

Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ РЕКТИФИКАЦИИ

Часть 1

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание, переработанное и дополненное

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 66.048.3(075.32)
ББК 35.111я723
К63

Авторы:

Комиссаров Юрий Алексеевич — доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, лауреат государственной премии Правительства Российской Федерации в области образования, профессор кафедры электротехники и электроники факультета инженерной химии Российского государственного химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Гордеев Лев Сергеевич — доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный химик СССР, Почетный профессор Российского государственного химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, дважды лауреат государственной премии Правительства Российской Федерации в области образования;

Вент Дмитрий Павлович — доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, лауреат государственной премии Правительства Российской Федерации в области образования, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов факультета кибернетики Новомосковского института Российского государственного химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Бояринов А. И. — профессор, доктор технических наук, Профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Писаренко Ю. А. — доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза отделения наукоемких химических технологий Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова Московского технологического университета.

Комиссаров, Ю. А.

К63 Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2 ч. Часть 1 : учеб. пособие для СПО / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 270 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-10978-8 (ч. 1)
ISBN 978-5-534-10981-8

В настоящем издании рассматриваются основы процессов ректификации бинарных и многокомпонентных смесей, а также методы расчета совмещенных хеморекификационных процессов. Приводятся методы расчета фазового равновесия двух несмешивающихся жидкостей и пара, а также равновесия с учетом химической реакции.

В первой части излагаются основы ректификации бинарных смесей, определяется состав паровой фазы и температура дистилляции с водяным паром. Изучаются гидродинамика структуры потоков двухфазных систем пар-жидкость, кинетика массопередачи. В приложениях приведены численные методы решения уравнений с одним неизвестным, а также интегральные методы расчета.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов среднего профессионального образования, обучающихся по химико-технологическим специальностям.

УДК 66.048.3(075.32)
ББК 35.111я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-10978-8 (ч. 1) © Комиссаров Ю. А., Вент Д. П., Гордеев Л. С., 2018
ISBN 978-5-534-10981-8 © ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Основы процесса ректификации бинарных смесей	13
1.1. Способы выражения состава и свойств жидкой и паровой фаз.....	13
1.2. Диаграммы равновесия для бинарных пар.....	18
1.3. Уравнения моделей для описания равновесия фаз в бинарных системах	28
1.4. Расчет бинарного равновесия системы пар — жидкость	43
1.5. Влияние температуры на равновесие системы пар — жидкость.....	47
1.6. Примеры расчета бинарного равновесия системы пар — жидкость.....	49
1.7. Расчет коэффициентов активности	59
1.8. Влияние солей на равновесие пар — жидкость двухкомпонентной смеси	93
1.9. Влияние растворителя на равновесие пар — жидкость двухкомпонентной смеси	95
1.10. Расчет процесса ректификации	96
1.11. Расчет ректификационной колонны при подаче питания в виде насыщенного пара	107
1.12. Минимальное флегмовое число и минимальное число тарелок	119
1.13. Выбор критерия оптимальности для расчета флегмового числа	124
1.14. Расчет дистилляции по тепловым анаграммам.....	130
Глава 2. Состав паровой фазы и температура дистилляции с водяным паром	134
2.1. Дистилляция с насыщенным водяным паром однокомпонентных жидкостей.....	139
2.2. Дистилляция с перегретым водяным паром однокомпонентных жидкостей.....	143
Глава 3. Гидродинамика структуры потоков двухфазных систем пар — жидкость	152
3.1. Определение структуры математической модели и ее параметров.....	152
3.2. Влияние физико-химических свойств на гидродинамику структуры потоков.....	153
3.3. Математическая модель структуры потока жидкости.....	155

3.4. Математическая модель парожидкостного потока	168
3.5. Оптимальное конструирование массообменных аппаратов	178
3.5.1. Анализ эффективности разделения на тарелках массообменного аппарата при прямотоке и противотоке жидкости	179
3.5.2. Конструирование аппаратов с прямотоком жидкости	187
3.5.3. Результаты оптимального конструирования	190
3.6. Способы энергосбережения в процессе ректификации	192
3.6.1. Анализ нового способа ректификации (нестационарного движения фаз)	195
Глава 4. Кинетика массопередачи	198
4.1. Основные закономерности кинетики массопередачи	198
4.1.1. Экспериментальное исследование кинетики ректификации бинарных смесей	204
4.2. Влияние тепло- и массообмена между фазами на кинетику массопередачи	210
4.3. Применение неравновесной термодинамики к расчету кинетики ректификации	214
4.4. Алгоритм расчета кинетики массопередачи	225
4.5. Связь между локальной эффективностью и объемным коэффициентом массопередачи	229
Приложение 1. Численные методы расчета физико- химических свойств смеси (методы решения уравнений с одним неизвестным)	235
Приложение 2. Интегральные методы расчета	254
Рекомендуемая литература	267
Новые издания по дисциплине «Химическая технология» и смежным дисциплинам	270

*Посвящается
Валентину Николаевичу Ветохину*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ректификация – это процесс разделения бинарных или многокомпонентных смесей в результате многократного испарения жидкости и конденсации пара по высоте ректификационной колонны при движении жидкости сверху вниз (от дефлегматора к кубу). При этом жидкость обогащается тяжелокипящими (труднолетучими) компонентами, а пар, поднимающийся вверх, – легкокипящими (легколетучими) компонентами.

Наряду с традиционным (зеотропным) процессом разделения бинарных или многокомпонентных смесей существует еще несколько видов процесса ректификации: азеотропный, экстрактивный, абсорбционный, с двумя несмешивающимися жидкостями, совмещенный (с химической реакцией).

В настоящем учебном пособии авторы рассматривают традиционные (зеотропные) способы разделения бинарных и многокомпонентных смесей, а также методы расчета совмещенных хеморектификационных процессов. Кроме того, приводятся некоторые методы расчета фазового равновесия двух несмешивающихся жидкостей и пара, а также равновесия с учетом химической реакции.

Значительный рост мощностей технологических установок привел к появлению ряда проблем, связанных с оптимальным использованием внешних и внутренних энергетических ресурсов, в наибольшей степени определяющих эффективность производства.

Наиболее неэкономичным по потреблению энергии из типовых процессов химической технологии являются процессы разделения. Большая часть затрат (55,9%) приходится на дистилляцию нефти и разделение продуктов вторичной пе-

переработки, включая пиролиз. Свыше 65% энергии, расходуемой на ректификацию, потребляется нефтеперерабатывающей промышленностью, до 29% – химической, свыше 5% – газоперерабатывающей. Эффективность полезного использования тепла в процессах ректификации составляет всего 5-10%.

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленности по потреблению тепла занимают первое, а химическая – второе место, что составляет соответственно 12,6 и 11% от общего потребления тепла в народном хозяйстве России.

В результате энергетического кризиса в США (1973–1980 гг.) эксплуатационные затраты возросли на 157%, тогда как стоимость оборудования – на 68%. Цены на нефть повысились на 570%, а на мировом рынке – на 1200%.

Все это явилось толчком для многочисленных исследований, направленных на повышение эффективности потребления и преобразования энергии в массообменных аппаратах химических производств.

Приближение работы ректификационной колонны к идеальным условиям заключается в увеличении числа контактных устройств с применением на каждом из них миниконденсатора, так что нисходящий поток орошения непрерывно увеличивается, а тепло снимается при все более высоком потенциале. Однако увеличение числа контактных устройств имеет экономические ограничения.

Обычно вопрос о замене ректификации другим способом разделения возникает в тех случаях, когда применение ее либо вообще невозможно, либо сопряжено со значительными дополнительными затратами. Например, обычная ректификация не позволяет выделить компоненты, входящие в азеотропную смесь. Нужно либо изменить давление в системе и тем самым сдвинуть азеотроп, либо применить азеотропную или экстрактивную ректификацию, подобрав соответствующий разделяющий агент.

Применение другого способа разделения может быть экономически выгодно в том случае, когда свойства смеси соответствуют физической основе данного способа. Так, при наличии расслаивания первичное разделение естественным способом возможно путем декантации, способность же вещества кристаллизоваться в определенных условиях предпо-

лагает применение кристаллизации. Однако если физические условия процесса необходимо подбирать искусственно (подбор экстрагента, растворителя и т.д.), то к затратам на проведение непосредственно процесса добавляются затраты на регенерацию носителя (экстрагента, растворителя и т.д.).

Создание физических условий процесса обычно сопряжено со значительными расчетными и экспериментальными исследованиями, так как для того, чтобы выбрать наилучший вариант технологического и аппаратного оформления, необходимо выполнить ряд физических и технологических требований. По существу, речь идет об искусственном создании смеси с заданными свойствами. Это относится к таким процессам, как азеотропная или экстрактивная ректификация, экстракция, кристаллизация.

Помимо конечного рабочего числа ступеней контакта в ректификационной колонне потери тепла определяются конечной разностью температур и перепадом давления по высоте колонны, что вызывает рост температуры куба и давления паров.

Можно выделить две основные группы способов экономии энергии: не требующие и требующие реконструкции аппаратов.

К первой группе можно отнести следующие известные способы: оптимизация орошения и давления; уменьшение разности температур при испарении сырья и конденсации продуктов; повышение эффективности массообмена и снижение гидравлических сопротивлений; углубление отбора тепла отходящих потоков; улучшение теплоизоляции др.

Оптимизация орошения состоит в поддержании расходов флегмы, обеспечивающих лишь минимально допустимую чистоту целевых продуктов.

Снижение энергозатрат при оптимизации орошения (только за счет поддержания оптимального флегмового числа) составляет тот же порядок, что и при замене контактных устройств – до 13%.

Подача флегмы и питания в колонну с определенной циклической закономерностью позволяет снизить энергозатраты более чем на 20%.

Возможность снижения энергозатрат при ректификации под вакуумом в ряде случаев зависит от состояния паровых эжекторов. Повышение избыточного давления приводит

к перерасходу тепла на нагрев сырья. Перерасход пара в этих случаях сопоставим с перерасходом тепла при повышенном давлении.

В современных условиях более выгодно не только использование кипятильников, но и их дублирование, что позволяет проводить очистку их от загрязнений без остановки колонны. Снижение энергозатрат при уменьшении разности температур в кипятильнике и конденсаторе обусловлено использованием пара меньшей температуры (вторичного), т.е. более дешевого, или съемом тепла (в конденсаторе) при большей температуре для его рекуперации.

Относительно небольшая разность температур (соответственно, стоимости подводимого тепла до и после модернизации) ограничивает применение этих методов.

При наличии нескольких ректификационных колонн применяют каскадирование тепла, т.е. большая часть дистиллята высокотемпературной колонны конденсируется в кипятильнике низкотемпературной колонны, полностью заменяя пар. Экономический эффект зависит от разности температур в кипятильнике и флегмового числа.

Наряду с каскадированием тепла используется каскадирование охлаждающей воды, т.е. вода последовательно пропускается через конденсаторы с повышающейся температурой, что позволяет снизить затраты электроэнергии на рециркуляцию воды и привод вентилятора градирни.

Основной предпосылкой проработки альтернативных вариантов является максимальное использование тепла экзотермических процессов с привлечением внешней энергии лишь в тех случаях, когда капитальные затраты на ее экономию не окупаются. Большие флегмовые числа обуславливают непроизводительные потери тепла, однако излишнее приближение к равновесному состоянию может вызвать экономически неоправданное увеличение числа ступеней контакта и торможение процесса.

Тепловой насос рассматривается как основной метод повышения температуры низкопотенциального тепла. Преимущественное распространение получил цикл с рекомпрессией паров.

Экономичность цикла заключается в том, что потребление энергии извне составляет 5-10% от затрат, необходимых для независимой выработки тепла требуемых параметров.

Тепловые насосы нашли применение в колонне разделения пропан-пропиленовой фракции. На одной из установок разделения бутана (7,4 т/ч) и пропана (5 т/ч) экономия энергозатрат от использования теплового насоса составила 44%, при извлечении гексана (22,7 т/ч) на установке изомеризации прямогонной нефти – 70%.

Экономичность тепловых насосов повышается при наличии дешевых источников энергии для привода компрессора, это требует проработки альтернативных вариантов утилизации низкотемпературного тепла, например каскадной схемы или выработки пара.

При существующем уровне цен на энергию – 10 долл/Гкал, а в ближайшие годы (по прогнозам) составит 16-20 долл/Гкал – вопрос экономии энергозатрат на проведение процесса ректификации является одним из актуальных.

Интересно отметить, что ректификация долгое время являлась искусством виноделов и смологонов.

Лишь во второй половине XIX века развитие физической химии положило начало научному изучению этого процесса химической технологии.

Большой вклад в дело изучения природы растворов сделали русские ученые: Д. Коновалов, М. Вревский и др.

Впервые теоретические основы перегонки были рассмотрены в исследовании Д. Коновалова, его законы положили начало количественному изучению процесса перегонки. Они послужили основанием для создания количественных зависимостей теории равновесия бинарных смесей М. Вревским, Ф. Брауном и другими исследователями.

Первой попыткой расчета распределения компонентов по высоте колонны применительно к системе этиловый спирт–вода явился метод, предложенный Е. Сорелем.

В дальнейшем изучение процесса ректификации осуществлялось по следующим направлениям:

1. Обобщение полученных на практике данных по равновесию различных смесей и теоретическое исследование этого вопроса на базе классической термодинамики, а в дальнейшем – с привлечением термодинамики необратимых процессов.

2. Создание и усовершенствование методов расчета ректификационных колонн бинарных и многокомпонентных смесей.

3. Изучение эффективности колонн различной конструкции. Это направление включает в себя, во-первых, изучение гидродинамики колонн (т.е. факторов, влияющих на устойчивую работу колонн в различных гидродинамических режимах при различной конструкции элементов контактных устройств) и, во-вторых, изучение механизма процесса массопередачи в колонных аппаратах с получением эмпирических зависимостей для кинетики процесса.

4. Изучение вопросов автоматического контроля и регулирования ректификационных колонн.

В настоящее время по всем этим направлениям накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал.

Последние достижения в развитии термодинамики необратимых процессов дали возможность выразить и количественно оценить довольно сложную по своей природе движущую силу процесса массопередачи в наиболее распространенном типе ректификационных колонн – тарельчатых колоннах, а также привело к выявлению влияния на эффективность процесса ряда факторов. Среди них продольное перемешивание жидкости на тарелке, конструктивные особенности колонны, характер движения жидкости на смежных тарелках и т.д.

Однако, несмотря на обширность исследований по ректификации, современные теории массопередачи по-разному рассматривают механизм передачи массы при межфазном контакте.

На основе различных представлений о кинетике процесса массопереноса для расчета ректификационных колонн и анализа их работы используются различные уравнения.

В настоящем издании предпринята попытка систематизировать имеющийся в литературе материал, дополнив его собственными исследованиями в области ректификации.

В пособии использованы результаты исследований и анализа процесса ректификации отечественных и зарубежных ученых В. Ветохина, С. Львова, Ф. Петлюка, Л. Серафимова, Дж. Праусница, Ч. Холланда и др.

Основные трудности математического описания процесса на основе его физико-химических закономерностей в большинстве случаев связаны с многомерностью решаемой задачи и, как следствие, с большим количеством значимых факторов, определяющих характер его протекания. Пренебреже-

ние некоторыми из факторов с целью упрощения исходной системы уравнений приводит к тому, что модель перестает быть адекватной рассматриваемому объекту.

В настоящее время в рамках отдельного процесса создано большое число моделей, различающихся точностью, постановкой задачи и т.п., и их число растёт. Однако применение этих моделей сдерживается из-за отсутствия систематизации последних и недоступности для широкого пользователя решений конкретных задач. Например, для процесса ректификации разработано большое число моделей, однако в практике проектирования используют алгоритмы, основанные на упрощенном описании процесса, типа уравнений Фенске, Андервуда, Джиллиланда и др. Это тормозит внедрение современных методов в повседневную практику и приводит к большим расхождениям между расчетными и экспериментальными данными.

В результате изучения материалов данного учебного пособия студенты должны освоить:

трудовые действия

- владения навыками расчета процесса ректификации;
- дистилляции по тепловым диаграммам;
- коэффициентов массопередачи;
- взаимосвязанных систем разделения с использованием методов гомотопии;
- модели непрерывного реакционного процесса;

необходимые умения

- определять структуру математической модели потока жидкости и парожидкости;
- использовать численные методы для расчета физико-химических свойств смеси;
- осуществлять стратегию синтеза оптимальных схем разделения многокомпонентных смесей;
- моделировать непрерывный реакционно-ректификационный процесс;

необходимые знания

- основ процесса ректификации бинарных смесей и многокомпонентных систем;
- гидродинамики структуры потоков двухфазных систем пар-жидкость;
- кинетики массопередачи, в том числе многокомпонентных смесей.

Авторы выражают благодарность профессору Л. Серафимову, который осуществил общее редактирование рукописи, а также рецензентам за ценные замечания и внимание, проявленные при подготовке рукописи к изданию.

Л. Гордеев написал главы 1, 2, 5, 10, Приложения 1-2,

Д. Вент – главы 1.10÷1.14, 7, Приложение 3,

Ю. Комиссаров – главы 3, 4, 6, 8, 9, Приложения 4-5.

Предлагаемое учебное пособие будет полезным для студентов и аспирантов высших учебных заведений по специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика», «Процессы и аппараты химических производств».

Авторы надеются, что это издание позволит в дальнейшем уточнять и развивать отдельные вопросы, связанные с методологией системного анализа процесса ректификации.

Авторы также с большой благодарностью примут все замечания и пожелания читателей, которые просим направлять по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., 9, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

Авторы

Глава 1

Основы процесса ректификации бинарных смесей

Теория процессов перегонки и ректификации гомогенных бинарных смесей основана, как известно, на законах, открытых Д. Коноваловым в 1881 г. Позднейшие исследования показали, что эти законы вытекают также из более общего закона – так называемого «правила фаз», установленного Гиббсом в 1876 г. Поэтому в литературе они часто встречаются под названием законов Гиббса – Коновалова.

Законы Д. Коновалова могут быть сформулированы следующим образом.

Первый закон. Повышение концентрации компонента в жидкой фазе бинарной смеси повышает концентрацию этого компонента и в паровой фазе; при этом паровая фаза будет иметь большую концентрацию, чем жидкая фаза того компонента, прибавление которого увеличивает общую упругость пара смеси.

Второй закон. Если кривая упругости пара бинарной смеси проходит через максимум или минимум, то в экстремумах состав жидкости и пара одинаков.

1.1. Способы выражения состава и свойств жидкой и паровой фаз

Все смеси независимо от фазового состояния принято делить на бинарные, состоящие из двух компонентов, и многокомпонентные, состоящие из трех и более компонентов. В

дальнейшем (если особо не оговорено) будут рассматриваться бинарные смеси, так как они являются наиболее простой системой. Многие закономерности, полученные для бинарных смесей, могут быть перенесены и на многокомпонентные смеси. Состав смеси можно выразить несколькими способами.

Мольные доли. Мольная доля показывает, какая часть всех молекул смеси принадлежит данному компоненту:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=k} n_i}, \quad i = (1, 2, 3, \dots, k),$$

где n_i — число молей компонента i в смеси из k компонентов; x_i — мольная доля компонента i .

Массовые доли. Массовая доля показывает, какая часть веса смеси принадлежит данному компоненту:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{i=k} m_i}, \quad i = (1, 2, 3, \dots, k),$$

где ω_i — массовая доля компонента i в смеси из k компонентов; m_i — масса компонента i .

Объемные доли. Объемная доля показывает, какая часть объема смеси принадлежит данному компоненту:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{i=k} V_i}, \quad i = (1, 2, 3, \dots, k),$$

где φ_i — объемная доля компонента i в смеси из k компонентов; V_i — парциальный объем компонента i .

Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^{i=k} x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{i=k} \omega_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{i=k} \varphi_i = 1,$$

или в случае процентного выражения

$$\sum_{i=1}^{i=k} x_i = 100\%, \quad \sum_{i=1}^{i=k} \omega_i = 100\% \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^{i=k} \varphi_i = 100\%.$$

Наиболее употребителен первый способ выражения состава смеси, так как анализ процесса ректификации и практические расчеты обычно упрощаются, если состав смеси дается в мольных долях.

Между различными способами выражения состава смеси существует вполне определенная связь. Число килограмм-молекул или молей компонента i в 1 кг смеси составит:

$$n_i = \frac{\omega_i}{M_i},$$

а общее число молей

$$\sum_{i=1}^{i=k} n_i = \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\omega_i}{M_i},$$

где M_i – молекулярная масса компонента i .

Мольная доля компонента i связана с его массовой долей уравнением:

$$x_i = \frac{\omega_i}{M_i} \left(\sum_{i=1}^{i=k} \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1}.$$

Аналогично могут быть получены уравнения и для других способов выражения состава. Эти уравнения сведены в табл. 1.1.

Условимся далее в случае бинарной смеси индекс i опускать и подразумевать под концентрацией, заданной как x , ω или φ , концентрацию низкокипящего компонента. При расчете ректификационных аппаратов и вспомогательного оборудования необходимо знать, кроме состава смеси, и некоторые ее физические характеристики: теплосодержание J , теплоемкость C_p , скрытую теплоту парообразования r и молекулярный вес M . Ниже индекс 1 означает, что рассматриваемая величина относится к низкокипящему компоненту. Индекс 2 принят соответственно для высококипящего компонента.

Таблица 1.1. Способы выражения состава смеси

Выражение состава	Мольные доли x , $\frac{\text{кг} - \text{моль}}{\text{кг} - \text{моль смеси}}$	Массовые доли ω , $\frac{\text{кг}}{\text{кг смеси}}$	Объемные доли φ , $\frac{\text{м}^3}{\text{м}^3 \text{ смеси}}$
Мольные доли x , $\frac{\text{кг} - \text{моль}}{\text{кг} - \text{моль смеси}}$	—	$\frac{\omega_i}{M_i}$ $\sum_{i=1}^{i=k} \frac{\omega_i}{M_i}$	$\frac{\varphi_i \rho_i}{M_i}$ $\sum_{i=1}^{i=k} \frac{\varphi_i \rho_i}{M_i}$
Массовые доли ω , $\frac{\text{кг}}{\text{кг смеси}}$	$\frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^{i=k} C_i M_i}$	—	$\frac{\varphi_i \rho_i}{\sum_{i=1}^{i=k} \varphi_i \rho_i}$
Объемные доли φ , $\frac{\text{м}^3}{\text{м}^3 \text{ смеси}}$	$\frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^{i=k} \frac{x_i M_i}{\rho_i}}$	$\frac{\omega_i}{\rho_i}$ $\sum_{i=1}^{i=k} \frac{\omega_i}{\rho_i}$	—

ρ_i – плотность i -го компонента

Теплосодержание смеси при $P = \text{const}$ может быть выражено через теплосодержания компонентов

$$J = J_1 x + J_2 (1 - x) + q,$$

где q – теплота смешения.

В общем случае теплота смешения может быть как положительной, так и отрицательной.

Известно, что для паровой фазы, так же как для смеси газов, теплота смешения может быть принята равной нулю и ею часто пренебрегают при расчете теплосодержания жидких смесей.

В этом случае

$$J = J_1 x + J_2 (1 - x).$$

По определению теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_p.$$

Уравнение по определению теплосодержания смеси может быть почленно продифференцировано

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial J_1}{\partial T} \right)_p x + \left(\frac{\partial J_2}{\partial T} \right)_p (1-x) + \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial J_1}{\partial T} \right)_p = C_{p_1} \text{ и } \left(\frac{\partial J_2}{\partial T} \right)_p = C_{p_2},$$

где C_{p_1} и C_{p_2} – теплоемкости чистых компонентов,

то теплоемкость смеси

$$C_p = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right) = C_{p_1} x + C_{p_2} (1-x) + \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)$$

или без учета теплоты смешения

$$C_p = C_{p_1} x + C_{p_2} (1-x).$$

Аналогично скрытая теплота парообразования для смеси может быть выражена уравнением:

$$r = r_1 x + r_2 (1-x).$$

Средняя молекулярная масса смеси определяется по уравнению:

$$M = M_1 x + M_2 (1-x).$$

Для многокомпонентной смеси соответственно

$$r = \sum_{i=1}^{i=k} r_i x_i$$

и

$$M = \sum_{i=1}^{i=k} M_i x_i.$$

1.2. Диаграммы равновесия для бинарных пар

Графическим выражением законов Коновалова являются широко применяемые в расчетах процесса ректификации диаграммы фазового равновесия жидкость–пар при постоянном давлении (изобары). Абсциссой и ординатой в таких диаграммах служат стороны квадрата. На рис. 1.1 представлена такая изобарная кривая фазового равновесия жидкость–пар, соответствующая первому закону Коновалова, согласно которому содержание легколетучего компонента в парах при равновесии всегда больше, чем в жидкости при всех возможных ее составах, т.е. в пределах содержания легколетучего компонента от 0 до 100%. Следовательно, всегда $y > x$, где y и x – содержание легколетучего компонента в мольных долях соответственно в паровой и жидкой фазах при равновесии (рис. 1.1).

С целью большей наглядности в суждении о трудности разделения смеси, на диаграмму фазового равновесия обычно наносят прямую линию, соединяющую концы кривой равновесия, т.е. диагональ квадрата. Для любой точки, лежащей на диагонали квадрата, ее ордината равна абсциссе, т.е. $y = x$.

Поэтому все вертикальные отрезки, заключенные между кривой фазового равновесия и диагональю квадрата, при любом составе x , представляют собой разности $y - x$ (рис. 1.1). Эти разности ($y - x$) являются мерой обогащения паровой

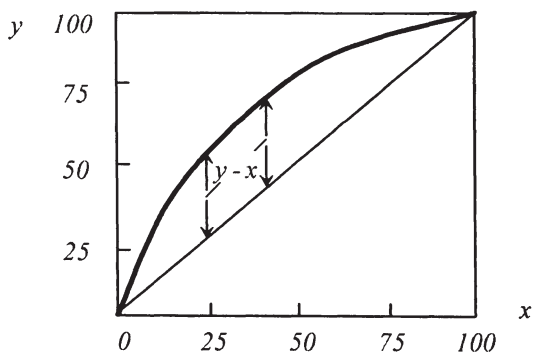


Рис. 1.1. Кривая фазового равновесия «пар-жидкость» бинарной смеси (x и y в %)

фазы легколетучим компонентом, по сравнению с жидкой фазой, при достижении равновесия. В то же время они позволяют судить и о величине относительной летучести компонентов разделяемой смеси. Чем больше разность $y - x$, тем больше относительная летучесть разделяемых компонентов и тем легче смесь для разделения. Таким образом, легкоразделяемые смеси с большой относительной летучестью компонентов будут представлены кривыми фазового равновесия, наиболее удаленными от диагонали. Наоборот, чем труднее смеси для разделения, тем ближе к диагонали будут проходить их кривые фазового равновесия.

Для идеальных смесей, когда летучести составляющих компонентов прямо пропорциональны мольному содержанию их, кривые фазового равновесия могут быть описаны аналитическим путем. Так, если смесь подчиняется закону Генри, то при равновесии будут иметь место, соответственно для легколетучего и тяжелолетучего компонентов, следующие соотношения:

$$Py^* = K_1 x; \quad (1.1)$$

$$P(1 - y^*) = K_2(1 - x); \quad (1.1a)$$

$$P = p_1 + p_2 = P_1 x + (1 - x)P_2 = (P_1 - P_2)x + P_2,$$

откуда

$$x = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2}, \quad (1.16)$$

где P, p_1, p_2 – общее давление смеси, парциальное давление компонентов 1 и 2 над смесью; x – мольная доля компонента 1 в жидкости; P_1, P_2 – упругость паров чистых компонентов 1 и 2; K_1 и K_2 – константы Генри, соответственно, для легколетучего и тяжелолетучего компонентов при данной температуре; y^* – равновесное содержание пара.

Рассмотрим отношение уравнения (1.1) к уравнению (1.1a), получим:

$$\frac{y^*}{1 - y^*} = \frac{\alpha x}{1 - x}, \quad (1.2)$$

где $\alpha = K_1/K_2$ – относительная летучесть разделяемых компонентов. Относительную летучесть в литературе иногда называют коэффициентом разделения.

Решая уравнение относительно y^* , получим общее уравнение кривой фазового равновесия для идеальных смесей:

$$y^* = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1}. \quad (1.2a)$$

В частном случае, когда смесь подчиняется закону Рауля, K_1 и K_2 численно равны значениям упругостей паров чистых компонентов, соответственно, P_1 и P_2 , а относительная летучесть равна их отношению, т.е. $\alpha = \frac{P_1}{P_2}$.

Константы Генри K_1 , K_2 , равно как и упругости паров чистых компонентов, резко изменяются с температурой. Однако их отношение, т.е. относительная летучесть α , мало зависит от температуры. Поэтому при рассмотрении процесса ректификации бинарных смесей принято считать $\alpha_{cp} \approx const$, численно равной среднему арифметическому значению относительной летучести в пределах рабочих температур верха и низа ректификационной колонны.

Построение кривой равновесия можно провести двумя способами: аналитическим и графическим. В обоих случаях исходными данными являются экспериментальные зависимости упругости пара чистых компонентов от температуры в пределах между температурами кипения низкокипящего и высококипящего компонентов. Температуры кипения компонентов берутся при давлении P , равном общему давлению над смесью.

При аналитическом способе построения кривой равновесия удобно все расчетные данные свести в таблицу, подобную табл. 1.2, на которой представлены данные расчета кривой равновесия для бинарной смеси бензол–толуол, рассматриваемой как идеальная смесь.

Расчет производится в следующем порядке. Выбрав общее давление над смесью P и определив тем самым пределы кипения смеси от t_1 до t_2 , зададимся в этих пределах рядом температур. Выпишем далее из справочника физико-химических величин соответствующие этим температурам значения P_1 и P_2 . Далее по уравнению (1.16) вычислим значение x .

Таблица 1.2. Экспериментальные данные по равновесию смеси бензол–толуол

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{C_6H_6}$ мм рт.ст.	$P_{C_7H_8}$ мм рт.ст.	x	y^*
80,1	760	240	1,00	1,00
85	886	322	0,780	0,910
90	1016	405	0,581	0,778
95	1180	482	0,399	0,620
100	1344	557	0,258	0,456
105	1550	660	0,112	0,228
110,6	1748	760	0,00	0,00

Согласно закона Дальтона в состоянии равновесия концентрация легколетучего компонента в паровой фазе

$$y^* = \frac{P_1}{P} x = \frac{P_1 x}{P_2 + (P_1 - P_2)x} \quad (1.3)$$

Это уравнение аналогично уравнению (1.2а) при замене $\alpha = P_1/P_2$.

Для примера, рассчитаем концентрацию легколетучего компонента в паровой и жидкой фазах при $t=85^\circ\text{C}$ в состоянии равновесия (табл. 1.2).

$$x = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2} = \frac{760 - 322}{886 - 322} = \frac{438}{564} = 0,78 \text{ м.д.};$$

$$y^* = \left(\frac{P_1}{P} \right) x = \frac{886}{760} 0,78 = 0,91 \text{ м.д.}$$

На рис. 1.1 и 1.2 приведены диаграммы равновесия $y-x$ и $t-x, y$.

На диаграмме (рис. 1.2) $t-x, y$ нижняя ветвь является кривой кипения, под ней расположена область жидкой фазы. Верхняя ветвь диаграммы является кривой конденсации, над ней расположена область перегретого пара. Между обеими кривыми – двухфазная область. Пересечение изотермы при температуре t_i в состоянии равновесия с кривыми конденсации и кипения определяет состав равновесных фаз.

Приведенные выше диаграммы равновесия характерны лишь для идеальных или близких к ним смесей. В природе

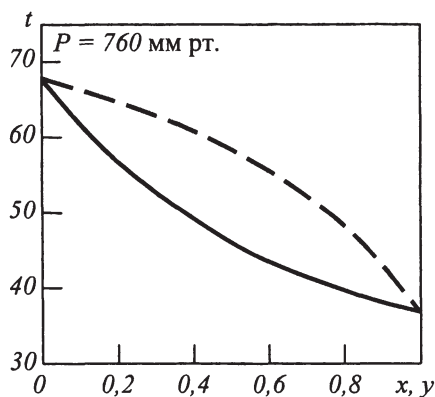


Рис. 1.2. Диаграмма температура-состав (изобара равновесия жидкость-пар в системе гексан-пентан)

нет смесей, которые были бы полностью идеальными. Реальные смеси в силу различия физико-химических свойств компонентов в той или иной степени отклоняются от идеальных.

У реальных смесей изотермы парциального и общего давлений отклоняются от прямолинейной зависимости.

Если эти отклонения наблюдаются в сторону меньших значений давления, то их называют отрицательными, если в сторону больших – положительными. В случае значительных отклонений от идеальности зависимости $P = \varphi(x)$ и $t = \varphi(x; y)$ могут образовывать максимумы или минимумы, кривая $x - y$ при этом пересекает диагональ (рис. 1.3 и 1.4). В точке пересечения диагонали состав пара равен составу жидкости. Эти составы называют азеотропными смесями. Способность некоторых смесей образовывать на диаграммах равновесия экстремальные точки, впервые была замечена Коноваловым в 1881 г. и сформулирована во втором законе, носящем его имя: «В экстремумах на кривых давлений пара или точек кипения смесей в зависимости от их состава состав жидкой и парообразной фаз совпадает».

В 1911 г. М. Вревский дал количественное выражение этому выводу Д. Коновалова.

Исходя из основных законов термодинамики Вревский впервые охарактеризовал влияние температуры (а следова-

тельно, и давления) на состав жидкой и паровой фаз в равновесных бинарных системах.

Уравнение Вревского имеет вид

$$\frac{dy}{y} \cdot \frac{1}{dt} = \frac{r_1 - r_2 + q}{Rt^2},$$

где r_1 и r_2 – скрытая теплота парообразования компонентов смеси; $q = dQ/dx$ – дифференциальная теплота смешения; R – универсальная газовая постоянная; Q – количество тепла в процессе разделения смеси.

Анализ этого уравнения позволяет определить смещение азеотропных точек с изменением давления в системах.

Действительно, при $(r_1 - r_2 + q) > 0$ соответственно $\frac{dy}{y} \cdot \frac{1}{dT} > 0$ и y с повышением температуры растет – в парах увеличивается содержание низкокипящего компонента.

При $(r_1 - r_2 + q) < 0$ соответственно $\frac{dy}{y} \cdot \frac{1}{dT} < 0$ и y с повышением температуры уменьшается – в парах увеличивается содержание высококипящего компонента.

Эти выводы важны не только для теории, но и для практики ректификации азеотропных смесей.

Вревским законы изменения состава насыщенного пара в азеотропной точке с повышением температуры сформулированы в следующем виде:

1. При повышении температуры растворов, кривая упругости пара которых имеет максимум, в нераздельно кипящей смеси возрастает относительное содержание того компонента, испарение которого требует большей затраты энергии.
2. При повышении температуры растворов, кривая упругости пара которых имеет минимум, в нераздельно кипящей смеси возрастает относительное содержание того компонента, испарение которого требует меньшей затраты энергии.

Азеотропные смеси являются смесями с предельным отклонением от идеальности, обладающими полной взаимной растворимостью. Дальнейшее отклонение от идеальности приводит к области взаимной нерастворимости. Такие смеси называются смесями с частичной растворимостью. И, наконец, при еще большем отклонении от идеальности наступает

полная взаимная нерастворимость компонентов смеси. При испарении этих жидкостей каждая из них ведет себя независимо от другой. Для этих смесей парциальное давление каждого компонента в смеси равно упругости пара чистого компонента, а общее давление паров над смесью равно сумме упругостей паров чистых компонентов.

Азеотропные смеси делятся на гомогенные, образующие одну жидкую и одну паровую фазы, и гетерогенные смеси, число жидких фаз в которых больше, чем одна.

Примером фазовых диаграмм и кривых равновесия азеотропных смесей служат зависимости, представленные на рис. 1.3 и 1.4.

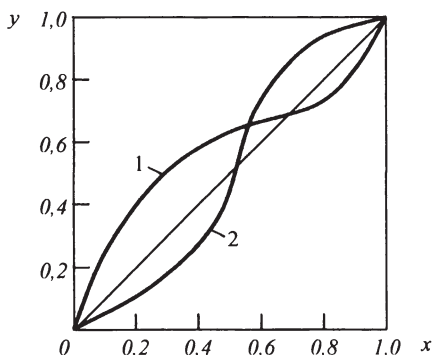


Рис. 1.3. Кривая равновесия азеотропной системы: 1 – при минимальной температуре кипения; 2 – при максимальной температуре кипения

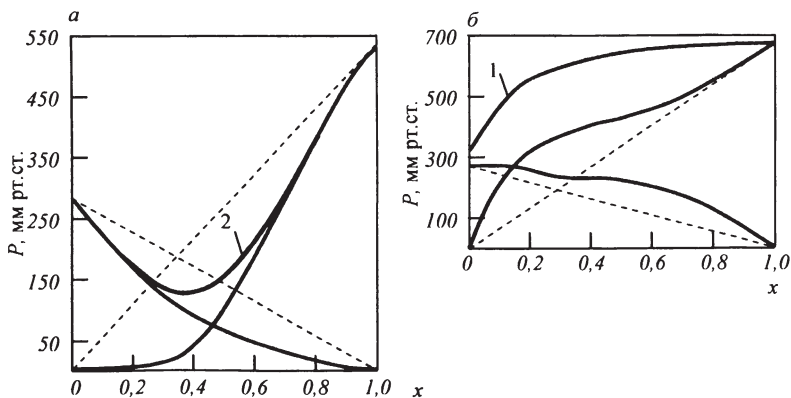


Рис. 1.4. Диаграмма давление пара–состав для азеотропных систем (а) с отрицательным и (б) с положительным отклонением от идеальной смеси

Кривые 1 относятся к случаю положительного, а кривые 2 к случаю отрицательного отклонения от закона Рауля. По мере увеличения неидеальности раствора возрастает и степень отклонения от линейности, при этом на кривой зависимости давления пара раствора от его состава появляется экстремум. В случае положительных отклонений от идеальности на изотермической кривой суммарного давления появляется максимум, а в случае отрицательного отклонения – минимум. Поэтому температура кипения в азеотропной точке может быть меньше или больше температуры кипения индивидуальных веществ, образующих смесь.

Возникновение азеотропов может быть объяснено силами взаимодействия между молекулами веществ в растворе.

Таким образом, при ректификации азеотропной смеси с минимумом температуры кипения в качестве верхнего продукта (дистиллата) будет получаться смесь, более или менее близкая к составу азеотропа, а в качестве нижнего продукта (кубовой жидкости) – тот из компонентов, содержание которого в исходной смеси превышает содержание его в азеотропе. Например, спиртоводные смеси всех составов, лежащих влево от азеотропной точки (рис. 1.3, кривая 1), т.е. такие, в которых содержание воды выше, чем в азеотропе, будут при ректификации выделять в качестве нижнего продукта воду. Спиртоводные смеси всех составов, лежащих вправо от азеотропной точки, будут выделять уже обезвоженный спирт в виде нижнего продукта.

Аналогично при ректификации азеотропной смеси с максимумом температуры кипения (рис. 1.3, кривая 2) смесь, более или менее близкая к составу азеотропа, будет получаться в качестве нижнего продукта, а в качестве верхнего продукта – тот из компонентов, содержание которого в исходной смеси превышает содержание его в азеотропе.

Поэтому при расчете процесса ректификации той или иной азеотропной смеси используется лишь один из участков кривой равновесия, расположенных вправо или влево от азеотропной точки в зависимости от состава исходной смеси.

Необходимо отметить, что в литературе часто встречаются термины, определяющие азеотропные смеси, как «нераздельнокипящие», или «постояннокипящие», т.е. смеси, «разделение которых методом ректификации невозможно».

Однако известное свойство азеотропных смесей изменять

свой состав с изменением температуры (давления), открытое также Коноваловым, позволяет производить полное разделение их на практически чистые компоненты методом ректификации при различных давлениях.

В качестве примера на рис. 1.5 приведены изобарные кривые фазового равновесия жидкость – пар смеси этиловый спирт – вода для двух различных давлений. Кривая фазового равновесия 1 отвечает атмосферному давлению, под которым азеотропная смесь имеет температуру кипения $78,15^{\circ}$ и состав: ~ 90 мол.% этилового спирта и 10 мол.% воды.

Кривая фазового равновесия 2 отвечает давлению 7,5 МПа, под которым азеотропная точка имеет температуру кипения $\sim 250^{\circ}$ и состав: ~ 70 мол.% этилового спирта и 30 мол.% воды.

На рис. 1.6 изображена возможная принципиальная технологическая схема двухколонной ректификационной установки для получения обезвоженного этилового спирта. В колонне 1, работающей под атмосферным давлением, из исходной, бедной этанолом смеси получают в качестве нижнего продукта воду и в качестве верхнего продукта – смесь, по составу близкую к азеотропу, т.е. ~ 90 мол.% этилового спирта и 10 мол.% воды. Смесь насосом нагнетается в ректификационную колонну 2, работающую под давлением $\cong 7,5$ МПа, где в качестве верхнего продукта будет отгоняться смесь, близкая по составу к азеотропной смеси с содержанием 70% спирта и 30% воды, которая вновь направляется на обогащение в колонну 1, а в качестве нижнего продукта будет получаться практически обезвоженный спирт.

Таким образом, если колонна 1 работает в соответствии с кривой фазового равновесия 1, точнее в соответствии с ее участком, расположенным влево от азеотропной точки, то колонна 2 работает в соответствии с кривой фазового равновесия 2, точнее в соответствии с ее участком, расположенным вправо от азеотропной точки.

При разделении таким способом азеотропной смеси с максимумом температуры кипения, очевидно, верхними продуктами будут продукты разделения, т.е. практически чистые компоненты, а нижними – рециркулирующие между колоннами азеотропные смеси различного состава в зависимости от выбранного давления в первой и второй колоннах. Экспериментальная проверка этого способа, проведенная с

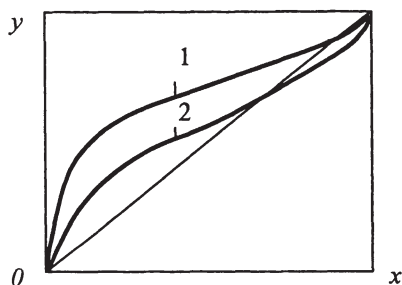


Рис. 1.5. Кривые фазового равновесия этиловый спирт-вода при различных давлениях: 1 – атмосферное давление; 2 – 7,5 МПа

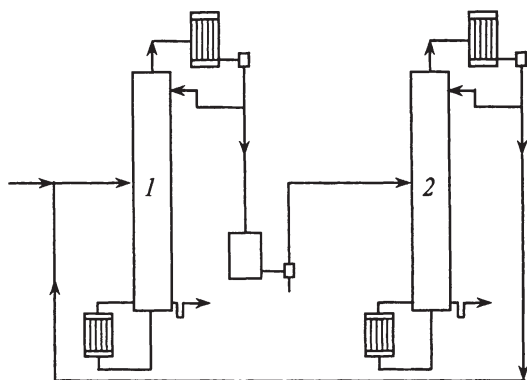


Рис. 1.6. Схема ректификационной установки для разделения азеотропной смеси с минимумом температуры кипения: 1 – колонна атмосферного давления; 2 – колонна повышенного давления

азеотропной смесью муравьиная кислота–вода показала принципиально полную возможность его осуществления.

Следовательно, этот способ является общим и действительным во всех без исключения случаях, в отличие от других существующих способов (например, азеотропная дистилляция, экстрактивная дистилляция и др.), из которых ни один нельзя признать универсальным.

Необходимость применения здесь повышенных давлений или вакуума не может служить препятствием при современном уровне техники. Более того, работа при повышенных давлениях или вообще при достаточном перепаде давлений позволяет использовать тепло с более высокой температурой, выделяющееся в дефлегматоре колонны повышенного дав-