

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. РОЗЕН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЕСТИЛЛЯЦИИ
С ТРЕТЬИМ КОМПОНЕНТОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 25 X 1951)

Как известно, в ряде случаев удается увеличить относительную летучесть двух близкокипящих веществ и затем разделить их, добавляя в раствор третий компонент. Однако существующий обширный экспериментальный материал обрабатывается обычно эмпирически.

В настоящей заметке влияние третьего компонента на коэффициент разделения рассматривается на основе общих соотношений термодинамики разбавленных растворов.

Относительной летучестью или коэффициентом разделения двух компонентов i и k в n -компонентном растворе называется величина

$$\alpha_{ikn} = (y_i/x_i)/(y_k/x_k) \cong \alpha_{ид} (\gamma_{in}/\gamma_{kn}), \quad (1)$$

где $\alpha_{ид} = p_i^0/p_k^0 = f(T)$ — коэффициент разделения для идеального раствора; p_i^0 — давление насыщенных паров i -го компонента при температуре раствора; x_i и y_i — его молярные доли в жидкой и газовой фазе; γ_{in} — коэффициент активности (второй индекс указывает на число компонентов раствора).

При изменении числа компонентов (например, до m) изменяются коэффициенты активности и (при $p = \text{const}$) температура кипения раствора. Изменится и коэффициент разделения, что мы будем характеризовать коэффициентом раздвижки

$$J = \alpha_{ikm}/\alpha_{ikn} \approx (\gamma_{im}/\gamma_{in}) (\gamma_{km}/\gamma_{kn}). \quad (2)$$

Мы опустили в уравнении (2) температурный фактор $\alpha_{ид}(T_2)/\alpha_{ид}(T_1)$ поскольку экстрактивная и азеотропная дистилляция используют, в основном, лишь изотермический эффект, вызванный изменением неидеальности раствора (в отличие, например, от перегонки с паром или с инертным газом).

Используем выведенные И. Р. Кричевским ⁽¹⁾ уравнения, описывающие поведение разбавленного трехкомпонентного раствора неэлектролитов. Полагая газовую фазу идеальной, $f_i = p_i$, и переходя от летучестей к коэффициентам активности: $f_1/f_1^0 x_1 = \gamma_{13}$; $f_2/f_2^0 x_2 = \gamma_{23}$, получим

$$RT \ln \gamma_{13} = A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) x_2 x_3, \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_{23} = A_{12} x_1^2 + A_{23} x_3^2 + (A_{12} + A_{23} - A_{13}) x_1 x_3 + RT \ln \gamma_2^*, \quad (4)$$

где $A_{ik}(P, T)$ — функция давления и температуры; $K_2(P, T)$ — коэффициент Генри для второго компонента (первый компонент — растворитель) и положено $RT \ln \gamma_2^* = RT \ln f_2^0/K_2 + A_{12}$.

Вычитая (4) из (3), после несложных преобразований получим:

$$RT \ln (\gamma_{13}/\gamma_{23}) = (A_{13} - A_{23}) x_3 + A_{12}(x_2 - x_1) - RT \ln \gamma_2^* \quad (5)$$

Для бинарного раствора мы имели бы

$$RT \ln (\gamma_{12}/\gamma_{22}) = A_{12}(x_2 - x_1) - RT \ln \gamma_2^* \quad (6)$$

Чтобы найти коэффициент раздвижки, мы должны сравнить оба раствора при одинаковом соотношении между первым и вторым компонентами в жидкой фазе. С этой целью введем в уравнение (5) относительные концентрации $x'_1 = x_1/(1 - x_3)$ и $x'_2 = x_2/(1 - x_3)$, так что $x_2 - x_1 = (x'_2 - x'_1)(1 - x_3)$. Тогда (5) преобразуется в

$$RT \ln (\gamma_{13}/\gamma_{23}) = (A_{13} - A_{23}) x_3 + A_{12}(x'_2 - x'_1)(1 - x_3) - RT \ln \gamma_2^* \quad (7)$$

Вычтем теперь (6) из (7), приравняв относительные концентрации исходных компонентов в тернарном растворе их абсолютным концентрациям в бинарном растворе. Замечая, что отношение $(\gamma_{13}/\gamma_{23})/(\gamma_{12}/\gamma_{22})$ и будет искомым коэффициентом раздвижки J , получим

$$\ln J = [A_{13} - A_{23} + A_{12}(x'_1 - x'_2)] x_3 / RT \quad (8)$$

В случае, если константа взаимодействия A_{12} незначительна и для идеальных исходных бинарных растворов

$$\ln J = (A_{13} - A_{23}) x_3 / RT = x_3 \ln (\gamma_{13}^0/\gamma_{23}^0) = x_3 \ln [\alpha_{13}^0/\alpha_{23}^0(\alpha_{12})_{ид}] \quad (9)$$

(где индекс 0 указывает, что коэффициенты активности или разделения в обеих бинарных системах 1:3 и 2:3 берутся при $x_3 = 0$).

Строго говоря, уравнения (8) и (9) справедливы лишь для разбавленных растворов. Однако хорошо известно, что соотношения (4) выполняются во всей области концентраций для весьма широкого класса растворов неэлектролитов — для так называемых правильных растворов; многие растворы являются правильными в некоторой области концентраций. Таким образом, наши уравнения (8) и (9) являются достаточно общими, что подтверждено ниже рядом примеров.

Из рис. 1 и 2, где точки нанесены по данным⁽²⁾, приведенным в табл. 1, видно, что линейная зависимость (9) хорошо соблюдается в большой области концентраций.

Таблица 1

x_3	$t_{кип}$	x_1	y_3	α	J
-------	-----------	-------	-------	----------	-----

Система бензол—циклогексан
($\alpha_{ид} = 0,98$)

Третий компонент нитрометан, $\Delta A/RT \cong 1,6$

0,363	72	0,462	0,602	1,77	1,80
0,460	72	0,462	0,602	2,19	2,24
0,616	74	0,430	0,652	2,48	2,54
0,678	74	0,385	0,652	3,00	3,06
0,757	77	0,350	0,649	3,42	3,50

Третий компонент — ацетонитрил

0,350	65	0,450	0,516	1,66	1,69
0,522	64	0,442	0,637	2,21	2,26
0,598	64	0,399	0,639	2,67	2,73
0,673	65	0,418	0,672	2,85	2,92

Система толуол—метилциклогексан ($\alpha_{ид} = 1,39$)

Третий компонент — ацетон

0,361	67	0,408	0,609	2,26	1,6
0,494	64	0,403	0,642	2,65	1,9
0,583	61	0,407	0,676	3,05	2,2
0,610	61	0,407	0,684	3,15	2,3

Третий компонент — пиридин

0,330	102	0,370	0,532	1,94	1,4
0,490	100	0,437	0,634	2,23	1,6
0,575	101	0,420	0,643	2,49	1,8
0,667	100	0,410	0,643	2,59	1,9

Третий компонент — анилин

0,329	109	0,406	0,587	2,08	1,5
0,500	113	0,408	0,632	2,49	1,8
0,600	116	0,391	0,641	2,77	2,0

Представляет интерес предсказывать коэффициент раздвижки в соответствии с уравнением (9) по данным для бинарных растворов

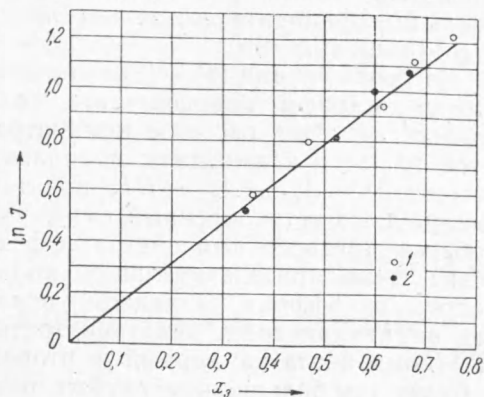


Рис. 1. Коэффициент раздвижки для системы бензол — циклогексан при добавке третьего компонента. 1 — нитрометан, 2 — ацетонитрил

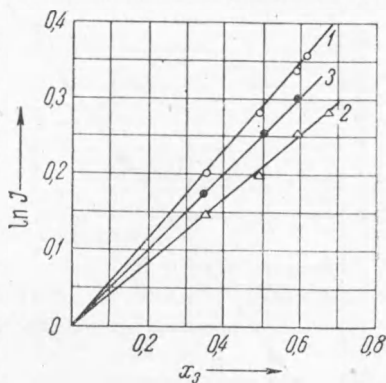


Рис. 2. Коэффициент раздвижки системы толуол — метилциклогексан при добавке третьего компонента. 1 — ацетон ($x'_2 \cong 0,4$), 2 — пиридин, 3 — анилин ($x'_2 \cong 0,4$)

1—3 и 2—3. В случае правильных растворов это можно сделать либо непосредственно по уравнению (9), либо определив константы неидеальности A_{13} и A_{23} по экспериментальным данным (по концентрационной зависимости коэффициента разделения) с помощью соотношения $\lg \alpha = \lg \alpha_{ид} + (1 - 2x) A/RT$. Особенно удобно пользоваться приведенным соотношением для правильных ацеотропных растворов: в ацеотропной точке $\alpha = 1$, откуда $A/RT = \lg \alpha_{ид} / (2x_{ацеотр} - 1)$.

На рис. 3 приведены значения $\lg \alpha = f(x)$ для систем *n*-гептан — метанол (1) и толуол — метанол (2), построенные по данным (3). Как видно из рис. 3, точки с некоторым приближением лежат на прямых, так что растворы близки к правильным. Замечая, что $(\alpha_{13})_{ид} = 3$, $(\alpha_{23})_{ид} = 4,6$, $(x_{13})_{ац} = 0,72$, $(x_{23})_{ац} = 0,9$, найдем, что $A_{13}/2,3RT = \lg 3 / (2 \cdot 0,72 - 1) = 1,09$, $A_{23}/2,3RT = 0,82$, откуда $\ln J = 0,27 x_3$. Данные для тройной системы (третий компонент — метанол), также приведенные на рис. 3, могут быть переданы уравнением $\lg J = 0,33 x_3$. Совпадение удовлетворительное.

Для слабых растворов электролитов можно получить уравнение

$$\ln J = k \sqrt{x_3},$$

причем константа k может быть рассчитана по теории Дебая — Гюккеля. Однако это соотношение выполняется лишь при очень малых

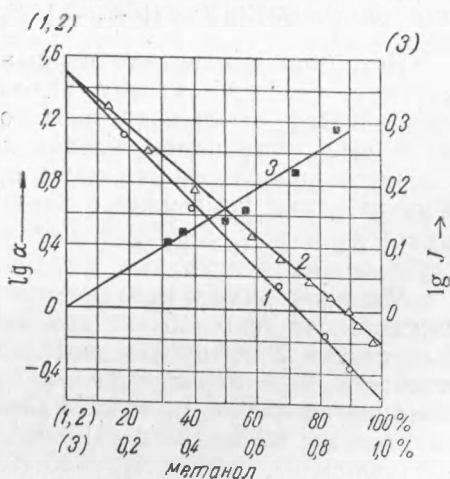


Рис. 3. 1 — коэффициент разделения в системе *n*-гептан — метанол, 2 — коэффициент разделения в системе толуол — метанол, 3 — коэффициент раздвижки в системе толуол — гептан при добавке метанола

концентрациях третьего компонента. Для крепких растворов, как это видно из рис. 4 (система азотная кислота — вода при добавке серной кислоты), концентрационная зависимость коэффициента раздвижки близка к соотношению (9).

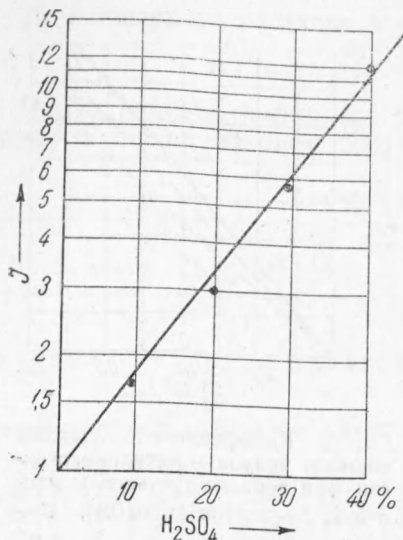


Рис. 4. Коэффициент раздвижки в системе азотная кислота — вода

Из соотношений (8) — (9) вытекает, что: а) логарифм коэффициента раздвижки линейно растёт с концентрацией третьего компонента; поскольку обычно $A = A_{13} - A_{23} \sim RT$, понятен эмпирически установленный факт, что добавка третьего компонента эффективна лишь при значительном количестве; б) эффект раздвижки основан на неодинаковом действии третьего компонента на первый и второй и будет тем больше, чем глубже различие в природе исходных компонентов и разница между ними и третьим. Это положение можно весьма наглядно качественно проиллюстрировать, рассчитав константы A_{13} и A_{23} по полуэмпирическим формулам Гильдебранда. Так, в случае компонентов с равными молярными объемами $A_{ik} =$

$(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_k})^2$ (где E — энергия испарения), откуда, в случае (9), получим

$$RT \ln J = (\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2})(\sqrt{E_1} + \sqrt{E_2} - 2\sqrt{E_3})x_3. \quad (96)$$

Нетрудно видеть, что первый множитель правой части (96) характеризует различие между исходными компонентами, а второй — различие между ними и третьим компонентом. Из (96) следует, что если исходные компоненты близки по свойствам, то не следует ожидать значительной раздвижки даже при „энергичном“ третьем компоненте; наоборот, при неудачном выборе третьего компонента (в случае (96) — при $\sqrt{E_3} = (\sqrt{E_1} + \sqrt{E_2})/2$) не будет никакого эффекта и при сильно отличающихся исходных компонентах.

Мы проверили уравнение типа (96) для случая системы бензол — циклогексан при добавке анилина, используя формулу Гильдебранда для систем с неравными молярными объемами (см. (4), уравнение 69), положив $A_{ik} = v[(\Delta E_1/v_1)^{1/2} - (\Delta E_2/v_2)^{1/2}]^2$. Для бензола, циклогексана и анилина согласно (4), табл. 4 были приняты молярные объемы, соответственно 89,3; 108 и 91,5 см³/моль; величины $(\Delta E/v)^{1/2} = 9,14; 7,8$ и 9,8 (кал/см³)^{1/2}, откуда $A_{13} = 90$ $(9,8 - 9,14)^2 = 45$ кал/моль; $A_{23} = 100 \cdot (9,8 - 7,8)^2 = 400$. Согласно уравнению (9) коэффициент раздвижки при добавке 70% анилина и $t = 80^\circ$ будет тогда $J = \exp(350 \cdot 0,7/2 \cdot 350) = 1,5$, тогда как экспериментальное значение составляет $J = 2,16$ (2).

Возможно, что уравнения (8) — (10) позволяют качественно предсказывать действие третьих компонентов.

В заключение выражаю благодарность И. Р. Кричевскому за ценное обсуждение.

Поступило
14 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия при высоких давлениях, М., 1947, стр. 28. ² O. Updike, W. Langdon and D. Keyes, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 41, 717 (1945). ³ М. Бенедикт, К. Джонсон, Е. Соломон и Л. Рубен, Дистилляция и ректификация, 1949, стр. 114. ⁴ Д. Г. Гильдебрандт, Растворимость неэлектролитов, М., 1938, стр. 53, 58, 84.