

6  
A-12

Министерство здравоохранения СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
им. С. ОРДЖОНИКИДЗЕ

---

На правах рукописи

Инж. НОВИКОВА К. Е.

РАЗДЕЛЕНИЕ БИНАРНЫХ  
АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ  
МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ  
РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ ДВУХ  
РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Автореферат  
диссертации, представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук  
НАТРАДЗЕ А. Г.

Москва — 1955

Проблема разделения бинарных азеотропных смесей на практически чистые компоненты является весьма актуальной для химической промышленности и особенно для химико-фармацевтической промышленности.

Азеотропные смеси существуют во многих системах, встречающихся в производственной или лабораторной практике. В двойных смесях азеотропизм встречается примерно у 50% всех систем.

Для разделения азеотропных смесей в настоящее время наиболее широкое применение находят азеотропная и экстрактивная ректификации. Для них характерно добавление в смесь, подлежащую разделению, некоторого нового вещества, повышающего различие в летучести компонентов.

Разделение азеотропных смесей методом азеотропной и экстрактивной ректификаций с добавлением третьего компонента является, однако, весьма сложным процессом. В случае азеотропной ректификации в дополнении к тому, что третий компонент должен давать азеотроп с одним из компонентов смеси, он должен в то же время легко отделяться от него. Разделение же вновь полученной азеотропной смеси часто представляет не малые трудности. Кроме легкости выделения третьего компонента из вновь полученной азеотропной смеси он должен обладать следующими (общими и в случае экстрактивной ректификации) свойствами. Он не должен корродировать аппаратуру, должен быть устойчив при рабочих условиях, не ядовит, дешев и легко доступен. Поэтому выбор третьего компонента весьма трудная задача. Задача эта не базируется на общем решении, а требует продолжительных экспериментальных поисков. Не имея теоретических предпосылок, экспериментальные попытки нахождения третьего компонента часто не приводят к положительным результатам. Применение третьего компонента связано с увеличением расхода энергии на ректификацию. С вводом третьего компонента растет так же

объем циркулирующих паров, что сопряжено с увеличением габаритов колонны. Кроме того, как известно, методом ректификации смесь не может быть разделена на абсолютно чистые компоненты. С введением третьего компонента будет иметь место загрязненность продукта третьим компонентом, что в ряде случаев недопустимо.

Отсюда возникает проблема изыскания других способов разделения азеотропных смесей.

Подходя к разрешению сформулированной проблемы, мы прежде всего обратили внимание на одно из свойств азеотропных смесей — изменять свой состав в зависимости от изменения давления. Это свойство азеотропных смесей позволяет, очевидно, осуществить разделение последних методом двухступенчатой ректификации при двух различных давлениях, не прибегая к добавлению третьего компонента.

Совершенно очевидно, что применимость этого метода будет возрастать по мере увеличения разницы в составах азеотропных смесей при двух выбранных давлениях. Отсюда возникает проблема отыскания зависимости состава азеотропа от давления, что является второй задачей нашей диссертации.

Соответственно теме диссертации в последней приводится обзор литературы, посвященной разделению азеотропных смесей ректификацией при различных давлениях, теории азеотропных смесей и методам их расчетов.

Анализ литературы по рассматриваемым вопросам привел нас к следующим основным выводам:

1. В результате исследования азеотропных смесей накоплен весьма большой экспериментальный материал и сделаны серьезные попытки определения азеотропных данных теоретическим путем. Ведущая роль в изучении азеотропных смесей принадлежит русским ученым (Д. П. Коновалов, М. С. Вревский, В. А. Киреев и др.).

2. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию азеотропных смесей, общей теории их мы в настоящее время не имеем. Не существует согласного мнения о природе азеотропа.

3. Подавляющее большинство теоретических исследований посвящено изучению азеотропных смесей с точки зрения термодинамических соотношений. Однако и в этой области не достигнуто до сих пор удовлетворительного согласия экспериментальных данных и расчетных резуль-

татов, что свидетельствует об отсутствии строго разработанной общей теории жидкостных смесей.

4. Интересным представляется применение графического метода к исследованию азеотропных смесей, но, как видно из приведенного в диссертации литературного обзора, метод графического исследования азеотропных смесей в настоящее время еще весьма недостаточно разработан.

5. Идея разделения азеотропных смесей дистилляцией при различных давлениях, впервые высказанная в 1910 г. Д. П. Коноваловым, встречается в литературе, но реальность осуществления ее в промышленных условиях до сих пор не исследована.

Исследованию этого вопроса посвящена в основном наша диссертация.

В качестве представителя первой группы смесей, образующей азеотропы с минимумом температуры кипения, нами была исследована система: н.-бутиловый спирт — н.-бутилацетат. Эта система образует азеотропную смесь, которая при полном давлении 760 мм рт. ст. содержит 70,6% вес. н.-бутилового спирта, а при давлении 50 мм — 27,3%.

Экспериментальная проверка применимости метода двухступенчатой ректификации для разделения данной смеси проводилась в лабораторной установке периодического действия. Установка состояла из стеклянной тарельчатой колонны диаметром 24 мм и высотой 1,3 м, содержащей 50 тарелок. Расстояние между тарелками 26 мм. Кубом служила круглодонная колба емкостью 2 л. Ректификация проводилась последовательно вначале под вакуумом, затем в той же установке при нормальном давлении. Для ректификации под вакуумом (при абсолютном давлении 50 мм рт. ст.) приготавливалась смесь, близкая по составу к азеотропной смеси при нормальном давлении. Во всех принятых нами режимах ректификации в кубе оставался 96—98,5% н.-бутиловый спирт. Количество последнего составляло 83—84% от теоретически возможного. Первая фракция представляла собой смесь, близкую к азеотропной, с содержанием 32—35% н.-бутилового спирта. Ректификация под вакуумом проводилась при средней линейной скорости паров в свободном сечении колонны 1,56 м/сек. Азеотропная смесь, полученная при разгонке под вакуумом, подвергалась вторичной

перегонке под нормальным давлением. При этом в кубе оставался 99% н.-бутилацетат в количестве 74—76% от теоретически возможного. Средняя линейная скорость паров в свободном сечении колонны при ректификации под нормальным давлением составила 0,17 м/сек.

Расчет показал, что при давлении 50 мм рт. ст. разделяющая способность лабораторной колонны соответствовала 8-ми теоретическим тарелкам, а при давлении 760 мм рт. ст. — 15-ти теоретическим тарелкам.

В промышленных условиях разделение бинарных азеотропных смесей с минимумом температуры кипения может быть произведено в непрерывно-действующей ректификационной установке, схематически изображенной на рис. 1. Установка состоит из 2-х ректификационных колонн (1-П), работающих при различных давлениях ( $P_1$  и  $P_2$ ), снабженных дистилляционными кубами (1) с нагревательными элементами, дефлегматорами (2) и холодильниками (3).

Обозначив через  $a$  с различными индексами содержание высококипящего компонента в смесях, а через  $W_0'$  — количество исходной смеси и применяя изложенный в диссертации метод расчета ректификационной установки, мы получили следующие окончательные расчетные уравнения:

- 1) для определения весового количества высококипящего компонента

$$W_2 = W_0' \frac{a_0' - a_0}{a_2 - a_0}$$

- 2) выхода высококипящего компонента

$$\eta = \frac{a_2(a_0' - a_0)}{a_0'(a_2 - a_0)}$$

- 3) весового количества низкокипящего компонента

$$W_0 = W_0' \frac{a_2 - a_0'}{a_2 - a_0}$$

- 4) весового количества дистиллата первой колонны

$$П_1 = W_0' \frac{(a_0' - a_0)(a_2 - a''_g)}{(a_2 - a_0)(a'_g - a''_g)}$$

- 5) весового количества дистиллата второй колонны

$$П_2 = W_0' \frac{(a_0' - a_0)(a_2 - a'_g)}{(a_2 - a_0)(a'_g - a''_g)}$$

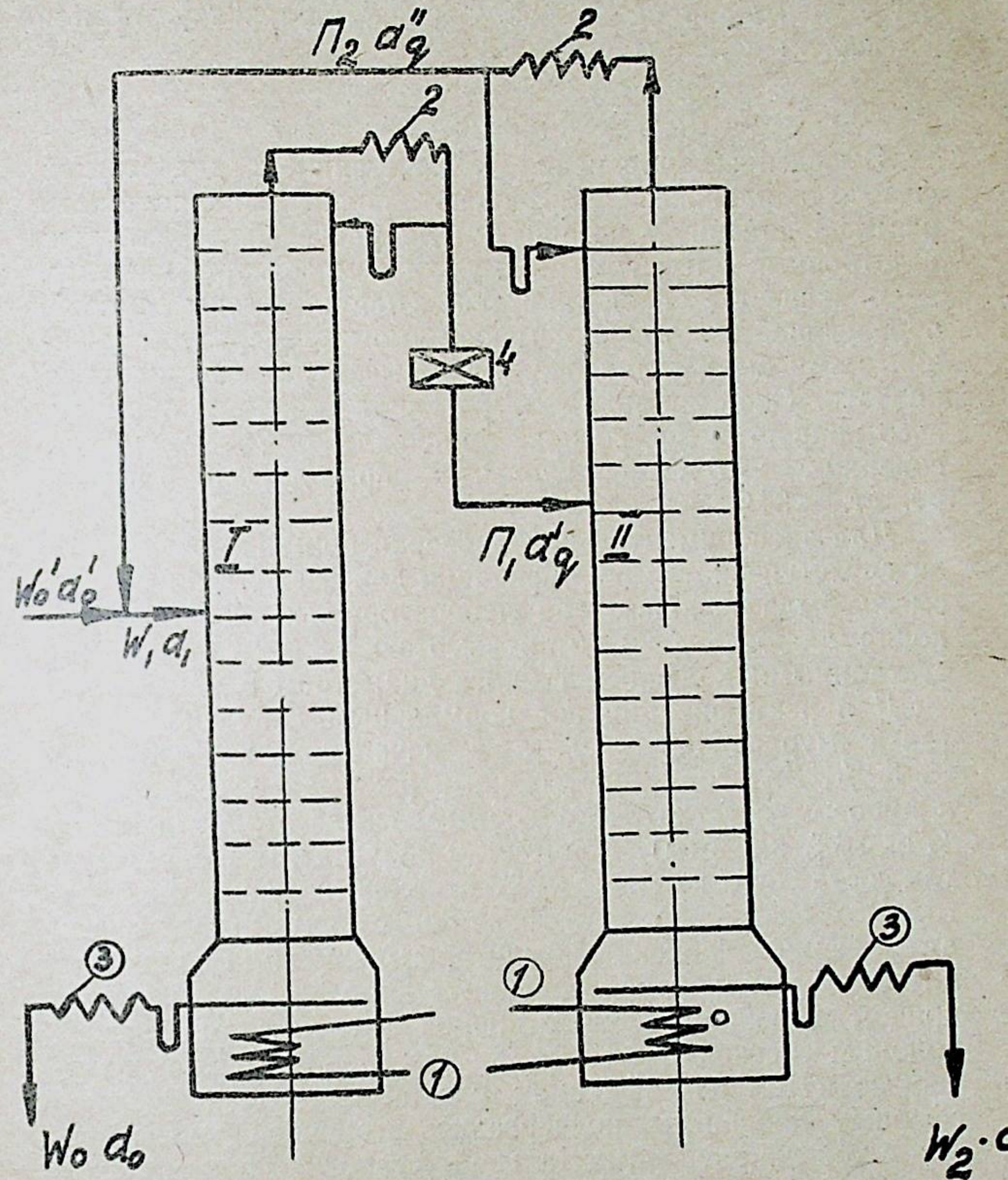


Рис. 1.  
Схема непрерывно действующей установки для разделения азеотропных смесей с минимумом температуры кипения.

6) количества смеси, поступающей на тарелку питания первой колонны

$$W_1 = W_0' \left[ 1 + \frac{(a_0' - a_0)(a_2 - a_1'g)}{(a_2 - a_0)(a_1'g - a_1''g)} \right]$$

7) концентрации смеси, поступающей на тарелку питания первой колонны

$$a_1 = \frac{a_0'[a_1'g(a_2 - a_0) + a_1''g(a_0 - a_1'g)] + a_1''g \cdot a_0(a_1'g - a_2)}{a_2(a_1'g - a_1''g) + a_0(a_1''g - a_2) + a_0'(a_2 - a_1'g)}$$

Выведенные уравнения в сочетании с диаграммой фазового равновесия позволяют полностью рассчитать ректификационную установку для разделения бинарных азеотропных смесей с минимумом температуры кипения.

В качестве представителя второй группы смесей, образующей азеотропы с максимумом температуры кипения, нами была исследована система вода — муравьиная кислота. Система вода — муравьиная кислота образует азеотропную смесь, которая при давлении 760 мм рт. ст. содержит 22,5% вес. воды, а при давлении 50 мм рт. ст. — 34%.

Для экспериментальной проверки применимости метода двухступенчатой ректификации для разделения данной смеси была использована лабораторная стеклянная колонна диаметром 20 мм и высотой 2,3 м, наполненная стеклянными кольцами Рашига диаметром 5 мм.

Для ректификации под нормальным давлением была взята муравьиная кислота с начальной концентрацией 50%. Во всех принятых нами режимах ректификации в кубовом остатке легко достигалась азеотропная смесь (74—76% кислоты). Количество последней в наших опытах составляло не менее 70% от теоретически возможного. Все опыты по ректификации слабой кислоты под атмосферным давлением были проведены при одинаковой интенсивности парообразования в дистилляционном кубе, причем линейная скорость паров в свободном сечении колонны составила 0,47 м/сек. Азеотропные смеси, полученные путем ректификации слабой кислоты под атмосферным давлением, подвергались вторичной ректификации в той же экспериментальной установке под вакуумом (при остаточном давлении 50 мм рт. ст.). Во всех опытах, соответственно высоте лабораторной колонны, мы получали кислоту с концентрацией 90%, причем количество последней составляло около 85% от теоретически

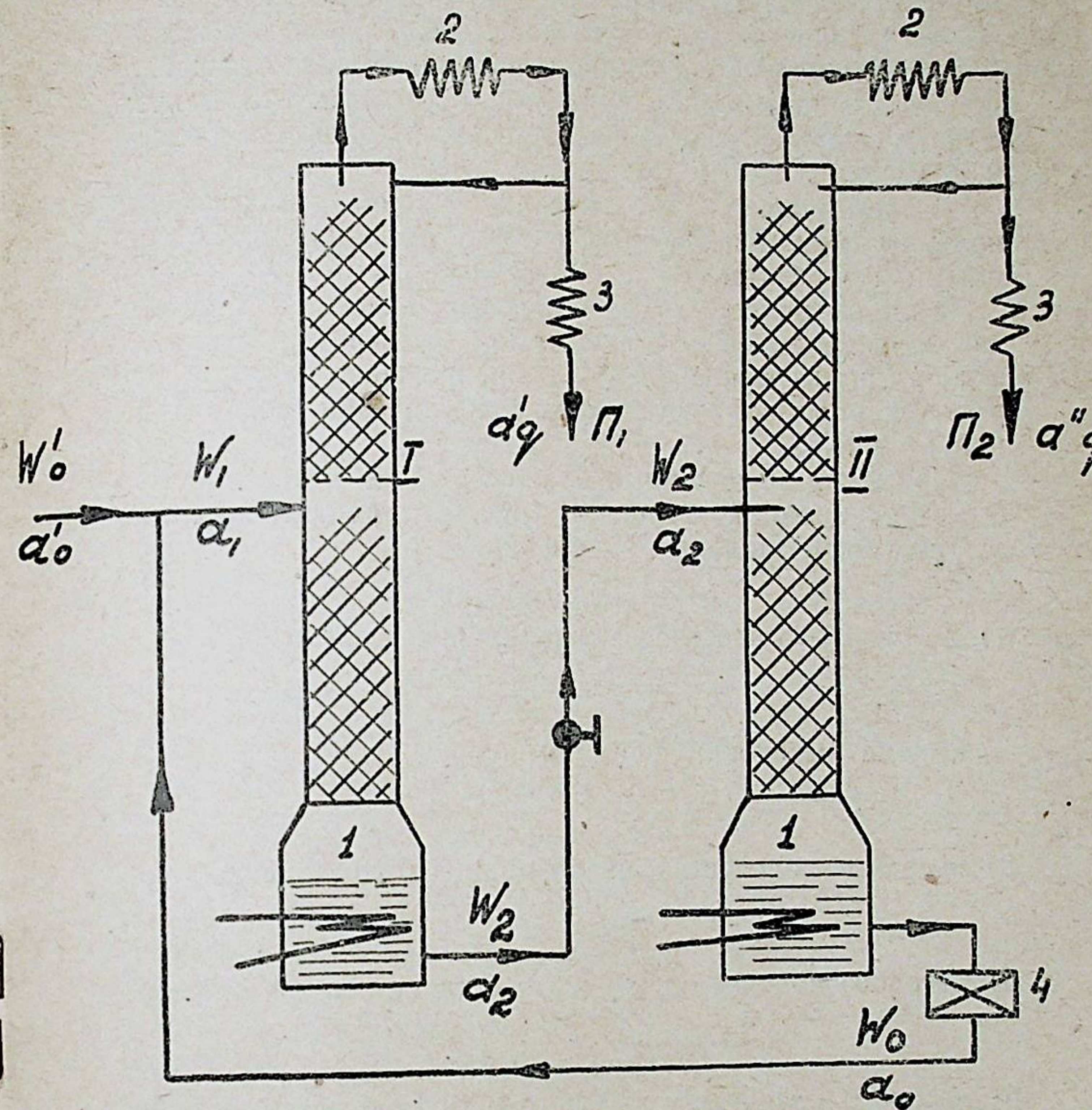


Рис. 2.  
Схема непрерывно-действующей установки для разделения азеотропных смесей с максимумом температуры кипения.

возможного. Для получения более крепкой муравьиной кислоты в той же лабораторной колонне мы поставили ряд опытов по ректификации под вакуумом исходной кислоты несколько большей концентрации. Исходя из 80—84% кислоты мы получили 96% муравьиную кислоту. Все опыты получения концентрированной кислоты проводились при остаточном давлении 50 мм рт. ст., причем скорость паров в свободном сечении колонны составляла 2,55 м/сек.

Расчет показал, что насадка нашей лабораторной колонны эквивалентна 7-ми теоретическим ректификационным тарелкам.

В промышленных условиях разделение бинарных азеотропных смесей с максимумом температуры кипения может быть произведено в непрерывно-действующей ректификационной установке, схематически изображенной на рис. 2.

Применяя изложенный в диссертации метод расчета ректификационной установки (рис. 2), мы получили следующие окончательные уравнения:

для определения

- 1) весового количества высококипящего компонента

$$П_2 = W_0' \frac{(a_0' - a'_g)}{(a''_g - a'_g)}$$

- 2) выхода высококипящего компонента

$$\eta = \frac{a''_g(a_0' - a'_g)}{a_0'(a''_g - a'_g)}$$

- 3) весового количества низкокипящего компонента

$$П_1 = W_0' \frac{(a''_g - a_0')}{(a''_g - a'_g)}$$

- 4) весового количества кубового остатка первой колонны

$$W_2 = W_0' \frac{(a_0' - a'_g)(a''_g - a_0)}{(a''_g - a'_g)(a_2 - a_0)}$$

- 5) весового количества кубового остатка второй колонны

$$W_0 = W_0' \frac{(a_0' - a'_g)(a''_g - a_2)}{(a''_g - a'_g)(a_2 - a_0)}$$

- 6) количества смеси, поступающей на тарелку питания первой колонны

$$W_1 = W_0' \left[ 1 + \frac{(a_0' - a'_g)(a''_g - a_2)}{(a''_g - a'_g)(a_2 - a_0)} \right]$$

- 7) концентрации смеси, поступающей на тарелку питания первой колонны

$$a_1 = \frac{a_0'[a_2(a''_g - a'_g) + a_0(a'_g - a_2)] + a_0 \cdot a'_g(a_2 - a''_g)}{a''_g(a_2 - a_0) + a''_g(a_0 - a''_g) + a_0'(a''_g - a_2)}$$

Зная зависимость состава азеотропа от давления и состав первоначальной смеси, можно полностью рассчитать ректификационную установку, а также определить насколько экономично применение метода двухступенчатой ректификации для разделения любой бинарной смеси.

Однако экспериментальные данные зависимости изменения состава азеотропа от давления имеются в литературе лишь для очень немногих систем. Экспериментальное определение такой зависимости весьма кропотливая и трудоемкая работа, связанная с большой затратой времени.

С целью установления зависимости состава азеотропа от давления мы обработали имеющиеся в литературе экспериментальные данные, используя графический метод, как наиболее простой и доступный в инженерной практике.

Результаты этой обработки представлены в диссертации рядом таблиц и графиков.

Анализ результатных данных позволил установить единую связь между основными параметрами — давлением, составом и температурой кипения азеотропа.

Эта связь может быть выражена графически (рис. 3) в виде прямой линии в пространстве в системе прямоугольных координат, если отложить по оси абсцисс состав азеотропа (X) в мол. %, по оси ординат — обратные значения абсолютной температуры ( $\frac{1}{T}$ ), а по оси аппликат —  $\log$  давления ( $\log P$ ).

Зависимость между этими тремя параметрами может быть выражена аналитически уравнением прямой в общем виде:

$$2x - A_1 \frac{1}{T} - A_2 \log p - (C_1 + C_2) = 0$$

где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные для данной системы.

Полученное уравнение может быть однозначно решено по двум известным точкам.

В литературе есть указания на определение состава и температуры кипения азеотропа при нормальном давлении для нескольких тысяч бинарных систем, в то время как состав и температура кипения азеотропа при различ-

ных давлениях известны всего лишь для нескольких десятков бинарных систем. Поэтому было бы желательно определить зависимость состава и температуры кипения азеотропа от давления по одной известной точке.

Зависимость состава азеотропа от давления в системе координат  $X - \log P$  линейная и определяется следующей формулой:

$$X = A_2 \log P + C_2 \quad (8)$$

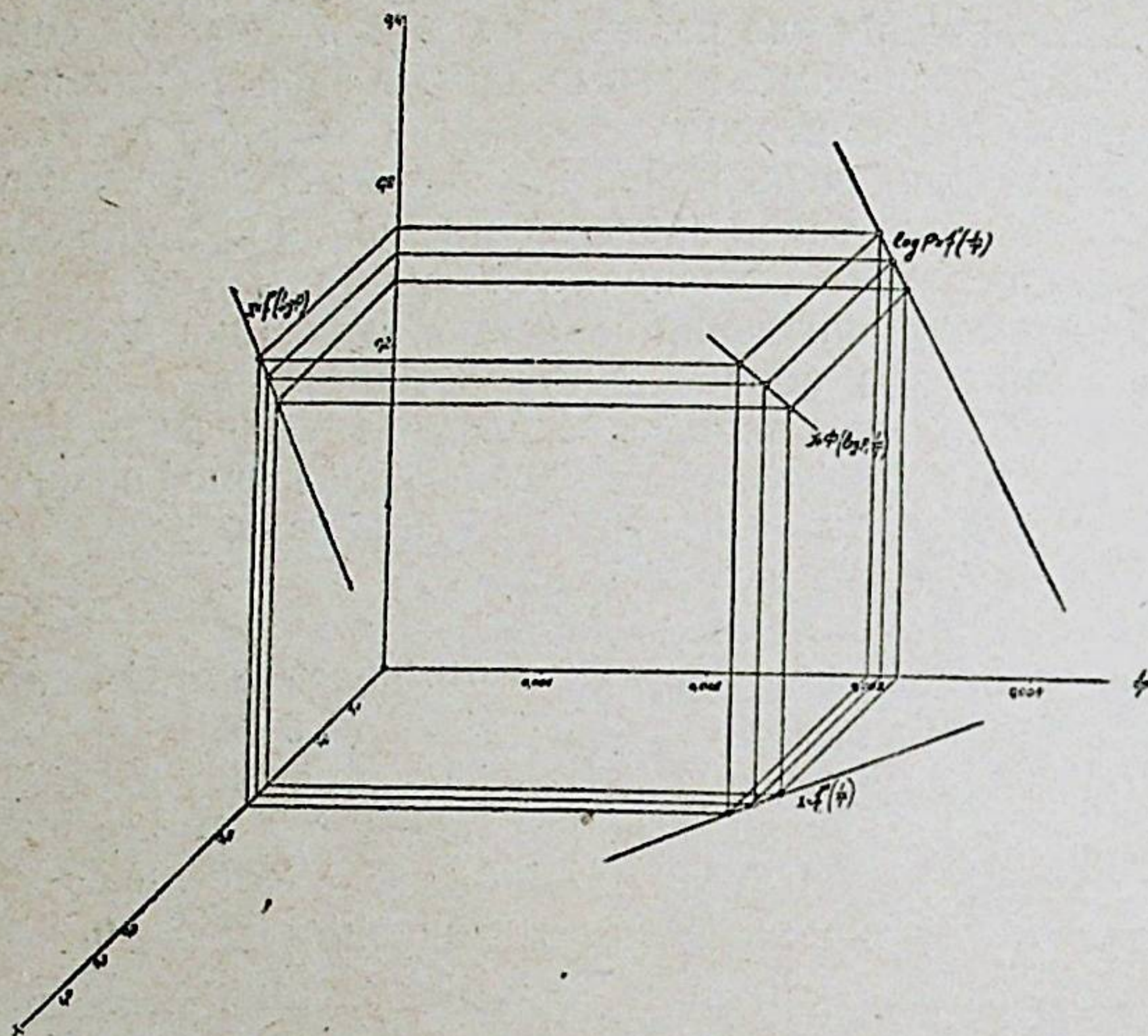


Рис. 3.

Зависимость между давлением, температурой кипения и составом азеотропа.

Исходя из большого числа известных экспериментальных данных, нами установлено, что для систем, образованных из компонентов, скрытые теплоты испарения которых значительно отличаются друг от друга (на 400—2 500 кал/мол), коэффициент  $A_2 = 0,2$  и колеблется в пределах 0,1—0,35, а для систем, образованных из компонентов с небольшой разностью скрытых теплот испарения (75—300 кал/мол) коэффициент  $A_2 = 0,02$  и колеблется в пределах 0,02—0,08.

Зная разность скрытых теплот испарения компонентов, задаемся, соответственно, коэффициентом  $A_2$  и, подставляя значение одной точки в формулу (8), найдем  $C_2$ . Так может быть определена в первом приближении зависимость состава азеотропа от давления.

Зависимость температуры кипения азеотропа от давления в первом приближении определяется еще проще.

По одной известной точке и углу наклона  $45^\circ$  (при определенном соотношении масштабов) проводится прямая, которая и будет выражать зависимость температуры кипения азеотропа от давления в системе

$$\text{координат } \log P - \frac{1}{T_{\text{азеотропа}}}$$

Проведенное исследование и обработка экспериментальных данных позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Разделение бинарных азеотропных смесей можно производить методом двухступенчатой ректификации при двух различных давлениях, не прибегая к добавлению третьего компонента.

Этот метод основан на зависимости состава азеотропной смеси от давления и в принципе приемлем для любой бинарной смеси.

2. Экономичность метода возрастает по мере увеличения разницы в составах азеотропной смеси при двух выбранных давлениях.

3. Процесс ректификации может протекать как периодически, так и непрерывно.

4. Предложен метод расчета ректификационной установки непрерывного действия по двум возможным схемам — применительно к азеотропам с максимумом температуры кипения и к азеотропам с минимумом температуры кипения.

5. Экспериментально исследован метод двухступенчатой ректификации с целью получения концентрированной муравьиной кислоты. Система вода — муравьиная кислота образует азеотропную смесь с максимумом температуры кипения. При выбранных нами давлениях (760 и 50 мм рт. ст.) состав азеотропной смеси изменяется на 11,5%.

Полученные экспериментальные данные подтверждают принципиальную правильность и возможность практичес-

ского осуществления схемы концентрирования муравьиной кислоты методом последовательной ректификации при двух выбранных давлениях.

Расчетом установлено, что применительно к получению 98% муравьиной кислоты, при содержании 1% кислоты в отбросном дистиллате (из первой колонны), задаваясь коэффициентом избытка флегмы 1,5 (против минимально необходимого), требуется всего лишь 20 теоретических тарелок для первой колонны и 10 теоретических тарелок для второй колонны. (Для определения конечного количества ректификационных тарелок концентрации кислоты в дистилляционных кубах в обеих колоннах приняты соответственно равными 76 и 69%).

6. Экспериментально исследован метод двухступенчатой ректификации применительно к разделению смеси н.-бутиловый спирт — н.-бутилацетат. Система образует азеотропную смесь с минимумом температуры кипения. При двух выбранных нами давлениях (760 и 50 мм рт. ст.) разница в составах азеотропных смесей составляет 43,3%.

Экспериментально установлено, что метод двухступенчатой ректификации может быть успешно применен для разделения данной смеси.

Расчет показал, что применительно к получению 99% н.-бутилового спирта и 99% н.-бутилацетата, задаваясь коэффициентом избытка флегмы 1,5 (против минимально необходимого), требуется всего лишь 15 теоретических тарелок для первой колонны и 19 теоретических тарелок для второй колонны (для определения конечного количества ректификационных тарелок концентрации н.-бутилового спирта в дистиллатах первой и второй колонн приняты соответственно равными 34 и 64%).

7. Полученные экспериментальные и расчетные данные подтверждают экономическую целесообразность применения в промышленности метода двухступенчатой ректификации для разделения бинарных азеотропных смесей.

8. На основе экспериментальных литературных данных установлен характер связи между тремя параметрами — давлением, составом и температурой кипения азеотропа.

Установлено, что изменение этих параметров может быть выражено прямой линией в пространстве в системе прямоугольных координат, если отложить по оси абсцисс состав азеотропа в мол. %, по оси ординат — обратные

значения абсолютной температуры, а по оси аппликат —  $\log$  давления.

Проекция пространственной прямой на соответствующие плоскости координат дают прямые линии, определяющие зависимость состава азеотропа от давления и температуры кипения, а также изменение температуры кипения азеотропа от давления.

9. Составлено уравнение, которое в первом приближении дает возможность определить изменение состава азеотропной смеси от давления по данным при одном давлении.

10. Предложен графический метод исследования азеотропных смесей, позволяющий определить пределы изменения состава азеотропа и давления, при которых система становится неазеотропной.

Графический метод исследования проверен на 22-х бинарных смесях, для которых имеются экспериментальные литературные данные.

11. Экспериментально определены состав и температуры кипения азеотропной смеси метанол — хлороформ при абсолютных давлениях 600, 500 и 400 мм рт. ст.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными.

