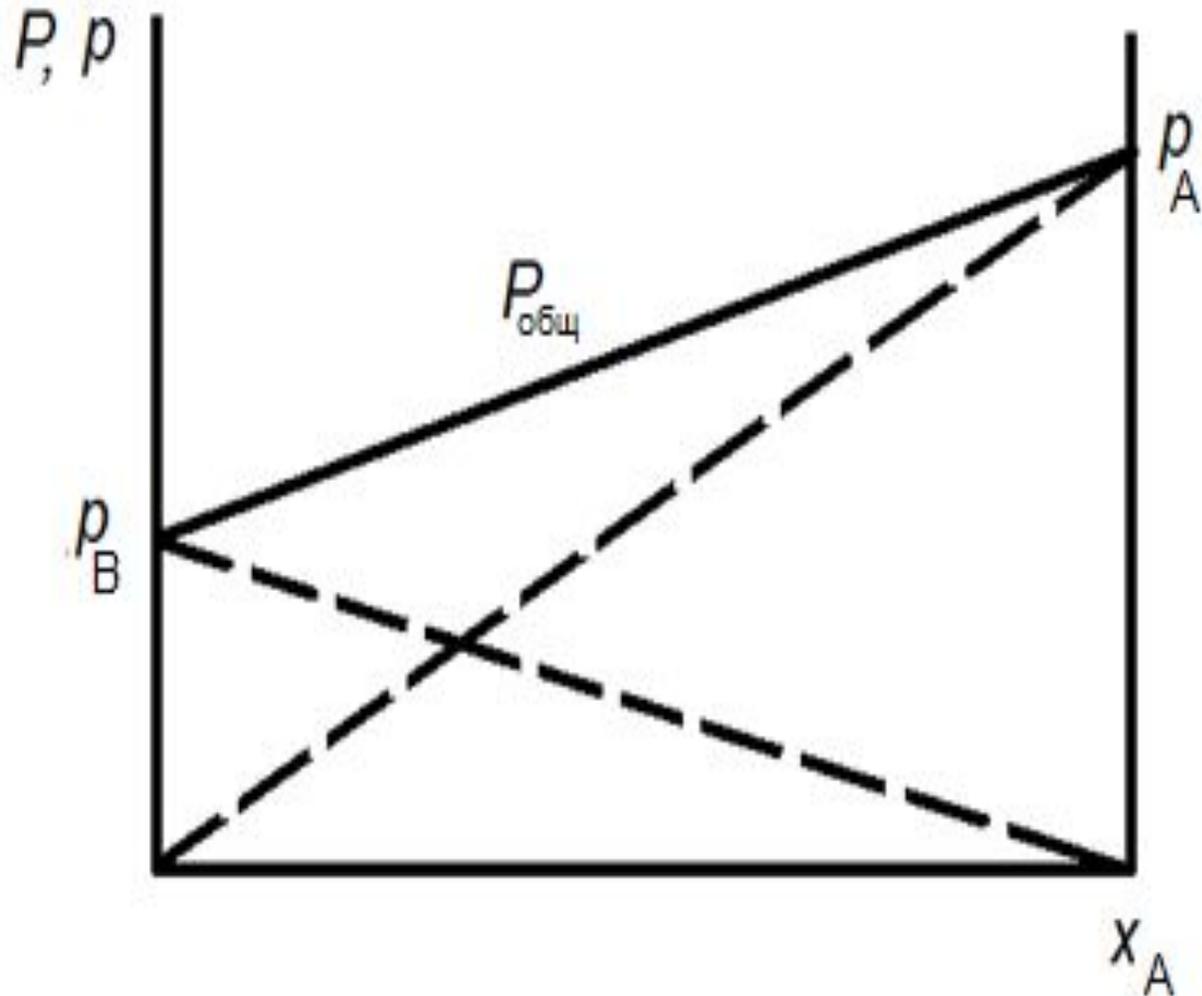
Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i$$

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B}$$

$\alpha$  — относительная летучесть компонентов

# Зависимость давления паров от состава жидкой смеси для идеальных растворов



$P_{\text{общ}}$  – общее давление в системе

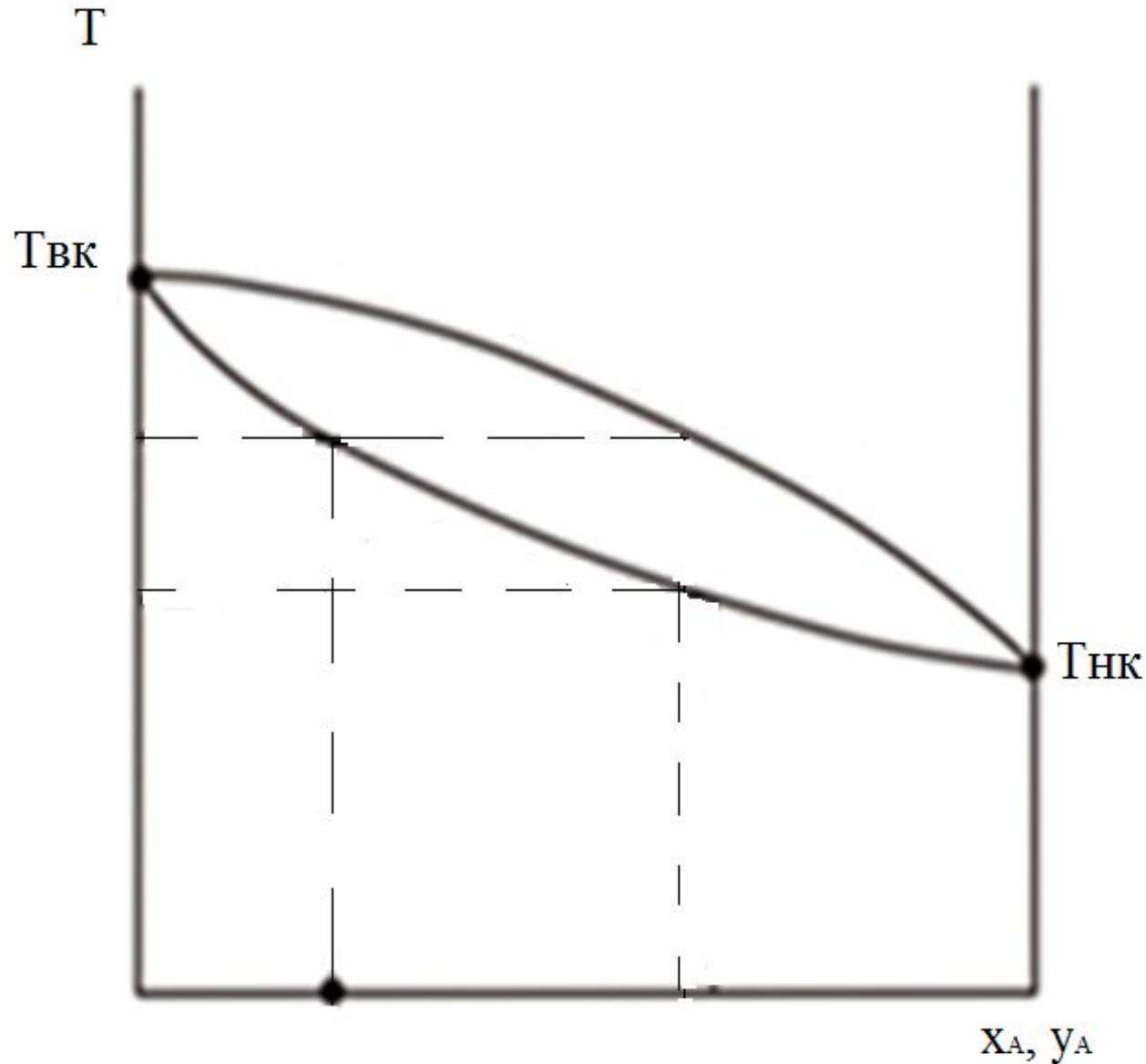
$p$  – парциальное давление

$p_A$  – парциальное давление низкокипящего компонента

$p_B$  – парциальное давление высококипящего компонента

$x_A$  – мольная доля низкокипящего компонента

# Зависимость температур кипения и конденсации от состава фаз



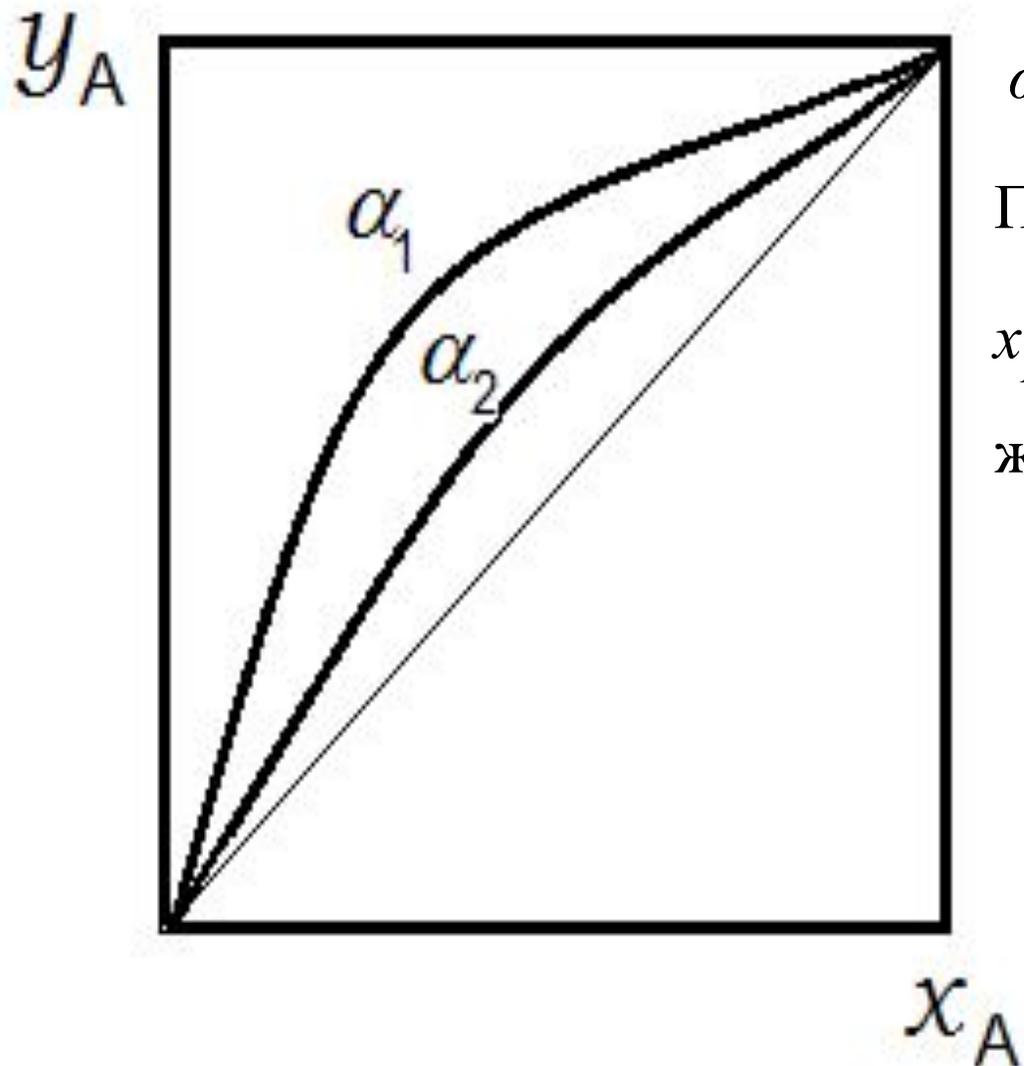
$T$  – температура кипения или конденсации

$T_{HK}$  – температура кипения низкокипящего компонента

$T_{BK}$  – температура кипения высококипящего компонента

$x_A, y_A$  – мольные доли низкокипящего компонента в жидкой и паровой фазах

## Фазовая диаграмма $y$ - $x$

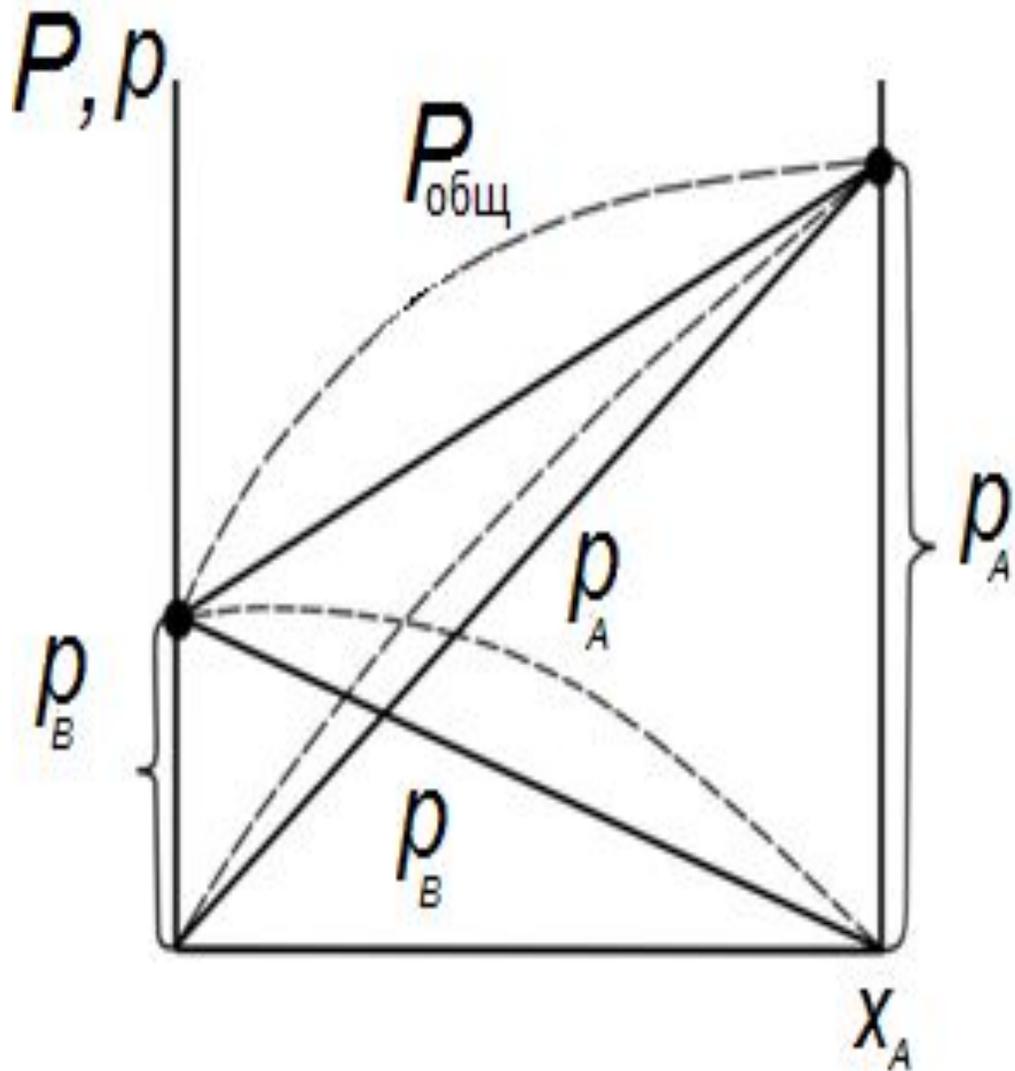


$$\alpha_1 > \alpha_2 > 1$$

При  $\alpha = 1$  диагональ квадрата

$x_A, y_A$  — мольные доли низкокипящего компонента в жидкой и паровой фазах

## Диаграмма $P$ - $x$ для смеси с положительным отклонением от закона Рауля



$P_{\text{общ}}$  – общее давление в системе

$p$  – парциальное давление

$p_A$  – парциальное давление низкокипящего компонента

$p_B$  – парциальное давление высококипящего компонента

$x_A$  – мольная доля низкокипящего компонента в жидкой фазе

## **Законы Коновалова**

1) Первый закон Коновалова: общее давление пара над раствором растёт с ростом доли в растворе легколетучего компонента.

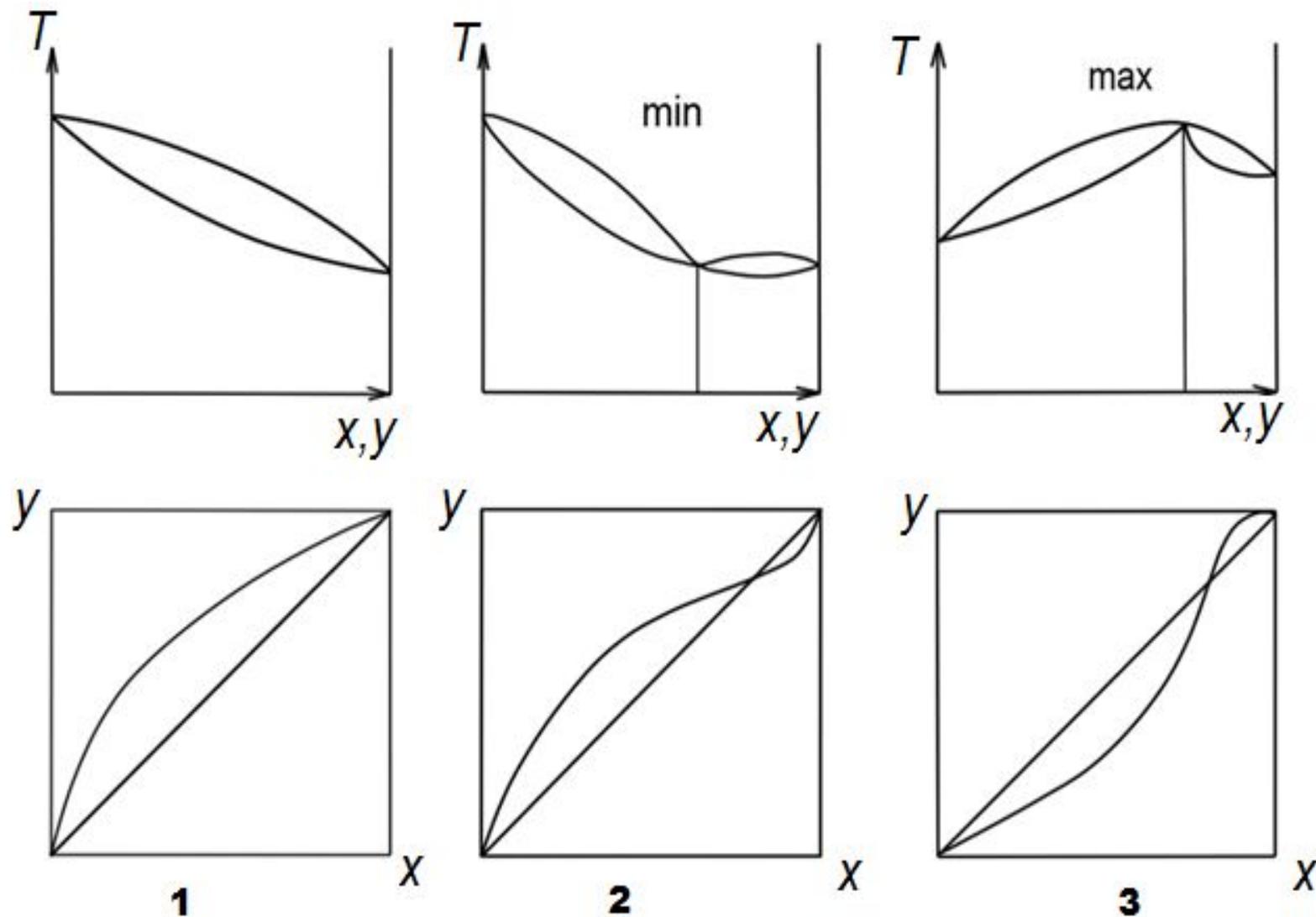
2) Второй закон Коновалова: в точках экстремумов на кривых общего давления насыщенного пара (или температур кипения) составы пара и сосуществующего с ним в равновесии жидкого раствора совпадают.

## **Законы Вревского**

1) Первый закон Вревского: при постоянном составе жидкой фазы и увеличении температуры пар всегда обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота парообразования которого больше.

2) В азеотропной смеси с максимумом на изотерме зависимости общего давления от состава (минимумом на изобаре температур кипения) при повышении температуры (давления) возрастает концентрация компонента с большей парциальной мольной теплотой испарения. В азеотропной смеси с минимумом общего давления (максимумом температуры кипения) при повышении температуры (давления) возрастает концентрация компонента с меньшей парциальной мольной теплотой испарения. Этот закон особенно важен при разработке процессов азеотропной ректификации.

## Зависимости $(T-x,y)$ и $(y-x)$



1 - смесь без азеотропы

2 - смесь с азеотропой и  
минимальным значением  
температуры кипения

3 - смесь с азеотропой и  
максимальным значением  
температуры кипения

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.*

$p$  – давление,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $r$  – удельная теплота фазового перехода,  $T_i$  – начальная температура чистого вещества,  $P_i$  – давление насыщенного пара чистого компонента

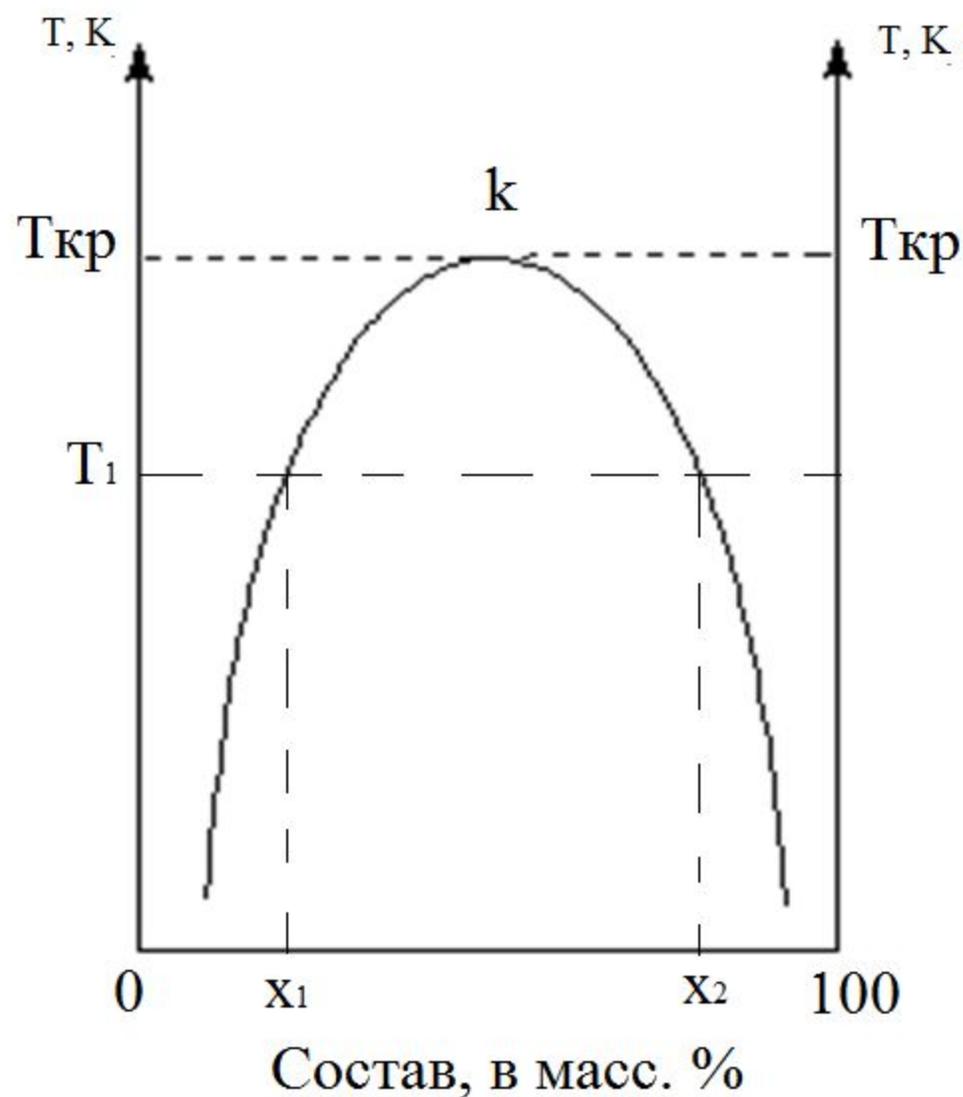
Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента*

$A, B, C$  – эмпирические константы

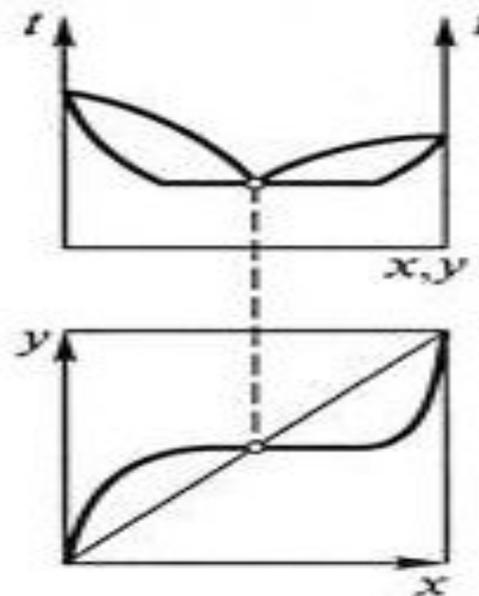
# Зависимость взаимной растворимости жидкостей от температуры для систем различного типа при постоянном давлении (состав выражен в % масс.)



$T_{кр}$  – критическая температура расслоения

При  $T_1$ :  $x < x_1$ ;  $x > x_2$  – одна паровая фаза  
определенного состава

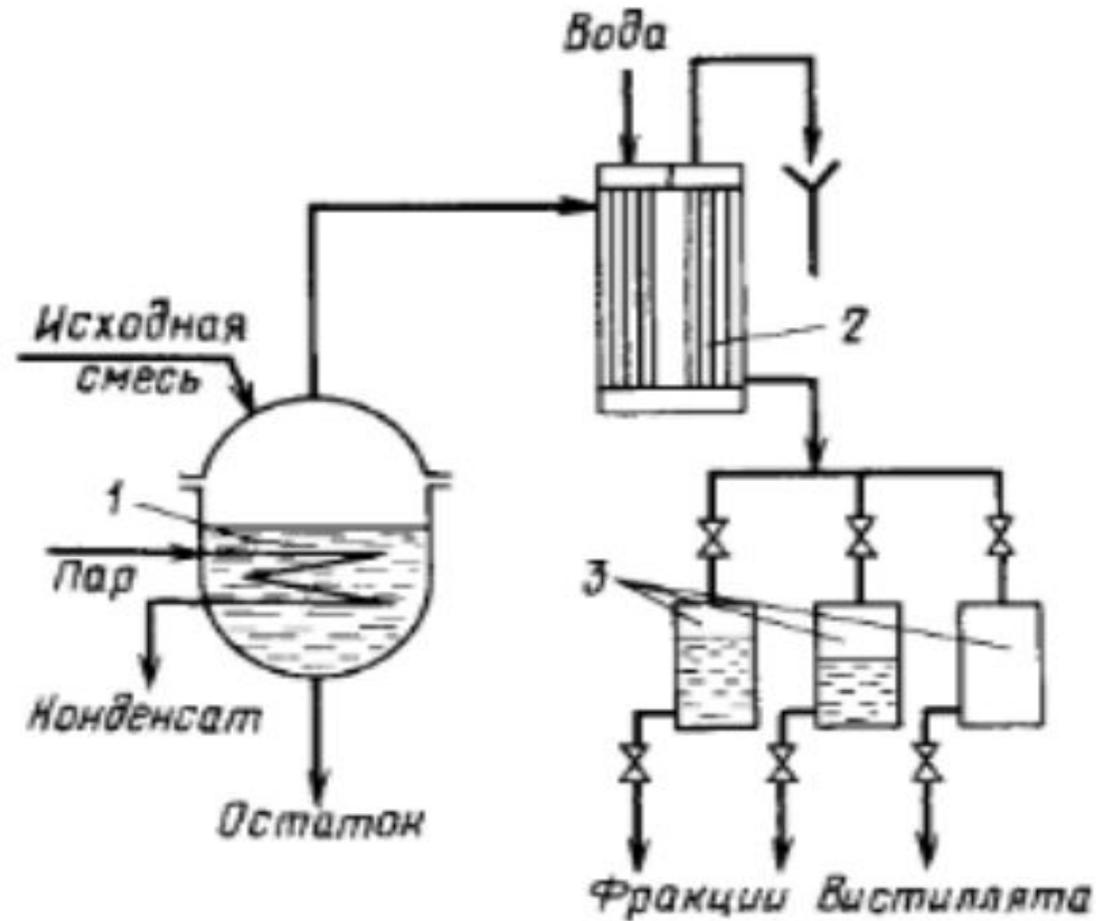
$T > T_{кр}$  – паровой состав от состава жидкой фазы



Равновесная кривая для частично растворимой смеси

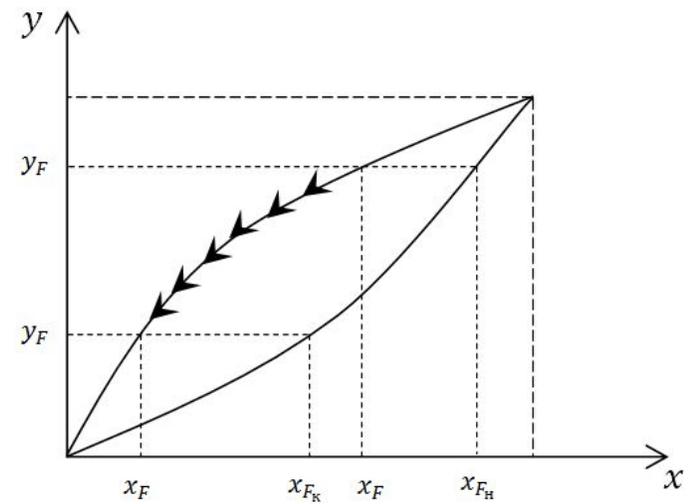
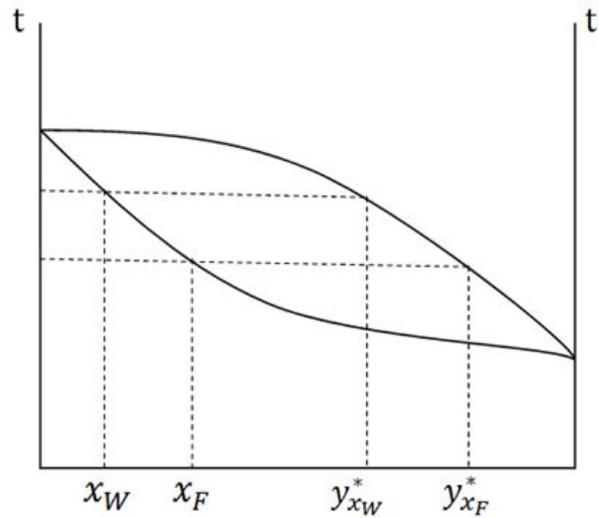
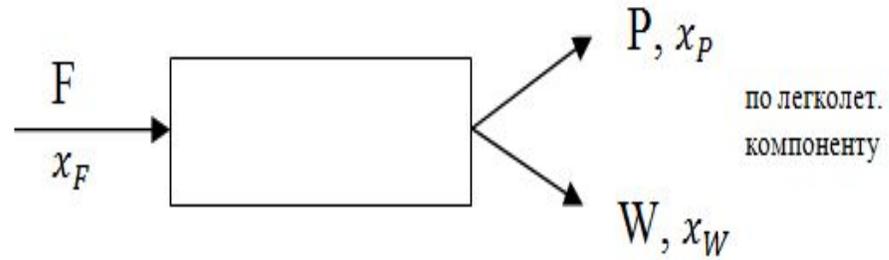
Перегонка

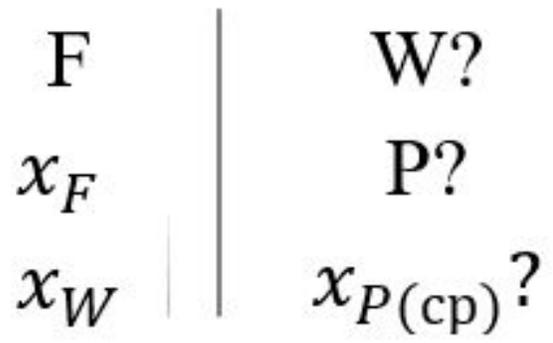
# Простая перегонка



1. Куб – кипяильник 2. Конденсатор -холодильник 3. Сборники

# Материальный баланс простой перегонки





Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара i-го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.*

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.*

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

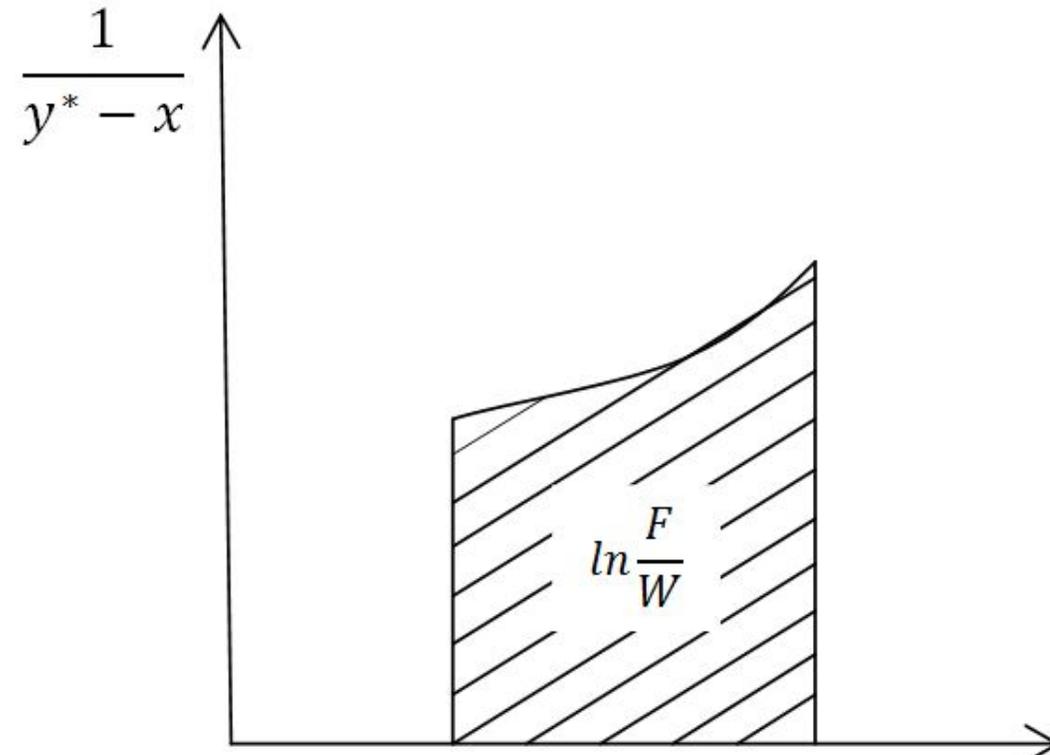
$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента*

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе*

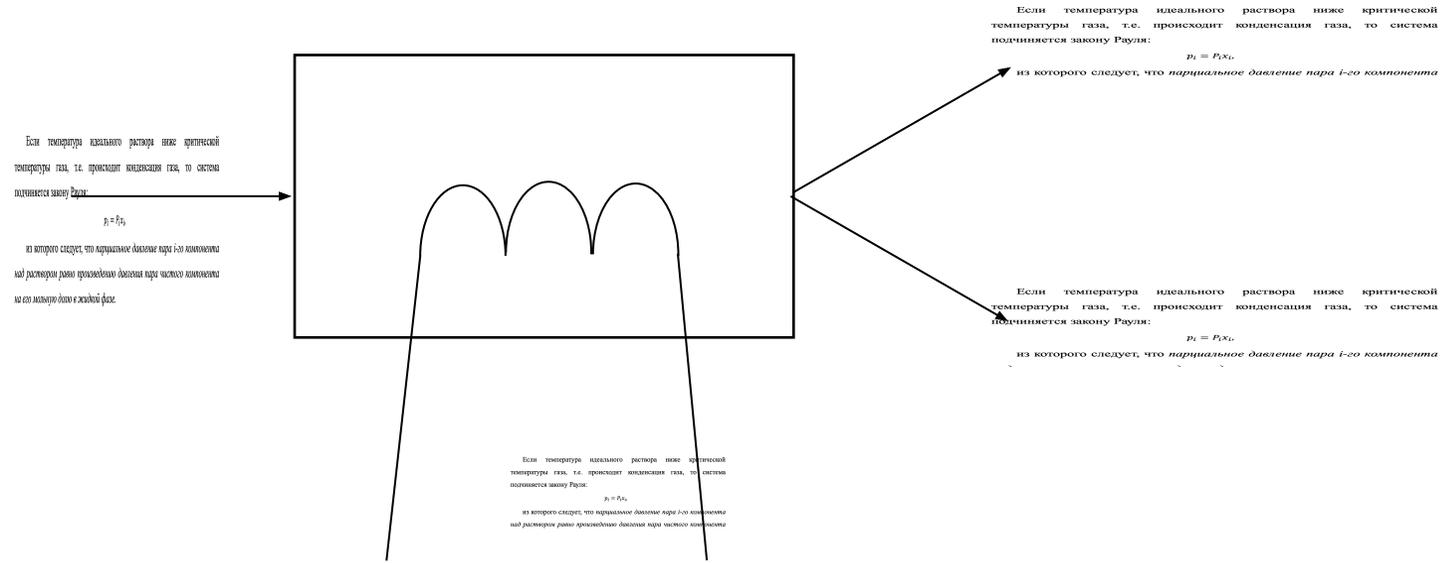


Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.*

# Тепловой баланс простой перегонки

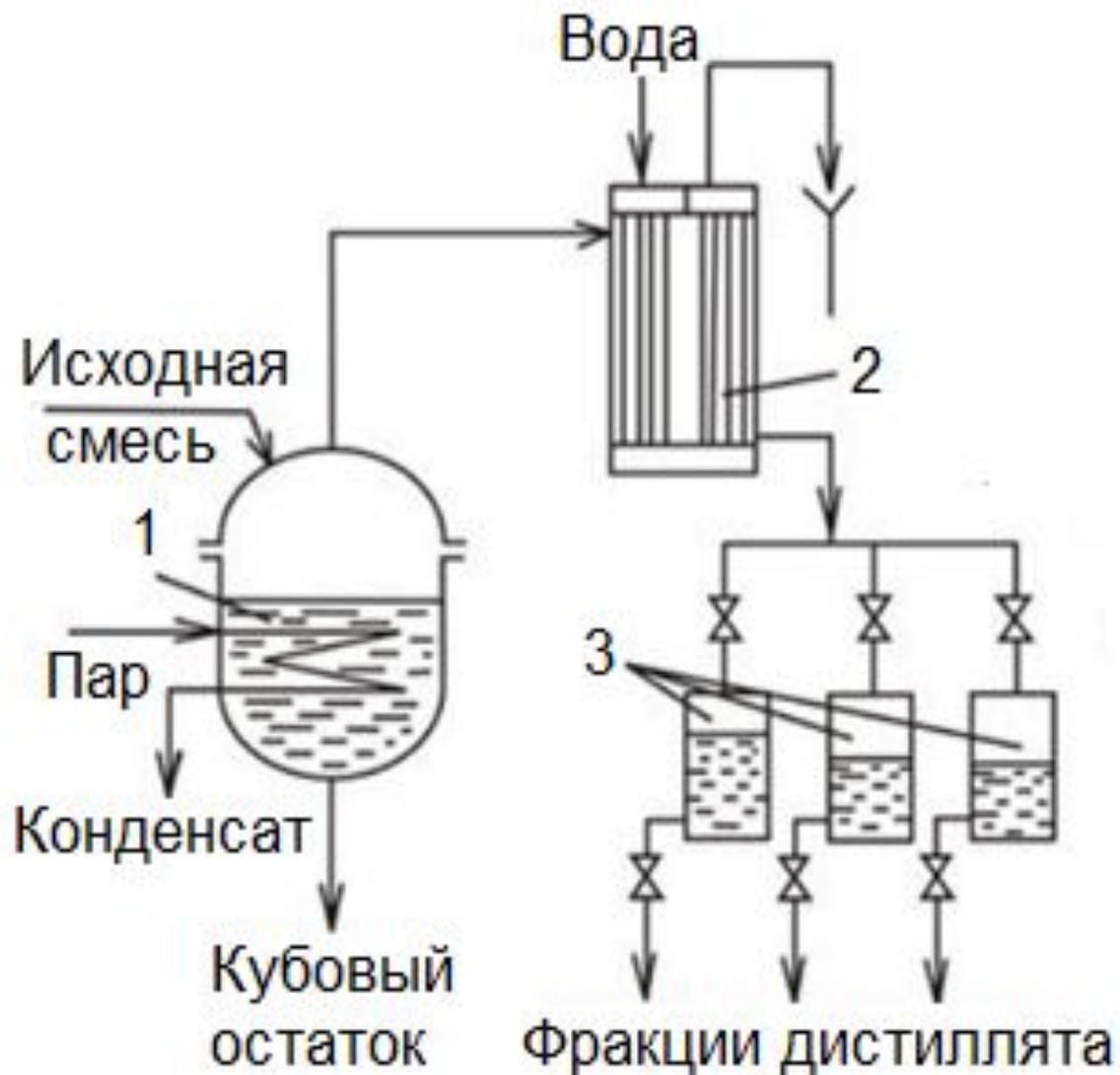


Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.

# Установка для простой перегонки с отбором фракций отбором фракций

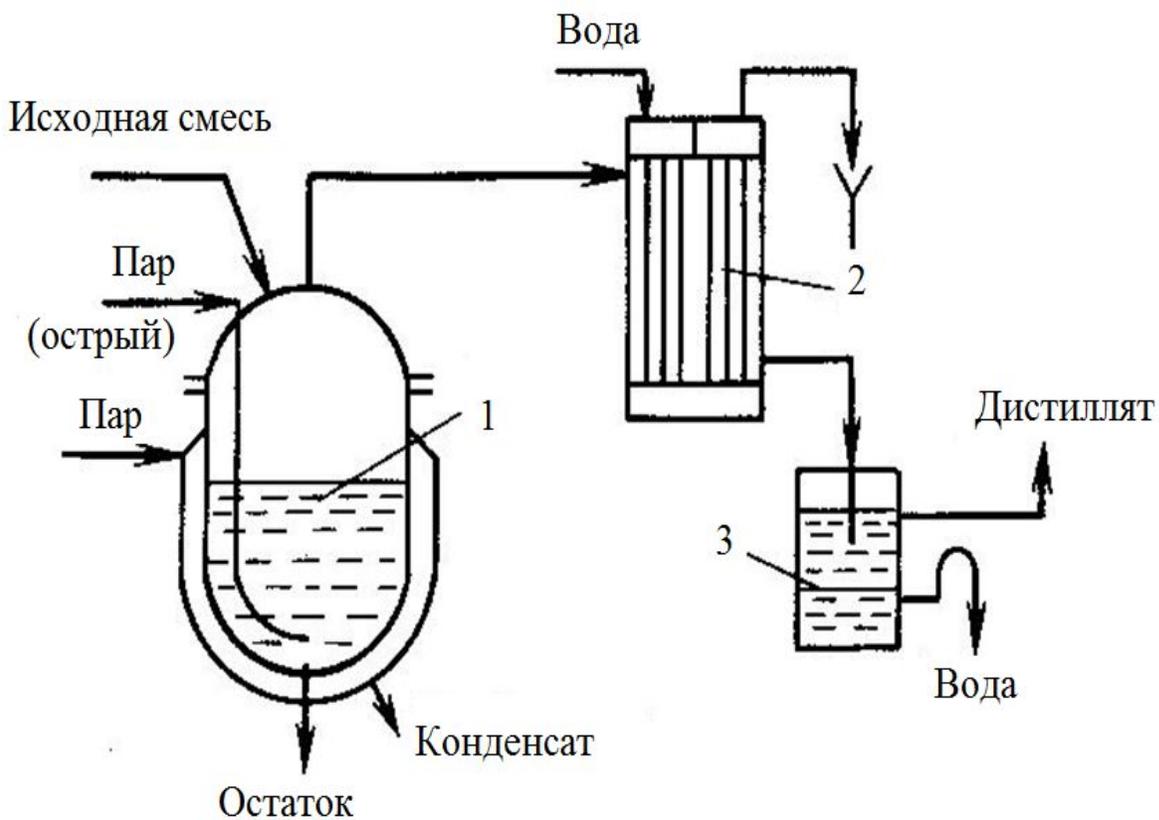


*1 – куб-кипятильник*

*2 – сборник дистиллята*

*3 – емкости для отдельных фракций дистиллята*

# Перегонка с водяным паром



**Принцип действия.** Когда смешаны две взаимонерастворимые жидкости, то в этом случае парциальное давление каждого компонента не зависит от его содержания в смеси и равно давлению паров чистого компонента при той же температуре. Температура кипения такой смеси всегда ниже температур кипения чистых компонентов, что используется для перегонки с паром нерастворимых в воде жидкостей. В этом случае смесь обогревается не только паровой рубашкой, но и острым паром.

Иногда по аналогичному принципу проводят перегонку с инертным газом, который позволяет снизить температуру процесса. Но перегонка с инертным газом более сложна.

**Применение.** Перегонку с водяным паром применяют для очистки или отделения высококипящих веществ, нерастворимых в воде от практически нелетучих примесей (очищают скипидар, анилин).

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

## Расход острого водяного пара:

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в жидкой фазе.*

## С другой стороны, по определению молярной доли:

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента*

*над раствором равно произведению давления пара чистого компонента*

**Справедливо для смесей веществ с любыми свойствами (в том числе и для инертного носителя).**

*на его мольную долю в жидкой фазе.*

Если температура идеального раствора ниже критической температуры газа, т.е. происходит конденсация газа, то система подчиняется закону Рауля:

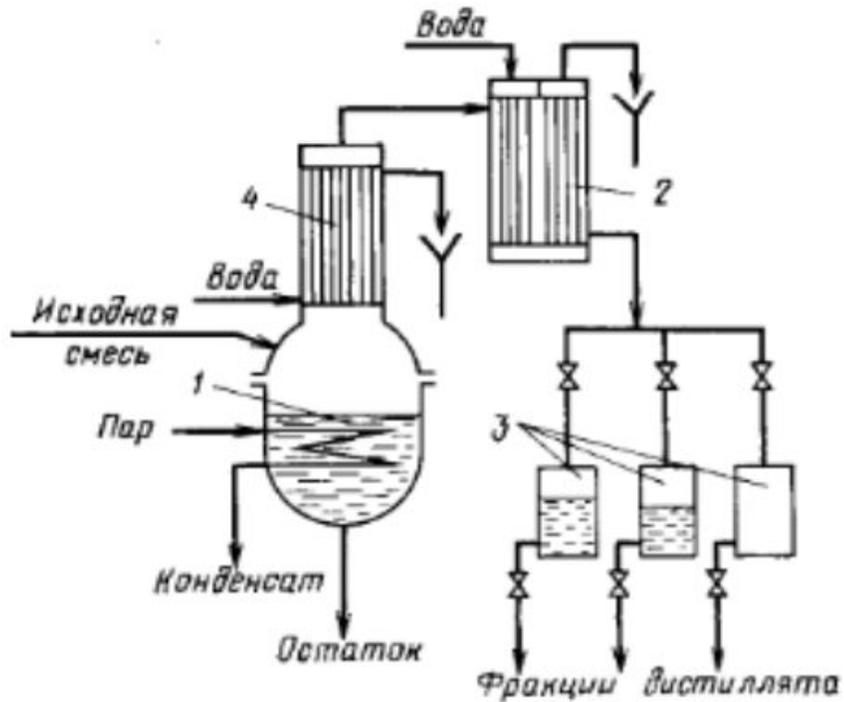
$$p_i = P_i x_i,$$

из которого следует, что *парциальное давление пара  $i$ -го компонента*

*над раствором равно произведению давления пара чистого компонента*

*на его мольную долю в жидкой фазе.*

## Перегонка с дефлегмацией



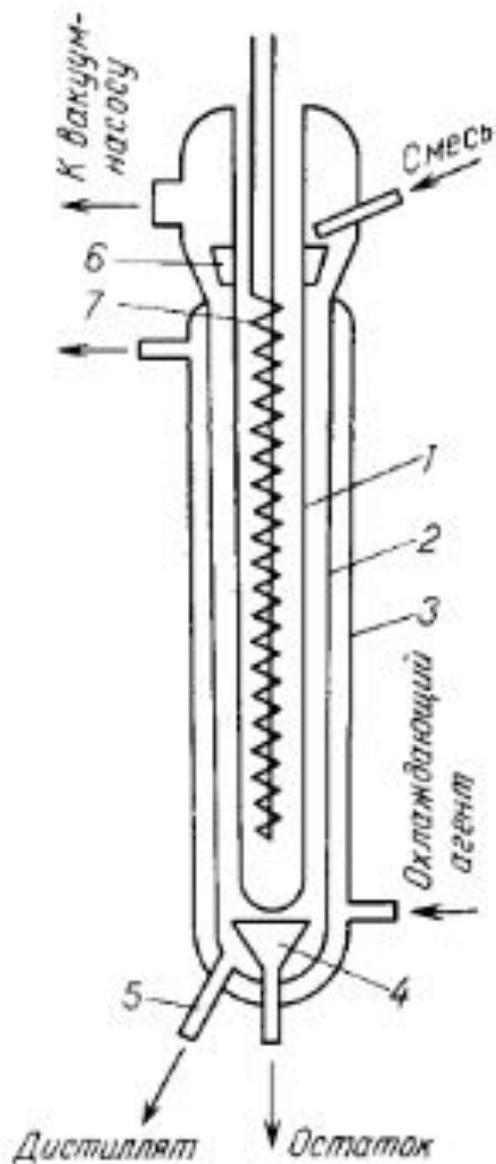
1. *Куб – кипятильник*
2. *Конденсатор –холодильник*
3. *Сборники*
4. *Дефлегматор*

В конденсаторе конденсируется лишь часть паров. При частичной конденсации образующаяся в конденсаторе жидкая фаза будет иметь меньшее количество летучего, чем в паре, и следовательно, относительное количество летучего в несконденсировавшейся части пара станет ещё большим по отношению к составу пара, поступающего в конденсатор. Несконденсированная часть пара поступает во второй конденсатор, где уже полностью конденсируется, превращаясь в жидкость, фактически дважды обогащенную.

Конденсат из первого конденсатора (дефлегматора) направляется обратно в куб-испаритель, где смешивается с основной массой кипящей жидкости и вместе с ней вновь испаряется.

## Молекулярная дистилляция

Молекулярная дистилляция применяется для разделения нетермостойких смесей, температура кипения которых достаточно высока. Процесс является дорогостоящим, поэтому его применяют для небольших количеств высокоценных веществ.



1. — *Испаритель*
2. — *Конденсатор*
3. — *Рубашка*
- 4,5. — *Выводы соответственно кубового остатка и дистиллята*
6. — *Распределитель пленки исходной смеси*
7. — *Нагреватель испарителя*