

Лекция №13. Дистилляция

Под дистилляцией понимается процесс разделения смеси летучих жидкостей на компоненты или фракции различных составов путём испарения и последующей конденсации образовавшихся паров. Процесс дистилляции основан на различной температуре кипения отдельных веществ, входящих в состав смеси.

Состав пара над раствором отличается от состава раствора тем, что пар больше содержит легколетучего компонента (низкокипящего), чем жидкость, из которой образовался пар. Сконденсированный пар называется дистиллятом. Оставшаяся жидкость имеет более высокую температуру кипения и называется кубовым остатком. Такой процесс называется простой перегонкой.

Для достижения более полного разделения компонентов применяют более сложный вид перегонки – ректификацию. Однако, основное и существенное различие этих двух методов состоит в следующем: дистилляция – процесс непроточный, ректификация – принципиально проточный.

Характеристики двухфазных систем жидкость-пар

Фазовое равновесие бинарных смесей. 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:

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

Характеристики двухфазных систем жидкость-пар

Значит в общем случае возможно 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. Смесей 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):

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i \quad (1)$$

Характеристики двухфазных систем жидкость-пар

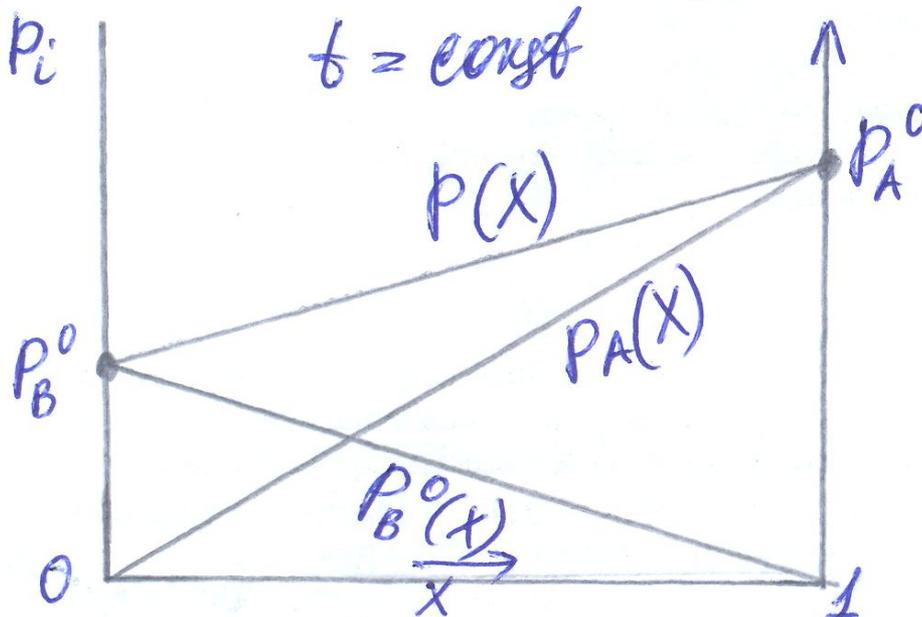
Сумма парциальных давлений всех компонентов паровой смеси равна полному (рабочему, внешнему) давлению P

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

В случае бинарной смеси $P_A = P_A^0 \cdot x$ и $P_B = P_B^0 \cdot (1 - x)$, где $x = x_A$ (3)

$$P = P_A + P_B = P_A^0 \cdot x + P_B^0 \cdot (1 - x) \quad (4)$$

Для физико-химической характеристики бинарных систем жидкость-пар удобно пользоваться так называемыми фазовыми диаграммами.



$P - X$ - диаграмма

$$t = \text{const}, 0 \leq x \leq 1$$

восходящая прямая для P_A

нисходящая прямая для P_B

В принятом способе назначения низкокипящего компонента (НКК)

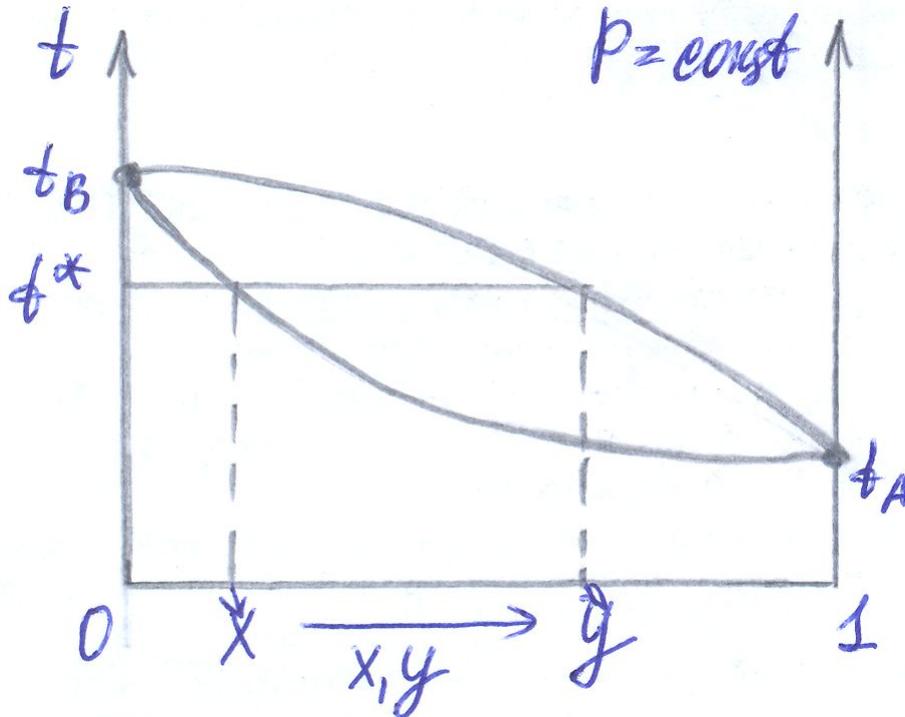
$P_A > P_B$, поэтому прямая $P(x)$ тоже является восходящей.

Из уравнения (4) можно выразить $x = x_A$:

$$x = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (5)$$

Согласно уравнениям (4) и (5) величине $x = 1$ отвечает $P = P_A^0$ (чистый низкокипящий компонент А), а $x = 0$ отвечает $P = P_B^0$ (чистый высококипящий компонент В).

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



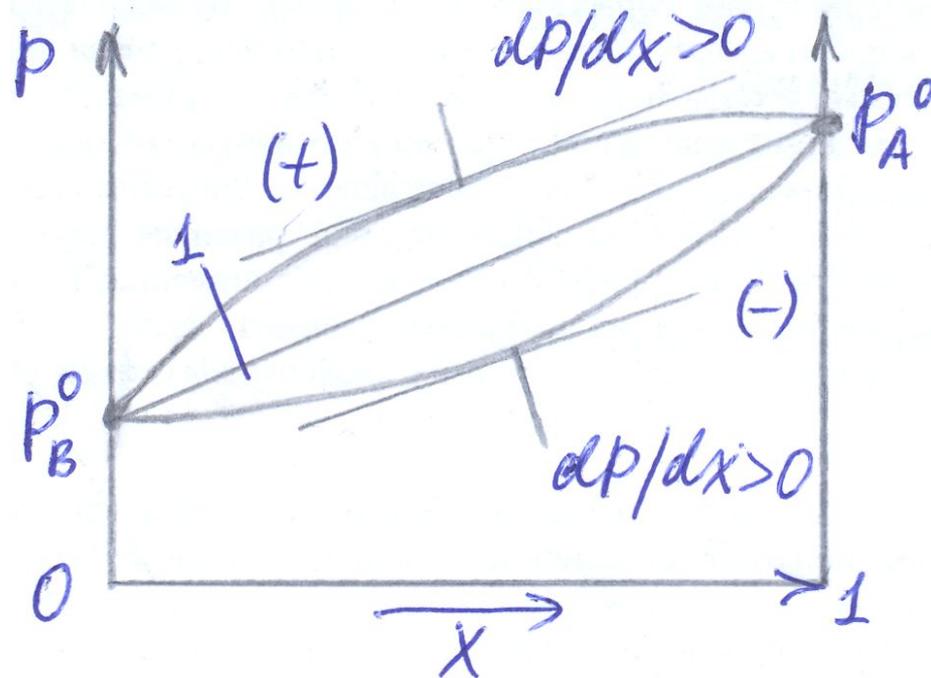
НКК t_A : $t_B > t_A$, согласно уравнениям (4) и (5).

При $t = t_B$, $P = P_B^0$, $x, y = 0$, чистый ВКК

$t = t_A$, $P = P_A^0$, $x, y = 1$, чистый НКК

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.

Различают “малые” и “большие” отклонения бинарных систем от идеальности.

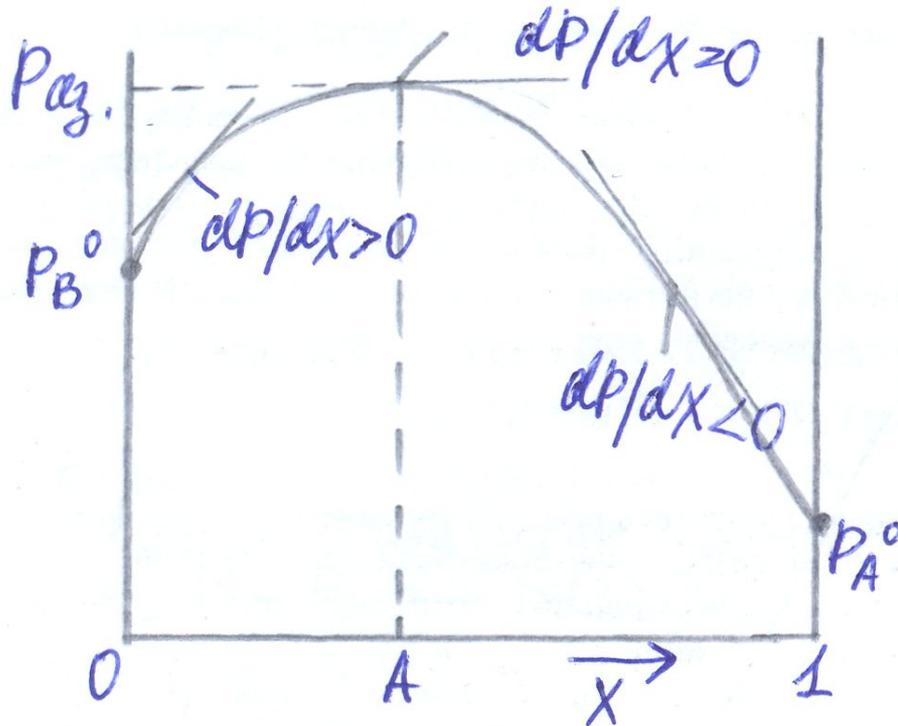


В случае малых отклонений от идеальности линии $P(X)$ перестают следовать линейной (аддитивной) зависимости (ур-е 4). При этом кривые $P(X)$ могут проходить ниже прямой, отвечающей закону Рауля (отрицательное отклонение) или выше (положительное отклонение), но во всём диапазоне изменения x от 0 до 1 они остаются восходящими.

Иначе касательная к кривой $P(X)$ здесь всегда образует острый угол с осью X , т.е. $dP/dx > 0$. Такие смеси называются **зеотропными**.

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. Смеси с экстремальным отклонением идеальности следуют второму закону Коновалова: максимуму на кривой давления отвечает минимум на кривой температур кипения; минимуму на кривой давления отвечает максимум на кривой температур кипения.

Первый закон Коновалова: в равновесном состоянии паровая фаза в сравнении с жидкой обогащена низкокипящим компонентом.



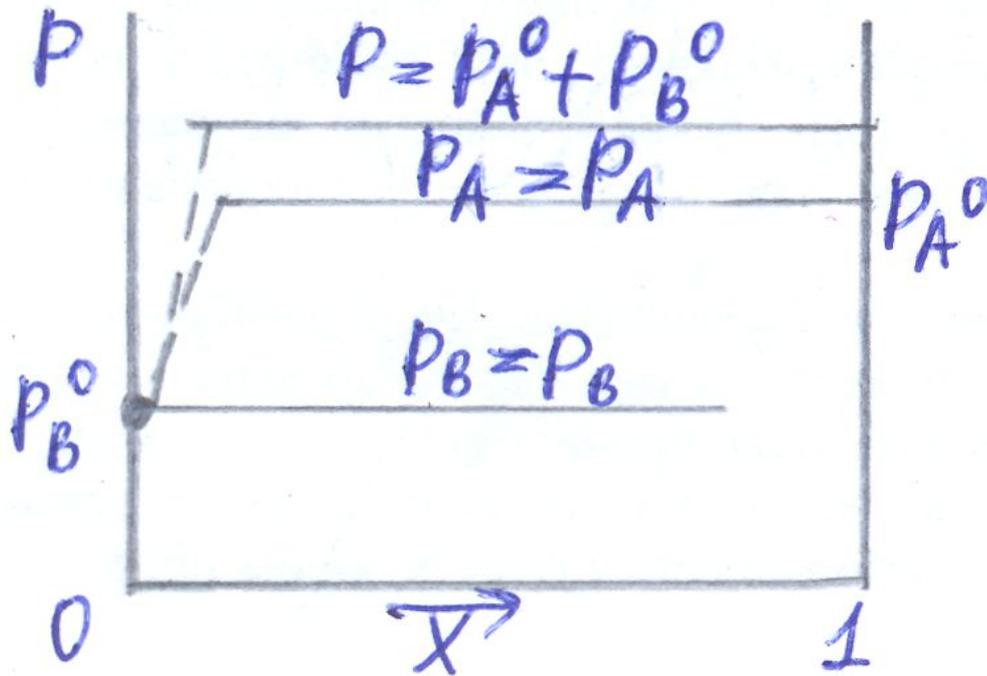
Кривая или система с максимумом давления и минимумом температуры кипения (они встречаются чаще).

На кривой $P(X)$ налицо две ветви: восходящая для неё $dP/dx > 0$ и нисходящая $dP/dx < 0$, а также точка максимума, где касательная горизонтальна и $dP/dx = 0$.

Первая область в состоянии равновесия характеризуется неравенством $y > x$. Однако для второй области $y < x$, т.е. паровая фаза в сравнении с жидкой обогащена ВКК.

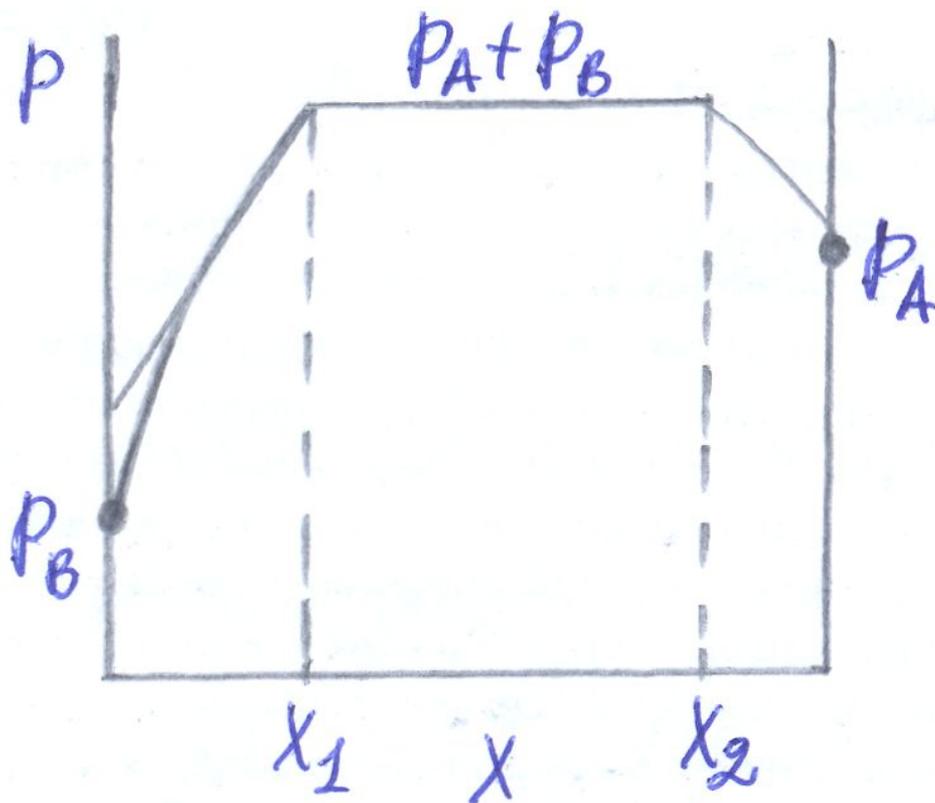
$dP/dx = 0$; $y = x$, т.е. равенство равновесных концентраций в жидкой и паровой фазах при определённом составе жидкой смеси $x_{аз}$. Смесь такого состава называют азеотропной или нераздельно кипящей, а смесь компонентов, имеющую азеотропную точку А при некоторой концентрации $x_{аз}$ — азеотропнообразующей.

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. Например, вода-бензол.

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.



Эти смеси наиболее часто разделяются экстрагированием. Смеси называют гетероазеотропными.

Перегонка

Перегонкой называют процесс разделения жидких смесей на фракции различных составов путём их частичного испарения с последующей конденсацией образовавшихся паров.

Перегонку подразделяют на простую и равновесную. Простой перегонкой называют процесс 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.

Рассмотрим баланс процесса дистилляции. Остаток жидкости в кубе выразится как $G - dG$, и состав $x - dx$, где dG – количество испарившейся жидкости.

Содержание НКК в остатке жидкости составит $(G - dG)(x - dx)$.

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

Материальный баланс легколетучего компонента можно представить

$$G_x = (G - dG)(x - dx) + ydG.$$

$$G_x = G_x - xdG + dx dG - Gdx + ydG, \text{ где } dx dG \text{ – бесконечно малая величина}$$

$$Gdx = dG(y - x)$$

Лекция №13. Дистилляция

$$\frac{dG}{G} = \frac{dx}{y-x}, \text{ , проинтегрировав в пределах } G_1 \text{ и } x_1 \text{ до } G \text{ и } x \text{ получим.}$$

$$2,31 \lg \frac{G}{G_1} = \int_{x_1}^x \frac{dx}{y-x} \text{ интеграл определяется графически.}$$

Количество полученного дистиллята $G - G_1 = G_p$ и его состав x_p определяется

$$G_x = G_1 x_1 + (G - G_1) x_p$$

$$x_p = \frac{Gx - G_1 x_1}{G - G_1};$$

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°C .

$P = P_B + P_A$, откуда парциальное давление водяного пара над смесью

$$P_B = P - P_A.$$

При атмосферном давлении $P_B < 760$ мм.рт.ст., а насыщенному водяному пару с давлением меньше 760 мм.рт.ст. составляет температура ниже 100°C . Таким путём перегоняются жирные кислоты, анилин, нитробензол, скипидар и др.

Расход водяного пара на перегонку теоретически определяется из соотношения.

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{P_A \cdot M_A}{P_B \cdot M_B} ; G_A = 1 \text{ кг, то } G_B = \frac{P_B \cdot M_B}{P_A \cdot M_A}$$

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 ϕ

$$G_B = \frac{P_B \cdot M_B}{\phi \cdot P_A \cdot M_A}, \text{ кг.}$$

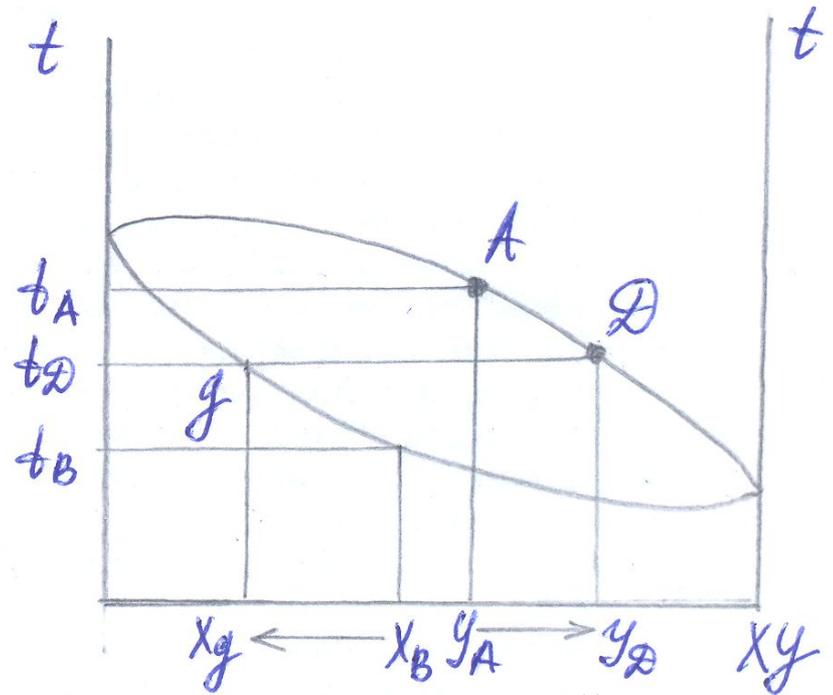
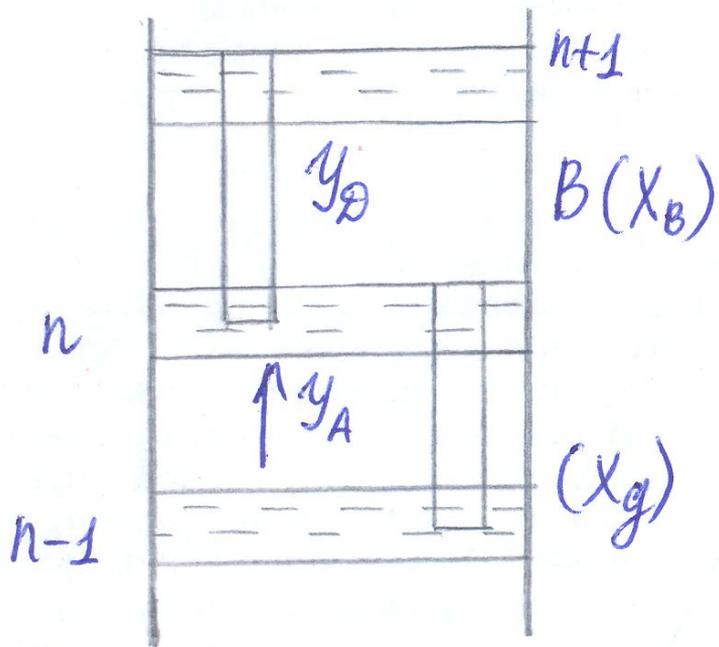
Ректификация

Ректификацией называется процесс переноса компонента (компонентов) между кипящей жидкой и насыщенной конденсирующейся паровой фазами при противотоке этих фаз.

При соприкосновении поднимающихся в колонне паров со стекающей вниз жидкостью происходит частичная конденсация паров и частичное испарение жидкости. При этом из паровой фазы конденсируется преимущественно высококипящий компонент (ВКК), а из жидкости испаряется преимущественно низкокипящий компонент (НКК). Таким образом, стекающая жидкость обогащается высококипящим компонентом, а пары обогащаются НКК. Вверху колонны выходят пары, состоящие из одного НКК и при их конденсации образуется ректификат. Часть ректификата поступает в верхнюю часть колонны на орошение и называется флегмой. Из нижней части колонны вытекает жидкость, состоящая в основном из ВКК, её называют кубовым остатком.

Взаимодействие пара и жидкости на тарелке ректификационной колонны можно проследить на t - x - y диаграмме для бинарной смеси.

Пары A с нижней тарелки $n-1$ смешиваются на вышележащей тарелке n с жидкостью (флегмой) B . Пар A и флегма B не являются равновесными. Температура пара t_A выше температуры флегмы t_B , поэтому пар при смешивании с флегмой частично конденсируется, а за счёт теплоты конденсации часть жидкости при этом испаряется.



Пар обогащается НКК, и точка A сдвигается по линии конденсации и в момент равновесия займёт положение D . В момент равновесия температура пара и жидкости одинаковая, то фигуративная точка флегмы, равновесная пару состава D , расположится на изотерме t_D , которая обозначена через g . На рассматриваемой тарелке n пары обогатятся летучим компонентом, изменив свой состав с y_A на y_D , а флегма обогатится более высококипящим компонентом, по которому состав её изменится с x_B на x_g .

Расчёт числа тарелок ректификационной колонны непрерывного действия для разделения бинарных жидких смесей

Степень разделения жидкой смеси на составляющие компоненты и чистота получаемого дистиллята и кубового остатка зависят от поверхности фазового контакта. Поверхность же фазового контакта определяется количеством орошаемой флегмы и конструктивным оформлением аппарата. Количеством подаваемой флегмы на орошение определяется число теоретических тарелок в колонне. Разработано несколько методов расчёта числа теоретических тарелок, из которых для бинарных смесей широко применяется графический метод Мак Кэба и Тиле (1925 г.).

Метод основывается на следующих допущениях:

1. Молярная теплота испарения обоих компонентов одинакова. 1 кмоль сконденсировавшегося пара испаряет 1 кмоль жидкости. Поэтому количество пара и жидкости по высоте колонны не изменяется, а изменяется лишь их состав.
2. Исходная смесь и флегма имеют температуру, равную их температуре кипения.
3. Состав флегмы равен составу пара, поднимающегося с верхней части колонны, т.е. в дефлегматоре не происходит изменения состава пара.
4. Состав жидкости, стекающей с последней тарелки и нижней колонны, равен составу пара, поднимающегося из кипятивильника, т.е. куб не производит разделяющего действия.

Уравнения рабочих линий процесса ректификации, необходимые для расчёта числа теоретических тарелок, выводятся как и для процесса массообмена, из уравнения материального баланса.

В общем виде уравнение имеет вид:

$$G \cdot dy = - L \cdot dx \quad (1)$$

Количество пара, поднимающегося по колонне V после дефлегматора, даёт жидкость на орошение верхней части колонны Φ и дистиллята G_p

$$V = \Phi + G_p, \quad (2)$$

где Φ – количество флегмы, кг · моль/ч.

G_p – количество дистиллята, кг · моль/ч.

Вводя безразмерные отношения, получим

$$\frac{V}{G_p} = \frac{\Phi}{G_p} + \frac{G_p}{G_p} = R + 1 = G$$

$$\frac{\Phi}{G_p} = R \text{ – называется флегмовым числом.}$$

Таким образом, уравнение (1) принимает вид: $(R + 1) \cdot dy = - R \cdot dx$

Так как $R + 1$ и R_x неизменны, то

$$(R + 1) \int_y^{y_p} dy = - R \int_{x_p}^x dx, \text{ , откуда получим}$$

$$(R + 1)(y_p - y) = R (x_p - x)$$

По условию $y_p = x_p$

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_p}{R+1} \quad \text{- уравнение рабочей линии верхней части ректификационной колонны}$$

Аналогично получим уравнение рабочей линии нижней части колонны, учитывая, что количество стекающей жидкости в этой части колонны возрастает на величину питания F .

$G_f/G_p = F$ – называется числом питания,
где G_f – количество исходной смеси, кг · моль/ч.

Напишем уравнение материального баланса для нижней части колонны:

$$(R + 1) \cdot dy = - (R + F) \cdot dx \quad (1)$$

Проинтегрируем его в пределах изменения состава пара от y_w до y и жидкости от x до x_w , где y_w – состав пара, поднимающегося из кипятильника
 x_w – состав в мольных долях кубовой жидкости.

$$(R + 1) \int_{y_w}^y dy = - (R + F) \int_x^{x_w} dx, \text{ куда}$$

$$(R + 1) \cdot (y - y_w) = (R + F) (x - x_w)$$

После преобразования, учитывая из условия, что $x_w = y_w$, получим

$$y = \frac{R+F}{R+1} \cdot x - \frac{F-1}{R+1} \cdot x_w$$

Для колонны непрерывного действия остаются постоянными величины

$$\frac{R}{R+1} = A, \quad \frac{x_p}{R+1} = B, \quad \frac{R+F}{R+1} = A_1, \quad \frac{F-1}{R+1} = B_1,$$

тогда уравнения рабочих линий процесса есть уравнения прямых линий:

$$y = A \cdot x + B, \quad y = A_1 \cdot x - B_1.$$

Ректификация при разных давлениях

В зависимости от температуры кипения разделяемых жидкостей ректификацию проводят под различным давлением. При $t_{\text{кип}} = 30-150^{\circ}\text{C}$ ректификация осуществляется обычно под атмосферным давлением.

При разделении высококипящих жидкостей для снижения температур их кипения ректификацию проводят под вакуумом.

Ректификацию под давлением проводят при разделении жидкостей с низкой температурой кипения, когда разделяемая смесь при атмосферном давлении находится в газообразном состоянии (примером служит разделение сжиженных газов).

Давление в кубе всегда больше давления на вершине колонны на величину её гидравлического сопротивления. Поэтому гидравлическое сопротивление колонн, работающих при разрежении, должно быть как можно меньшим.