

57
A-33



Химический факультет

Кафедра физической химии

А. Г. АНИКИН

**ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1968

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета МГУ.

Официальные оппоненты: академик С. И. Вольфович, доктор химических наук Н. Л. Либерман, профессор Девятых Г. Г.

Рецензирующая организация: Институт Пластических масс Министерства химической промышленности.

Автореферат разослан 1968 г.

Защита состоится в 1968 г.
на заседании Совета химического факультета МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета.

Ученый секретарь
кандидат химических наук

(В. М. Демьянович)

54
A33
ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В В Е Д Е Н И Е

Получение веществ с заранее заданными свойствами - основная задача химии. Существенным этапом ее решения является разделение природных и промышленных смесей веществ с целью выделения чистого индивидуального вещества. Это необходимо во-первых для определения действительных физико-химических констант этих веществ, без чего нельзя рассчитать термодинамически направление и пределы протекания химических реакций с данным веществом. Кроме того чистые вещества важны и для многих практических применений. Наиболее полно разделяются изотопы и полупроводники. Так в практически используемых полупроводниковых веществах примеси составляют 10^{-7} - 10^{-8} мольного процента. Значительно хуже обстоит дело с органическими веществами; в наиболее чистых из них примеси составляют 10^{-2} и лишь в единичных эталонных 10^{-3} мол.%.
316201

Такое редкое различие обусловлено особенностями органических веществ. Геометрическая, электрическая и магнитная асимметрия органических молекул способствуют взаимодействию между молекулами разделяемых соединений. В то же время физические и химические свойства разделяемых органических молекул часто сходны. Теплопроводность органических молекул значительно ниже, что приводит к большим градиентам температур в процессах разделения. Существенно более низкая электропроводность /большинство органических веществ - диэлектрики/ не позволяет применять электромагнитные методы перемешивания разделяемых смесей. Все это вместе взятое и приводит к тому, что известные методы разделения дают существенно худшие результаты при разделении смесей органических веществ. Едва ли нужно доказывать важность получения чистых органических веществ. В последнее время, например, появилась необходимость в чистых органических мономерах, что необходимо для повышения качества полимеров. Теория предсказывает органические сверхпроводники при не очень низких температурах. В последнее время очистку неорганических полупроводников ведут через стадию элементоорганических веществ.

Ректификация во многих случаях не удовлетворяет требованиям очистки: она трудно применима к высокоплавким веществам, термолабильным, нередко трудноразделяемым комплексам, например, изомерам. Все это приводит к необходимости решения следующих вопросов: 1/термодинамически и кинетически сопоставить основные физико-химические методы разделения для выбора наиболее эффективных; 2/ применить их к органическим веществам и в первую очередь к мономерам; 3/ попытаться разработать

более эффективные методы разделения и 4/ выбрать и возможно доработать наиболее точный метод контроля чистоты органических веществ.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Наиболее чистые вещества с содержанием примеси 10^{-9} - $10^{-10}\%$ получают именно кристаллизационными методами разделения /зонной плавкой/, соответственно этому и эффективные коэффициенты распределения кристаллизационных методов разделения наиболее отличны от единицы. Эффективные коэффициенты распределения наиболее распространенного метода очистки органических веществ - перегонки ближе к единице; еще ближе к единице коэффициенты таких методов разделения, таких как термодиффузия. Таким образом уже сравнение эффективных коэффициентов распределения показывает наибольшую эффективность кристаллизационных методов разделения. Однако такое сопоставление недостаточно для выявления наиболее эффективного метода разделения, т.к. всегда можно предположить, что метод недостаточно разработан и потому его возможности не полностью исчерпаны. Для полного решения вопроса, надо сопоставить и термодинамические коэффициенты распределения, т.е. коэффициенты распределения в наиболее совершенном, равновесном процессе разделения.

Чем больше различаются между собой начальное и конечное состояния смеси в элементарном акте разделения, тем полнее само разделение. Фазовые методы разделения - перегонка, кристаллизация и сублимация - наиболее эффективны, т.к. начальное и конечное состояние - две различные фазы - различаются качественно: наиболее велико различие между кристаллами /дальний порядок/ и газом /беспорядок/ - поэтому следует считать, что сублимация будет наиболее эффективным методом разделения; кристаллизация из расплава занимает среднее положение /дальний порядок в кристаллах и ближний порядок жидкости и хаотичный - в газе/. Однофазные методы - такие как термодиффузия еще менее эффективны, т.к. различие начального и конечного состояния только количественное. Чем термодинамически совершеннее метод разделения, тем более отличным от единицы должен быть его термодинамический коэффициент распределения - отношение концентраций примеси в двух равновесных фазах в начальный момент выделения 2-ой фазы. В литературе найдено только одно уравнение для термодинамического коэффициента распределения процесса кристаллизации из расплава, составленное по величинам парциальных энтропии и энтальпии примеси, растворенной в твердом и расплавленном основном веществе.

Пользуясь методами статистической термодинамики, можно найти

приближенные формулы для термодинамического коэффициента распределения всех трех фазовых методов разделения, выраженные через молекулярные параметры веществ и энергии межмолекулярного взаимодействия: получаются три однотипные уравнения: для перегонки - K_1 , для кристаллизации - K_2 , и для сублимации - K_3 .

$$K_1 = \frac{\chi_2}{\chi_{mb}} = \frac{512 \pi^5 (m^3 J_1 J_2 J_3)^{1/2} (KT)^4}{\rho \gamma h^6} \frac{1}{h^3} \left(\frac{h\nu}{2KT} \right) e^{\frac{E(T)}{KT}} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{V_0^2}{c V_0^{\infty}} \exp(U(V,T)/KT)$$

$$K_3 = \frac{\chi_{mb}}{\chi_{\infty}} = \frac{\gamma h^6 \frac{1}{h^3} \left(\frac{h\nu}{KT} \right)}{512 \pi^5 e V_0 (KT)^3 (m^3 J_1 J_2 J_3)^{1/2}}$$

где m - масса молекулы примеси, J_i - ее главные моменты инерции, ρ - давление пара, γ - число симметрии молекулы, $E(T)$ - потенциальная энергия молекулы примеси в кристаллах, g - колебательная сумма для молекулярных колебаний молекул примеси в решетке, ν - частота молекулярных колебаний примеси, V_0^2 ; V_0^{∞} - объемы на молекулу основного компонента в газе и жидкости.

Недостаточное количество данных об энергии взаимодействия молекул, особенно в смесях, не позволяют провести полный расчет по этим уравнениям. Приближенный расчет дал для $K < 1$: $K_3 < K_2 < K_1$

В тройной точке соотношение этих трех коэффициентов таково

$$\frac{K_{суб.}}{K_{пер.} K_{кр.}} = 1$$

Таким образом термодинамическая оценка подтверждает, что наиболее отличны от единицы термодинамические коэффициенты сублимации и кристаллизации.

КРИОСКОПИЯ

Для контроля разделения органических веществ был разработан оптимальный вариант криоскопического метода определения общего количества примесей, температур кристаллизации и криоскопических констант. Этот метод чувствителен к малым количествам примесей и не за-

висит от их природы. Интервал температур кристаллизации от -150° до +100-150°С. Запись кривых кристаллизации автоматическая на реконструированном электронном потенциометре ЭПП-09. Величина образца составляет в макро-варианте 1-2 г, в микро-варианте 10⁻²г. Точность определения примесей в пределах 0,05 до 0,010 мольного процента. Метод проверен на искусственных смесях путем сопоставления криоскопических констант с надежными литературными данными /Россини/ и в одном случае сопоставлением с калориметрическим определением. Установка применяется в лабораториях Химфака, некоторых Институтах Москвы, Калуги, Свердловска и Варшавы.

Таблица I

Сводные данные по температурам кристаллизации и чистоте исследуемых соединений

Тип соединения	Название вещества	Криоскопическая константа, мольные доли на градус Эксперим. Литерат. данные	Количества мл	Температура кристаллизации, °С		Количество примесей, мол. %		
				Исходное вещество	Абсолютно чистого			
I	2	3	4	5	6	7	8	9
n-Гексан		0,0500 0,0504	0,0507	1,2 2,0 10,0	-96,63±0,05 -90,98±0,05 -91,00±0,05	-96,30 -90,57 -90,58	-95,347 -90,610	1,6±0,25 2,0±0,2
n-Октан		0,0540 0,0510	0,0531	1,4 8,0	-56,94±0,05 -56,97±0,05	-56,73 -56,73	-56,798	1,1±0,3 1,2±0,2
2,5-диметилгексан				1,2 5,0	-91,37±0,04 -91,38±0,05	-91,21 -91,20	-91,200	0,75±0,2 0,8±0,2
2,2,4-триметилпентан				2,0 10,0	-107,95±0,07 -108,0±0,1	-107,58 -107,40	-107,38	2,4±0,3 2,5±0,4
2,2,5,5-тетраметилгексан				1,2	-16,4±0,1 -12,64	-14,3	нет	3,6±0,2
2,3,6,6-тетраметил-октан				1,4	-73,80±0,06	-73,40	-73,28	1,2±0,2
2,2,5,5-тетраметил-декан				2,0	-87,42±0,05	-87,06	нет	0,5±0,06

I	2	3	4	5	6	7	8	9
	н-Додекан			1,8	-9,92±0,05	-9,60	-9,595	2,0±0,3
	Гептан, I			1,0	-119±0,05	-119,01	-119,035	1,9±0,2
	Октан, I			1,5	-101,96±0,05	-101,73	-101,710	1,4±0,2
	Нонан, I			1,4	-81,67±0,07	-81,50	-81,37	0,9±0,4
	Доцен, I			1,5	-66,92±0,8	-66,30	-66,31	3,7±0,5
	Метилциклопентан	0,0480	0,0488	1,5	-142,65±0,05	-142,43	-142,455	1,0±0,2
	Циклододекан	0,0370	нет	1,0	+11,07±0,05 10,8	+11,22	нет	0,6±0,2
	Транс-1,2-дибутил-циклопентан	0,0203 0,0210	нет	7,0	-62,7±0,05	-62,58	нет	0,25±0,1
	I-этилциклопентан-I			0,8	-118,55±0,1	-118,3	-118,4	1,0±0,4
	I-пропилциклопентан-I			12,0	-118,5±0,1	-118,28	нет	1,0±0,4
	I-бутилциклопентан, I			1,0	-99,07±0,05	-98,79	нет	1,1±0,2
	Дициклопентил	0,0283	0,0285	10,0	-99,04±0,06	-98,74	нет	1,0±0,2
	Дициклопентилметан	0,0250	нет	1,5	-88,35±0,1	-87,90	нет	2,0±0,4
	Циклопентилцикло-гептан	0,038	нет	1,2	-35,56±0,05	-35,40	-35,345	0,45±0,1
	I,4-эндометил-спиро-5,5-ундекан			1,0	-74,18±0,05	-74,02	нет	0,4±0,1
				1,7	-84,85±0,05	-84,61	нет	1,0±0,2
					-35,42±0,05	-34,87	нет	0,6±0,05

I	2	3	4	5	6	7	8	9
	Бензол	0,0151	0,01523	0,9	+5,35±0,04	+5,48	+5,533	0,2±0,1
	Толуол			6,0	+5,38±0,05	+5,51		0,2±0,1
	о-Ксилол			1,5	-93,36±0,05	-94,99	-94,991	1,0±0,1
	Изо-пропил-бензол / кумол			1,1	-25,33±0,04	-25,19	-25,182	0,4±0,1
				2,1	-96,30±0,05	-95,95	-96,038	1,0±0,1

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Наши работы начаты были со второго по ожидаемой эффективности метода, а именно кристаллизации из расплава. В литературе известно три его разновидности: направленная /многократная/ перекристаллизация, зонная плавка и противоточная кристаллизация. Необходимость периодического отбора жидкости после частичной ее кристаллизации ограничивает применение направленной кристаллизации. Поэтому наши работы ограничились остальными двумя вариантами.

Зонная плавка

Метод предложен Пфанном в 1952 году и заключается в проведении узких расплавленных зон по длинному твердому образцу в одном направлении. При этом примеси в зависимости от коэффициента распределения, концентрируются у одного из концов образца: при $K < 1$ в конце, при $K > 1$ в начале образца. Преимуществом зонной плавки по сравнению с направленной кристаллизацией является возможность одновременного движения многих зон и отсутствие необходимости периодического отделения маточной жидкости.

а/ Теория зонной плавки

Задача теории зонной плавки - предварительно рассчитать достигаемое распределение примеси вдоль образца. Пфани дал уравнения направленной кристаллизации и однопроходной зонной плавки. Лорд дал выражение для любого числа проходов зоны для полубесконечного образца. Браун и Маршалл, Волчек и Гельфанд дали выражения для распределения примеси после любого числа проходов для конечного образца. Однако во всех этих работах не учтена роль диффузии примеси в зоне. Вилкокс учел роль молекулярной диффузии для одного прохода зоны, но не учел конвекции, возникающей при больших скоростях движения зоны. Нами сделана попытка учесть конвекцию с помощью эффективного коэффициента диффузии D , связав его с эффективным коэффициентом распределения α , термодинамическим коэффициентом распределения K , скоростью движения зоны v и отношением плотностей жидкости и кристаллов γ уравнением:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{K} - \frac{\gamma}{D} v$$

/5/

Для проверки соотношения /5/, связывающего эффективный коэффициент распределения α со скоростью процесса при условии $K = K_0$, нами была проведена однопроходная зонная перекристаллизация бензойной кислоты при различных скоростях движения зоны. Этот опыт, а также экспериментальные данные подтвердили правильность уравнения /5/.

Это уравнение позволяет получить выражения

$$C_n^{N-m}(a) = C_n(N-m) e^{-\alpha \gamma (a-N+m)} + \alpha \gamma e^{-\alpha \gamma a} \int_{N-m+1}^{a+1} C_n^{N-m+1}(p) e^{-\alpha \gamma (p-1)} dp$$

$$C_n^{N-1}(a) = C_n(N-1) [D + (1-D)(N-a)]^{\frac{K_0 \gamma - 1}{1 + (1-K_0 \gamma) \frac{v}{D}}}$$

$$D = \frac{K[K + (1-K)\varphi] - [K^2 \gamma + (1-K)\gamma \varphi] (1-\varphi \gamma)}{K^2 (1-K \gamma)}$$

где v - скорость зоны, D - эффективный коэффициент диффузии, $\varphi = \frac{K \gamma}{D}$, α - эффективный коэффициент распределения, $\gamma = \frac{\rho_{ж}}{\rho_{к}}$, l - длина расплавленной зоны, N - длина образца в длинах зон, x - расстояние зоны от начала образца, $\rho_{ж}$ и $\rho_{к}$ - плотности жидкости и кристаллов, $a = \frac{x}{l}$

Из этих выражений, зная K_0 и φ можно последовательно вычислить концентрационные профили после многопроходной зонной плавки в образцах конечной длины.

б/ Эксперимент

К началу нашей работы в этой области литература вопроса ограничивалась несколькими десятками работ по очистке органических веществ методом зонной плавки. Ограничениями этих работ были: а/ отсутствие работ по очистке органических веществ с низкими температурами кристаллизации $< -10^\circ\text{C}$; б/ отсутствие работ по зонной плавке органических мономеров; в/ отсутствие метода с перемешиванием органических веществ в зоне.

I. На примере гептана и октана нами показана возможность при-

менения зонной плавки для очистки низкоплавких органических веществ. Работа велась в реконструированном сосуде типа Рокка. Вещество очистилось в 8-9 раз. Чистота повысилась от 92-98% до 99,05%.

2. На примере метилметакрилата, ацетонитрила и 3,3-ди/хлорметил/оксадициклобутана показана возможность очистки мономеров методом зонной плавки с контактным методом нагрева до 99,95% примеси /в 15 раз/.

3. На примере триоксана показана возможность очистки мономеров зонной плавкой в совмещенной установке с последующим контролем чистоты без нарушения герметичности: в II раз /до 99,96 мол.%/.

4. Для низкоплавких органических веществ разработан метод зонной плавки с двумя холодильниками; метод существенно улучшает эффективный коэффициент распределения, из-за уменьшения градиента температур. Очистка диметилдихлорсилана улучшена с 6 до 38 раз, чистота доведена до 99,97%.

5. Исследована зависимость эффективного коэффициента распределения от концентрации одного из компонентов в двухкомпонентной смеси бензол-ацетонитрил.

Бензола 3%	K = 0,50
6%	K = 0,70
15%	K = 0,75

6. Разработан метод с одновременным контролем чистоты и изменением температуры кристаллизации органических веществ в процессе зонной плавки.

7. Разработан метод зонной плавки органических веществ с перемешиванием в зоне, что существенно уменьшило градиент концентраций примеси в зоне и потому улучшило эффективный коэффициент распределения.

Имеется два варианта:

а/ один вариант в вертикальном герметичном сосуде с дистанционным обогревом. Очистка бензойной кислоты улучшена с 7 до 39 раз /до 99,98 мол.%/. Стеариновой кислоты с 3 до 9,5 раз /до 99,73/;

б/ второй вариант - в открытой горизонтальной ванночке с контактным обогревом;

в/ исследована зависимость эффективности очистки от частоты перемешивания. Максимум очистки при 200 кол/мин.

8. На примере метилового эфира 4,6-динитро-2-третичнобуталометакрезола/мускус амбровый/ показана возможность применения зонной плавки /с перемешиванием и без/ для очистки термолабильных веществ,

применяемых в парфюмерной промышленности. Без перемешивания от 72,7 до 81,3⁰, с перемешиванием - до 83,8⁰.

9. Разработан макрометод зонной плавки органических веществ, рассчитанный на загрузку в I кг вещества.

Таблица 2

Результаты зонной плавки некоторых органических соединений

№ п/п	Название	Температура кристаллизации, °С	Число зонных проходов	Скорость прохода зонн, см/час	Количество примеси, мол. %		Степень очистки	Эффективный коэффициент распределения
					Исходный образец	Самая чистая фракция после зонной плавки		
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I.	Бензойная кислота + 122,0		5	3	0,70	0,02	в 35 раз	0,22
2.	Трифенилхлорсилан + 93		10	1,8	0,72	0,07	в 10 раз	0,6
3.	Стеариновая кислота + 70		5	4,5-5	2,50	0,27	в 9 раз	0,4
4.	Триоксан + 61		6	3,5	4,5	0,4	в 3 раза	0,6
5.	3,3-ди/хлорметил/оксацклобутан + 19,0		5	3	0,25	0,02	в II раз	0,5
6.	Октаметилтетрациллин-досилоксан + 17,3		3	4	0,36	0,05	в 5 раз	0,45
			5		0,36	0,01	в 7 раз	0,15
			10		0,01	0,01	в 36 раз	
			5	4	0,04	0,04	в 9 раз	0,35
			10		0,01	0,01	в 36 раз	

I	2	3	4	5	6	7	8	9
7.	Ацетонитрил	- 44,9	5	2,7	0,43	0,07	в 6 раз	0,5
			10			0,03	в 16 раз	
8.	Метилметакрилат	- 48,5	5		0,8	0,14	в 6 раз	0,5
			10			0,05	в 16 раз	
9.	н-Октан	- 56,8	5	7	8,4	0,95	в 9 раз	0,45
10.	Диметилдихлорсилан	- 76,3	3	3	1,33	0,46	в 3 раза	0,5
			5			0,22	в 6 раз	
			10			0,09	в 15 раз	
			5			0,035	в 38 раз	
II.	н-Гексан	- 95,35	5	7	2,6	0,3	в 9 раз	0,45

ПРОТИВОТОЧНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Этот вариант, повидимому, совмещает преимущества двух предыдущих: достигается более существенное разделение в одной ступени, как в многократной перекристаллизации, и одновременно проводятся несколько ступеней разделения как в зонной плавке. Кроме того, появляется новый тип разделения - разделение в противотоке. При $K < I$ распределение температур в кристаллизационной колонке для противоточной кристаллизации таково, что холодный ее конец имеет температуру ниже температуры кристаллизации наиболее загрязненной фракции в данном процессе очистки, горячий - выше температуры плавления наиболее чистой фракции.

Исходное вещество частично кристаллизуется на холодном конце, более чистые / $K < I$ / кристаллы увлекаются к горячему концу и там плавятся, при этом средняя концентрация примеси увеличивается на холодном и уменьшается на горячем концах колонки. Многократное повторение этого процесса аналогично многократной перекристаллизации. Кроме того, в противотоке соприкасаются кристаллы и их расплав разной температуры /т.е. неравновесные/ и потому между ними возникает тепло- и массоперенос: наиболее загрязненная часть кристаллов частично подплавляется /т.к. она более низкотемпературная/, а наиболее чистая часть расплава частично кристаллизуется /т.к. она имеет более высокую температуру кристаллизации. Это дает дополнительную очистку в противотоке. Очистка продолжается до тех пор, пока она не компенсируется конвекцией и диффузией; тогда устанавливается стационарное состояние.

ТЕОРИЯ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В теории кристаллизационной колонки рассматривается два вопроса: 1/ время установления стационарного состояния и 2/ распределение примеси вдоль колонки в стационарном состоянии.

Первый вопрос теории рассматривался нами исходя из уравнений Козна для ректификационной колонки, но рассмотрен был более общий случай, когда захватом одной из фаз нельзя пренебрегать, т.к. плотности кристаллов и жидкости близки между собой в отличие от ректификационной колонки, где плотность жидкости существенно больше плотности пара.

Уравнения Козна решались нами в варианте Дозорова, Девярых и

Еллиева. Полученное уравнение, только двумя членами ряда совпадает с уравнением для ректификационной колонки, остальные члены ряда существенно усложнились. Полученное уравнение ограничено коэффициентами распределения, близкими к единице, что характерно для ректификации, но не характерно для кристаллизационных методов разделения.

$$\frac{N(t, z)}{N_0} = 1 + \left[\frac{N(\infty, z)}{N_0} - 1 \right] \left[\frac{T_1}{T_1 - T_2} (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) - \frac{T_2}{T_1 - T_2} (1 - e^{-\frac{t}{T_2}}) + \frac{T_3}{T_1 - T_2} (e^{-\frac{t}{T_1}} - e^{-\frac{t}{T_2}}) \right];$$

$$T_{1,2} = \frac{f_0' \pm \sqrt{(f_0')^2 - 2f_0 f_0''}}{2f_0}; \quad T_3 = \frac{g_0'}{g_0}; \quad f_0 = e^{-x}; \quad g_0 = \frac{shx}{x};$$

$$g_0' = \frac{chx - \frac{shx}{x}}{x^2} - \rho_1 \tau; \quad f_0' = \tau \frac{shx}{x} + \sigma g_0' + shx \frac{\rho_1 \tau}{x};$$

$$f_0'' = 2\sigma \frac{chx \rho_1 \tau - shx \frac{\rho_1 \tau}{x}}{x^2} + \sigma g_0'' + \frac{shx}{x} \frac{x^2 2\tau - \rho_1 \tau}{x^2} + chx \frac{\rho_1 \tau^2}{x^2};$$

$$g_0'' = \frac{shx [\frac{1}{2} x^2 \rho_1 \tau - \frac{1}{2} (x^2 2\tau - \rho_1 \tau) + \frac{2\rho_1 \tau^2}{x^2}]}{x^4} +$$

$$+ \frac{chx [x^2 2\tau - \rho_1 \tau - \rho_1 \tau^2]}{x^4}; \quad \rho_1 = \frac{\beta(\alpha-1)}{2}; \quad \rho_2 = \frac{\beta(\alpha+1)}{2}; \quad \tau = \frac{z+M}{2z}; \quad \beta = \frac{Kz}{L}; \quad K = \frac{v}{\alpha(n-n^*)}; \quad \sigma = \rho_1 - \rho_2; \quad \rho = \alpha\beta$$

Точный расчет по этому уравнению сделать в настоящее время нельзя, ввиду того, что в литературе нет экспериментальных определений параметров, входящих в уравнения: потока кристаллов, скорости массопереноса примеси из кристаллов в жидкость и др.

Второй вопрос - распределение примеси в колонке в стационарном состоянии решался исходя из уравнения непрерывности. Получено общее выражение для потока кристаллов, которое принимает вид:

$$C_{xc}(x) = A L_K^{\rho K \alpha - 1} (x)$$

$$A = \frac{C_0 L}{\int [1 + \frac{1-\Delta}{\Delta} C_K(x)] L_K^{k_0-1}(x) dx} \quad /I0/$$

$$L(x) = [L(x_0) + \int_{x_0}^x \rho \Delta(L) \exp\left\{-\int_{x_0}^x \frac{\psi(x) dx}{f(x)\psi(x)}\right\} dx] \cdot \exp\left\{\int_{x_0}^x \frac{\psi(x) dx}{f(x)\psi(x)}\right\} \quad /II/$$

Расчет потока кристаллов для трифенилхлорсилана дает величину 0,024 г/см²сек, что, учитывая сделанные приближения, разумно.

Пользуясь уравнением для потока кристаллов из уравнения конвективной диффузии было получено стационарное распределение примеси в расплаве. Приближенный расчет для трифенилхлорсилана дал следующее распределение /таблица 4/.

Оценим на основе соотношений /9, 10, II/ равновесное распределение примеси в центробежной кристаллизационной колонке с постоянным градиентом температуры вдоль оси, полагая, что для небольшого интервала температур допустима аппроксимация линейной функции.

Для вычисления $C(x)$ примем: длина колонки $Z = 15$ см, плотность кристаллов $\rho_K = 1$ г/см³, плотность расплава $\rho_{ж} = 0,9$ г/см³ угловая скорость центрифуги $\Omega = 33,3 \frac{1}{сек}$, коэффициент вязкости $\eta = 0,1$ пуаза, линейная скорость кристаллизации $W(y) = 2 \cdot 10^{-3} / (1 - \frac{y-10}{15})$ см/сек, число центров кристаллизации $n(y) = 20(1 - \frac{y-10}{15})^2 \frac{1}{см^2}$.

$y_0 = 10$ см, "y" меняется от 10 до 25, K_d - принято равным 0,5.

В результате расчетов определяется относительная равновесная степень разделения $\frac{C_x}{C_0}$ в зависимости от расстояния вдоль оси колонки x .

Таблица 4

Зависимость степени разделения от расстояния вдоль оси колонки

x	1	2	3	4	5	6	7	C_0 средняя
C/C_0 округлено	7,18	0,12	0,55	0,04	0,03	0,03	0,025	0,98

Теоретически можно, повидимому, рассчитать и оптимальную скорость вращения центробежной колонки. В двух предельных случаях - нулевой скорости вращения и бесконечно большой получаются: в первом случае

противоточного разделения нет совсем, т.к. нет противотока кристаллов и жидкости; при очень большой скорости разделение минимально, т.к. скорость движения кристаллов существенно больше скорости роста. Оптимальную скорость вращения, при которой будет максимальный поток кристаллов, а потому и максимальное разделение, можно найти из условия

$$\frac{dL_{xp}}{d\Omega} = 0, \quad \text{что дает угловую скорость } \Omega = \frac{g y w_0}{\Delta \rho L^2} \left(\ln \frac{x}{x_0} - \frac{x - x_0}{L} \right)$$

Для трифенилхлорсилана это дает $\Omega = 3000$ об/мин, что близко к оптимальной скорости, найденной в опыте /2000 об/мин/.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В отличие от теории эксперимент с кристаллизационной колонкой имел предисторию: в США Арнольд в 1947 г. осуществил принудительный противоток кристаллов и расплава дырчатым поршнем с отверстиями 0,5 мм; противоток однократный. В ФРГ Шилдкнехт осуществил многократный противоток с помощью вращающейся спирали между двумя коаксиальными цилиндрами. Зазоры между спиралью и стенками цилиндров составляли 1 мм. Американская колонка применена в промышленности для разделения смеси крезолов. Оно дает хорошее разделение: двукратная перекристаллизация и разделение в колонке позволило выделить 95,5% р-крезол из смеси крезолов, где его содержалось 15-20%. Колонка Шилдкнехта, хотя и многократного действия в отличие от американской, но дает очистку значительно хуже, чем зонная плавка, повидимому главным образом потому, что в противотоке не участвуют кристаллы с $\ell < 1$ мм /из уравнения направленной кристаллизации следует, что чем меньше кристаллик, тем он чище/.

В нашей колонке сделана попытка соединить преимущества обеих ее предшественниц; многократность противотока немецкой колонки и участие в противотоке более мелких кристаллов и большое эффективное сечение американской колонки. Противоток кристаллов и их расплава осуществляется с помощью центробежных сил; уже при нескольких тысячах оборотов в минуту в противотоке участвуют кристаллы размером $10^{-2}-10^{-3}$ см.

Для выбора оптимальной температуры холодного конца кристаллизационной колонки, предварительно была поставлена работа по исследованию кинетики кристаллизации объекта /трифенилхлорсилан/ в обычных

316202

статических условиях на нагревательном столике поляризационного микроскопа.

Однако оказалось, что эти данные не пригодны для кристаллизационной колонки, т.к. для нее оптимальная температура переохлаждения оказалась равной 9° , при которой в статических условиях и число центров и линейная скорость кристаллизации были равны нулю. Это подтверждает теоретические предпосылки о существовании зависимости кинетики кристаллизации от перемешивания.

Заполнялась полностью веществом пробирка /13x170 мм/ со шлифом, на пробирку был намотан нагреватель, который вместе с внешним охлаждением обеспечивал нужный градиент температуры. Во время вращения центрифуги ток к нагревателю подводился через скользящие контакты. Стационарное состояние устанавливалось обычно в течение 30 минут.

Были проведены 2 серии опытов: с трифенилхлорсиланом и с р-ксилолом. Для трифенилхлорсилана холодильником была окружающая среда, для р-ксилола дополнительное охлаждение обеспечивалось парами жидкого азота.

Для трифенилхлорсилана исследовалось влияние на очистку двух факторов: чистоты исходного вещества и числа оборотов центрифуги; результаты даны в таблицах. Очистка трифенилхлорсилана сравнивалась с зонной плавкой; оказалось, что колонка чистит до такой же степени, как зонная плавка, но в несколько раз быстрее, примерно в 10 раз. /Максимальная очистка в 17 раз - до 99,96% из $C_0 = 0,64\%$ при 2000 об/мин/.

Значительно более сложным оказалось выделение р-ксилола из смеси ксилолов. Ректификация этого разделения не дает, ввиду близости их температур кипения. Р-Ксилол очищен от 90 до 98,2%. Существенно затруднило опыт охлаждение жидким азотом.

Таблица 5

Результаты очистки трифенилхлорсилана в центробежной кристаллизационной колонке

Концентрация примеси в исходном тфхс C_0	Время работы колонки	Скорость вращения центрифуги	Повышение T плавления тфхс	Концентрация примеси C после очистки в 1/10 части пробирки	Степень очистки
0,35 мол.%	30 мин	2000 об/м	$2^{\circ}C$	0,03 мол.%	II
0,64	30	2000	8	0,04	I6
6,5	30	2000	2	1,5	4,5
II	30	2000	3	2	5,5

Таким образом максимально очистился трифенилхлорсилан с исходным содержанием примеси 0,64 мол.%. Повидимому это местный экстремум, т.к. известно, что при малых концентрациях примесей очистка идет тем хуже, чем меньше концентрация примеси в исходном веществе.

Таблица 6

Зависимость очистки трифенилхлорсилана от числа оборотов

Обороты в мин		$C_0 = 0,64$ мол.%			Чистота 99,36 мол.%
		C /мол.%/			
		Верх	срред.	низ	C_0/C
1500	5	0,98	1,2	0,05	I2
2000	8	1,14	0,51	0,038	I7
2500	10	0,51	0,75	0,05	I2
		$C_0 = 0,29$ мол.%			Чистота 99,7 мол.%
I000	2	0,64	0,42	0,064	3
2000	3	0,40	0,60	0,029	I0
3000	15	0,70	0,25	0,086	4

Таким образом оптимальная скорость вращения оказалась равной 2000 об/мин.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОНКЕ

Это можно сделать, повидимому, двумя путями: сравнением с теорией и сравнением с другим кристаллизационным методом разделения. Это сделано на примере трифенилхлорсилана.

Выше приведено расчетное распределение примеси вдоль центробежной колонки, полученное из теоретического уравнения /9-II/. Наиболее чистая фракция содержит примесь в количестве в $1/0,025=40$ раз меньше, чем в исходном трифенилхлорсилане. В эксперименте наиболее чистая фракция содержит примесь в 17 раз меньше, чем в исходном. Так как теория обычно и должна давать результат лучше эксперимента, то такое соотношение повидимому разумно, особенно если принять во внимание, что конструкция и режим центробежной колонки еще недостаточно хорошо отработаны. Сказалось, повидимому, и то, что при выводе уравнения и при расчете делались определенные допущения, не строго отражающие все сложное явление разделения в колонке.

Повидимому более надежен второй путь оценки - сравнение очистки трифенилхлорсилана в колонке и зонной плавки, метода более исследованного и теоретически и экспериментально. Существенно, чтобы разными методами очищался один и тот же препарат, т.к. при различных примесях /а они в органических веществах как правило не могут быть все исчерпывающе идентифицированы/ коэффициент распределения, а потому и разделения существенно различны; в частности именно поэтому трудно сопоставлять разделение одних и тех же веществ с результатами других авторов.

Из данных по зонной плавке трифенилхлорсилана, приведенных выше, следует, что после 10 проходов зоны наиболее чистая фракция /I/10 от величин образца/ содержала примесь в 10 раз менее исходной ее концентрации. На это потребовалось ≈ 60 часов при одной зоне и следовательно ≈ 20 часов при трех зонах, движущихся одновременно /при образце длиной 10-11 см больше 3-х зон одновременно осуществить едва ли возможно/. Таким образом в зонной плавке трифенилхлорсилан очистился в 10 раз и затрата времени 20 часов; в колонке - в 17 раз за 0,5 часа.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ПАРА

Сублимационный метод разделения также относится к кристаллизационным методам разделения, т.к. основан на равновесии кристалл-пар. Ранее нами было показано, что и термодинамически этот метод должен быть наиболее эффективным из всех известных и в частности из фазовых методов разделения, т.е. в элементарном акте происходит наиболее полное разделение смеси веществ. Парадокс заключается в том, что именно этот метод является до сих пор наименее разработанным из всех фазовых методов разделения. В какой-то мере это объясняется техническими трудностями оформления процесса из-за неподвижности твердой фазы. Теории вопроса почти нет, эксперимент ограничивается веществами с большим давлением пара над твердой фазой, но и то эти работы относятся главным образом к металлам, для органических веществ подобные работы единичны. Наиболее интересным вариантом метода является зонная сублимация, в которой вдоль твердого образца движется паровая зона, качественно аналогично зонной плавке. В литературе нет теории такого процесса.

Эксперимент

а/ Зонная сублимация

Нами разработан прибор улучшенной конструкции по сравнению с

описанными в литературе. Бензойная кислота очищена зонной сублимацией в 225 раз; до 99,996 мол.% /в 20 раз лучше зонной плавки/. Триоксан в 35 раз /до 99,98%/, зонной плавкой в 5 раз до 99,02%.

Основным препятствием для широкого применения метода сублимации является низкое давление пара большинства веществ над твердой фазой, а потому очень малая скорость процесса.

Таблица 7

Бензойная кислота

Процесс	Число проходов зоны	Скорость движения см/час	Исходн. C_0 мол.%	Максим. чистые фракции С	Конечн. фракц. С	Количество максимальн. очищенного слитка	Степень очистки
Зонная сублимация	5	2	0,90	0,004	I,80	40%	в 225 раз
Зонная плавка	5	2	0,90	0,08	I,20	ок10%	в II раз

Таблица 8

Результаты распределения примесей по слитку триоксана после зонной возгонки

Коллич. примеси в исходн образце C_0 /мол%	Число проходов при скорости = 2см/ч	Концентрация примесей, С/мол.%						Степень очистки		
		I	2	3	4	5	6	20%	50%	70%
0,70	3	0,43	0,02	0,11	0,11	0,18	I,5+ полимер	35	9	7
0,54	I	0,14	0,26	0,34	0,38	I,1+ полимер	4	25	2	
I,80	I	I,30	0,60	0,69	0,69	I,44	4,0+ полимер	3	2,7	2,2

Таким образом уже из приведенных данных следует вывод, что зонная сублимация существенно улучшает очистку по сравнению с зонной плавкой.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны основы теории фазовых методов разделения смесей веществ. Получены уравнения для термодинамических коэффициентов распределения трех фазовых методов разделения двухкомпонентных смесей.
2. Продолжена разработка теории зонной плавки: получены уравнения зонной плавки для конечного слитка с учетом диффузии и конвекции примеси в зоне.
3. Разработаны 3 варианта зонной плавки без перемешивания в зоне и 2 варианта зонной плавки с перемешиванием в зоне; все варианты проверены на очистке органических мономеров и других органических веществ.
4. Исследована зависимость эффективного коэффициента распределения от метода, скорости движения зоны и перемешивания в зоне.
5. Оценена величина термодинамического коэффициента распределения экстраполяцией эффективного коэффициента распределения при разных скоростях движения зоны при перемешивании и без него.
6. Разработаны основы теории разделения смесей веществ методом противоточной кристаллизации; получены уравнения: времени установления стационарного состояния, потока кристаллов и распределения примеси после установления стационарного состояния.
7. Предложен метод противоточной центробежной кристаллизации; разработан первый вариант конструкции центробежной противоточной кристаллизации; экспериментально подтверждена правильность метода центробежной противоточной кристаллизации на примере трифенилхлорсилана и р-ксилола; исследована зависимость разделения от величины центробежного поля; исследована зависимость разделения от чистоты исходного вещества.
8. Разработан вариант зонной возгонки.
9. Разработаны 2 варианта криоскопического метода определения чистоты органических веществ.

Список публикаций по диссертации

- I. Исследование чистоты и температур кристаллизации некоторых органических соединений, ДАН СССР, 110, № 4, 567-570, 1956 (Я.И. Герасимов, Г.М. Дугачева, Н.Н. Кожевников).
2. Определение чистоты и температур кристаллизации некоторых углеводов в количестве 1-2 мл. ДАН СССР, 119, № 5, 936-942, 1958 (Г.М. Дугачева)
3. К вопросу о получении чистых органических препаратов. "Вестник Моск. ун-та", сер. химия, № I, 227-232, 1958 (Г.М. Дугачева, А.А. Мельников А.Ф. Платэ).
4. Исследование температур кристаллизации бицикло-/2,2,1/-гептадиена-2,5-циклогептатриена и их смесей. ДАН СССР, 132, № 4, 857-860, 1960 (М.А. Прянишникова, Г.М. Дугачева, А.Ф. Платэ).
5. Определение чистоты и температур кристаллизации чистых углеводов в количестве 1-1,5 мл. "Вестн. Моск. ун-та", сер. химия, № 5, 31-35, 1960, (Г.М. Дугачева, Ю.Н. Чуиков)
6. Определение малых тепловых эффектов термографическим методом при температурах ниже 0°C. ДАН СССР, 165, № 3, 634-638, 1960 (Г.М. Дугачева)
7. Определение чистоты органических соединений в количестве сотых долей грамма. ЖФХ, 34, № II, 2603-2606, 1960 (Г.М. Дугачева)
8. Зонная плавка метилметакрилата. ЖФХ, 36, № 9, 2074-2075, 1962 (Г.М. Дугачева, В.М. Преснякова, С.П. Быкова/
9. Очистка органических мономеров методом зонной плавки. "Пластмассы" № 12, 13-17, 1962 (Г.М. Дугачева, В.М. Преснякова)
10. Определение чистоты органических веществ. Из-во МГУ, 1963 (Г.М. Дугачева)
11. Очистка триоксана методом зонной плавки. ЖФХ, 37, № 10, 2363-2365, 1963 (Г.М. Дугачева, В.М. Преснякова)
12. Метод очистки и контроль степени чистоты метилметакрилата. "Пластмассы", № 9, 50-51, 1963 (И.В. Шелепин, Г.М. Дугачева, Л.В. Червонова, А.И. Федорова)

13. Зонная плавка органических веществ, кристаллизующихся при температурах до -100°C . ЖФХ, 33, № 1, 208-210, 1964 (Г.М. Дугачева)
14. Зонная плавка и контроль степени чистоты диметилдихлорсилана, "Пластмассы", № 10, 21-24, 1963 (Г.М. Дугачева).
15. Определение чистоты органических мономеров в герметичном сосуде криоскопическим методом. ЖФХ, 38, № 5, 1372-1374, 1964 (Г.М. Дугачева).
16. Зонная плавка октаметилтетрациклосилоксана. "Пластмассы", № 1, 20-23, 1965 (Г.М. Дугачева, Н.В. Авраменко)
17. Исследование распределения примесей в процессе зонной плавки. ЖФХ, 39, № 3, 794-793, 1965 (Г.М. Дугачева).
18. Влияние условий эксперимента на величину эффективного коэффициента распределения в зонной плавке, ЖФХ, 39, № 6, 1502-1503, 1965 (Н.В. Авраменко, Г.М. Дугачева)
19. Зонная плавка органических веществ с перемешиванием в зоне. ДАН СССР, 161, № 1, 164-167, 1965 (Г.М. Дугачева)
20. Зонная плавка ацетонитрила "Вестник Моск.ун-та", сер. химия, № 2, 16-20, 1965 (Г.М. Дугачева)
21. Очистка 3,3-ди(хлорметил)оксациклобутана методом зонной плавки, "Вестн.Моск.ун-та", сер.химия, № 3, 28-30, 1965 (Г.М. Дугачева, Б.М. Мамаев)
22. Зонная сублимация и зонная плавка бензойной кислоты, ЖФХ, 39, № 10, 2615, 1965 (Г.М. Дугачева, Б.С. Покарев)
23. Изучение поведения триоксана в процессах зонной плавки и зонной возгонки. "Вестн.Моск.ун-та", № 3, 51-55, 1966 (Г.М. Дугачева, Б.С. Покарев).
24. Изучение зависимости коэффициента распределения от скорости диффузии в жидкой фазе в процессе зонной плавки органических соединений. "Вестник Моск. у-та", сер.химия, № 3, 56-60 (Н.В. Авраменко, Г.М. Дугачева)
25. Зонная плавка и термический анализ системы ацетонитрил-бензол. ЖФХ, 41, № 1, 82-85, 1967 (О.С. Чистозвонова, Г.М. Дугачева)

26. Зависимость эффективного коэффициента распределения бензола в ацетонитриле от концентрации бензола и числа зонных проходов. "Вестн.Моск.ун-та" № 4, 39-41, 1966 /Н.М. Дугачева, О.С.Чистозвонова/
27. Очистка мускуса амбрового методом зонной плавки, "Вестн.Моск.ун-та" № 2, 53, 1967 (А.И. Головин, Н.В. Авраменко, Г.М. Дугачева, М.М. Гурова)
28. Элементы теории кристаллизационной колонки. ДАН СССР, № 2, 58-60 1963.
29. О кристаллизационной колонке, ЖФХ, 37, № II, 2478-2481, 1963.
30. Теоретический расчет потока кристаллов в кристаллизационной колонке. "Вестн.Моск.ун-та" № 1, 96 (А.М. Евсеев, И.А. Мержанов)
31. О фазовых методах разделения веществ. ДАН СССР, 169, № 5, 1132, 1966 (И.А. Мержанов)
32. О влиянии диффузии на процесс зонной и направленной кристаллизации. Теоретическая и экспериментальная химия", П, № 5, 697, 1966 (И.А. Мержанов)
33. Равновесное распределение примесей в кристаллизационной колонке "Вестн.Моск.ун-та", сер.химия, 1968 (в печати) (И.А. Мержанов)
34. Распределение примеси в процессе направленной кристаллизации. "Кристаллография", 1968 (в печати) (И.А. Мержанов)
35. Распределение примеси в процессе зонной плавки в образцах конечной длины, ЖФХ, 1968 (в печати) (И.А. Мержанов)
36. Некоторые вопросы кинетики кристаллизационного разделения органических веществ. Сб.работ каф.физхимии, Из-во МГУ, 1968, (в печати) (И.А. мержанов, Г.М.Дугачева)
37. Импульсный метод сварки тонких термопар. ЖФХ, 30, № 3, 685, 1956.
38. Очистка трифенилхлорсилана в центробежной кристаллизационной колонке. "Пластмассы" № 1, 79, 1967 (М.Н. Румянцева)
39. Зависимость от температуры числа центров и линейной скорости кристаллизации, "Вестн.Моск.ун-та", № 1, 56-58, 1957 (О.И.Чечерникова)
40. Укрупненный вариант зонной плавка органических мономеров. "Пластмассы", (в печати) (Г.М.Дугачева,Н.В.Авраменко)

ПОДП. К ПЕЧАТИ 27/Ш-88Г. Л-95815. Ф.80x90/16
ФИЗ.П.Л. 1,75. ЗАКАЗ 1277. ТИРАЖ 300

ОТП. НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД-ВА МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ.

24