

## УСЛОВИЯ ВЫГОДНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УВЛЕКАТЕЛЕЙ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ СЛАБЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

**В. Н. КОЗЛОВ**

Профессор

(Уральский лесотехнический институт)

Вещества, обладающие способностью образовывать азеотропные смеси в процессе ректификации, создают большие затруднения при получении чистых продуктов. Так, например, этиловый спирт и вода образуют двойную азеотропную смесь состава: 95,57%  $C_2H_5OH$  и 4,43%  $H_2O$  (по объему). Чтобы получить абсолютный алкоголь, необходимо или уменьшить общее давление, для чего требуется значительно усложнить аппаратуру, или добавить к водно-спиртовой смеси третье вещество. Добавка третьего вещества, например бензола, является наиболее простым и дешевым способом получения абсолютного алкоголя.

При перегонке трехкомпонентной смеси: вода + спирт + бензол в конечном итоге при достаточной высоте колонны укрепления в дистиллят переходит нераздельно кипящая смесь состава (в мол %):

$C_2H_5OH$	. . .	22,8
$C_6H_6$	. . .	53,9
$H_2O$	. . .	23,3

Соотношение между водой и спиртом в дистилляте, как видно из этих данных, составляет около 1:1, в то время как для двойной азеотропной смеси: вода + спирт это соотношение равно около 1:9. Таким образом, при добавлении бензола к достаточно крепким спирто-водным растворам вода начинает переходить в пар в значительно большем количестве (по отношению к спирту). В результате этого при перегонке крепких спирто-водных растворов с добавкой бензола раствор в остатке содержит бензол и спирт и почти не содержит воды.

При дальнейшей разгонке смеси спирта и бензола в дистиллят переходит азеотропная смесь спирта и бензола; остаток состоит из чистого спирта.

Так с помощью третьего вещества, образующего новую тройную азеотропную смесь, можно нарушить первоначальную азеотропию — бинарную смесь воды и спирта и выделить путем разгонки интересующий нас компонент в чистом виде.

Азеотропные методы перегонки нашли применение и в производстве уксусной кислоты. Например, перегонку кислой воды проводят в присутствии третьего вещества, так называемого увлекателя. В качестве такого вещества применяют малорастворимые в воде органические жидкости, дающие с водой или со слабыми растворами уксусной кислоты нераздельно кипящие смеси, например дихлорэтан, ксилол, бутилацетат, древесное и спиртовое масла и т. д.

Применение азеотропных методов в перегонке уксусной кислоты, однако, преследует несколько иные цели нежели в разобранным выше примере получения абсолютного алкоголя.

В отличие от спирта уксусная кислота не образует с водой азеотропной смеси; следовательно, укрепление уксусной кислоты можно проводить и без добавки увлекателя, в обычных ректификационных аппаратах. На практике при содержании уксусной кислоты в водных растворах выше 30% в большинстве случаев так и поступают.

Можно, конечно, производить ректификацию и слабых растворов уксусной кислоты, однако, если мы желаем свести до минимума потери уксусной кислоты с отбросной водой, то расход тепла при этом будет весьма значительным вследствие малой разницы между составом растворов и составом равновесных с ними паров.

Добавка третьего компонента при разгонке водных растворов уксусной кислоты имеет целью уменьшить этот расход тепла и снизить потери кислоты с дистиллятом.

Рассмотрим, какие из жидкостей, не растворяющихся в слабых водных растворах уксусной кислоты, при использовании их в качестве увлекателей могут дать наибольший практический эффект.

Из теории действия ректификационных аппаратов известно, что расход тепла на ректификацию какой-либо бинарной смеси зависит прежде всего от величины соотношения между флегмой и дистиллятом  $\phi$  и от теплоты парообразования разгоняемой смеси  $z$ . Наименьшая величина  $\phi$  и минимальный расход пара будут тогда, когда колонна имеет бесконечно большое число тарелок. Применительно к перегонке растворов уксусной кислоты для этого случая величина  $\phi$  определяется обычным соотношением, вытекающим из материального баланса колонны укрепления:

$$\phi_{\min} = \frac{y_m^* - x_D}{x_m - y_m^*}, \quad (1)$$

где  $\phi_{\min}$  — величина минимального соотношения между флегмой и дистиллятом над приемной тарелкой колонны;

$x_m$  — содержание уксусной кислоты во флегме, стекающей на приемную тарелку из колонны укрепления;

$x_D$  — содержание уксусной кислоты в дистилляте;

$y_m^*$  — содержание уксусной кислоты в парах, равновесных с жидкостью, находящейся на приемной тарелке.

Соответственно этому значению  $\phi_{\min}$  минимальный расход тепла на получение 1 кг-мол дистиллята определяется выражением:

$$Q_{\min} = (1 + \phi_{\min}) r_m, \quad (2)$$

где  $r_m$  — теплота испарения 1 кг-мол пара, образующегося на приемной тарелке.

Формулы (1) и (2), применяемые при расчетах дистилляции бинарных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, как вытекающие исключительно из материального и теплового балансов, будут справедливы и для перегонки водных растворов уксусной кислоты в

присутствии третьей жидкости, не растворимой в воде и слабых растворах уксусной кислоты. Однако в то время как для чисто бинарных смесей величина  $\phi_{\min}$  может иметь в зависимости от  $x_m$  и  $x_D$  самые различные значения, при перегонке тех же смесей в присутствии третьего нерастворимого компонента и при условии, что этот компонент из дефлегматора будет полностью возвращаться на орошение колонны, величина  $\phi$  будет являться вполне определенной, зависящей от природы раствора и увлекателя.

Если увлекатель является в водных растворах практически нерастворимым, тогда величина молярного соотношения между флегмой и дистиллятом на горизонте приемной тарелки будет определяться соотношением:

$$\phi_{\min} = \frac{P_{y^*}}{P_{\text{вод}}}, \quad * \quad (3)$$

где  $P_{y^*}$  — упругость пара увлекателя на приемной тарелке;

$P_{\text{вод}}$  — упругость пара воды над раствором на той же тарелке.

Вследствие определенности значения  $\phi$  при разгонке бинарных растворов в присутствии увлекателя, очевидно, состав дистиллята (при бесконечном числе тарелок колонны) будет являться для каждого увлекателя величиной определенной, зависящей только от состава образующихся на приемной тарелке паров. Так как при бесконечном числе тарелок колонны состав дистиллята, в свою очередь, определяется составом исходной жидкости, подаваемой на разгонку, то в конечном итоге при данном увлекателе крепость дистиллята будет определяться только крепостью исходного раствора и, наоборот, получение дистиллята с заданным составом потребует подачи на приемную тарелку жидкости с определенным содержанием того и другого компонента.

Отмеченное выше постоянство значения  $\phi$  при перегонке с увлекателем указывает только на то, что здесь, по сравнению с обычным процессом ректификации, мы располагаем меньшим числом факторов, которыми можно было бы регулировать процесс и конечную крепость дистиллята.

Посмотрим, в каких случаях применение увлекателя при одинаковых значениях  $\phi$  может дать перед обычной разгонкой кислоты те или иные преимущества в смысле меньшего содержания кислоты в дистилляте.

При разгонке с увлекателем в формуле (1) под  $x_m$  надо иметь в виду концентрацию уксусной кислоты в стекающей флегме, равновесную с составом того пара, который образуется на приемной тарелке.

В общем случае, при одном и том же значении  $y_m^*$ , эта концентрация кислоты в увлекателе будет отличной от равновесной концентрации кислоты в водном растворе, то есть при перегонке без увлекателя.

Если относительный молекулярный коэффициент распределения уксусной кислоты между увлекателем и водой обозначить через

$$K = \frac{x_{\text{увл}}}{K_{\text{вод}}},$$

где  $x_{\text{увл}}$  — относительная молекулярная концентрация уксусной кислоты в увлекателе

$$x_{\text{увл}} = \frac{n_1 \cdot 100}{n_1 + n_2},$$

$K_{\text{вод}}$  — то же — в воде,

\* Точнее выражением  $\frac{P_y}{P_{\text{вод}}} \left( \frac{1-x_D}{1-x_m} \right)$ , которое при небольших значениях  $x_D$  и  $x_m$  переходит в формулу (3).

$$x_{\text{вод}} = \frac{n_1 100}{n_1 + n_3},$$

где  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — число молей уксусной кислоты, увлекателя и воды соответственно.

Тогда равновесную  $y_m^*$  концентрацию кислоты в увлекателе, стекающем на приемную тарелку, можно заменить через  $\kappa x_m$ , где  $x_m$  — равновесная концентрация кислоты в водном растворе при перегонке без увлекателя.

Таким образом, выражение (1), определяющее минимальное значение  $\phi_{\min}$  для перегонки с увлекателем, можно представить в следующем виде:

$$\phi_{\min} = \frac{y_m^* - y_D}{\kappa x_m - y_m^*} \quad (4)$$

Отсюда следует, что

$$x_D = (\phi_{\min} + 1) y_m^* - \phi_{\min} \kappa x_m \quad (5)$$

Из этих выражений видно, что содержание кислоты в дистилляте при перегонке с увлекателем, кроме величины  $\phi$ , зависит еще, как это видно из уравнения (5), от величины коэффициента распределения  $\kappa$ . При одних и тех же значениях  $y_m^*$  и  $\phi_{\min}$  содержание уксусной кислоты в дистилляте будет тем меньше, чем выше величина  $\kappa$ .

При  $\kappa = 1$ , то есть, когда имеет место полная взаимная растворимость фаз, выражения (4) и (5) принимают тот же самый вид, как и при перегонке без увлекателя.

На первый взгляд может показаться, что в этих условиях перегонка с увлекателем должна дать тот же самый эффект, как и без увлекателя. На самом деле, при работе с увлекателем, вследствие снижения температуры кипения смеси, величина  $y_m^*$  при том же составе жидкости (водного раствора) на приемной тарелке будет ниже, а следовательно, содержание уксусной кислоты в дистилляте будет несколько менее, чем при обычной ректификации, при том же самом  $\phi_{\min}$ .

При  $\kappa > 1$  содержание уксусной кислоты в дистилляте при разгонке с увлекателем по сравнению с обычной ректификацией (при том же  $\phi_{\min}$ ) должно снижаться еще более.

При достаточно высоких значениях  $\kappa$  простая перегонка без увлекателя, очевидно, может дать такой же дистиллят, только при более высоких значениях  $\phi_{\min}$  и, следовательно, в силу соотношения (2) потребует более значительного расхода тепла.

Отсюда вытекает весьма важное требование: выбирать увлекатели с возможно большим коэффициентом распределения уксусной кислоты между увлекателем и водой. Флегму такого увлекателя, стекающую вниз по тарелкам колонны, мы можем рассматривать как абсорбент с хорошей растворимостью паров уксусной кислоты, значительно лучшей по сравнению с водой.

Рассмотрим последний случай, когда коэффициент распределения  $\kappa < 1$ . Очевидно, в этом случае эффективность работы колонны укрепления в отношении полноты извлечения уксусной кислоты из поднимающихся паров может быть значительно ниже даже по сравнению с обычной дистилляцией. В предельном случае, при  $\kappa = 0$ , то есть когда приходится иметь дело с увлекателем, совершенно не растворяющим в себе уксусную кислоту, выражение (5) принимает вид:

$$x_D = y_m^* (\phi_{\min} + 1). \quad (6)$$

Это выражение указывает на то, что содержание уксусной кислоты в дистилляте будет здесь даже выше, нежели в поступающих с приемной тарелки парах. Этот случай относится к таким условиям работы колонны, когда состав пара по ее высоте остается неизменным и, следовательно, когда в колонне не происходит никакой ректификации.

Если соотношение между упругостью пара кислоты и воды над раствором при уменьшении температуры кипения, обусловленной добавкой увлекателя, остается неизменным, то состав дистиллята при подобном увлекателе должен получаться таким же, как и при отсутствии колонны укрепления. Применять подобные увлекатели, то есть увлекатели с очень низкой растворимостью кислоты для слабых водных растворов, очевидно, не имеет никакого смысла. Такой увлекатель только увеличит расход тепла на его испарение (бесполезное).

Поясним высказанные соображения некоторыми примерами, взяв за исходную жидкость 10% раствор уксусной кислоты (3,26% молекулярных) и в качестве увлекателя толуол.

При атмосферном давлении раствор воды и уксусной кислоты указанного состава кипит при 100,25° С; содержание уксусной кислоты в парах при этой температуре составляет 7,4% весовых или 2,33% молекулярных.

При добавлении увлекателя, например толуола, температура кипения раствора под тем же самым давлением снижается до 84,5° С.

При этой температуре упругость паров чистых жидкостей: воды — 425 мм рт. ст.; уксусной кислоты — 240 мм рт. ст.; толуола — 340 мм рт. ст.

Парциальное давление над гетерогенной смесью:

$$p_{\text{вод}} = x \frac{P_{\text{вод}}}{\pi} = 0,9674 \frac{425}{760} = 0,540 \text{ ат};$$

$$p_{\text{кис}} = (1-x) \frac{P_{\text{кис}}}{\pi} = 0,0326 \frac{240}{760} = 0,01032 \text{ ат};$$

$$p_{\text{тол}} = \frac{P_{\text{тол}}}{\pi} = \frac{340}{760} = 0,450 \text{ ат}.$$

$$\Sigma \cong 1,0032 \text{ ат}.$$

Состав паровой фазы, соответствующий этому давлению,

$$y_{\text{вод}} = 54\%$$

$$y_{\text{кис}} = 1,032\%$$

$$y_{\text{тол}} = 45\%$$

$$100\%$$

При небольших концентрациях кислоты в дистилляте и флегме минимальная величина  $\phi_{\text{min}}$  по формуле (3) получает значение

$$\phi_{\text{min}} = \frac{0,450}{0,540} = 0,833.$$

Предположим, что растворимость уксусной кислоты в толуоле равна нулю. В таком случае по уравнению (6) концентрация кислоты в дистилляте после удаления из него увлекателя должна составлять:

$$x_D = (1 + \phi_{\text{min}}) y^*_m = (1 + 0,833) 1,0032 = 1,9\%.$$

Концентрация же уксусной кислоты в парах над жидкостью приемной тарелки при отсутствии увлекателя при равновесном состоянии  $y^*_m = 2,33\%$  молекулярных. Понижение концентраций уксусной кислоты в дистилляте обусловлено понижением температуры кипения растворов на приемной тарелке.

Что же касается расхода тепла при перегонке с увлекателем, то последний, определяемый выражением

$$Q = (1 + \phi_{\min})r = (1 + 0,833)r$$

( $r$  — молекулярная теплота испарения), очевидно, в данном случае будет выше, нежели при выпаривании смеси без увлекателя (примерно на 83,3%).

Допустим теперь, что величина коэффициента распределения при температуре кипения гетерогенной смеси 84,5° С равна  $\kappa = 0,34$ . Тогда содержание уксусной кислоты в дистилляте будет равно

$$x_D = (1 + 0,833) \cdot 1,032 - 0,833 \cdot 0,34 \cdot 3,26 = 0,977.$$

При этом расход тепла на 1 кг-мол дистиллята будет составлять:

$$Q = (1 + 0,833) \cdot (0,01032 \cdot 5500 + 0,54 \cdot 9700 + 0,45 \cdot 9303) = 13\,750 \text{ кал.}$$

Для того, чтобы получить дистиллят с таким же содержанием уксусной кислоты при обычной разгонке, то есть без увлекателя, надо было бы иметь минимальную величину флегмы.

$$\phi_{\min} = \frac{y_m^* - x_D}{x_m - y_m^*} = \frac{2,33 - 0,977}{3,26 - 2,33} = 1,455.$$

В этом случае минимальный расход тепла на 1 кг-мол дистиллята будет составлять:

$$Q = (1 + 1,455)(0,0236 \cdot 5500 + 0,9764 \cdot 9700) = 23\,550 \text{ кал.}$$

Отсюда видно, что при достаточно высоком значении коэффициента распределения перегонка с увлекателем ведет к экономии в расходе тепла и к меньшей потере уксусной кислоты с обработанной водой.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что чем больше относительный молекулярный коэффициент распределения уксусной кислоты между увлекателем и водой, тем меньше концентрация уксусной кислоты в дистилляте.

2. Показано также, что при ректификации слабых водных растворов уксусной кислоты в присутствии увлекателей расход пара тем меньше, чем больше относительный молекулярный коэффициент распределения уксусной кислоты между увлекателем и водой.

### ЛИТЕРАТУРА

Хорсли Л. Таблицы азеотропных смесей, 1951, стр. 156. Козлов В. Н. и Крылов С. Ф. «Труды Института химии и металлургии» № 2, 1955, стр. 26—39.

Поступила в редакцию  
15 октября 1957 г.