

Глава 2. Что такое перегонка и как она работает.

2-1

Давление паров

Каждое вещество представляет собой набор атомов и/или молекул, которые удерживаются вместе взаимным притяжением. Температура этого определяется кинетической энергией этих молекул - чем больше их скорость и чем чаще они сталкиваются – тем выше температура. В зависимости от температуры и давления, молекулы могут быть упакованы тесно, как в твердом теле или жидкости, а могут почти свободно передвигаться в виде пара. Эти различные состояния вещества называются фазами, и переход от одной фазы в другую предполагает поглощения или высвобождения большого количества энергии в виде тепла.

Молекулы могут вырваться из объема твердого или жидкого вещества в форме паров. Когда они выходят из твердых веществ, это называется сублимацией, из жидкости - испарением.

Молекулы могут испаряться (сублимироваться), только при наличии достаточно высокой энергии, чтобы пройти через барьер на поверхности вещества. Этот барьер получается, поскольку на поверхности вещества сила притяжения молекул направлена внутрь жидкого (твердого) вещества, туда, где этих молекул больше. Внутри самого вещества силы притяжения действуют со всех сторон и уравнивают друг друга.

Это очень мощная сила и называется поверхностным натяжением, т.е на поверхности появляется своеобразная "кожа", не позволяющая молекулам покидать жидкость. Поверхностное натяжение вызывает образование мениска в месте примыкания к стеклу (изогнутый мениск, видимый как "прилипание"), заставляет шарики ртути разбегаться, как шарикоподшипники. Поверхностное натяжение является достаточно сильным, что позволяет многим насекомым, тяжелее воды, ходить по ней!

Чтобы преодолеть это притяжение требуется придать молекулам энергию большую, чем их энергия внутри в жидкости. Чем сильнее сила притяже-

ния между молекулами в жидкости, тем труднее ее испарить. Покидая жидкость или твердое вещество эти энергичные молекулы повышают давление окружающей среды.

- **Каждое вещество при заданной температуре создает определенное давление, известное как парциальное. Общее же давление определяется всеми веществами, присутствующими в парах.**

Не следует путать давление паров с запахом! Это правда, что ароматы и запахи - молекулы, которые пришли к нам по воздуху, но сильный запах не означает высокое давление паров. К веществам с очень сильным запахом относятся, например, меркаптаны, включающие в себя знаменитую "струю скункса". Для того, чтобы почувствовать ее, достаточно нескольких молекул. При дистилляции этанол дает менее сильный запах, чем всем знакомые сивушные спирты, имеющие незначительное парциальное давление.

Проиллюстрировать, как парциальное давление вещества сказывается на общем давлении можно при помощи простого школьного эксперимента.

- **Внимание! Ртуть токсична, пожалуйста, не пытайтесь повторить этот эксперимент у себя дома!**

Возьмите длинную стеклянную трубку, запаянную с одного конца и заполните ее полностью ртутью, а затем открытым концом погрузите в емкость, также заполненную ртутью (рис. 2.2). Через некоторое время над ртутью появится пустое пространство, иногда называемое торричеллиевой пустотой, а высота столбика ртути в трубке будет около 760 мм (30 дюймов), причем эта высота на уровне моря не будет зависеть ни от наклона трубки, ни от ее диаметра. Это пустое пространство, вакуум, и вес ртутного столба этой высоты уравновесит обычное давление атмосферы. Если бы мы заполнили трубку водой, высота жидкости была бы около 9 метров (30 футов) в высоту!

Теперь введем пипеткой через нижнюю часть трубки несколько капель воды. Вода, значительно легче ртути и всплывет на ее поверхность, а потом за-

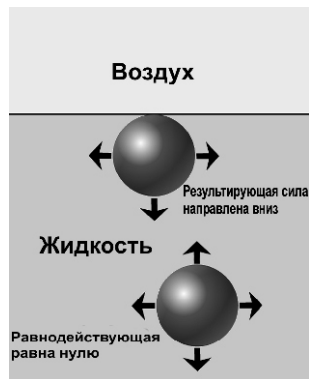


Рисунок 2-1

3 The Compleat Distiller или Наш Человек у Apparata

кипит и начнет быстро испаряться в вакууме. По мере выкипания уровень ртути будет падать, так как созданное водяным паром давление частично уравнивает атмосферное (трубки В и С).

В конце концов, Вы останетесь с несколькими каплями воды, спокойно плавающими на поверхности ртути. К этому времени высота ртутного столба понизится примерно на дюйм или два. Добавление большего количества воды приведет лишь к увеличению слоя воды поверх ртути, но свободное пространство над жидкостью не будет увеличиваться в размерах (трубы D и E).

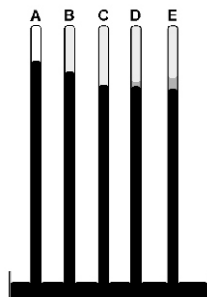


Рисунок 2-2

Снижение высоты ртутного столба непосредственно отражает парциальное давление водяного пара. Каждое вещество при данной температуре создаст совершенно определенное давление, зависящее от природы этого вещества. Если пространство ограничено и пары не имеют возможности выходить, оно будет содержать максимальную концентрацию молекул вещества, которые могут находиться в виде пара. Когда эта точка будет достигнута, пар называется насыщенным. В насыщенных парах, скорость испарения молекул равна скорости их конденсации. Давление, при котором это создается, называется давлением насыщенного пара, и есть характерная величина для каждого вещества.

При увеличении температуры в емкости, слой воды над ртутью опять закипит и уровень ртути упадет. При 100°C (212°F) ртуть полностью будет вытеснена в чашку, а давление паров воды будет равно давлению окружающей атмосферы. Этим методом определяют температуру кипения вещества.

Чем ниже давление окружающей атмосферы, тем ниже точка кипения. Увеличение окружающего давления, как в скороварке, наоборот, повысит температуру кипения. Эти выводы очень важны для понимания процесса дистилляции.

Если Вы хотите изучить процессы испарения более подробно, обратитесь к главе 8, где мы подробно покажем, как можно использовать эти знания, чтобы точно рассчитать концентрацию этанола, которую Вы получите на каждом этапе перегонки.

2-2**Кипение**

Капли воды в упомянутом выше приборе закипают при температурах значительно ниже обычных 100°C , так как и давление было значительно ниже, чем обычно. Испарение с поверхности жидкости медленный, но стабильный процесс, который происходит при любых температурах, ниже точки замерзания этой жидкости. Кипение — процесс парообразования внутри жидкости. При достаточно высокой температуре давление пара становится выше давления внутри жидкости, и внутри нее начинают образовываться пузырьки пара, которые (в условиях земного притяжения) всплывают наверх. В кипящей жидкости, испарение происходит внутри жидкости, а не только с ее поверхности. Пузырьки создают новые поверхности испарения по всему объему жидкости.

Так как давление в жидкости несколько выше, чем на поверхности, из-за веса самой жидкости, пузырьки начинают расширяться по мере подъема к поверхности, что делает испарение более интенсивным, чем обычное испарение, хотя на самом деле тот же процесс. Независимо от названия процесса (испарение и кипение), молекулам жидкости требуется придать дополнительное количество энергии для преодоления сил поверхностного натяжения, где бы эта поверхность не находилась - на поверхности жидкости или в окружающей пузырьки. Кипения существенно ускоряет испарение, увеличивая общую площадь, но и требует существенно большей энергии для ускорения большего количества молекул.

В науке количество тепловой энергии, которое требуется для повышения температуры одного грамма чистой воды на 1°C называется калорией (calorie). Тысяча калорий называется килокалорией и это то, что мы используем для измерения энергии, содержащейся в пищевых продуктах при их полной утилизации в организме человека. Таким образом для нагрева чистой воды от 20°C (68°F) до температуры кипения 100°C (212°F) требуется всего 80 калорий, но чтобы испарить 1 грамм воды при кипении, требуется дополнительно ввести 540 калорий! Поверхностное натяжение воды, возможно, не кажется слишком большим для нас, но и для молекул это огромное препятствие для перехода!

Такие физические константы, как температура кипения жидкости измеряется в стандартных условиях. При нагреве жидкости, в зависимости от ее чистоты, ее можно перегреть и выше стандартных 100°C без признаков собственно кипения. Это происходит в следствии необходимости в большей энергии для создания пузырька, чем требуется для испарения жидкости внутри

него. Но как только первый пузырек образуется он вызывает образование других, температура падает и мы наблюдаем привычную картину кипения.

Для закипания такой перегретой жидкости достаточно небольшого удара для образования значительного количества пузырьков, что, в свою очередь, вызывает резкое увеличение объема кипящей жидкости известное также, как взрывообразное вскипание. Размещение внутри сосуда с жидкостью предметов с острыми краями способствует образованию на них первых пузырьков и позволяет предотвратить это драматическое явление. В лабораториях для этого используют т.н. "кипяильники" (куски неглазированной керамики), но в обычных перегонных кубах таких поверхностей достаточно и взрывообразное вскипание обычно не наблюдается. Более подробно проблемы вскипания будут рассмотрены в главе 4, в качестве одного из факторов управления котлом.

2-3

Смеси и растворы.

Все вещества состоят из атомов и молекул, которые имеют электрические заряды. В зависимости от величины заряда и его знака, могут притягивать друг друга или отталкивать с различной силой.

В зависимости от природы веществ смеси характер взаимодействия может различаться. Если молекулы активно отталкиваются друг от друга, как в случае масла и воды, они будут быстро отделены друг от друга, такие вещества называют несмешивающимися. Такие смеси могут быть легко отделены с помощью механических средств - фильтрация в случае твердого и жидкого (песка и воды, например), или декантации, т.е. отбора одного из веществ смеси (ранее упомянутое масло и вода). Существует, однако, исключение из этого правила: когда несмешивающихся компоненты измельчены до очень малых размеров, тепловое движение молекул препятствует последующему разделению. Это частный случай процесса, называемого гомогенизации, но он практически никак не используется при дистилляции.

Если молекулы сильно притягиваются друг к другу, они могут химически взаимодействовать, образуя новые соединения, уменьшая содержание исходных веществ смеси. Метаболизм живых существ это последовательная серия определенных химических реакций, хорошим примером которых является превращение сахара в двуокись углерода и этанол. Получить исходный сахар обратно уже невозможно, он уже не существует.

Если притяжение между молекулами умеренное, вещества могут образовывать раствор. В этом случае молекулы двух веществ перемешаны и нет никакой возможности разделить их с помощью механических средств, таких как фильтрации или центрифугирования. Однако в растворе исходные вещества все еще существуют и сохраняют свои уникальные свойства, такие как парциальное давление паров.

Вода является отличным растворителем для многих веществ. Сложность состава морской воды или человеческой крови является яркой иллюстрацией этого утверждения. Минеральные соли и большинство (но не все!) твердых веществ имеют очень низкое давление паров, которое мы можем считать равным нулю. Если растворить чайную ложку соли на стакан воды, а затем дать воде испариться, Вы в конечном итоге получите в чашке исходную чайную ложку соли. Вода испаряется, а соли нет. Кипения воды просто ускоряет процесс, но конечный результат все тот же.

То же самое относится и к масляным растворам в бензине. Масло и бензин имеют химически схожие молекулы, но давление паров масла намного ниже, чем давление паров бензина. Если Вы хотите покрыть какой-то предмет очень тонким слоем масла, растворите масло в бензине, а потом испарите смесь, бензин испарится, а масло нет, мы получим очень тонкую и равномерную пленку масла на поверхности предмета (это трюк опытных часовщиков!)

Это сравнительно легкие решения для разделения веществ, когда давление их паров сильно различаются. Что же происходит, когда Вы пытаетесь разделить вещества с близкими давлениями паров?

Чистая вода находится в жидком состоянии до температуры кипения 100°C (212°F) при нормальном атмосферном давлении (760 мм ртутного столба) и имеет поверхностное натяжение $54,9$ дин/см² (дин является единицей силы и определен в Приложении 1). Чистый этанол кипит при $78,5^{\circ}\text{C}$ ($173,3^{\circ}\text{F}$) и имеет поверхностное натяжение $21,38$ дин/см².

Вы, наверное, догадались, что этанол имеет более высокое давление паров, чем вода, так как у него ниже поверхностное натяжение. Т.е. они гораздо ближе по свойствам, чем смеси соли и воды или масла и бензина.

Теперь, как Вы делали с раствором соли в воде, попытайтесь разделить смесь спирта и воды полным испарением. Что Вы получаете? Пустую чашку! Однако, если жидкость испарять не до конца, то более летучий этанол будет ис-

7 The Compleat Distiller или Наш Человек у Apparata

паряется быстрее, чем вода. Вы получите чашку содержащую небольшое количество воды, но если Вы собрали образующийся пар, то это не будет чистый этанол, а по-прежнему смесь спирта и воды. Иначе говоря, разделить подобные смеси гораздо труднее, чем растворы солей в воде или масла в бензине.

Вы можете попробовать медленно нагреть такую смесь до температуры немного выше точки кипения чистого этилового спирта, но ниже, чем у воды, предположив, что этанол испарится, а вода нет. Правильно?

Неправильно! Многие люди пробовали это, они все были посрамлены законами физики. Как Вы нагреваете смесь, конечно молекулы этанола будет выходить из жидкости быстрее, чем молекулы воды, но Вы не сможете предотвратить испарение последней. Вы можете закончить свой опыт с небольшим количеством чистой воды в испарительной чашке, но пары будут представлять собой смесь этанола и воды. Однако, эта идея становится все ближе к правильному решению.

Что произойдет, если Вы кипятите смесь с максимальной скоростью? Все останется прежним, но произойдет быстрее! В конце концов, скорость подвода тепла скажется только на времени испарения.

Чтобы разобраться в этом, нам необходимо изучить поведение смеси. В общем, температура кипения смеси будет находиться где-то между температурами кипения ее компонентов. При этом смесь кипит при температуре, которая зависит от относительной концентрации компонентов смеси, причем получаемый пар является смесью двух веществ. Пар будет не произвольной смесью спирта и воды, а совершенно определенной. При любой температуре, вещества с более высоким давлением паров будут образовывать больше паров, чем менее летучие вещества.

Для этанола и воды, это означает, что в итоге Вы получите пары, содержащие большую долю молекул этанола, чем в исходной смеси. Отлично! Теперь Вы можете сконденсировать эти пары и насладиться хорошим напитком, который является именно тем, чем он был в старые добрые времена. Можно повторить процесс еще раз, это не займет много времени, а дистиллят станет крепче. Ну и так далее.

То, что мы только что описали с водой и этанолом распространяется на многие другие вещества, в том числе соединения, упомянутые в главе I. Некоторые из них имеют большее давление паров, чем этанол, а несколько меньшее.

Некоторые из них имеют приятный аромат, а некоторые создают только головную боль. Повторная дистилляция увеличивает концентрацию этанола, но и изменяет концентрацию других веществ смеси. Конечным результатом является более крепкая жидкость с меньшим количеством ароматов и меньшим похмельем после ее употребления.

В настоящее время сформировалось два подхода к разделению подобных смесей. Спирт производили в больших дистилляторах путем перегонки два, три или даже четыре раза, а затем либо очищали или оставляли для созревания перед употреблением (подробнее об этом позже). Это было удобно для текущих коммерческих операций, поскольку на место произведенного в предыдущие годы спирта поступал свежий продукт.

В меньших масштабах, например, для производства лекарственных средств и бальзамов, смесь подвергают большему количеству последовательных перегонок, чтобы достичь максимально возможной чистоты этанола. Отдельно на чистом спирте настаиваются (или перегоняются) растения или пряности. Чистый спирт смешивается с этими настоями в нужных пропорциях, туда могут добавляться и другие ингредиенты для получения желаемого вкуса и цвета. Полученные таким путем продукты требуют значительно меньшего времени созревания, чем их «натуральные» родственники, но они часто оказываются предпочтительнее, поскольку некоторые тонкие ароматы не могут быть произведены иным способом.

Такие растительные бальзамы и лекарства часто производили послушниками монашеских орденов. Братья объединяли знание трав и их сочетаний, лекарственном действии, имели территории для возделывания и защиты редких трав, а также время для выполнения сложных процессов получения напитков и их очистки.

Для завершения обсуждения концентрирования этанола повторной перегонкой, мы должны рассмотреть явление азеотропии. При неоднократном повторении испарения кипящей смеси и конденсации паров, мы получаем дистиллят, который содержит все большую и большую концентрацию этанола. Это работает, пока раствор не станет содержать около 96% этанола и 4% воды, которое называют "азеотропом". Последующие перегонки дадут пар с содержанием этанола, как и в жидкости, 96% и 4%. Это естественный верхний предел перегонки путем многократных дистилляций. Еще одним неожиданным результатом азеотропии будет то, что температура кипения 96% спиртового раствора ниже, чем у чистого этилового спирта!

Чтобы получить 100%-ный чистый этанол (что часто необходимо химикам и энтузиастам альтернативных видов топлива), Вы должны преодолеть состояние азеотропии, что требует добавления третьего вещества способного разорвать молекулярное притяжение между водой и спиртом. Наиболее эффективным для этого является бензол, который является высокотоксичным.

К счастью, Вам не нужно беспокоиться. 96%-ный спирт является отличным растворителем для приготовления экстрактов и эссенции, а если Вы собираетесь производить 40%-ные водки, зачем предпринимать усилия для удаления воды только для того, чтобы вернуть ее назад?

2-4 **Графическое изображение смесей.**

По меткому выражению Конфуция: "Хорошее изображение стоит тысячи слов", и несколько графиков могут помочь в создании ясного понимания того, что происходит, когда смеси нагревают и конденсируют и абсолютно необходимы при проектировании любого типа эффективных аппаратов для дистилляции.

Давайте начнем со смеси метанола и воды, где в воде растворено $X\%$ метанола от общего объема. Мы выбрали метанол, поскольку его характеристики очень близки к этанолу, но не осложнены явлением азеотропии. (Метанол это не то, что Вы можете найти в бутылках с этикеткой "спирт". Даже небольшое количество этого спирта в этаноле делает смесь смертельно ядовитой, причем он не может быть очищен путем простой дистилляции).

Построим график кипения раствора метанола и



Рисунок 2-3

воды в зависимости от содержания метанола (рис. 2.3).

В верхнем левом углу показано, что точка кипения раствора, содержащего $X\%$ метанола T_x в $^{\circ}\text{C}$. Пары имеют уже более высокий процент метанола, потому что он имеет более высокое парциальное давление, чем давление паров воды (показано в правом верхнем углу выше точку T_x , C), и эти сконденсированные смеси будут кипеть уже при T_y , $^{\circ}\text{C}$. Последующие испарения и конденсации показаны на рисунке 2.4. Когда концентрация сконденсированной жидкости приблизится к 100% метанола, температура кипения станет равной $64,7^{\circ}\text{C}$.

Соединение верхних и нижних точек даст нам две кривые (рис. 2.5). Верхняя называется линией кипения. Любая точка выше нее это пар, а все, что ниже нижней линии (линии росы) - жидкость.

Точки, лежащие между линиями представляют собой динамическую смесь жидкости и пара. Как только температура жидкости достигнет температуры линии росы, она начнет испаряться, достигнет линии ки-



Рисунок 2-4.

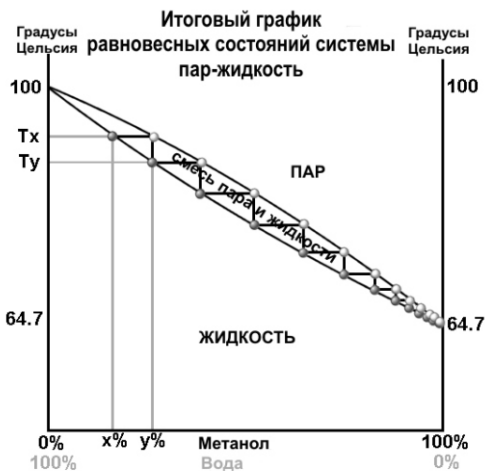


Рисунок 2-5.

пения, которое, как известно, происходит при постоянной для данного состава смеси температуре, кипение будет происходить до того момента, пока вся жидкость не испарится. Жидкость и пар в такой ситуации находится в равновесии, а диаграммы, подобные этой, называются диаграммами равновесия. Рис. 2-5

2-5

Тарелки

Область, в которой пар конденсируется, а затем испаряется снова называется тарелкой. Этот термин происходит от названия промышленных устройств для фракционирования нефти, которые состоят из системы лотков или тарелок, заполненных жидкостью, через которую пробулькивался пар.

Каждую из горизонтальных линий на рис. 2-5 можно считать "тарелкой". Конечно, эти "тарелки" являются воображаемыми, их положение будет зависеть от того, какую начальную точку вы выбрали на кривой равновесия.

2-5-1 Влияние азеотропии.

Равновесная диаграмма для метанола и воды решается довольно просто. В случае смеси этанол-вода она более сложна, с изломом в нижней части кривой. Этот излом вызван образованием азеотропа при концентрации этанола 96%. Испарение жидкости при этой концентрации этанола дает пары того же состава, как жидкость. Если же Вы испаряете смесь крепче 96% этанола, концентрация этанола в парах будет меньше, чем в жидкости и, система будет стремиться вернуться к точке азеотропии.

Дистилляция при атмосферном давлении не может дать концентрацию этанола выше 96%. Но можно получить более высокую концентрацию используя перегонку под вакуумом, правда, это требует специальной аппаратуры. К счастью 95% этанола более чем достаточно для наших нужд.



Рисунок 2-6

Ученые вывели уравнения для расчета числа теоретических тарелок, необходимых для достижения любой желаемой степени чистоты в перегонки. Если эти расчеты выполнены для этанола и воды, оказывается, что 95% этанола требуют, по крайней мере 12 тарелок при условиях полного отбора возврата флегмы (см. следующую главу, где обсуждается это явление). В данной главе мы не будем утруждать Вас расчетами, а подробно рассмотрим их в главе 8.

- **Ключевым моментом является то, что чем выше давление паров вещества, тем легче его молекулам перейти из жидкой в паровую фазу, и тем больше его содержание в этом паре.**

Мы описали, что происходит со смесью двух веществ, чтобы упростить понимание процесса, но те же принципы применяются к смеси из трех или более веществ.

2-6

Очистка и облагораживание.

Мы упоминали ранее, что вкусо-ароматические вещества, в таких напитках как ром или виски, образуются в процессе брожения. К сожалению, ряд соединений не очень приятны, а могут быть просто отвратительны или даже ядовиты!

К таким веществам относят сивушные спирты (от немецкого "Fusel" или "плохой алкоголь"), некоторые масла и летучие эфиры. Ряд из этих веществ способствуют облагораживанию вкуса и букета, но это редкое исключение, но все остальные являются основным источником похмелья!

Уголь может очистить спирт от многих родственных соединений, как приятных и нет. Многие бренды коммерческих напитков фильтруют через древесный уголь, или хранят в обугленных бочках, что, как утверждают, улучшает вкус и аромат.

Химики довольно подробно изучили процесс сорбции химических загрязнений активным углем и мы можем использовать это с выгодой для себя. Обратите внимание на слово адсорбция (связывание), а не поглощение.

Поглощение - это что делает губка с водой, которая остается в отверстиях и порах губки.

При адсорбция молекулы загрязнителя удерживаются на внутренней поверхности пористого угля электростатическим притяжением или образованием химических связей.

Процесс производства активного угля тщательно подобран для очистки конкретных веществ и включает в себя подбор сырья, его обжиг (пиролиз) при очень высоких температурах в отсутствие кислорода и последующей обработки водяным паром. Он способен физически адсорбировать вещества, благодаря огромной поверхности образующихся при подготовке пор - свыше 1000 квадратных метров (четверть акра) в граммe (трудно поверить, но это так!).

- **Помните, что очистка активированным углем имеет физическую, а не химическую природу.**

Приобретая активный уголь для очистки спирта будьте осторожны в его выборе. Уголь для аквариума работать не будет! Это дешевые смеси многих видов древесного угля, которые могут удалить некоторые из примесей спирта, но также могут добавить и свои неприятно пахнущие или невкусные вещества. Рыба не против, но не Вы!

Подходящим будут только те виды угля, которые специально изготовлены для очистки спирта путем его угольной фильтрации. Более подробная информация о активированного угля дана в Приложении 4.

Удаление загрязнений является быстрым и эффективным методом борьбы с ними, смешивая такой спирт с пряностями вы получите широкий ассортимент напитков.

2-7

Созревание (выдержка) спиртов.

Так же, как вино облагораживается при хранении и выдержке в деревянных бочках, так и спирт получает новый букет, особенно если мы хотим вкус оригинальные напитки брожения, такие как ром, виски или бренди.

Деревянные бочки позволяют малому и контролируемому количеству кислорода, контактировать с их содержимым. Кислород, наряду с веществами, выделенными самой древесиной, участвует в сложных химических реакциях. Кислоты, спирты, дубильные и другие вещества реагируют друг с другом, производя широкий спектр новых соединений. Длинноцепочечные спирты сивуш-

ной группы превращаются в сложные эфиры и другие соединения, которые добавляют вкус и облагораживают напиток.

Эти процессы требуют много времени, которое зависит от размера бочки, большие бочки требуют большей продолжительности, поскольку что там меньшая площадь поверхности приходится на единицу объема жидкости, поэтому необходимо извлечь большее количество соединений из древесины и кислорода через стенки бочки.

Этот процесс созревания не имеет ничего общего с какой-то непонятной способностью химических соединений "просачиваться" через дерево и исчезать из жидкости.

Некоторые люди в прошлом серьезно утверждали, что сивушные масла именно это и проделывают, потому что они - масла, т.е. "скользкие"! Такое недоразумение указывает на необходимость осторожности при чтении старых руководств по производству напитков - часто авторы не понимали природу процессов, которые они же использовали.