



Научные основы процессов разделения

Автор: к.х.н., доцент кафедры «Химические и
пищевые технологии»

Белоусов Артем Сергеевич



Список рекомендуемой литературы

1. Основная литература:

- 1.1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза (глава 4). – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.
- 1.2. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
- 1.3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
- 1.4. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Химическая технология: научные основы процессов ректификации. В 2-х частях. — М.: Издательство Юрайт, 2018.
- 1.5. Васютинский С.Ю. Теоретические основы разделения смесей. – Одесса, 2003. – 112 с.

2. Дополнительная литература:

- 2.1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
- 2.2. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

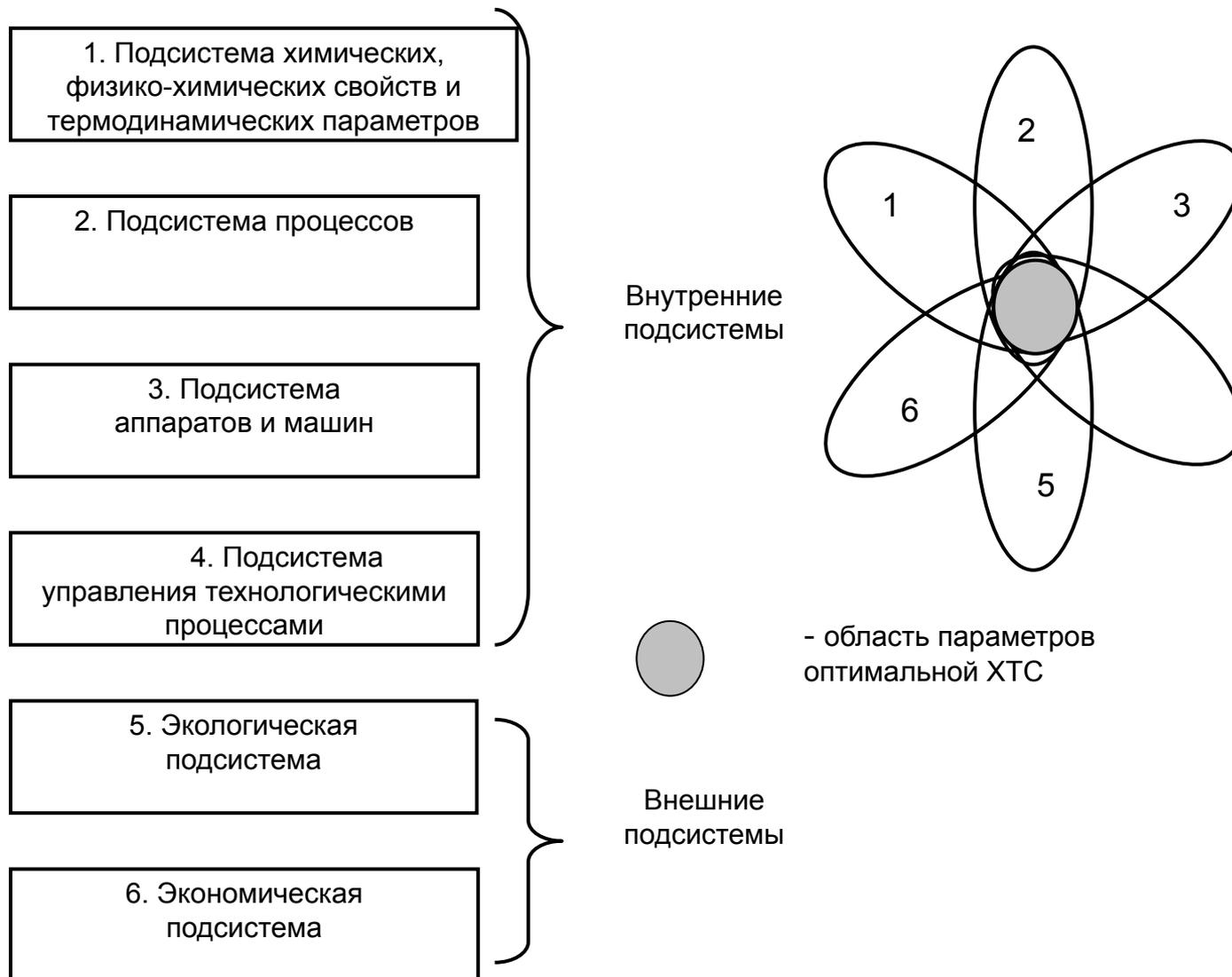


Рисунок 1.1. Подсистемы химико-технологической системы

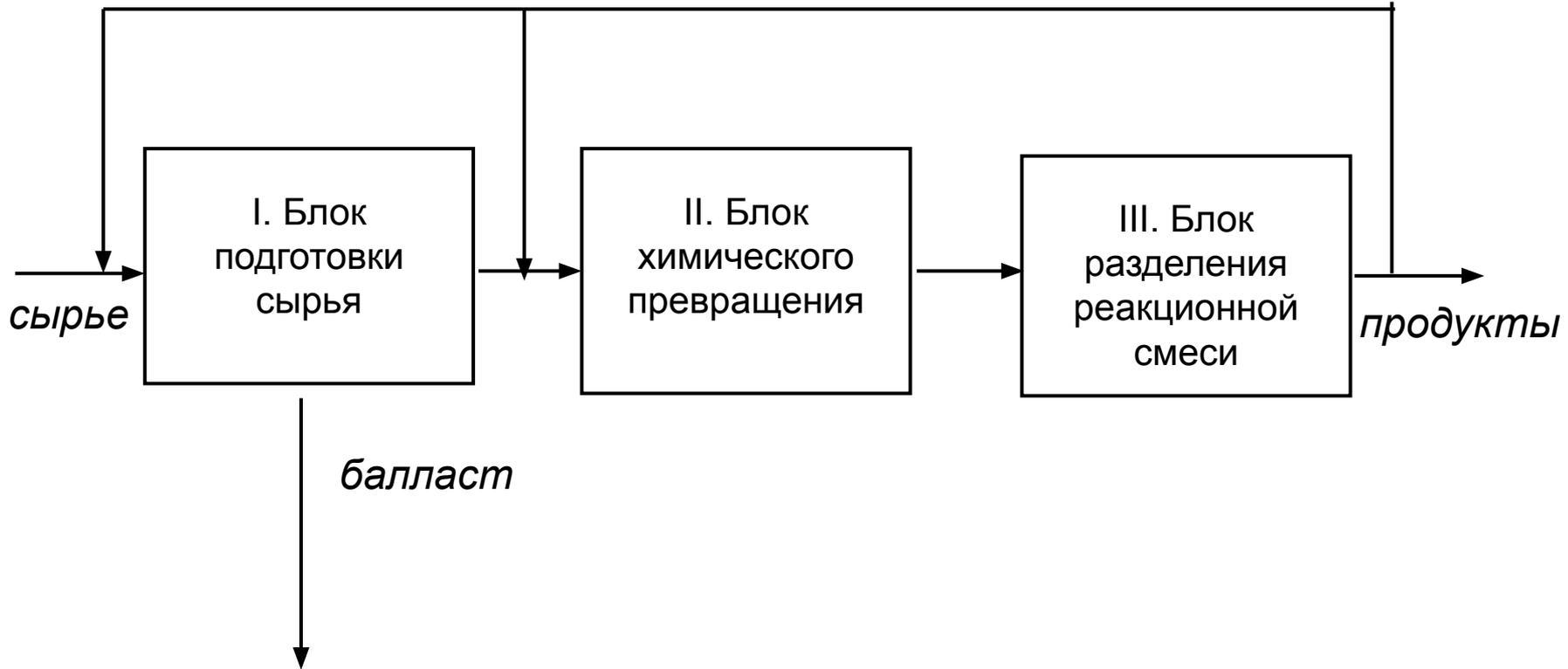


Рисунок 1.2. Производственная триада



При разработке технологии разделения необходимо **решить следующие основные технологические задачи:**

1. Определить последовательность выделения компонентов или фракций из разделяемой смеси.
2. Выбрать разделительные комплексы функционально направленного действия для разделения смесей с усложненной структурой диаграмм фазового равновесия.
3. Осуществить синтез вариантов технологической схемы разделения.
4. Выбрать оптимальную технологическую схему.
5. Выбрать конструкции разделительных аппаратов, входящих в технологическую схему.
6. Уточнить параметры и показатели работы каждого аппарата и технологической схемы в целом.

Классификация методов разделения

Таблица 1.1. Классификация физико-химических процессов

Фазовые состояния	Процессы разделения	
	Простые	Сложные (в скобках указан разделяющий агент)
Газ – газ	Диффузия через мембраны	Диффузия через мембраны с газом-носителем (водяной пар)
Газ (пар) – жидкость	Перегонка (ректификация)	Азеотропная ректификация (азеотропобразующий компонент) Экстрактивная ректификация (высококипящий селективный растворитель) Перегонка с водяным паром (пар) Абсорбция (жидкий абсорбент)
Газ – твердое	Возгонка	Адсорбция (адсорбент)
Жидкость – жидкость	Диффузия через мембраны	Экстракция (селективный экстрагент)
	Кристаллизации	Адсорбция (адсорбент) Экстрактивная кристаллизация

Процессами массообмена называют такие процессы, в которых основную роль играет перенос вещества из одной фазы в другую. Движущей силой таких процессов является разность химических потенциалов. Наибольшее распространение в химической технологии получили следующие массообменные процессы:

1. **Абсорбция** – избирательное поглощение газов или паров жидким поглотителем. Этот процесс представляет собой переход вещества из газовой (паровой) фазы в жидкую.

Процесс, обратный абсорбции, т.е. выделение растворенного газа из жидкости, называют **десорбцией**.

2. **Перегонка и ректификация** – разделение жидких гомогенных смесей на компоненты при взаимодействии потоков жидкости и пара, полученного испарением разделяемой смеси. Этот процесс представляет собой переход компонентов из жидкой фазы в паровую и из паровой в жидкую.



4. *Адсорбция* – избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкости веществ твердым поглотителем, способным поглощать одно или несколько веществ из смеси. Этот процесс представляет собой переход вещества из газовой, паровой или жидкой фазы в твердую.

Процесс, обратный адсорбции, т.е. выделение сорбированного вещества из твердого поглотителя, называют *десорбцией*.

5. *Сушка* – удаление влаги из твердых влажных материалов, в основном путем ее испарение. Этот процесс представляет собой переход влаги из твердого влажного материала в газовую или паровую фазы.

6. *Кристаллизация* – выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов. Этот процесс представляет собой переход вещества из жидкой фазы в твердую.

7. *Мембранные процессы* – избирательное извлечение компонентов смеси или их концентрирование с помощью полупроницаемой перегородки – мембраны. Эти процессы представляют собой переход вещества из одной фазы в другую.



Общее понятие о растворах

Параметры состояния – любая величина, присущая телу, изменение которой определяется только начальным и конечным состоянием тела и не зависит от характера процесса изменения его состояния, при переходе его из первого состояния во второе.

Гегель предложил деление всех параметров на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные имеют меру внутри себя, зависят от массы (функции первой степени), подчиняются правилу аддитивности. К экстенсивным свойствам относятся: длина, площадь, объем, энтропия и др.

Интенсивные имеют меру вне себя, не зависят от массы (функции нулевой степени), не подчиняются правилу аддитивности. К интенсивным свойствам относятся: температура, давление, химический потенциал и др.

Промежуточное положение занимают **удельные свойства** – экстенсивные величины, отнесенные к единице массы. Например, концентрации компонентов в смеси зависят от массы вещества и складываются (признак экстенсивного свойства); с другой стороны, концентрации могут не зависеть от массы, если общее количество смеси увеличивается, а соотношение количеств конкретных компонентов остается неизменным

Общее понятие о растворах

Термодинамической системой называется произвольная система, выделенная из окружающей среды и изучаемая методами термодинамики. С окружающей средой такая система может взаимодействовать посредством тепла и производства работы. *Изолированной термодинамической системой* является система, не взаимодействующая с окружающей средой.

Границами термодинамической системой (далее – просто **система**) могут быть как физические поверхности раздела, так и определяемые удобством изучения условные математические поверхности.

Системы бывают *гомогенными и гетерогенными*.

Гомогенной называется система, химический и физический состав которой во всех ее частях одинаков или изменяется непосредственно от одной точки к другой. Примером гомогенной системы является некоторый объем воды, химический состав которой во всем объеме одинаков. Другим примером является выделенный столб воздуха, представляющий собой смесь газов, в основном азота и кислорода. В такой системе, подверженной силе тяжести, будут непрерывно меняться от одной точки к другой как



Общее понятие о растворах

Гетерогенной называется система, состоящая из двух или более различных гомогенных частей. Гомогенные области в гетерогенной системе называются **фазами**. Каждая фаза в гетерогенной системе отделена друг от друга поверхностью раздела, при переходе через которую резко, скачком изменяется состав и физические свойства вещества. Примером гетерогенной системы является вода с плавающим в ней льдом. При этом химический состав каждой фазы одинаков, но физические свойства этих фаз резко отличаются друг от друга.

Гомогенная система и каждая фаза гетерогенной системы могут состоять из одного или нескольких чистых веществ.

Чистым веществом называется вещество, все молекулы которого одинаковы. Чистыми веществами являются, например, вода, этиловый спирт, азот, аммиак, хлористый натрий, железо.

Общее понятие о растворах

Гомогенная система или фаза гетерогенной системы, состоящая из нескольких чистых веществ, называется **раствором или смесью**. Примерами растворов могут служить воздух, состоящий из азота, кислорода и ряда других газов, водоаммиачные растворы, водные растворы этилового спирта, различные сплавы металлов.

Составляющие смесь или раствор чистые вещества называются **компонентами**. Обычно компонент, содержащийся в растворе в большом количестве, называется **растворителем**, а содержащийся в малом количестве – **растворенным веществом**. В жидких растворах компоненты, которые в данных условиях в чистом виде являются твердыми или газообразными, называются растворенными веществами, а жидкий компонент – растворителем.

Все чистые вещества и растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, твердом и жидком. Величина, определяющая содержание компонентов в смеси, а, следовательно, и свойства раствора, называется концентрацией. Наибольшее распространение получили массовые, мольные и объемные концентрации (или доли).



Способы выражения состава смеси

Мольная доля показывает, какая часть молекул смеси принадлежит данному компоненту:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (2.1)$$

где n_i – число молей компонента i в смеси; x_i – мольная доля компонента i .

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

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad (2.2)$$

где m_i – масса компонента i ; ω_i – массовая доля компонента i в смеси.

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

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}, \quad (2.3)$$

где V_i – парциальный объем компонента i ; φ_i – объемная доля компонента i .



Способы выражения состава смеси

Между различными способами выражения состава смеси существует вполне определенная связь. Так, количество вещества i в 1 кг смеси составит:

$$n_i = \frac{\omega_i}{M_i}, \quad (2.4)$$

где M_i – молекулярная масса вещества i . Тогда общее число молей:

$$\sum n_i = \sum \frac{\omega_i}{M_i}. \quad (2.5)$$

Мольная доля компонента i связана с его массовой долей уравнением:

$$x_i = \frac{\frac{\omega_i}{M_i}}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}. \quad (2.6)$$

Способы выражения состава смеси

Таблица 2.1. Способы выражения состава смеси*

Выражение состава	Мольные доли, x_i	Массовые доли, ω_i	Объемные доли, ϕ_i
Мольные доли, x_i	—	$\frac{\omega_i}{M_i} / \sum \frac{\omega_i}{M_i}$	$\frac{\phi_i \rho_i}{M_i} / \sum \frac{\phi_i \rho_i}{M_i}$
Массовые доли, ω_i	$\frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i}$	—	$\frac{\phi_i \rho_i}{\sum \phi_i \rho_i}$
Объемные доли, ϕ_i	$\frac{x_i M_i}{\sum \frac{x_i M_i}{\rho_i}}$	$\frac{\omega_i}{\rho_i} / \sum \frac{\omega_i}{\rho_i}$	—

* ρ_i – плотность компонента i .



Фазовое равновесие.

Условия равновесия фаз

Равновесным называется такое состояние системы, которое может быть сохранено неизменным сколь угодно длительное время при постоянстве или отсутствии внешних воздействий. При отсутствии гравитационных, магнитных, электрических и других полей в равновесном состоянии каждая гомогенная система или фаза гетерогенной системы во всех своих частях имеет одинаковые параметры состояния. Равновесное сосуществование нескольких соприкасающихся между собой различных фаз раствора называется **фазовым равновесием**.

Если система, состоящая из r фаз и n компонентов, находится в состоянии равновесия, то можно установить взаимосвязь между различными ее переменными (температура, давление, состав и др.).

Для исследования общих качественных закономерностей фазового равновесия как бинарных, так и многокомпонентных многофазных систем может быть использовано **термодинамическое уравнение фазового обмена**, предложенное для двойных (бинарных) систем Ван-дер-Ваальсом и обобщенное на многокомпонентные системы Стерлингом.



Фазовое равновесие.

Условия равновесия фаз

Уравнение Ван-дер-Ваальса–Сторонкина содержит всю информацию о гетерогенной системе в равновесных условиях и для двух равновесных фаз имеет вид:

$$v_{1,2}dP = s_{1,2}dT + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} [(\partial^2 g / \partial x_j \partial x_i)(y_i - x_i)dx_i], \quad (2.7)$$

где $u_{1,2}$ – изменение молярного объема (т.е. приведенные к 1 моль фазы) при фазовом переходе 1–2; P – равновесное давление; $s_{1,2}$ – изменение молярной энтропии при фазовом переходе 1–2; T – температура, К; n – число компонентов; g – молярный изобарно-изотермический потенциал Гиббса; x_i и y_i – составы жидкой и паровой фаз соответственно в мольных долях.

В данном уравнении изобарно-изотермический потенциал Гиббса (G) является **характеристической функцией** и позволяет определить все термодинамические свойства фазы. Под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления и состава.



Фазовое равновесие.

Условия равновесия фаз

Частные производные от изобарно-изотермического потенциала по числу молей одного из компонентов были названы **химическими потенциалами**, которые выражаются с помощью уравнения:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (2.8)$$

где n_i – число молей i -го компонента; n_j – число молей иных компонентов смеси.

При переходе к концентрациям x_i и, учитывая, что $\sum x_i = 1$, получаем:

$$\mu_i - \mu_n = \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (2.9)$$

где μ_i и μ_n – химические потенциалы i -го и n -го компонентов.

При этом молярный термодинамический потенциал Гиббса g для каждой фазы многофазной многокомпонентной системы определяется с помощью уравнения:

$$dg = -sdT + vdP + \sum_{i=1}^n (\mu_i - \mu_n) dx_i. \quad (2.10)$$

Фазовое равновесие. Условия равновесия фаз

Для качественных исследований используется также уравнение для нулевого потенциала (*уравнение Гиббса-Дюгема*), которое имеет следующий вид:

$$sdT - v dP + \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0. \quad (2.11)$$

Условия равновесия для n -компонентной r -фазной системы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(r)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(r)} \\ \mu^{(1)} &= \mu^{(2)} = \dots = \mu^{(r)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)}.$$



Фазовое равновесие.

Условия равновесия фаз

Равенство температур сосуществующих фаз принято называть *условиями термического равновесия*, равенство давлений – *механического*, равенство мольных химических потенциалов каждого из компонентов во всех фазах – *условиями химического или диффузионного равновесия*.

Особое значение имеет условие равенства химически потенциалов. Именно химические потенциалы, различия в их значениях являются **движущей силой** всех диффузионных и массообменных процессов. При этом в теории равновесий жидкость–пар многие прикладные задачи решаются путем раскрытия условий равенства химических потенциалов в жидкой и паровой фазах.

Кроме того, согласно второму термодинамики, все самопроизвольные процессы сопровождаются увеличением энтропии системы. В изолированной системе энтропия в состоянии равновесия достигает максимального значения. Поэтому для состояния равновесия справедливо равенство:

$$dS = 0. \quad (2.13)$$



Химический потенциал идеальных и реальных растворов

Идеальными растворами называют растворы, в которых предполагается отсутствие взаимодействий между частицами составляющих веществ, а химический потенциал каждого компонента имеет простую зависимость от концентрации. Иными словами: идеальными называются растворы, образование которых не сопровождается выделением или поглощением тепла, и, как следствие, изменением общего объема.

Однако в природе идеальных растворов не существует, все растворы и смеси – **реальные**.



Химический потенциал

индивидуального идеального газа

Рассмотрим термодинамическую систему, представляющую собой идеальный газ. Химический потенциал идеального газа выводится с использованием *уравнения Клапейрона–Менделеева* и будет равен:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}, \quad (2.14)$$

где μ_0 – стандартное значение химического потенциала компонента; P_i – давление компонента; P_i^0 – давление идеального газа в стандартном состоянии.

Стандартный химический потенциал – это химический потенциал при давлении газа 1 атм. Он зависит только от температуры и не зависит от давления.

Стандартное давление можно выбрать произвольно, но в любом случае $P_i^0 = 1$, причем единица имеет размерность. Опуская ее в формуле (2.14), получаем окончательно:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln P_i. \quad (2.15)$$



Химический потенциал компонента идеальных растворов

Если общее давление газовой смеси невелико, то каждый газ будет оказывать свое собственное давление, причем такое, как если бы он один занимал весь объем. Это давление называется **парциальным**. Иными словами: парциальное давление – это давление отдельно взятого компонента газовой смеси. Причем, давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме их парциальных давлений (*закон Дальтона*):

$$P = \sum P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_n. \quad (2.16)$$

В данном случае химический потенциал компонента смеси идеальных газов равен:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln P_i, \quad (2.17)$$

где P_i – парциальное давление компонента в идеальной газовой смеси.



Химический потенциал компонента идеальных растворов

Для идеальных жидких растворов применим *закон Рауля*: парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом:

$$P_i = P_i^0 x_i. \quad (2.18)$$

Тогда для идеальных жидких растворов:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln x_i. \quad (2.19)$$



Химический потенциал компонента реальных растворов

Для реальных растворов все рассмотренные зависимости неприменимы. Химический потенциал компонента реального газового или жидкого раствора рассчитывается по **методу Льюиса**.

При описании свойств газовой фазы для сохранения формы термодинамических уравнений вместо парциального давления в них вводят величину f_i , которая называется **фугитивностью**, или **летучестью**. Выражение для химического потенциала примет вид:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln f_i. \quad (2.20)$$

Летучесть газа зависит от температуры и давления. Отношение летучести к парциальному давлению реального газового раствора называется **коэффициентом летучести** (ϕ_i):

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i}. \quad (2.21)$$



Химический потенциал компонента

Понятие фугитивности применимо к любому агрегатному состоянию вещества. Фугитивность измеряется в единицах давления.

Для описания свойств жидкой фазы действительную концентрацию заменяют соответствующей величиной – **активностью** a_i :

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i. \quad (2.22)$$

Связь между активностью компонента и его содержанием в рассматриваемой фазе или системе представляется с помощью **коэффициента активности** γ_i :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (2.23)$$

Коэффициент активности компонента суммарно учитывает все отклонения от идеального поведения. При $\gamma_i > 1$ отклонение от идеального поведения называют **положительным**, при $\gamma_i < 1$ – **отрицательным**.



Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса устанавливает связь между числом компонентов системы n , числом фаз r , находящихся в состоянии равновесия в системе, с числом c переменных (давления, температуры, концентрации), которые могут произвольно изменяться, не вызывая изменения числа фаз. Это число называется **числом степеней свободы** (вариантность гетерогенной системы):

$$c = n - r + 2. \quad (2.24)$$

Правило фаз дает ответ на два основных вопроса:

1. Какое максимально возможное число сосуществующих фаз в системе с заданным числом компонентов.
2. Какова вероятность системы, т.е. сколько переменных состояния можно произвольно менять без изменения числа фаз в системе и их природы.



Правило фаз Гиббса

Для чистого вещества $n = 1$ и в однофазном состоянии ($r = 1$) число степеней свободы $c = 2$. Это значит, например, что температура и давление являются *независимыми переменными и могут быть выбраны произвольно*.

При равновесии двух фаз число степеней свободы уменьшается на единицу: если зафиксирована величина давления, то температура не может принимать любые значения – ее величина уже определена.

Если в равновесии находятся три фазы однокомпонентной системы, то число степеней свободы равно нулю, система называется *инвариантной* и никакие изменения параметров системы невозможны.

Фазовое равновесие однокомпонентных систем

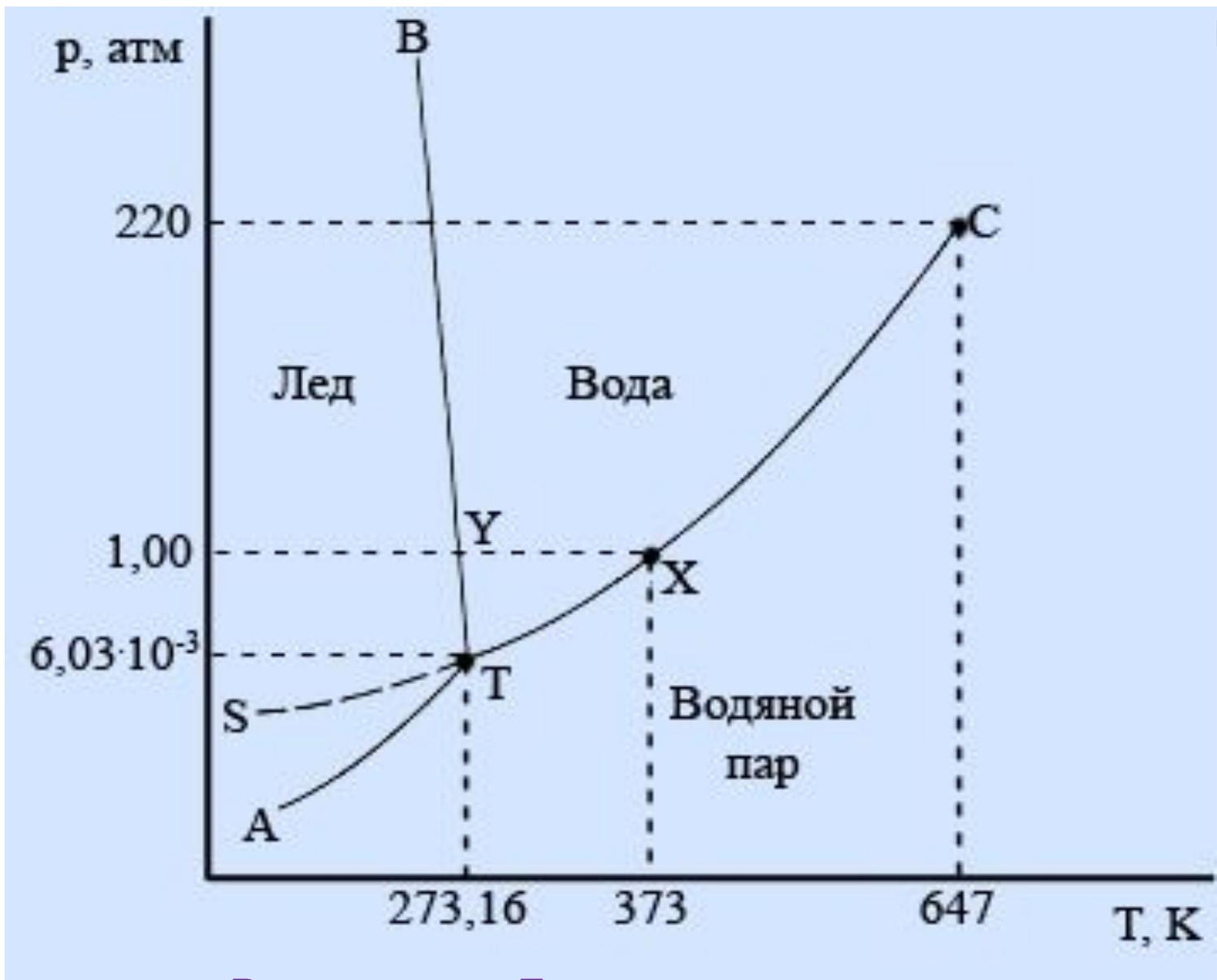


Рисунок 2.1. Диаграмма состояния воды



Диаграмма состояния воды

Области фазовой диаграммы, ограниченные кривыми, соответствуют тем условиям (температурам и давлениям), при которых устойчива только одна фаза вещества. Например, при любых значениях температуры и давления, которые соответствуют точкам диаграммы, ограниченным кривыми *BT* и *ТС*, вода существует в **жидком состоянии**. При любых температуре и давлении, соответствующих точкам диаграммы, которые расположены ниже кривых *AT* и *ТС*, вода существует в **парообразном состоянии**.

Кривые фазовой диаграммы соответствуют условиям, при которых какие-либо две фазы находятся в равновесии друг с другом. Например, при температурах и давлениях, соответствующих точкам кривой *ТС*, вода и ее пар находятся в равновесии. Это и есть **кривая давления пара воды**. В точке *X* на этой кривой жидкая вода и пар находятся в равновесии при температуре 373 К и давлении 1 атм (101.325 кПа); точка *X* представляет собой точку кипения воды при давлении 1 атм.

Кривая *AT* является кривой давления пара льда; такую кривую обычно называют **кривой сублимации**.



Диаграмма состояния воды

Кривая **BT** представляет собой **кривую плавления**. Она показывает, как давление влияет на температуру плавления льда: если давление возрастает, температура плавления немного уменьшается. В точке **Y** на кривой **BT** лед находится в равновесии с водой при 273 К и 1 атм. Это точка замерзания воды при 1 атм. Кривая **ST** указывает давление пара воды при температурах ниже ее точки замерзания.

На фазовой диаграмме имеются две точки, представляющие особый интерес. Кривая давления пара воды заканчивается точкой **C**. Она называется **критической точкой воды**. При температурах и давлениях выше этой точки пары воды не могут быть превращены в воду никаким повышением давления. Вещество существует в виде одной фазы, которую правильнее называть флюидной. Критическая температура воды равна 647 К, а критическое давление составляет 220 атм.

Точка **T** фазовой диаграммы называется **тройной точкой**, где лед, жидкая вода и пары воды находятся в равновесии друг с другом. Этой точке соответствуют температура 273.16 К и давление $6.03 \cdot 10^{-3}$ атм. Лишь при указанных значениях температуры и давления все три фазы воды могут существовать вместе, находясь



Зависимость давления от температуры. Уравнение Антуана

В настоящее время предложено большое количество уравнений, определяющих зависимость давления насыщенного пара от температуры. Данные уравнения, как правило, выводятся из уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Среди них особенно широкое применение получило *уравнение Антуана*:

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C}, \quad (2.28)$$

где A , B и C – константы уравнения Антуана, приведенные в справочной литературе.

Уравнение Антуана с большой точностью описывает температурную зависимость давления пара в интервале температур до нескольких десятков градусов и при давлениях, не слишком близких к критическому.



Фазовое равновесие двухкомпонентных систем.

Азеотропная смесь – смесь двух или более жидкостей, состав которой не меняется при кипении, то есть эта смесь кипит в равновесном состоянии жидкой и паровой фаз. Смесь, в которой данное условие, напротив, не выполняется ни при каком соотношении количеств компонентов, называется **зеотропной**. Зеотропы (называемые иногда неazeотропами), то есть отдельно кипящие системы, при заданных температуре или давлении в состоянии равновесия имеют различные составы жидкости и пара во всём интервале концентраций. Зеотропные системы, состоящие из одной жидкой фазы (растворы), называются **гомозеотропами**, а состоящие из двух и более жидких фаз – гетерозеотропами. Любой **гомозеотропный** раствор кипит при температуре ниже температуры кипения менее летучего компонента, но выше температуры кипения более летучего компонента.

Точка на фазовой диаграмме, которая соответствует равенству составов жидкости и пара, называется **азеотропной точкой**. Термодинамика не накладывает ограничений на число азеотропных точек в системе. В основном известны бинарные растворы с одной азеотропной точкой. Примером азеотропного раствора с единственной азеотропной точкой служит смесь воды и этилового спирта, содержащая 95.5% спирта (по массе) и кипящая при температуре 78.1 °С. Этим объясняется принятая промышленная концентрация этилового спирта 96%: это азеотропная смесь, и дальнейшей перегонкой её нельзя разделить на фракции. Температура кипения для азеотропной смеси может быть как меньше (**положительные азеотропы**), так и больше (**отрицательные азеотропы**) температуры кипения низкокипящего компонента.



Константа фазового равновесия жидкость–пар

Константа фазового равновесия жидкость–пар K_i – отношение мольной доли компонента в паре y_i к мольной доле компонента в жидкости x_i в состоянии равновесия:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}. \quad (2.36)$$

Это ключевое понятие в количественном анализе парожидкостного равновесия. Многие равновесные соотношения компактно выражаются через K_i , но, поскольку константа фазового равновесия зависит от T , P и состава обеих фаз, решения типичных задач парожидкостного равновесия, выраженные через K_i , должны включать эти зависимости. Следует заметить, что идеальные значения константы, не зависящие от состава, рассчитать легко и что они могут служить отправными величинами для более точных расчетов. В частности, если пар и жидкость можно описать одним и тем же уравнением состояния, то:

$$Px_i\phi_i^{\text{жс}} = Py_i\phi_i^n;$$
$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^{\text{жс}}}{\phi_i^n}. \quad (2.37)$$

где $\phi_i^{\text{жс}}$ и ϕ_i^n – коэффициенты фугитивности компонента в жидкости и паре, соответственно.



Расчет бинарных систем жидкость–пар

Для бинарного раствора мольная доля более летучего, т.е. низкокипящего, компонента (*НКК*) в жидкой фазе обозначим x , а в паровой – y . Тогда содержание менее летучего, или высококипящего, компонента (*ВКК*) составит $(1 - x)$ и $(1 - y)$ соответственно. Используя законы Рауля и Дальтона, можно получить следующее уравнение для идеальных растворов:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x + P_2^0 (1 - x) = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x, \quad (2.38)$$

где P – общее давление в системе, P_1 и P_2 – парциальные давления компонентов, P_1^0 и P_2^0 – давления насыщенных паров над чистыми компонентами при данной температуре.

Если необходимо знать состав паровой фазы, то используют следующее уравнение:

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{x}{1 - x} = \alpha \frac{x}{1 - x}, \quad (2.39)$$

где $\alpha = P_1^0/P_2^0$ – коэффициент относительной летучести *НКК* и по смыслу определения всегда должен быть больше единицы, поскольку $P_1^0 > P_2^0$.



Теоретические основы процессов дистилляции и ректификации

Дистилляция – перегонка, испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров. Это процесс частичного испарения жидкой смеси и образования пара, при конденсации которого получается жидкость нового состава – дистиллят.

Дистилляцию рассматривают прежде всего как технологический процесс разделения и рафинирования многокомпонентных веществ – в ряду других процессов с фазовым превращением и массообменом: сублимация, кристаллизация, жидкостная экстракция и некоторых других. Различают дистилляцию с конденсацией пара в жидкость (при которой получаемый дистиллят имеет усреднённый состав вследствие перемешивания) и дистилляцию с конденсацией пара в твёрдую фазу (при которой в конденсате возникает распределение концентрации компонентов).

Различают следующие виды дистилляции с конденсацией пара в жидкость.

Простая перегонка – частичное испарение жидкой смеси путём непрерывного отвода и конденсации образовавшихся паров в холодильнике. Разделение путем перегонки основано на различной температуре кипения отдельных веществ, входящих в состав смеси. Так, если смесь состоит из двух компонентов, то при испарении компонент с более низкой температурой кипения (*низкокипящий компонент, НКК*) переходит в пары, а компонент с более высокой температурой кипения (*высококипящий компонент, ВКК*) остается в жидком состоянии. Полученный конденсат называется *дистиллятом*, а неиспарившаяся жидкость – *кубовым остатком*.



Теоретические основы процессов дистиляции и ректификации

Фракционная дистиляция (или дробная перегонка) – разделение многокомпонентных жидких смесей на отличающиеся по составу части, фракции, путём сбора конденсата частями с различной летучестью, начиная с первой, обогащенной низкокипящим компонентом. Остаток жидкости обогащён высококипящим компонентом. Для улучшения разделения фракций применяют дефлегматор.

Ректификация – способ дистиляции, при котором часть жидкого конденсата (флегма) постоянно возвращается в куб, двигаясь навстречу пару в колонне. В результате этого примеси, содержащиеся в паре, частично переходят во флегму и возвращаются в куб, при этом чистота пара (и конденсата) повышается. Ректификация заключается в противоточном взаимодействии паров, образующихся при перегонке, с жидкостью, получающейся при конденсации паров.

Законы Коновалова (или Гиббса–Коновалова) устанавливают связи между изменениями состава, давления и температуры в двойных двухфазных системах, они лежат в основе теории перегонки и ректификации бинарных систем.

Первый закон Коновалова описывает процесс фракционной перегонки. Закон справедлив для составов бинарной системы, в которых $y_i \neq x_i$, т.е. не относится к азеотропным точкам и чистым компонентам. Построим фазовую диаграмму бензол–толуол в координатах T – x – y . Составы жидкости и пара представлены в таблице 3.1. Диаграмма состояния жидкость–пар представлена на рисунке 3.1 (по оси абсцисс отложены составы жидкости x^B , и пара y^B , а по оси ординат отложены температуры T).

Таблица 3.1. Экспериментальные данные по равновесию бензол–толуол

T, K	x^B	y^B	x^T	y^T
353.1	1.00	1.00	0.00	0.00
358	0.78	0.91	0.22	0.09
363	0.58	0.78	0.42	0.22
368	0.40	0.62	0.60	0.38
373	0.26	0.46	0.74	0.54
378	0.11	0.23	0.89	0.77
383.6	0.00	0.00	1.00	1.00

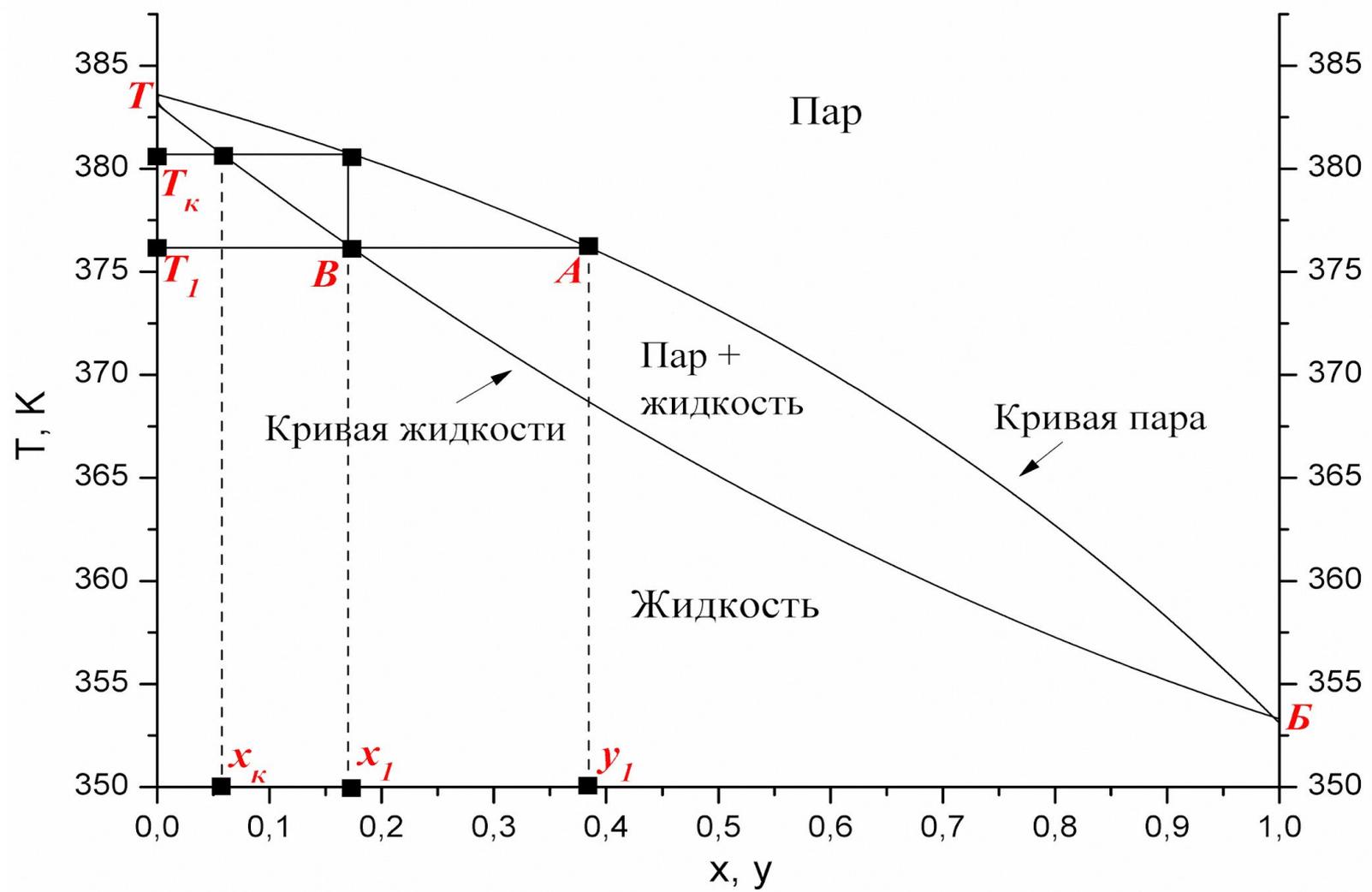


Рисунок 3.1. Диаграмма равновесия T - x - y для системы бензол-толуол

Откладывая по оси ординат температуры кипения и составы жидкой фазы, получаем линию **ТВБ**, называемую *кривой жидкости (линией кипения)*. Далее откладываем по оси абсцисс составы паров и, соединяя точки, получаем линию **ТАБ**, называемую *кривой пара (линией конденсации)*. Ординаты линии кипения соответствуют температурам кипения смесей, составы которых выражаются абсциссами этой линии. Ординаты линии конденсации выражают температуры конденсации паров, составы которых соответствуют абсциссам этой линии. Чтобы найти состав пара для какой-либо смеси, надо отложить на оси абсцисс состав этой смеси (точка x_1) и из этой точки провести вертикаль до пересечения с линией кипения (точка **В**). Далее из точки пересечения надо провести горизонталь до пересечения с линией конденсации (точка **А**). Абсцисса последней точки пересечения выражает искомый состав пара (точка y_1).

Точки на плоскости диаграммы характеризуют состав системы. Они называются *фигуративными*. Пространство между поверхностями жидкости и пара отвечает гетерогенной области, а линии, соединяющие составы равновесных фаз, называют *нодами (коннодами)*. Ниже линии кипения существует только жидкость, выше линии конденсации – только пар.

Температура кипения чистого **НКК** (бензол) на диаграмме изображена ординатой точки **Б**. Температура кипения чистого **ВКК** (толуол) на диаграмме изображена ординатой точки **Т**.



Как видно из рисунка 3.1, по мере увеличения в смеси содержания *НКК* температура кипения понижается. Также из рисунка видно, что абсциссы линии конденсации больше абсцисс линии кипения (при тех же ординатах), т.е. содержание *НКК* в парах больше содержания *НКК* в жидкости. Другими словами, пары обогащаются *НКК*. Это соответствует **первому закону Коновалова**, который имеет несколько формулировок:

1. Давление пара раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе. Насыщенный пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого в жидкую фазу повышает давление в системе.

$$\text{если } y > x, \text{ то } \left(\frac{dP}{dx} \right)_T > 0, \quad (3.1)$$

$$\text{если } y < x, \text{ то } \left(\frac{dP}{dx} \right)_T < 0.$$



2. Температура кипения раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше (больше), чем в растворе. Насыщенный пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого в жидкую фазу снижает ее температуру кипения.

$$\text{если } y < x, \text{ то } \left(\frac{dT}{dx} \right)_P > 0, \quad (3.2)$$

$$\text{если } y > x, \text{ то } \left(\frac{dT}{dx} \right)_P < 0.$$

Объединенная формулировка первого закона Коновалова для изобарических (изотермических) условий: пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого в жидкую фазу понижает ее температуру кипения (повышает давление над раствором).

При испарении смесей температура кипения не остается постоянной, как при испарении чистых жидкостей. Так, смесь состава x_1 начнет кипеть при температуре $T_{1'}$, состав паров при этом будет y_1 . Так как в пары преимущественно переходит *НKK*, то смесь обедняется этим компонентом, и температура ее кипения повышается. Одновременно происходит изменение состава паров в сторону понижения в них содержания *НKK*. Кипение заканчивается при температуре $T_{K'}$, являющейся ординатой линии конденсации при абсциссе x_1 . Состав паров при этом будет равен начальному составу смеси x_1 , а состав жидкости при этом будет

x

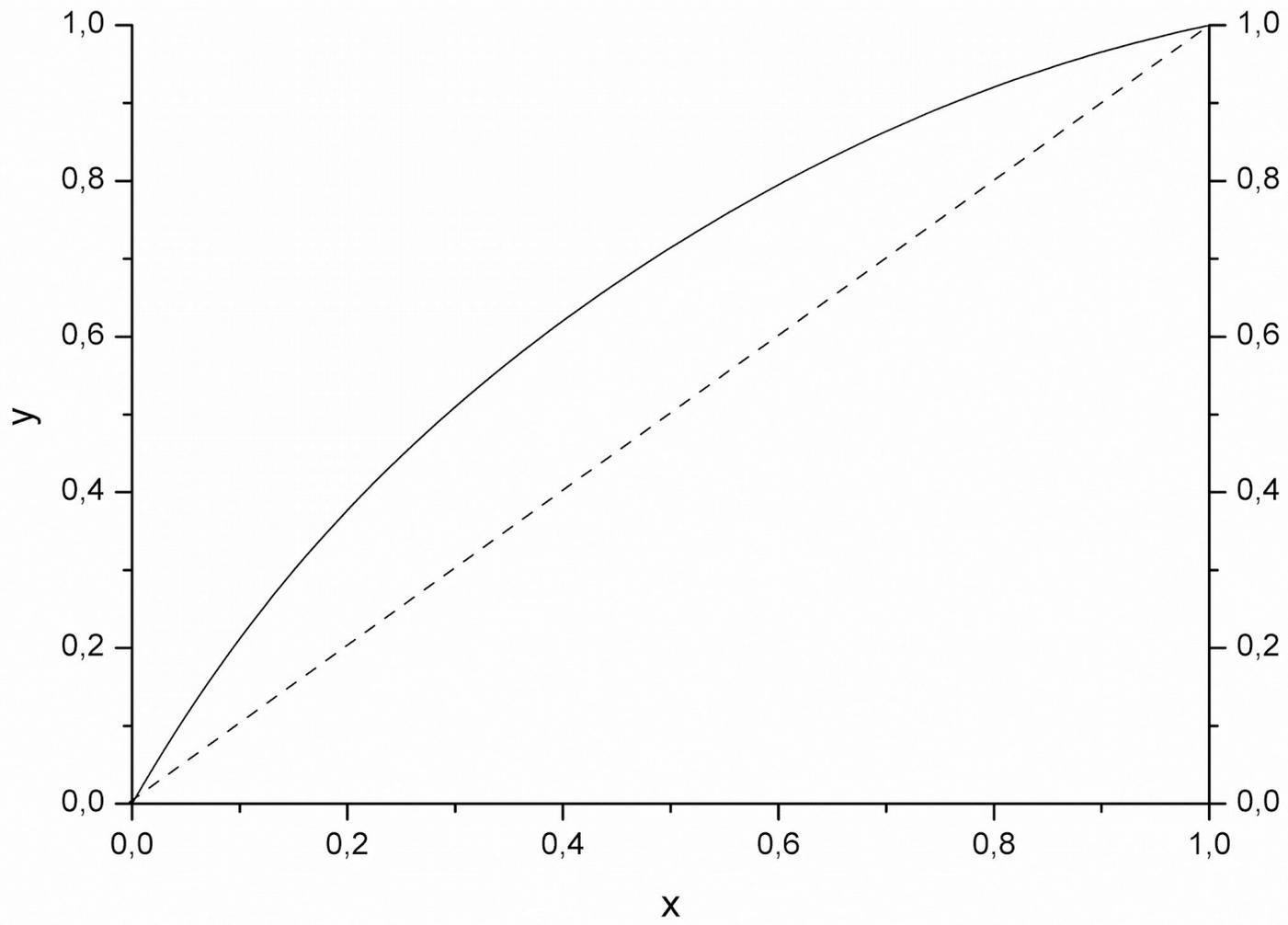


Рисунок 3.2. Диаграмма равновесия x - y для системы бензол-толуол

Второй закон Коновалова справедлив для фаз любой природы: если температура и давление сосуществования двух бинарных фаз имеют экстремум (максимум или минимум), то составы фаз одинаковы. В случае систем жидкость–пар второй закон Коновалова определяет основное свойство **азеотропов**.

Построим фазовые диаграммы этанол–бензол. Составы жидкости и пара представлены в таблице 3.2. Диаграмма состояния жидкость–пар в координатах T – x – y представлена на рисунке 3.3 (по оси абсцисс отложены составы жидкости $x^{\text{э}}$, и пара $y^{\text{э}}$, а по оси ординат отложены температуры T). Диаграмма состояния жидкость–пар в координатах x – y представлена на рисунке 3.4 (по оси абсцисс отложено содержание *НКК* (этанола) в жидкости $x^{\text{э}}$, а по оси ординат отложено содержание *НКК* в паре $y^{\text{э}}$).

Таблица 3.2. Экспериментальные данные по равновесию этанол–бензол

$T, \text{К}$	$x^{\text{э}}$	$y^{\text{э}}$	$x^{\text{Б}}$	$y^{\text{Б}}$
353.1	0.00	0.00	1.00	1.00
342.7	0.15	0.33	0.85	0.67
341.3	0.30	0.41	0.70	0.59
341.1	0.50	0.46	0.50	0.54
341.4	0.60	0.50	0.40	0.50
342.0	0.70	0.54	0.30	0.46
344.5	0.84	0.68	0.16	0.32
351.5	1.00	1.00	0.0	0.0

бензол

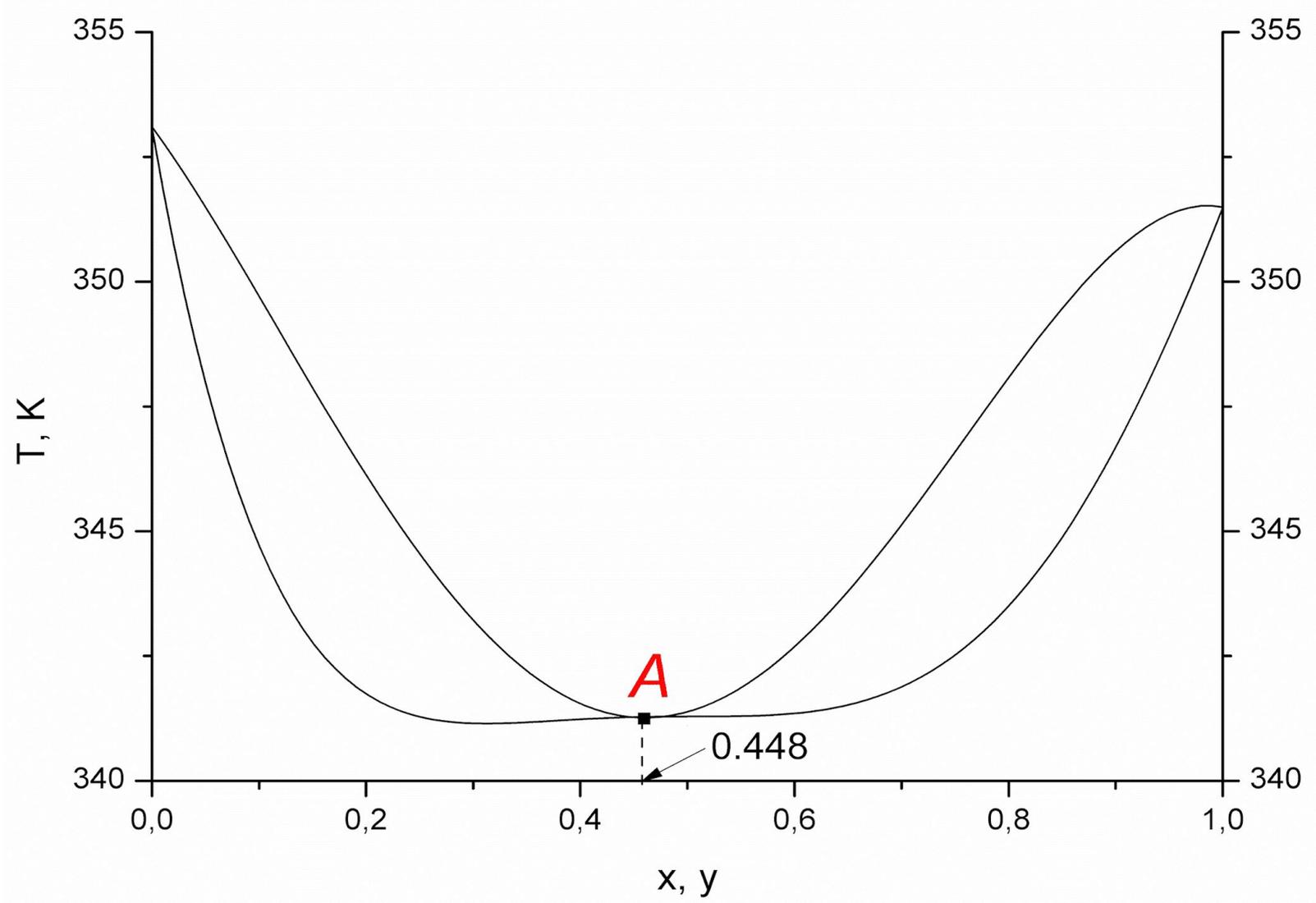


Рисунок 3.3. Диаграмма равновесия T - x - y для системы этанол-бензол

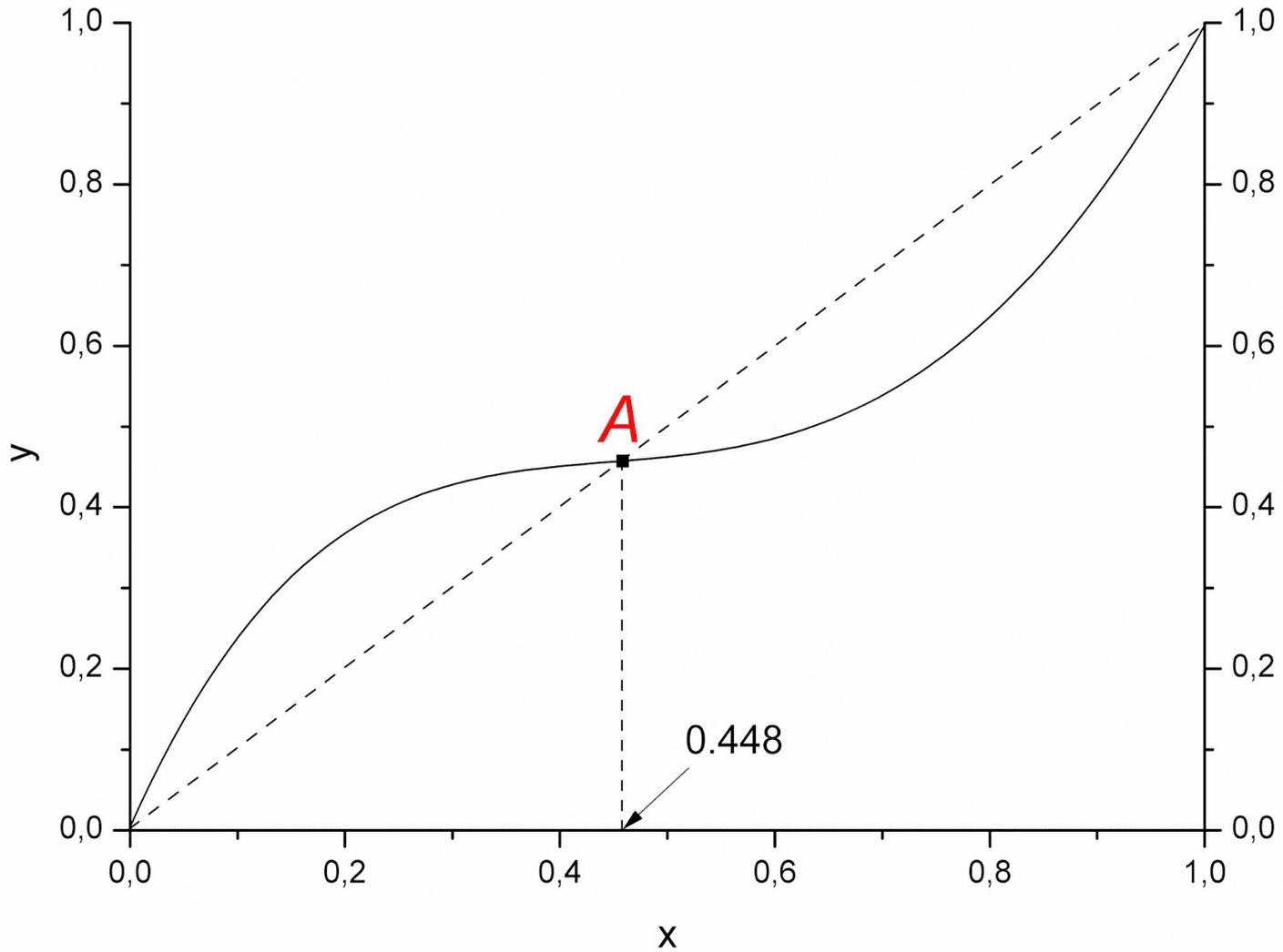


Рисунок 3.4. Диаграмма равновесия x - y для системы этанол-бензол

В азеотропной точке **A** составы фаз равны $x = y$. Поскольку $y - x = 0$, то реализуются условия:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_T = 0, \quad (3.3)$$
$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_P = 0.$$

Из рисунков 3.3 и 3.4 видно, что пары смесей, содержащих менее 0.448 мольных долей этанола (*доазеотропные смеси*), обогащены *НKK*, а пары смесей, содержащих более 0.448 мол. долей этанола (*заазеотропные смеси*), обогащены *ВKK*. Таким образом, при перегонке такой смеси в дистиллят всегда переходит азеотропная смесь, а в кубовый остаток:

- а) при перегонке доазеотропной смеси – *ВKK* (бензол);
- б) при перегонке заазеотропной смеси – *НKK* (этанол).

Абсцисса, которая соответствует азеотропной смеси, делит диаграммы на две половины, из которых левая (доазеотропная смесь) изображает смеси *ВKK* с азеотропной смесью, а правая (заазеотропные смеси) – смеси *НKK* с азеотропной смесью.

Азеотроп этанол–бензол является *положительным азеотропом* (минимум температуры кипения, максимум давления). Существуют также *отрицательные азеотропы* (максимум температуры кипения, минимум давления, рисунок 3.5). Примером такого азеотропа является система ацетон–хлороформ.

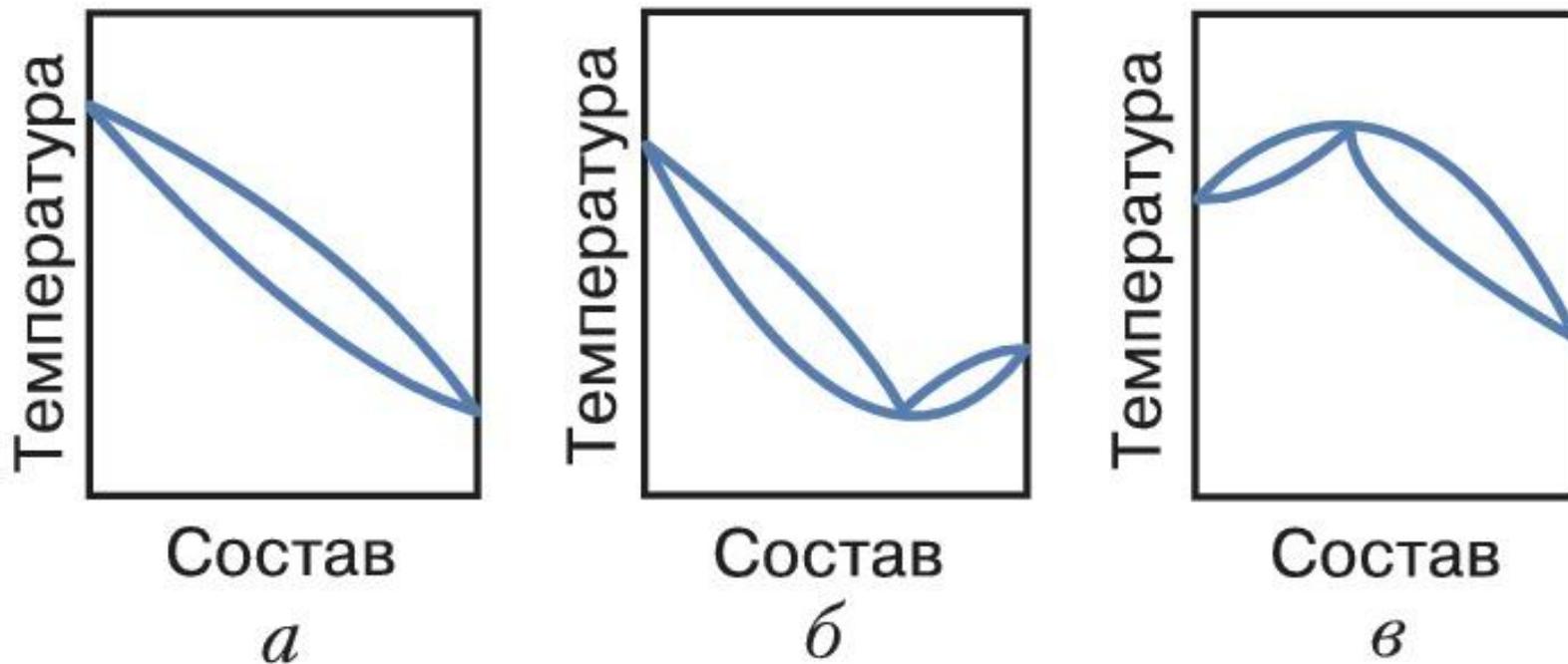


Рисунок 3.5. Фазовые диаграммы T - x - y жидкость-пар бинарных систем: а) без азеотропа; б) положительный азеотроп; в) отрицательный азеотроп.



Таким образом, разделение азеотропных смесей на два чистых компонента путем перегонки невозможно, т.к. одним из продуктов перегонки является азеотропная смесь. Для разделения таких смесей прибегают к специальным методам:

- путём химического связывания одного из компонентов;
- путем добавления в систему третьего компонента;
- путем ректификации на двух последовательных колоннах при различных давлениях.

Второй закон Коновалова показывает, что существование азеотропных смесей является следствием особого характера изменения зависимости общего давления пара от состава.

Третий закон Коновалова (иногда это положение определяют как следствие первого закона) гласит: составы равновесных паровой и жидкой фаз в изотермических и изобарических условиях изменяются однонаправлено (симбатно).

На рисунке 3.6 дана графическая интерпретация закона. Независимо от типа системы (для азеотропов наблюдается такая же зависимость) при увеличении содержания первого компонента в жидкой фазе ($x_2 > x_1$) увеличивается его концентрация в паре ($y_2 > y_1$).

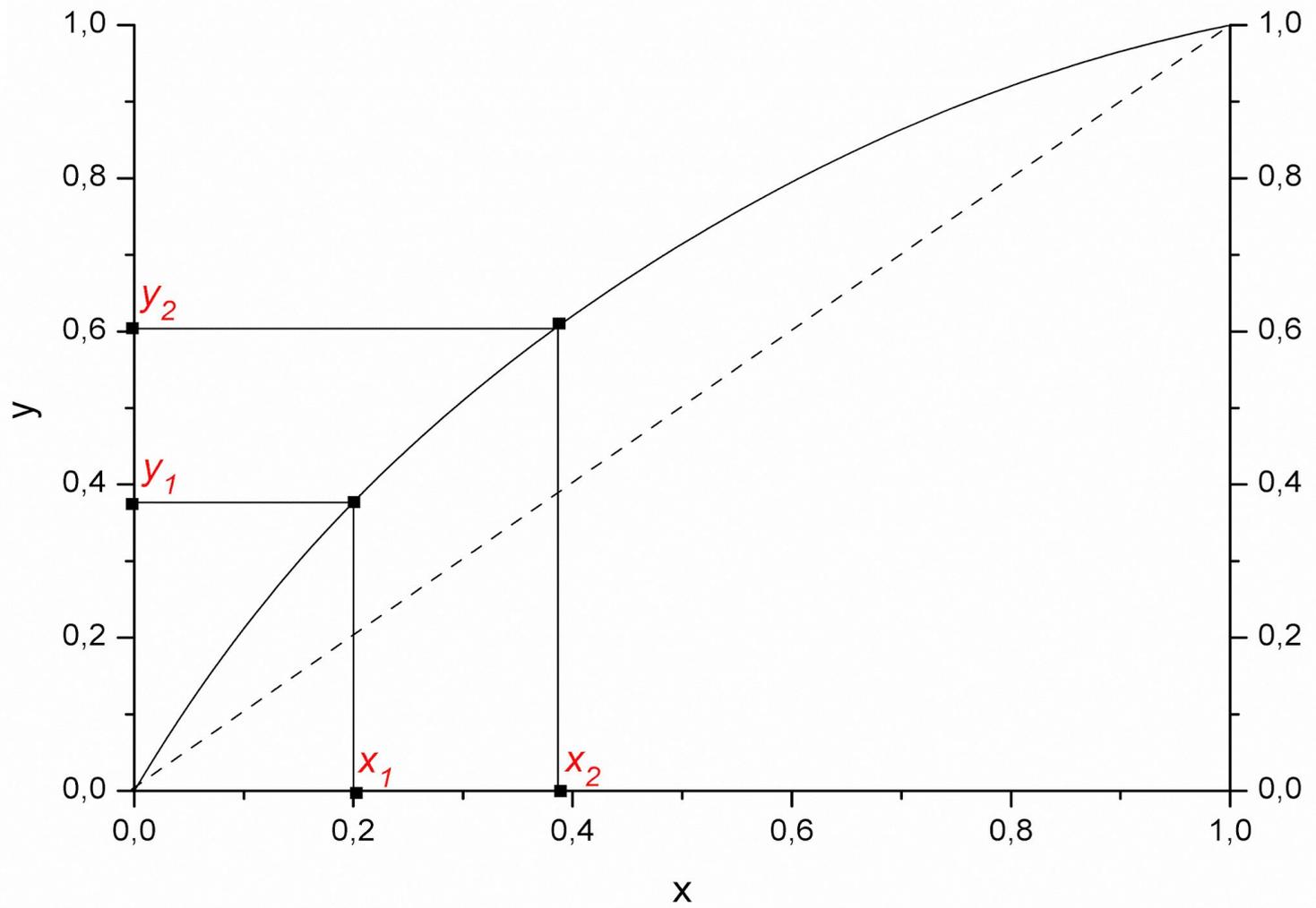


Рисунок 3.6. Графическая интерпретация третьего закона Коновалова

Если законы Коновалова характеризуют изменение состояния равновесия бинарных систем при изобарных или изотермических условиях, то законы (правила) Вревского определяют закономерности влияния на фазовые равновесия бинарных систем изменений температуры и давления при закрепленном составе жидкой фазы. Данные законы основываются на общих термодинамических соотношениях, устанавливающих условия равновесия в двухфазных системах, частным случаем которых является равновесие жидкость–пар. При выводе законов Вревского сделан ряд допущений, в частности предполагается, что поведение газовой фазы близко к поведению идеального газа. Поэтому законы Вревского справедливы только для области температур и давлений, значительно удалённой от критической точки равновесия жидкость–пар в данной системе.

Первый закон Вревского гласит: насыщенный пар, находящийся в равновесии с жидкостью определенного (заданного, неизменного) состава, при повышении температуры (давления) обогащается тем компонентом, молярная теплота испарения которого больше.

$$\begin{array}{l} \text{если } \Delta H_1 > \Delta H_2, \\ \text{то} \end{array} \left(\frac{dy_1}{dT} \right)_{x_1} > 0, \quad (3.4)$$

$$\begin{array}{l} \text{если } \Delta H_1 < \Delta H_2, \\ \text{то} \end{array} \left(\frac{dy_1}{dT} \right)_{x_1} < 0.$$

Первый закон Вревского справедлив как для систем без азеотропной точки, так и для систем с азеотропом.

Второй закон Вревского:

- для систем с положительным азеотропом при повышении температуры (давления) в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, который имеет большую мольную теплоту испарения;
- для систем с отрицательным азеотропом при повышении температуры (давления) в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, мольная теплота испарения которого меньше.

для положительного азеотропа: если $\Delta H_1 > \Delta H_2$, $\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} > 0$,
то

(3.5)

для отрицательного азеотропа: если $\Delta H_1 < \Delta H_2$, $\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} > 0$.
то

Формулировка **третьего закона Вревского**:

- для положительного азеотропа изменение составов пара и азеотропа происходит однонаправлено при увеличении температуры (или давления) и для закрепленного состава жидкой фазы;
- для отрицательного азеотропа изменение составов пара и азеотропа происходит разнонаправленно при увеличении температуры (или давления) и для закрепленного состава жидкой фазы.



Особенности процесса ректификации

Ректификацией называют процесс тепло- и массообмена между состоящими из одинаковых компонентов потоками неравновесных жидкости и пара, обычно с противоточной схемой движения в аппарате с постоянным давлением.

Ректификация представляет собой совокупность процессов поточной конденсации и поточного испарения, протекающих на границе контакта пара и жидкости. При контакте жидкости с паром, содержащим высококипящего компонента больше, чем пар равновесный с данной жидкостью, содержание этого компонента в паре уменьшается, а в жидкости увеличивается. При многократном повторении этого процесса можно получить пар, почти свободный от высококипящего компонента, и жидкость, почти свободную от низкокипящего компонента.

В основе ректификации лежит тот факт, что паровая фаза, находящаяся в равновесии с жидкой смесью, как правило, имеет состав, отличающийся от состава жидкой смеси. Обычно в равновесной паровой фазе выше, чем в равновесной жидкой фазе, оказываются концентрации компонентов с меньшей температурой кипения и ниже – концентрации компонентов с более высокой температурой кипения. Иногда при соответствующем фазовом равновесии возможно обогащение паровой фазы компонентами с более высокой температурой кипения. При этом следует учитывать отклонения жидкой смеси от идеального поведения (от закона Рауля).



Особенности процесса ректификации

Однократное частичное испарение позволяет получить в виде пара смесь, обогащенную более легкими компонентами. Неиспаренная часть будет обогащена более тяжелыми компонентами. Если далее полученный пар подвергнуть частичной конденсации, то в виде пара из аппарата будет выводиться смесь, еще более обогащенная легкими компонентами. При этом сконденсированная часть может возвращаться в предыдущий аппарат.

Принцип многократного испарения и конденсации весьма эффективно реализован в ректификационных колоннах. Внутри колонны имеются многочисленные массообменные элементы и происходит противоток жидкости и пара, контактирующих между собой. Паровой поток в колонне создается в присоединенном к ней снизу кипятильнике, а жидкий (**флегмовый**) поток – в присоединенном к ней сверху конденсаторе (дефлегматоре).

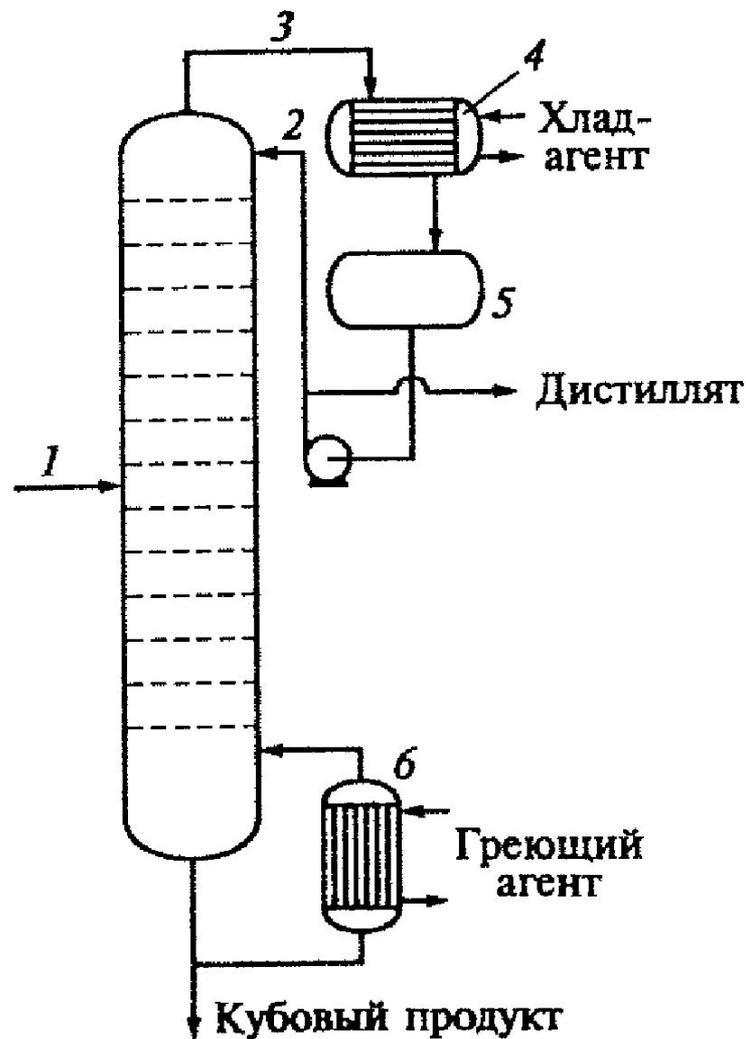
Простейшая ректификационная система (ее всю обычно называют ректификационной колонной) показана на рисунке 3.11.

Особенности процесса ректификации

Питание (разделяемую смесь) **1** подают в среднюю часть колонны. Сверху колонны выводят паровой поток **3**, который конденсируют в охлаждаемом теплообменнике (дефлегматоре) **4**. Конденсат поступает в емкость **5**, из которой насосом часть конденсата возвращают в колонну в качестве **флегмы 2**, а другую часть выводят в качестве продукта (дистиллята). Снизу колонны выходит жидкий поток, часть которого подают в обогреваемый кипятильник **6** (и из него парожидкостной поток возвращают в колонну), а другую часть выводят в качестве кубового продукта (остатка).

Место ввода в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют **питательной секцией (зоной)**, где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется **концентрационной (укрепляющей)**, а другая — нижняя часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока, — **отгонной**, или **исчерпывающей секцией**.

Рисунок 3.11. Схема ректификационной установки: 1 – питание; 2 – флегма; 3 – паровый поток; 4 – дефлегматор; 5 – флегмовая емкость; 6 – кипятильник





Особенности процесса ректификации

1. **Простые колонны** обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток – нижний жидкий продукт ректификации.

2. **Сложные ректификационные колонны** разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде **боковых погонов** и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных **отпарных колонн**, именуемых **стриппингами**.

Насадочные, в которых роль массо- и теплообменных элементов выполняет помещаемая (обычно насыпаемая) в нее насадка, которая может иметь различную форму, например форму колец. Насадки могут быть нерегулярные (кольца Рашига, седла Берля) и регулярные (различного рода гофрированные алюминиевые листы).

Тарельчатые, в которых роль массо- и теплообменных элементов играют тарелки различной конфигурации, имеющие прорези; на тарелках поддерживают определенный уровень жидкости, сквозь которую с достаточной скоростью и в достаточно измельченном состоянии пропускают пар, поступающий через отверстия в тарелках или через специальные распределительные устройства (колпачки, клапаны и т.п.).

Ректификационные тарелки в зависимости от способа переливания жидкости в нижележащую зону (тарелку, куб) подразделяются на: провального типа, например ситчатые, решетчатые; с «организованным» переливом, например

Особенности процесса ректификации

Нерегулярные насадки



Кольца Рашига



Кольца Палля



Седла Берля

Регулярные насадки



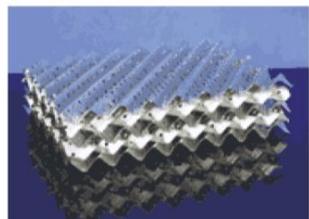
а



б



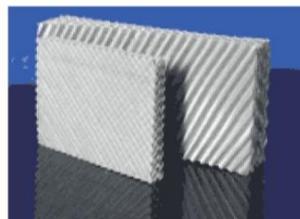
в



г



д



е

а – Mellapak 250Y (Sulzer);

б – BX (Sulzer);

в – A3-500 (Montz Pak);

г – SepakR (Zehua);

д – Raschig Super-Pak, Metal (Rashing GmbH);

е – Sepak-G (Gauze type structured packing) (Zehua).



Особенности процесса ректификации

Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения, термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых хладагентов, теплоносителей и т. п.

Установлено, что на разделительную способность ректификационных колонн значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т. д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответствующее флегмовое и паровое числа.

Эффективность колонн характеризуют числом теоретических тарелок n . **Теоретическая тарелка** – это такая ректификационная тарелка, на которой достигается равновесие между уходящими с тарелки жидкостью и паром. В действительности «идеальный» массообменный эффект на тарелке не достигается.

При найденном (или известном) необходимом для разделения числе теоретических тарелок n необходимое число реальных (практических) тарелок N вычисляют по формуле:

$$N = \frac{n}{\eta}, \quad (3.6)$$



Особенности процесса ректификации

Обычно КПД тарелок составляет от 0.3 до 0.8. Он существенно зависит от ряда факторов: нагрузки колонны, вязкости разделяемой смеси (увеличение вязкости влияет отрицательно), коэффициентов относительной летучести разделяемых веществ (чем они выше, т.е. чем дальше друг от друга находятся вещества по температуре кипения, тем ниже КПД тарелки).

Флегмовое число (R) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как:

$$R = \frac{L}{D}, \quad (3.7)$$

где L и D – количество флегмы и ректификата соответственно.

Паровое число (Π) характеризует соотношение контактирующихся потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны, рассчитываемое как:

$$\Pi = \frac{G}{W}, \quad (3.8)$$

где G и W – количество количества паров и кубового продукта соответственно.



Особенности процесса ректификации

В наиболее обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести (аналогом является коэффициентом разделения (селективности) в процессах экстракции).

Коэффициент относительной летучести – отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температуре и давлении:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}, \quad (3.9)$$

где K_1 и K_2 – константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$.

Коэффициент α косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого $\alpha \gg 1$, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается. Вблизи критической области значение коэффициента α приближается к единице.



Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне

При принятых значениях *флегмового числа, числа и типа тарелок* на экономические показатели процессов перегонки наибольшее влияние оказывают *давление и температурный режим в колонне*. Оба эти рабочих параметра тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать, например, только давление без учета требуемого температурного режима и наоборот.

При оптимизации технологических параметров колонн ректификации целесообразно выбрать такие значения давления и температуры, которые:

- обеспечивают состояние разделяемой системы, далекое от критического (иначе нельзя реализовать процесс ректификации), и возможно большее значение коэффициента относительной летучести;
- исключают возможность термодеструктивного разложения сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах и коммуникациях;
- позволяют использовать дешевые и доступные хладагенты для конденсации паров ректификата (вода, воздух) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жидкости (например, водяной пар высокого давления), а также уменьшить требуемые поверхности холодильников, конденсаторов, теплообменников и кипятильников;
- обеспечивают нормальную работу аппаратов и процессов, связанных с колонной ректификации с материальными и тепловыми потоками;
- обеспечивают оптимальный уровень по удельной производительности, капитальным и эксплуатационным затратам.



Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне

По величине давления колонны ректификации, применяемые на промышленных установках можно подразделить на следующие типы:

- атмосферные, работающие при давлении несколько выше атмосферного (0.1–0.2 МПа);
- вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоким вакуумом) при остаточном давлении в зоне питания (≈ 100 и 30 гПа соответственно);
- колонны, работающие под повышенным давлением (> 1 МПа).

Повышение или понижение давления в ректификационной колонне сопровождается, как правило, соответствующим повышением или понижением температурного режима. Так, для получения в качестве ректификата пропана требуемая температура верха колонны при давлениях 0.1 и 1.8 МПа составит соответственно -42 и $+55$ °С. Предпочтительность второго варианта ректификации очевидна, поскольку повышенное давление позволяет использовать для конденсации паров пропана воду, а не специальные хладагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения.

Адсорбция – частный случай более общего явления, называемого сорбцией. **Сорбция** – это поглощение веществ, входящих в состав одной фазы, другой фазой, обычно более плотной, называемой сорбентом.

Адсорбция – концентрирование веществ на границе раздела фаз или в порах твердого тела». Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в сопредельную гомогенную фазу называют **десорбцией**. Если скорости адсорбции и десорбции равны, то говорят об установлении *адсорбционного равновесия*.

Более плотную фазу, определяющую форму поверхности называют **адсорбентом**. Адсорбент может быть жидкостью или твердым телом. Вещество, которое перераспределяется на границе фаз, т.е. на поверхности, называют **адсорбатом**. Вещество, находящееся в менее плотной фазе (не на поверхности), но способное адсорбироваться называют **адсорбтивом**. Адсорбат, адсорбтив может быть газом или жидкостью. Для запоминания: «Адсорбтив, адсорбируясь на адсорбенте, превращается в адсорбат» (рисунок 4.1).

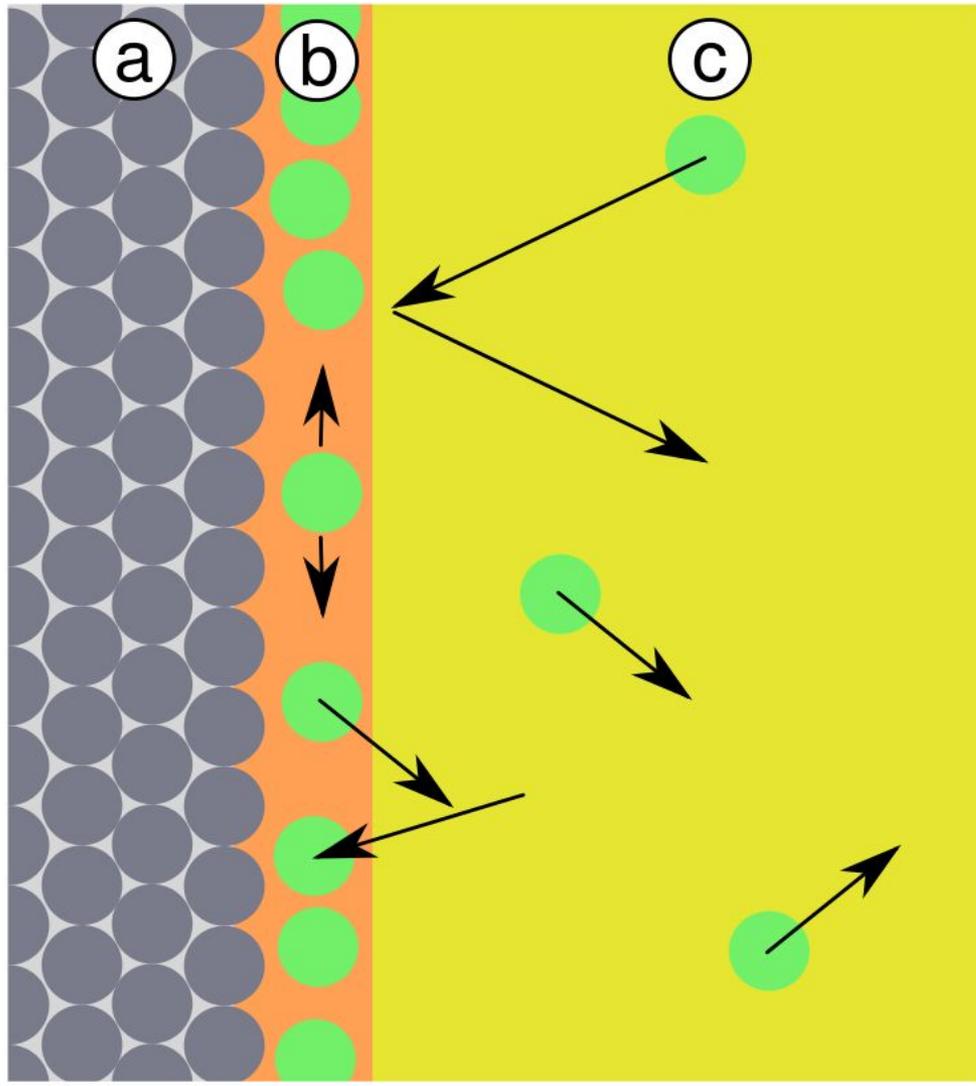


Рисунок 4.1. а) адсорбент, б) адсорбат, с) адсорбтив

Классификация адсорбции по агрегатному состоянию фаз. В зависимости от агрегатного состояния соприкасающихся фаз различают следующие типы адсорбционных процессов:

- адсорбция из растворов на границе раздела жидкость–газ (Ж/Г);
- адсорбция из растворов на границах раздела жидкость–жидкость (Ж/Ж);
- адсорбция из растворов на границах раздела жидкость–твердое тело (Ж/Т);
- адсорбция из газовой фазы на твердых адсорбентах (Г/Т).

Классификация адсорбции по механизму взаимодействия адсорбата и адсорбента. Если адсорбцию рассматривать как результат взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента, то по механизму их взаимодействия можно выделить следующие виды адсорбции:

- физическая адсорбция (физисорбция) – взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса с энергией адсорбционного взаимодействия ~ 10 кДж/моль. Физисорбцию из-за очень малой величины потенциального барьера называют неактивированной адсорбцией;
- химическая адсорбция (хемосорбция) – реакция взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами адсорбента с образованием устойчивых химических соединений различного типа (за исключением реакций ионного обмена). Энергия адсорбционного взаимодействия может достигать сотен кДж/моль. Хемосорбция может быть как активированной, так и неактивированной, но всегда локализованной адсорбцией из-за прочной связи между молекулами (атомами) адсорбата и адсорбента



Физическая и химическая адсорбция

Типичная физисорбция протекает без переноса или обобществления электронов, т.е. за счет межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярные взаимодействия – очень сложный процесс взаимодействия электронов и ядер атомов, составляющих молекулы. Представления об адсорбции связаны с понятием о короткодействии и дальнодействии адсорбционных сил.

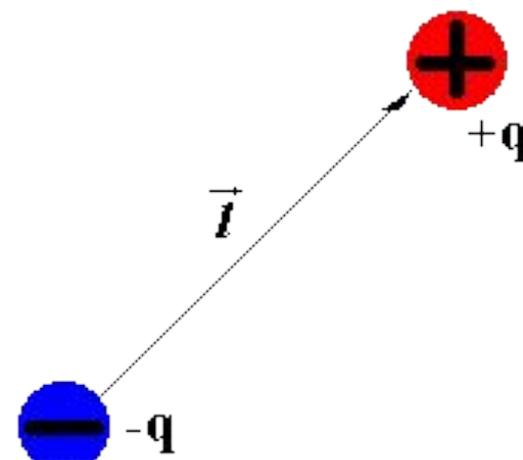
Короткодействующие силы – это силы, действующие между частицами на расстоянии нескольких атомных радиусов.

Дальнодействующие силы – это силы притяжения, обусловленные действием трех типов сил слабых электромагнитных взаимодействий Ван-дер-Ваальса: *ориентационных, индукционных и дисперсионных.*

Ван-дер-Ваальсовы силы – это силы притяжения, обусловленные движением электронов в атомах, и они в 10–20 раз слабее, чем силы притяжения между ионами.

Ориентационное взаимодействие

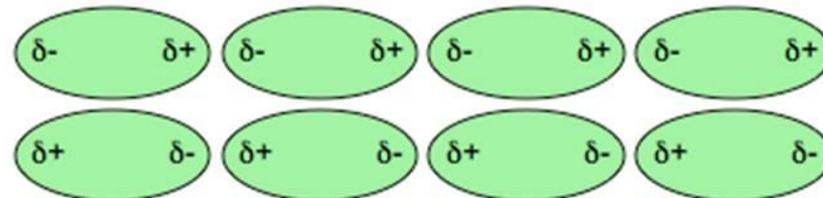
Полярные молекулы, в которых «центры тяжести» положительного и отрицательного зарядов не совпадают – называют **диполями**, например HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились дипольные молекулы с противоположными зарядами. Характеристикой таких молекул служит величина, называемая дипольным моментом μ . Для простейшей системы зарядов, с не зависящим от выбора начала координат ненулевым дипольным моментом:



$$\mu = q \cdot l, \quad (4.1)$$

где q – величина заряда; l – длина диполя (вектор с началом в центре отрицательного заряда и концом в центре положительного).

Ориентационное взаимодействие



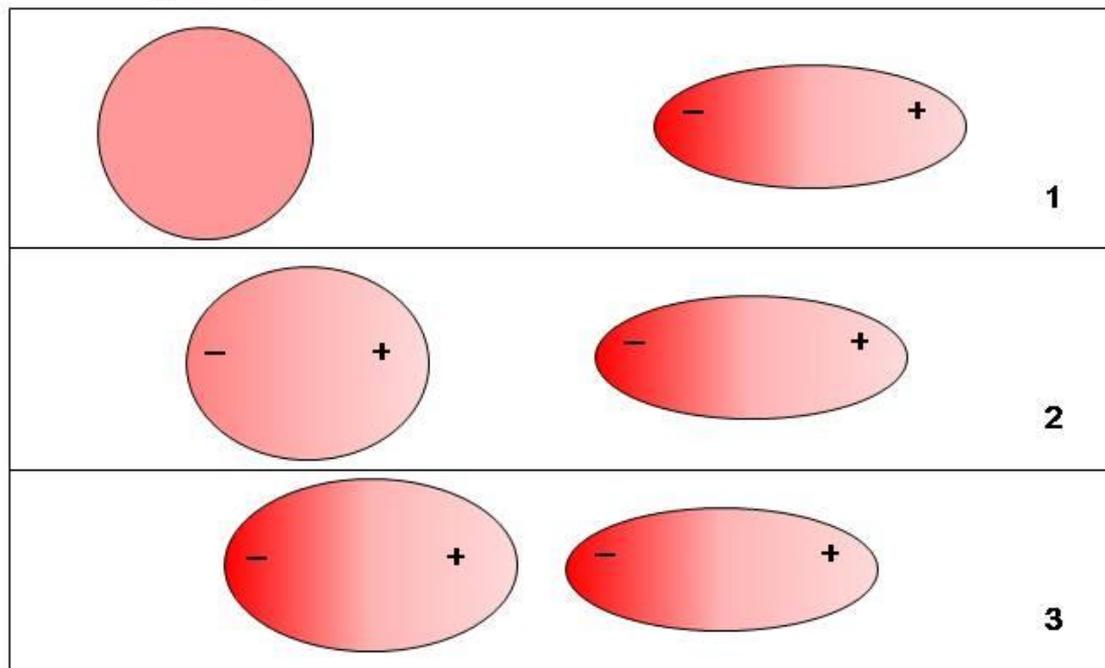
Возможно у молекул с дипольным моментом

Сила уменьшается с ростом температуры!

Примеры: HCl , SO_2 , H_2S , PCl_3 ...

Межмолекулярное взаимодействие, вызванное поляризацией нейтральной молекулы под действием постоянного диполя. Наведение диполя – индуцирование молекул, благодаря наличию у них свойства поляризуемости. Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы притягиваются друг к другу.

Индукционное взаимодействие

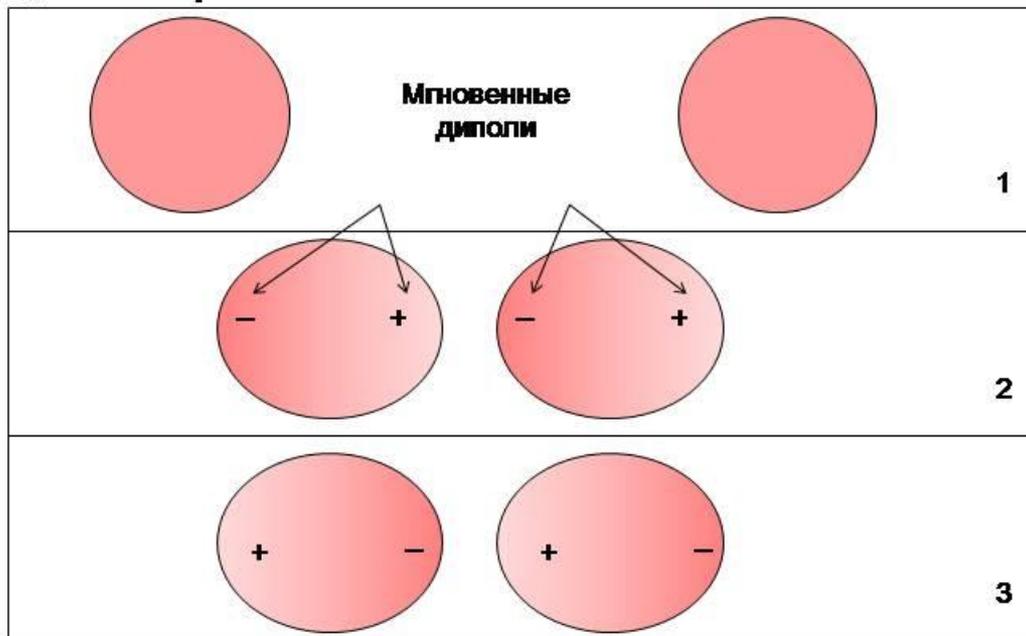


Характерно для растворов неполярных веществ в полярных растворителях

Дисперсионное взаимодействие

Взаимодействие, вызванное между мгновенно наведенными диполями в неполярных молекулах в результате флуктуаций при движении электронов в атомах, составляющих молекулы. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Дисперсионные взаимодействия – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако именно они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами, включая и полярные.

Дисперсионное взаимодействие



Характерно для неполярных веществ
Сила пропорциональна поляризуемости



Физическая и химическая адсорбция

В отличие от физической (неактивированной и нелокализованной) адсорбции, **хемосорбция** является активированной (локализованной). Чтобы молекула адсорбата образовала адсорбционный комплекс с активным центром адсорбента и вступила с ним в химическую связь, она должна преодолеть потенциальный барьер, высота которого будет равна **энергии активации** реакции.

Таблица 4.1. Сравнительная характеристика физической и химической адсорбции

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
Обусловлена физическими силами (силами Ван-дер-Ваальса)	Обусловлена химическими силами
Теплота адсорбции мала (~10–20 кДж/моль)	Теплота адсорбции велика (~40–400 кДж/моль)
С повышением температуры часто уменьшается (десорбция преобладает над адсорбцией)	Повышение температуры способствует достижению энергетического барьера, т.е. хемосорбции
Малоспецифична, слабо зависит от природы адсорбата	Специфична, образуется поверхностное химическое соединение
Обратима (адсорбция ↔ десорбция)	Как правило, необратима
Нелокализованная (молекулы адсорбата способны перемещаться по поверхности адсорбента)	Локализованная (молекулы адсорбата связаны с адсорбентом за счет прочных химических связей)

Термодинамика физической адсорбции

Строгая теория изотермы адсорбции была создана Ленгмюром. По *модели Ленгмюра* все атомы поверхности имеют энергетически одинаковые адсорбционные центры, т.е. рассматривается однородная поверхность. На одном центре адсорбируется одна молекула адсорбата и при заполнении всех центров образуется один монослой. Взаимодействием между соседними адсорбированными молекулами в данной теории пренебрегают.

► Схема процесса адсорбции:





Термодинамика физической адсорбции

При адсорбционном равновесии скорость адсорбции равна скорости десорбции. При этом скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению P (или концентрации C) адсорбирующегося вещества и доле свободной поверхности $(1 - \theta)$, а скорость десорбции пропорциональна только доле заполнения поверхности θ . При равновесии эти скорости равны:

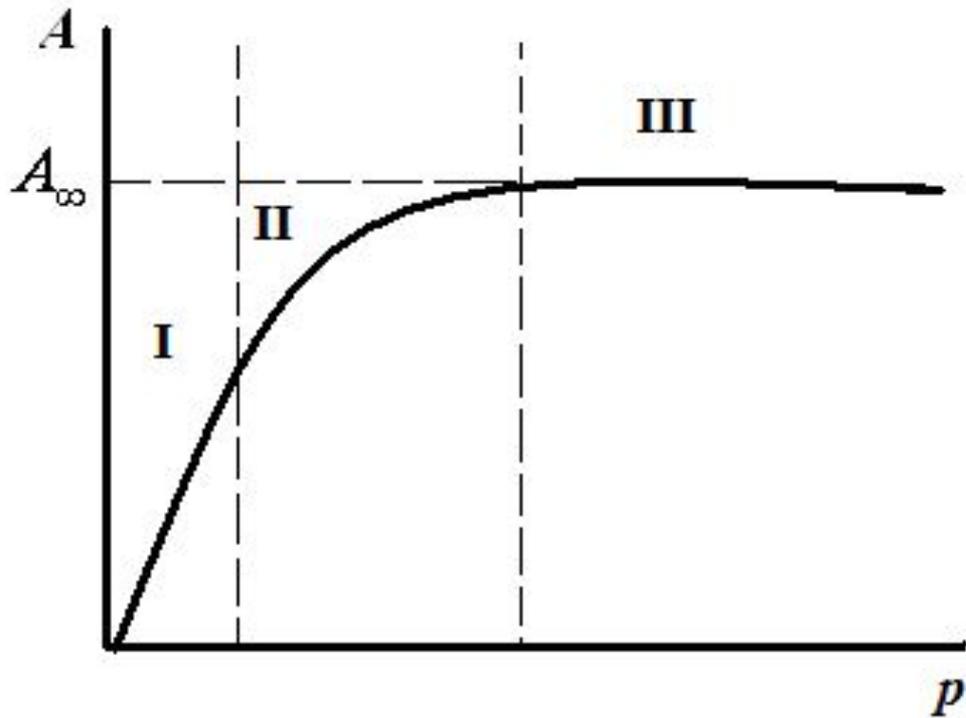
$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta, \quad (4.6)$$

где k_a и k_d – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно; $\theta = a/a_m$ (a_m – максимальная адсорбция). Таким образом, *уравнение адсорбции Ленгмюра* имеет вид:

$$a = a_m \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{ил} \quad a = a_m \frac{bC}{1 + bC}, \quad (4.7)$$

где $b = k_a/k_d$ – адсорбционный коэффициент.

Термодинамика физической адсорбции



Участок **I** – почти горизонтальный участок, который соответствует большим концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенным адсорбтивом. Величина удельной адсорбционной способности в этом случае не зависит от равновесной концентрации адсорбтива, что свидетельствует об образовании на поверхности мономолекулярного слоя.

Участок **II** – соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

Участок **III** – почти все адсорбционные центры уже заняты и свободных центров на поверхности почти нет.

Рисунок 4.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра



Термодинамика физической адсорбции

Адсорбционный коэффициент b связан с термодинамическими величинами выражением:

$$b = b_0 e^{\frac{Q}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad (4.8)$$

где ΔS – энтропия адсорбции; ΔH – энтальпия адсорбции. Величина $\Delta H = -Q$, где Q – теплота адсорбции.

Теплота адсорбции является важной характеристикой адсорбционного процесса. Ее обычно относят к числу молей адсорбата и выражают в кДж/моль. Различают интегральную и дифференциальную теплоты адсорбции.

Интегральная теплота адсорбции Q равна убыли энтальпии при изменении адсорбции от a_1 (или от нуля) до a_2 :

$$Q = -\Delta H = -(H_2 - H_1). \quad (4.9)$$



Термодинамика физической адсорбции

Дифференциальная теплота адсорбции q равна убыли энтальпии dH при изменении адсорбции a на da :

$$q = - \frac{dH}{da}. \quad (4.10)$$

Данные теплоты связаны между собой соотношением:

$$Q = \int_{a_1}^{a_2} q da. \quad (4.11)$$

Для определения теплоты адсорбции можно также использовать *уравнение Клаузиуса–Клапейрона*:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\theta} = - \frac{Q_{isost}}{RT^2}, \quad (4.12)$$

где Q_{isost} – изостерическая теплота адсорбции.

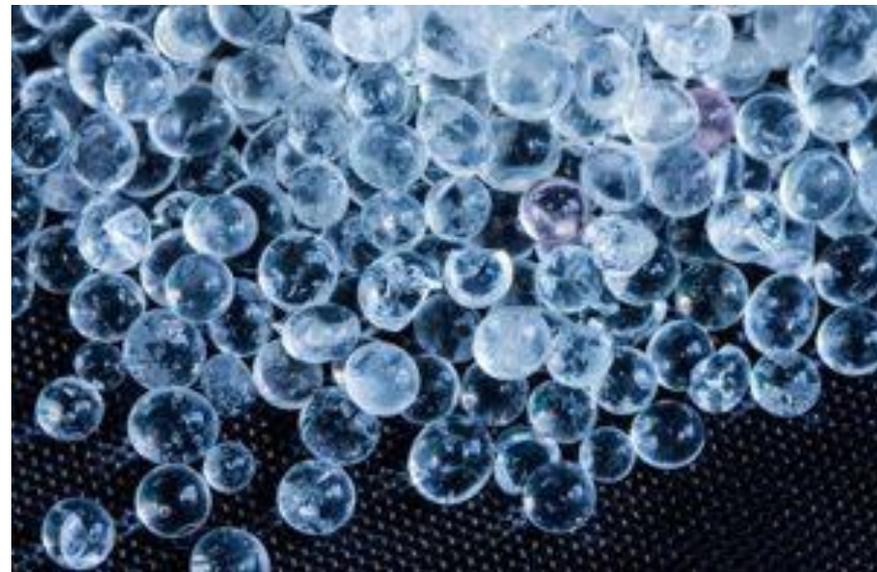
Основная доля промышленных адсорбентов приходится на активные угли. Активные угли – высокопористые адсорбенты на основе углерода. Их удельная поверхность может достигать $2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Сырьем для их получения служат дерево всех пород и продукты древесной переработки (опилки, отходы целлюлозно-бумажного производства – лигнины), твердое топливо различной степени метаморфизма (торф, бурый и каменный уголь, кокс, антрацит), отходы кожевенной промышленности.

Около 25 % всего количества углеродных сорбентов используется для получения питьевой воды, 21 % – для очистки сточных вод; 13 % – в пищевой промышленности, 10 % – в химической и фармацевтической, 13 % – для очистки воздуха, 10 % – для потребительских нужд, 9 % – в других областях.

Активные угли как сорбенты имеют ряд особенностей, определяемых природой их поверхности и пористой структуры. Поверхность активного угля представлена кристаллитами графита и аморфного угля и, как правило, электронейтральна, а адсорбция на углях в основном определяется дисперсионными силами взаимодействия.



Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных адсорбентов является силикагель, обладающий достаточно развитой пористостью. Основой силикагелей служит диоксида кремния, который существует в кристаллической (кварц, тридимит, кристобалит) и аморфной формах. Силикагель по своей химической природе является гидратированным аморфным кремнеземом $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



В зависимости от аппаратного оформления рекомендуют следующий гранулометрический состав силикагеля: 0,1–0,25 мм – для процессов с кипящим слоем адсорбента; 0,5–2,0 мм – для жидкофазных процессов и процессов с движущимся слоем адсорбента; 2,0–7,0 мм – для процессов в газовой фазе со стационарным слоем адсорбента.

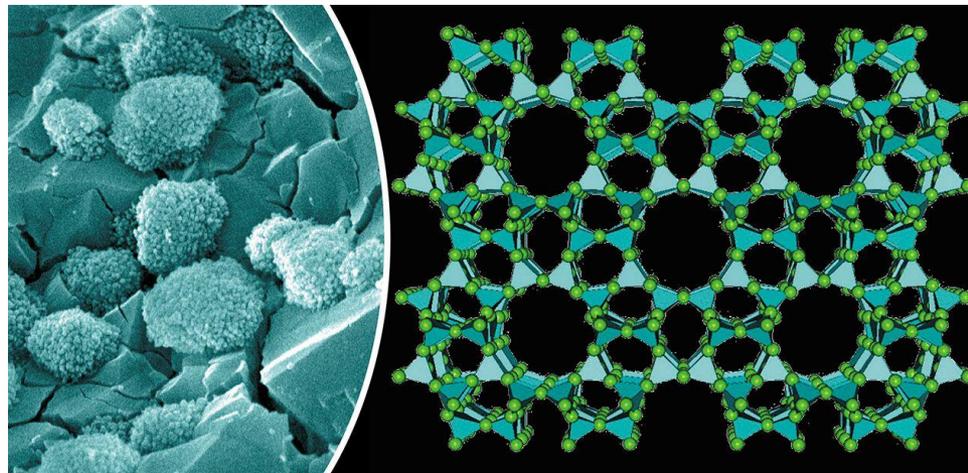
Другим типом неорганических адсорбентов, широко применяемых в технике для осушки различных сред и для других целей, являются активный оксид алюминия и алюмогели. Рост потребности в активном оксиде алюминия обусловлен развитием процессов нефтепереработки (риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, в которых используются катализаторы, содержащие оксид алюминия), а также широким применением его в процессах адсорбции.



Оксид алюминия получают прокаливанием гидроксидов алюминия с образованием различных форм оксида алюминия. Структура оксида алюминия зависит от типа исходного гидроксида, остаточного содержания воды, присутствия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также от условий термической обработки. Различают следующие типы оксидов алюминия: низкотемпературные оксиды ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в которых $0 < n < 0,6$ (получают при температурах не выше $600\text{ }^\circ\text{C}$); высокотемпературные оксиды (почти безводные), получаемые при $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$; при температурах $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и выше получают инертный α -оксид алюминия (корунд). На практике оксид алюминия используется как эффективный осушитель от паров воды (олефинсодержащие потоки при крекинге углеводородов), при этом сохраняется высокая водостойкость адсорбента; для адсорбционной очистки масел (прежде всего трансформаторных).

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

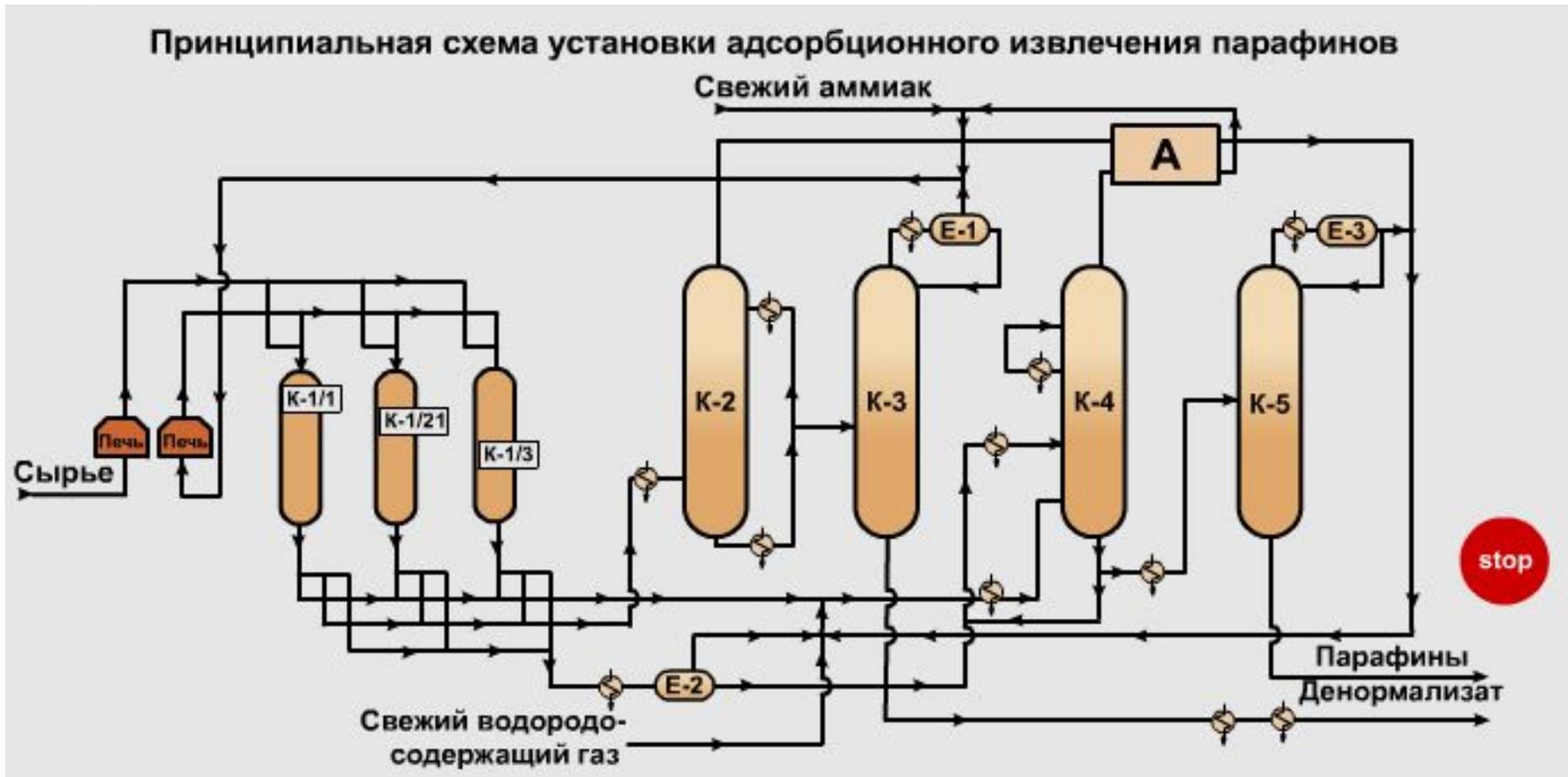
Общая химическая формула цеолитов $Me_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (где Me – металл, n – валентность металла).



Кристаллы цеолитов пронизаны системой каналов или полостей, обладают хорошо развитой внутренней поверхностью. Такое строение цеолитов позволяет цеолитам избирательно сорбировать молекулы, компоненты сточных и питьевых вод, т.е. играть роль «молекулярных сит». В дегидратированном состоянии эти минералы сорбируют аммоний, спирт, нитраты и другие вещества.

Широкое распространение получили синтетические цеолиты X,Y,A и др. (структурные аналоги природных минералов), которые активно внедряются в процессы химической технологии (гидрокрекинг – каталитический крекинг, протекающий в присутствии водорода и при повышенном давлении, удаление примесей серо- и азотсодержащих примесей из нефтяных фракций, нефтехимический синтез и др.).

Селективное извлечение жидких парафинов адсорбционным методом на цеолитах



Технология предназначена для получения жидких *n*-парафинов из прямогонной гидроочищенной фракции (180-305 °С) путем разделения ее в результате адсорбции с последующей десорбцией на:

- **нормальные жидкие парафины (C_{10} - C_{20})** с чистотой не менее 99,1-99,5 % масс.;
- **депарафинированную фракцию** – компонент дизельного топлива с температурой застывания минус 60-70 °С.



Селективное извлечение жидких парафинов адсорбционным методом на цеолитах

Наряду с установками «Парекс» на многих нефтеперерабатывающих предприятиях России и нашли свое применение технологии:

- **установка «Молекс»:** выделение парафинов в псевдодвижущемся слое цеолитов;
- **установка «Изосив»:** выделение парафинов производится на цеолитах в газовой фазе при давлении 0,4-0,5 МПа;
- **установка «МС-1»:** где выделение протекает на цеолитах при 0,9-1,0 МПа и температуре 380 °С.

Теоретические основы процесса абсорбции



Абсорбцией называют процесс поглощения газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидким поглотителем – **абсорбентом**. Если поглощаемый газ – **абсорбтив** химически не взаимодействует с абсорбентом, то такую абсорбцию называют **физической** (непоглощаемую составную часть газовой смеси называют **инертном**, или **инертным газом**). Если же абсорбтив образует с абсорбентом химическое соединение, то такой процесс называют **хемосорбцией**. Физическая абсорбция (или просто абсорбция) обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощенного газа из раствора – **десорбция**.

В промышленности абсорбцию применяют для решения следующих основных задач:

1. *Для получения готового продукта путем поглощения газа жидкостью* (например, абсорбция SO_3 в производстве серной кислоты, абсорбция HCl с получением хлороводородной кислоты, абсорбция оксидов азота водой в производстве азотной кислоты и т.д.); при этом абсорбцию проводят без десорбции.

2. *Разделение газовых смесей для выделения одного или нескольких ценных компонентов смеси*. В этом случае применяемый поглотитель должен обладать большей поглотительной способностью по отношению к извлекаемому компоненту и меньшей по отношению к другим составным частям газовой смеси (избирательная, или селективная абсорбция). При этом абсорбцию обычно сочетают с десорбцией. В качестве примеров можно привести абсорбцию бензола из коксового газа, абсорбцию ацетилена из газов крекинга или пиролиза



Теоретические основы процесса абсорбции

3. *Очистка газа от примесей вредных компонентов.* Такая очистка осуществляется, прежде всего, с целью удаления примесей, не допустимых при дальнейшей переработке газов (например, очистка нефтяных и коксовых газов от H_2S , очистка азотводородной смеси для синтеза аммиака от CO_2 и CO , осушка сернистого газа в производстве контактной серной кислоты). Кроме того, производят санитарную очистку выпускаемых в атмосферу отходящих газов (например, очистка топочных газов от SO_2).

В данном случае извлекаемый компонент извлекают путем десорбции, или направляют раствор на соответствующую переработку.

4. *Улавливание ценных компонентов из газовой смеси* для предотвращения их потерь, а также по санитарным соображениям (например, рекуперация летучих растворителей – спиртов, кетонов, эфиров и др.).

Аппараты, в которых проводят процессы абсорбции, называют **абсорберами**. Абсорберы представляют собой колонные аппараты, по конструкции почти идентичные ректификационным колоннам. Только поглощаемый газ или пар (исходная смесь) чаще всего подается в нижнюю часть колонны, а жидкий поглотитель в верхнюю. Протекание абсорбционных процессов характеризуется их статикой (равновесие) и кинетикой между жидкой и газовой фазами, определяет состояние, которое устанавливается при весьма продолжительном соприкосновении фаз.



Зависимость растворимости газа от давления при небольших концентрациях газа в растворе и небольших давлениях ($P \rightarrow 0$) описывается *законом Генри* (при постоянной температуре растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором):

$$P_i = K_H x_i, \quad (5.1)$$

где K_H – коэффициент Генри.

Влияние давления при $P \neq 0$ на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости описывается *уравнением Кричевского–Казарновского*:

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln K_{2,H} + \frac{v_2}{RT} (P - P_1^0), \quad (5.2)$$

где f_2 – фугитивность газа над раствором, v_2 – парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе, P_1^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

При этом фугитивность компонента газовой смеси может быть рассчитана по уравнению:

$$RT \ln f_2 = RT \ln Py_2 + \int_0^P (v_2 - v_{ид}) dP, \quad (5.3)$$

где y_2 – мольная доля растворенного компонента в газовой фазе, v_2 – парциальный мольный объем компонента в газовой фазе, $v_{ид}$ – мольный объем идеального газа.

Большая часть процессов очистки практически ведется при давлениях, не превышающих 30 атм. Повышение давления до 30 атм приводит к отклонениям от закона Генри в пределах 10–30 %.

Зависимость растворимости от температуры приближенно описывается термодинамическим уравнением:

$$\ln K_H = A - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (5.4)$$

где ΔH – теплота растворения газа, A – постоянная.



Физическая абсорбция

Если раствор нагревается при смешении газа с жидкостью, то $\Delta H < 0$. В ограниченном интервале температур теплота растворения является постоянной величиной.

В широком интервале температур необходим учет зависимости ΔH от температуры в соответствии с *законом Кирхгофа*. Поэтому более общим уравнением является следующее:

$$\ln K_H = A + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (5.5)$$

где ΔC_p – разность теплоемкостей раствора и исходных компонентов.

В большинстве случаев растворимость хорошо растворимых газов уменьшается при увеличении температуры (в достаточно широком интервале температур может проходить через минимум). Растворимость мало растворимых газов (например, водорода) во многих случаях возрастает при увеличении температуры.



Химическая абсорбция

При хемосорбции молекулы газа, растворенного в жидкости, вступают в реакцию с активным компонентом абсорбента. Большинство реакций, протекающих при очистке, являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных компонентов.

Растворимость газа при хемосорбции зависит от физической растворимости газа, константы равновесия химической реакции, стехиометрических соотношений при реакции и других факторов. Кроме того, растворы хемосорбентов во многих случаях являются сильными или слабыми электролитами, к которым неприменимы уравнения теории разбавленных растворов. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в неравномерном росте растворимости при увеличении давления: чем выше давление, тем медленнее (по мере расхода хемосорбента) повышается растворимость. Зависимость растворимости газа от его парциального давления в данном случае более сложная, чем при физической абсорбции, и не может быть описана приведенными выше уравнениями.

Одним из наиболее простых случаев равновесия газ–жидкость при хемосорбции является равновесие при следующих условиях:

- в растворе протекает только одна химическая реакция;
- коэффициенты активности компонентов не зависят от состава и в простейшем случае равны единице;
- физическая растворимость газа x_ϕ мала по сравнению с химической растворимостью x_x , т. е. общая:

$$x = x_\phi + x_x = x_x. \quad (5.6)$$

Пусть растворенный газ А взаимодействует в растворе с содержащимися в нем молекулами (или ионами) В и С. При этом образуются продукты реакции М и N согласно уравнению:



где a, b, c, m, n – стехиометрические коэффициенты.

Тогда *константа равновесия реакции* будет равна:

$$K = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c}, \quad (5.7)$$

где C_i – концентрация вещества.



Физико-химические свойства абсорбентов и требования к ним

Абсорбционная емкость растворителя. Решающим свойством растворителя являются растворимость в нем основного извлекаемого компонента и ее зависимость от температуры и давления. От растворимости зависят все главные показатели процесса: циркуляция абсорбента, расход тепла на десорбцию газа, расход электроэнергии, условия регенерации (десорбции), габариты аппаратов.

Селективность растворителя характеризуется отношением между растворимостями извлекаемого газа α_2 и наиболее близкого к нему по растворимости α_1 компонента очищаемого газа (при одинаковых температурах и парциальных давлениях):

$$C = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \quad (5.9)$$

От селективности растворителя зависят потери менее растворимого газа при абсорбции, возможность полного разделения смеси, особенности технологической схемы и ряд расходных коэффициентов.

Давление насыщенных паров. При температуре абсорбции давление паров должно быть невелико во избежание потерь растворителя, а температура кипения растворителя соответственно достаточно велика.



Физико-химические свойства абсорбентов и требования к ним

Температура кипения в значительной мере определяется требованиями к давлению насыщенных паров растворителя. В ряде случаев, особенно при хемосорбции, очень высокая температура кипения абсорбента, т. е. чрезмерно малое давление насыщенных паров, нежелательна. При накоплении в рабочем растворе примесей (продуктов побочных реакций, примесей, попавших с очищаемым газом) целесообразна ректификация абсорбента. Чрезмерно высокая температура кипения растворителя приводит к необходимости либо сильно повышать температуру разгонки, либо проводить ее в условиях глубокого вакуума.

Вязкость влияет на скорость тепло- и массопередачи и соответственно на габариты аппаратов и расход электроэнергии при перекачивании раствора. Поэтому при прочих равных условиях используются абсорбенты минимальной вязкости.

Термохимическая устойчивость. В условиях циклических абсорбционных процессов продолжительность пребывания абсорбента в системе очень велика. В связи с этим к термохимической устойчивости абсорбента предъявляются высокие требования, поэтому при выборе абсорбента необходимо учитывать даже весьма медленно протекающие побочные реакции (взаимодействие с компонентами исходного газа, гидролиз и др.).

К другим требованиям, предъявляемым к абсорбентам, относятся низкая коррозионная активность и невысокая стоимость.

Очистка газов от сероводорода и диоксида углерода растворами этаноламинов

В настоящее время наибольшее практическое применение в качестве абсорбентов для извлечения кислых газов (H_2S и CO_2) нашли алканоламины (рисунок 5.1) – моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), N-метилдиэтаноламин (МДЭА) и др.

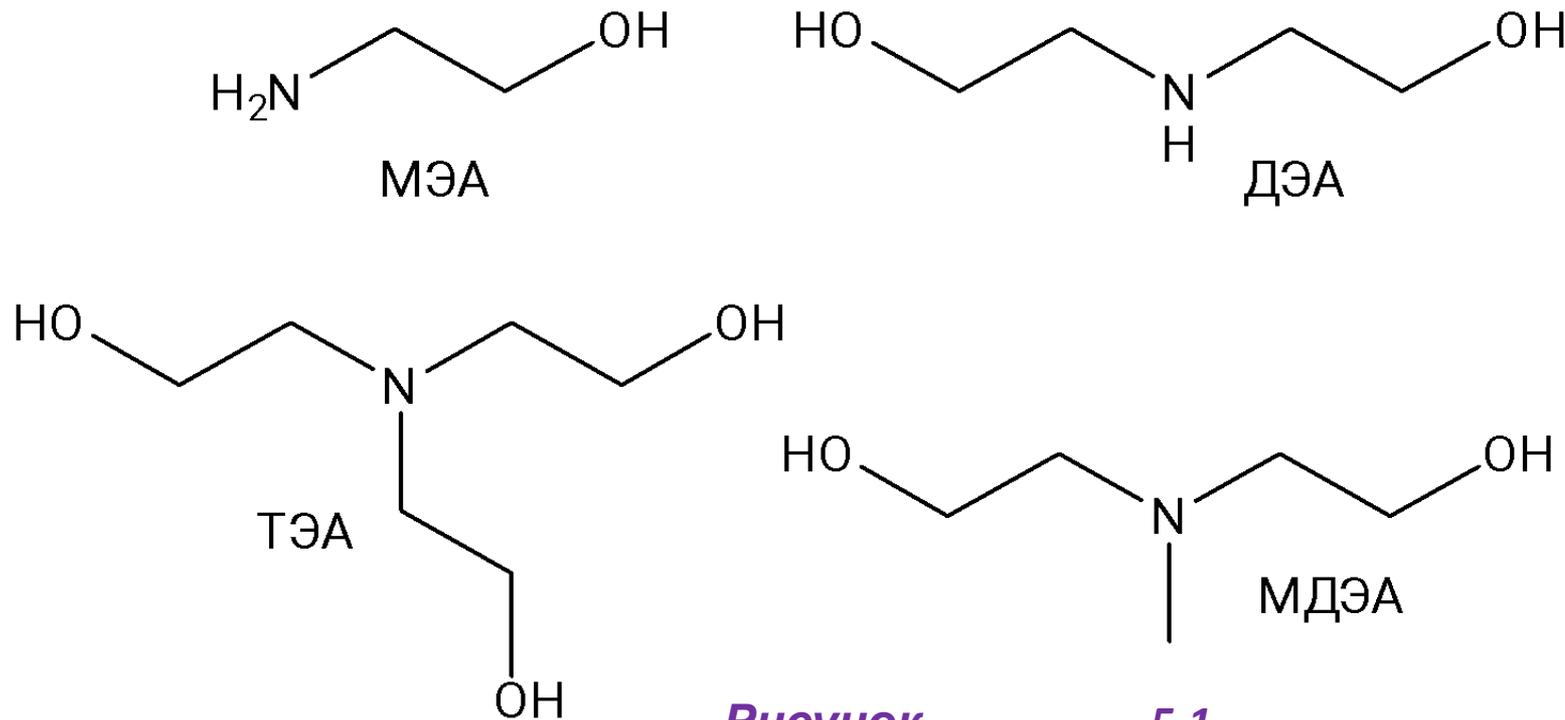
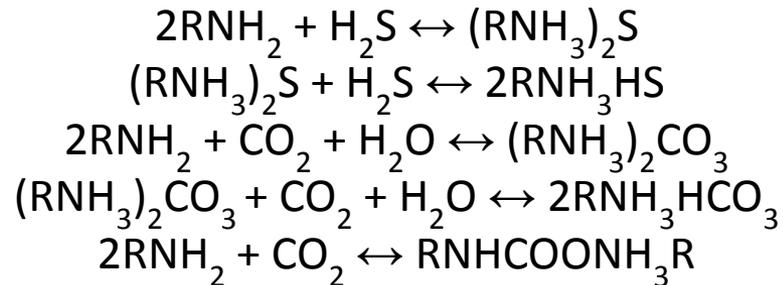


Рисунок 5.1.
Этаноламины



Очистка газов от сероводорода и диоксида

Основными реакциями, протекающими при абсорбции кислых газов растворами одного из первичных аминов (например, МЭА), можно представить следующими уравнениями:



Как видно из представленных уравнений, процесс ведет к образованию химических соединений. Однако данные соединения имеют при нормальных условиях заметное давление насыщенных паров, т.е. состав раствора меняется в зависимости от парциального давления кислых газов. При повышении температуры давление паров этих соединений растет быстро, и нагревом можно десорбировать из него кислые газы.

Предпочтительность МЭА в качестве абсорбента вызвана его низкой стоимостью, высокой реакционной способностью, стабильностью, легкостью регенерации загрязненных растворов. Он широко применяется для очистки природного газа и некоторых других газов. Для очистки нефтезаводских газов используют ДЭА. Для избирательной абсорбции H_2S в присутствии CO_2 можно применять ТЭА и МДЭА.

Концентрация раствора амина может меняться в широких пределах. Установлено, что уменьшение концентрации аминов приводит к снижению коррозии аппаратуры, поэтому оптимальной является концентрация, равная 15–20



Теоретические основы процесса жидкостной экстракции

Под **жидкостной экстракцией** понимают процесс перехода одного или нескольких растворенных веществ из одной жидкой фазы в другую, практически нерастворимую в первой, но растворяющую эти вещества. Процесс протекает при непосредственном контакте двух жидких фаз. Таким образом, при разделении экстракцией компоненты раствора распределяются между двумя взаимно нерастворимыми жидкостями. Например, уксусная кислота может выделяться из водных растворов экстракцией этилацетатом. Смесь уксусной кислоты и ацетона можно разделить, смешивая ее с водой и хлороформом; при этом кислота будет предпочтительно переходить в воду, а ацетон – в хлороформ. Экстрагирующую жидкость называют **экстрагентом**, или **растворителем**. Раствор извлеченных веществ в экстрагенте называют **экстрактом**, а раствор, из которого удалены экстрагируемые компоненты, – **рафинатом**.

Экстракцию из твердых веществ жидкостью (растворителем) часто называют **экстрагированием**. Если в этом процессе используется вода, то такую экстракцию называют **выщелачиванием**.

Жидкостная экстракция применяется в тех случаях, когда прямые методы разделения смесей непригодны или когда, несмотря на недостатки экстракционных способов разделения, затраты на другие методы оказываются большими. Наряду с экстракцией можно использовать и другие массообменные процессы.



Теоретические основы процесса жидкостной экстракции

1. Экстракцию можно использовать вместо методов непосредственного разделения смесей (например, вместо ректификации), если последние стоят дороже. Сюда относятся:

а) Разделение близкокипящих жидкостей. Типичным примером служит разделение бутадиена ($T_{кип} = -4.75 \text{ }^\circ\text{C}$) и бутиленов ($T_{кип}$ от -5 до $-6 \text{ }^\circ\text{C}$), которое трудно осуществить дистилляционными методами; однако разделение этих компонентов можно легко провести экстракцией медно-аммиачным ацетатным раствором.

б) Разделение жидких смесей с малой относительной летучестью компонентов. Так, например, в системе вода–уксусная кислота, несмотря на сравнительно большую разницу температур кипения, относительная летучесть невелика. Кроме того, при выделении уксусной кислоты из разбавленных водных растворов перегонкой необходимо отгонять значительные объемы воды. Гораздо экономичнее извлекать уксусную кислоту из разбавленных водных растворов экстракцией этилацетатом или смесью этилацетата и бензола.

в) Разделение соединений, температуры кипения которых столь велики, что их обычно разделяют при помощи глубоковакуумной, или молекулярной дистилляции. Например, высшие жирные кислоты и витамины можно выделять из природных масел экстракцией жидким пропаном вместо применения для этой цели глубокого вакуума (молекулярной дистилляции).



Теоретические основы процесса жидкостной экстракции

г) Удешевление процесса концентрирования растворов выпариванием. Так, бензойная кислота может быть выделена из разбавленных водных растворов выпариванием воды (теплота испарения $2.26 \cdot 10^6$ Дж/кг). Выгоднее, однако, предварительно экстрагировать бензойную кислоту бензолом. При этом можно повысить концентрацию кислоты в растворе в 10 раз (теплота испарения бензола составляет лишь $0.40 \cdot 10^6$ Дж/кг).

2. Экстракцию можно применять для разделения смесей в тех случаях, когда методы непосредственного разделения компонентов оказываются непригодными:

а) Разделение веществ, чувствительных к воздействию повышенных температур. Пенициллин и большую часть других антибиотиков, находящихся, например, в разбавленном ферментативном растворе, нельзя концентрировать выпариванием из-за разрушения этих соединений при температурах кипения воды. Для концентрирования подобных соединений успешно используют экстракцию органическими растворителями; при этом антибиотики очищаются также от других продуктов ферментативного превращения.

б) Разделение веществ, образующих азеотропные смеси. Так, метилэтилкетон и воду можно разделить экстракцией воды концентрированным рассолом хлорида кальция или экстракцией кетона трихлорэтаном. Как известно, азеотропные смеси не могут быть разделены дистилляцией.



Теоретические основы процесса жидкостной экстракции

г) Удешевление процесса концентрирования растворов выпариванием. Так, бензойная кислота может быть выделена из разбавленных водных растворов выпариванием воды (теплота испарения $2.26 \cdot 10^6$ Дж/кг). Выгоднее, однако, предварительно экстрагировать бензойную кислоту бензолом. При этом можно повысить концентрацию кислоты в растворе в 10 раз (теплота испарения бензола составляет лишь $0.40 \cdot 10^6$ Дж/кг).

2. Экстракцию можно применять для разделения смесей в тех случаях, когда методы непосредственного разделения компонентов оказываются непригодными:

а) Разделение веществ, чувствительных к воздействию повышенных температур. Пенициллин и большую часть других антибиотиков, находящихся, например, в разбавленном ферментативном растворе, нельзя концентрировать выпариванием из-за разрушения этих соединений при температурах кипения воды.

б) Разделение веществ, образующих азеотропные смеси. Так, метилэтилкетон и воду можно разделить экстракцией воды концентрированным рассолом хлорида кальция или экстракцией кетона трихлорэтаном. Как известно, азеотропные смеси не могут быть разделены дистилляцией.

в) Разделение сложных смесей на классы соединений одинакового химического строения, температуры кипения которых перекрывают друг друга. Например, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) отделяются от предельных углеводородов, кипящих в том же интервале температур, экстракцией жидкой двуокисью серы, фурфуролом или диэтиленгликолем.



Выбор экстрагента (растворителя)

Экстрагенты классифицируют по разным признакам. Например, по химическому характеру различают три класса экстрагентов:

А – Углеводороды: алифатические насыщенные (гексан, октан, декан); алифатические ненасыщенные (пентен, гексен); циклопарафины (циклогексан); ароматические (бензол, толуол) и другие, например стирол, тетралин, декалин.

Б – Соединения, в молекуле которых содержится одна функциональная группа атомов, например спирты (амиловый, октиловый), эфиры простые (диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир), эфиры сложные (этилацетат), кетоны (метилбутилкетон), нитросоединения (нитробензол), а также галогенпроизводные углеводородов (хлороформ, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол), серосодержащие соединения (сероуглерод, тиофен).

В – соединения, в молекуле которых содержится более одной функциональной группы атомов, например 2-хлоранилин.



Выбор экстрагента (растворителя)

Существует классификация растворителей по их способности образовывать водородные связи.

I – способность образовывать прочные водородные связи (воды, гликоли, глицерин, аминоспирты, оксикислоты);

II – наличие активных атомов водорода или полярных групп, содержащих азот или кислород (одноатомные спирты, кислоты, фенолы, первичные и вторичные амины);

III – отсутствие активных атомов водорода, наличие полярных групп содержащих азот или кислород (эферы, кетоны, третичные амины, нитросоединения);

IV – наличие активных атомов водорода (дихлорметан, хлороформ, дихлорэтан);

V – неспособность образовывать водородные связи, отсутствие активных атомов водорода (углеводороды, четыреххлористый углерод, сероуглерод).