

УДК 542.65 : 542.321.5

ПРОТИВОТОЧНАЯ ФРАКЦИОНИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Ю. А. Чикин и В. И. Луховицкий

Противоточная фракционированная кристаллизация (ПФК) привлекает в последнее время все большее внимание. Описано место ПФК в ряду других кристаллизационных методов разделения и очистки веществ. Приведен ряд конкретных устройств для проведения процесса ПФК. Рассмотрены различные теории ПФК и обсуждены области применения процесса. Библиография — 73 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1712 |
| II. Основные принципы ПФК | 1713 |
| III. Типы устройств для разделения и очистки веществ ПФК | 1714 |
| IV. Теории ПФК | 1719 |
| V. Области применения методов ПФК | 1725 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Эффективные методы разделения и очистки веществ характеризуются многократным повторением некоторых элементарных процессов, лежащих в основе разделения. Такими процессами являются: испарение-конденсация в случае ректификации, сорбция-десорбция при разделении методом хроматографии, возгонка-кристаллизация при фракционированной возгонке, плавление-кристаллизация в случае противоточной фракционированной кристаллизации и т. п. Для каждого элементарного процесса могут быть определены термодинамические коэффициенты распределения, рассчитанные исходя из химических потенциалов разных фаз¹.

Как правило, коэффициенты распределения для процесса плавления-кристаллизации достаточно высоки, чтобы обеспечить необходимую эффективность методов разделения и очистки веществ. Высокие коэффициенты распределения определяются тем, что в большинстве систем, имеющих практическое значение, примеси образуют эвтектики с основным компонентом. Термодинамический коэффициент разделения таких смесей на эвтектику и чистый компонент стремится к бесконечности. Однако имеются системы, в которых образуются смешанные кристаллы, перетектики, промежуточные соединения. Встречаются и более сложные случаи, особенно для многокомпонентных смесей. Для всех этих систем характерно наличие конечного коэффициента разделения, в связи с чем их разделение становится более трудным. Эти системы могут быть использованы для оценки эффективности аппаратуры и для установления параметров процесса разделения. Наиболее удобными в этом случае являются двухкомпонентные системы, дающие твердые растворы (аналогично тому, как в ректификации используются системы, дающие идеальные растворы).

Настоящий обзор посвящен рассмотрению теории и практики лишь одного из кристаллизованных методов разделения и очистки веществ — противоточной фракционированной кристаллизации.

Теоретические вопросы процесса кристаллизации достаточно полно изложены в обзорах^{2,3}.

Современные кристаллизационные методы разделения и очистки можно разделить на ряд групп, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки:

Наиболее широко известным является *метод зонной плавки*⁴, который дает продукты весьма высокой степени чистоты и широко применяется для получения ультрачистых металлов, полупроводниковых материалов и т. д. Однако, несмотря на все последние усовершенствования метода, связанные с увеличением числа зон за один проход, с непрерывными вариантами и с повышением эффективности⁵, процесс очистки остается очень медленным, многодневным или, по крайней мере, много часовым, что приводит к низкой производительности. Кроме того, отделение больших количеств (десятки процентов) примесей этим методом является проблематичным. Этими же недостатками обладает *метод направленной кристаллизации*.

Метод дробной кристаллизации, широко применявшийся ранее, сейчас используется редко из-за трудоемкости и вытесняется более совершенными методами. Несколько улучшенными вариантами метода дробной кристаллизации представляются непрерывные *методы фракционированного плавления*⁶ и *частичного замораживания*⁷, которые могут использоваться в лабораторной практике, но вряд ли найдут промышленное применение из-за малой эффективности процесса разделения.

Метод хроматографической кристаллизации, как называли его Финдлей и Маккей⁸, предложен в 1947 году Боуменом⁹ и состоит в следующем: в колонку, заполненную объемно-фильтрующим материалом, на которую наложен температурный градиент, помещают сверху разделяемую смесь в твердом виде; смесь переводят в жидкое состояние растворением в незамерзающем при температуре разделения растворителе (или плавлением); дают жидкости стекать вниз, одновременно перемещая в направлении потока температурный градиент. Твердая фаза, состоящая из рекристаллизующейся смеси, задерживается объемно-фильтрующим материалом. Этот процесс эквивалентен противотoku фаз в температурном поле. Данный метод приводит к хорошим результатам лишь при использовании растворителя. При работе с плавлением, как это предполагается в патенте⁹, следует ожидать большого захвата расплава насадкой, что может затруднить работу устройства. При использовании больших количеств растворителя было проведено успешное разделение парафинов. Следует отметить, что в этом случае производительность устройства значительно снижается. В дальнейшем этот метод был предложен для фракционирования полимеров¹⁰ и в основном используется для этих целей.

Противоточная фракционированная кристаллизация (ПФК) приобрела в последнее время очень широкое распространение, и в ряде стран получила промышленное применение. Этому методу и посвящен настоящий обзор.

II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПФК

Для любых высокоэффективных процессов разделения существенны следующие факторы:

1. Многократность элементарных актов разделения, что в принципе должно вести к большему числу теоретических ступеней.

2. Противоток фаз, обеспечивающий большое количество элементарных актов, и распределение концентраций компонентов по длине разделительного устройства.

3. Возврат потоков (флегма), что приводит к получению продуктов максимальной степени чистоты.

Эти факторы характеризуют также процесс разделения веществ непрерывной (противоточной) фракционированной кристаллизацией при использовании следующей схемы разделительного устройства (рис. 1): в колонне устанавливается такой температурный градиент, чтобы максимальная температура $t_{\text{макс}}$ была выше, а минимальная $t_{\text{мин}}$ ниже температуры плавления смеси, всех ее компонентов и эвтектик. Твердая фаза непрерывно перемещается относительно температурного поля в сторону более высоких температур и плавится, а жидкая противотоком перемещается между кристаллами в сторону более низких температур и замерзает. По всей длине разделяемого слоя протекают элементарные акты плавления-кристаллизации (растворения-кристаллизации), при которых происходит перераспределение компонентов между фазами. В результате более трудноплавящиеся (растворяющиеся) компоненты перемещаются в горячий, а более легкоплавящиеся — в холодный конец разделяемого слоя.

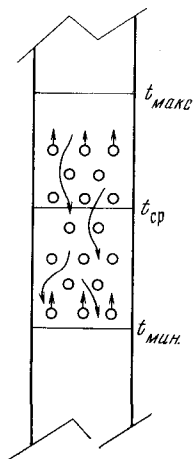


Рис. 1. Схема противоточной фракционированной кристаллизации

Как видно из приведенной схемы процесса, имеется достаточно полная аналогия между ПФК из расплава и ректификацией, что и было отмечено некоторыми авторами^{11, 12}. Однако имеется и ряд существенных отличий от ректификации: во-первых, затрудненность диффузии в твердой фазе¹³ приводит, по-видимому, к тому, что перераспределение компонентов между фазами осуществляется в основном за счет полного плавления кристаллов и вымораживания из жидкости кристаллов другого состава; во-вторых, разность плотностей кристаллов и жидкости, как правило, невелика, и противоток фаз приходится осуществ-

лять, перемещая одну фазу относительно другой с помощью механических приспособлений; в-третьих, существенно больший захват жидкости твердой фазой за счет смачиваемости в широком смысле (окклюзия, адсорбция, капиллярные силы). Вследствие этого реальный коэффициент разделения существенно меньше термодинамического.

Эти отличия должны быть учтены при использовании для оценки работы кристаллизационных устройств формул и понятий, применяемых в ректификации.

Следует также отметить существенное влияние давления на процессы кристаллизации и плавления^{14, 15, 16}. Избыточное давление может привести к изменению диаграммы состояния данной системы и, следовательно, к изменению процесса разделения: наряду с этим пульсирующее давление, меняя скорости плавления и кристаллизации в течение цикла пульсации, позволяет создать новые типы устройств для разделения веществ ПФК, обладающие некоторыми преимуществами^{17, 18, 19}.

III. ТИПЫ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ПФК

Описанные в литературе устройства можно разделить на ряд групп, которые отличаются между собой по способу перемещения жидкой и твердой фаз, по степени заполнения разделительного устройства, по способу отвода и подвода тепла и т. п.

1. Выше под названием «хроматографическая кристаллизация» был описан один из вариантов ПФК из раствора⁹. Аналогичный вариант отличается тем, что колонна заполнена не объемно-фильтрующим материалом, а растворителем²⁰. Холодильник расположен сверху колонны, нагреватель — снизу, температурный градиент создается перемещающимися потоками фаз. Противоток кристаллов и раствора осуществляется за счет разницы плотностей фаз и облегчается тем, что раствор перемещивается.

2. В патентах^{21, 22} описано применение барабанов для разделения и очистки веществ. Устройство состоит из нескольких ступеней. Твердая фаза вымораживается из расплава на поверхность барабана, охлаждаемого снизу, и перемещается в область высокой температуры вращением барабана. Причем барабан, вместе с устройством для передачи кристаллов и расплава со ступени на ступень противоток, может быть как горизонтальным, так и наклонным. Нагреватель и холодильник подведены к каждой ступени. Процесс отличается по существу от дробной кристаллизации лишь отсутствием фильтрования. Разделение происходит не за счет температурного градиента, а скорее за счет разных скоростей плавления и кристаллизации отдельных компонентов. Эффективность разделения невелика, так как на каждой ступени разделение существенно меньше одной теоретической тарелки.

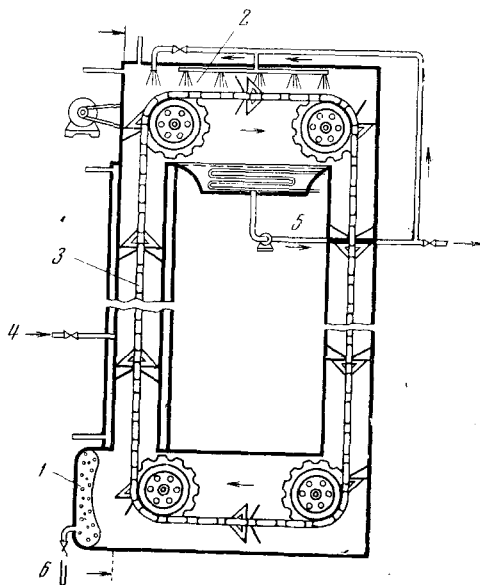


Рис. 2. Схема устройства Карней

3. Примером применения давления к кристаллизационным процессам является вальцевый кристаллизатор Грэхема²³. Частично закристаллизованный материал пропускается через валки, причем нижний валок охлаждается, а верхний — нагревается. Валки выжимают из кристаллов маточник; кроме того, за счет разницы температур валков и давления на кристаллы часть кристаллов плавится и дополнительно промывает кристаллы. Эффективность очистки мала. Даже при разделении эвтектикообразующих смесей очищаемый компонент обогащается приблизительно от 76 до 90%.

4. Предложен ряд скребковых кристаллизаторов для разделения веществ^{24, 25}, когда кристаллы, образующиеся на стенках холодного конца колонны, перемещаются скребками в горячий конец. Однако из-за небольшой эффективности разделения такие кристаллизаторы могут служить лишь вспомогательным средством для подачи кристаллической каши в основную разделительную колонну⁸.

5. Примером другого типа кристаллизаторов для очистки веществ является устройство, предложенное Карнейем²⁶. Схема этого устройства показана на рис. 2. Устройство состоит из колонны с холодильником 1 внизу и нагревателем 2 сверху. Противоток кристаллов и расплава осуществляется так: кристаллы захватываются сетчатыми ячейками, укрепленными на бесконечной цепи 3 и перемещаются вверх, а жидкость сте-

кает под действием силы тяжести. Сырье подается в среднюю часть колонны 4, а чистый продукт и близкая к эвтектике смесь отбираются сверху 5 и снизу 6 колонны соответственно.

При флегмовом числе 9 получен диметилбутан с содержанием основного продукта 99% при производительности 3,1 кг/час.

6. Имеется ряд патентов Видмана и Финдлея^{27, 28, 29}, описывающих следующие типы кристаллизаторов для очистки веществ. В колонну, вертикальную или горизонтальную, загружается (или получается прямо в колонне) кристаллическая каша. Кристаллы передвигаются сетчатым или пористым поршнем в направлении нагревателя, плавятся, а образовавшаяся жидкость противотоком вытесняется к поршню и фильтруется сквозь него. После одного хода поршня остаток кристаллов отбирается в виде чистого продукта. Хотя на данном устройстве и были получены продукты (бензол), характеризующиеся чистотой до 98—99%, эффективность устройства следует считать неудовлетворительной, так как примеси давали эвтектики с основным компонентом.

Все вышеупомянутые типы разделительных устройств не нашли промышленного применения и довольно редко используются в лабораторной практике. Это вызвано, по нашему мнению, в первую очередь малой эффективностью (порядка 1—2 теоретических тарелок) процесса разделения. Кроме того, эти устройства достаточно сложны в аппаратном оформлении и работают с малой производительностью.

7. Применение центрифуги для ПФК предложено Финдлеем³⁰, но в более законченном виде процесс предложил Флейшер³¹ в 1962 г. Сущность метода заключается в том, что противоток кристаллов и расплава (жидкость и кристаллы должны отличаться по плотности) осуществляется в центрифуге, на которую наложен температурный градиент, причем минимальная температура (достаточная для кристаллизации) находится ближе к центру, а максимальная (достаточная для плавления) — ближе к периферии центрифуги. Выросшие до некоторой величины (определяемой числом оборотов центрифуги и разностью плотностей кристаллов и жидкости) кристаллы отбрасываются центробежным полем в сторону более высоких температур, при этом жидкость противотоком выдвигается в сторону более низких температур. Подвод сырья и отвод выделенных компонентов осуществляется непрерывно.

Теория метода ПФК в центробежном поле предложена Аникиным в 1963 г.³², но примеры очистки даны лишь в 1966 г.³³ для периодического варианта. За полчаса было достигнуто 16-кратное обогащение трифенилхлорсилана (дальнейшее разделение во времени не происходит). К сожалению, не указано, какие примеси (образующие смешанные кристаллы или эвтектики) отделялись, поэтому оценить эффективность разделения невозможно.

8. Наиболее удобным для промышленности оказался вариант, предложенный Арнольдом^{34, 35} и используемый в аппаратном оформлении Томаса³⁶. Сущность этого процесса описана Маккеем, Финдлеем и Гоардом^{8, 37, 38}. Устройство (рис. 3) состоит из предварительного скребкового кристаллизатора 1, где образуется кристаллическая каша, обогащательной части 2 (собственно колонны, где происходит очистка) с пористым участком стенки 3, нагревателем 4 и пульсирующей ячейкой 5. Вместо пульсирующей ячейки ранее применялся поршень, расположенный выше пористого участка стенки. Поршень или ячейка совершают 90—350 циклов в минуту, изменяя давление в каждом цикле приблизительно от 1 до 100 атм.

Кристаллическая каша из предварительного кристаллизатора подается в обогащательную часть колонны, причем чем выше должна быть сте-

пень чистоты продукта, тем строже должно выдерживаться содержание кристаллов в каше. При ходе пульсирующей ячейки, создающем разрежение, кристаллическая каша подается вниз, а через пористый фильтр засасывается некоторое количество воздуха, так что в кристаллической каше создаются пустоты. При ходе ячейки, создающем давление, расплав продавливается через кристаллы вверх, и часть маточника выливается через пористый фильтр. Вблизи нагревателя кристаллы плавятся, часть расплава отбирается в виде продукта высокой степени чистоты, а часть вытесняется поступающими кристаллами вверх в виде флагмы. При этом на участке от нагревателя до пористого фильтра происходит как промывка опускающихся кристаллов, так и их рекристаллизация. Таким образом в колонне создается противоток кристаллов и расплава. Температурный градиент в раздельной части колонны создается за счет потока тепла, переносимого флегмой от нагревателя к холодильнику.

Позднее предложен³⁹ аналогичный вариант устройства с нагревателем в верхней и охладителем в нижней части колонны, то есть с обратным направлением движения жидкой и твердой фаз.

Эффективность разделения в варианте с поршнем для колонны диаметром порядка 25 см и длиной ~2,5 м при флегмовом числе 95 составляет 3,3 теоретических тарелок. Производительность таких устройств в случае отделения эвтектикообразующих примесей весьма велика. Промышленная колонна фирмы Филлипс с пульсирующей ячейкой дает 60 000 т параксилола в год.

9. Имеется весьма большая группа устройств⁴⁰⁻⁴³, в которых противоток кристаллов и расплава (раствора) осуществляется за счет перемещения кристаллов от холодильника к нагревателю шнеком или спиралью. Образующийся у нагревателя расплав либо вытесняется потоком кристаллов, либо стекает под действием силы тяжести к холодильнику. Наиболее эффективными из такого рода устройств оказались лабораторные кристаллизационные колонки периодического и непрерывного действия, предложенные Шильдкнехтом и сотрудниками⁴⁴⁻⁴⁷.

Схема такого устройства показана на рис. 4. Устройство состоит из стеклянной колонки R_1 , с неравномерно нагревающей обмоткой W и вращающейся между внутренней (R_2) и внешней трубкой спирали S , которая перемещает кристаллы в температурном градиенте вниз в более теплые области колонки. Жидкость вытесняется кристаллами вверх. Устройства такого типа опробованы для очистки многих органических веществ, таких как фенантрен, бензол, циклогексан, дифенил, флюорен, азобензол, β -нафтол и др. Кроме того, колонки такого типа использовались для разделения неорганических солей⁴⁸. Полученные результаты показывают хорошую эффективность работы устройства, но данные, приведенные в разных статьях, несколько противоречивы. В⁴⁹ приведен

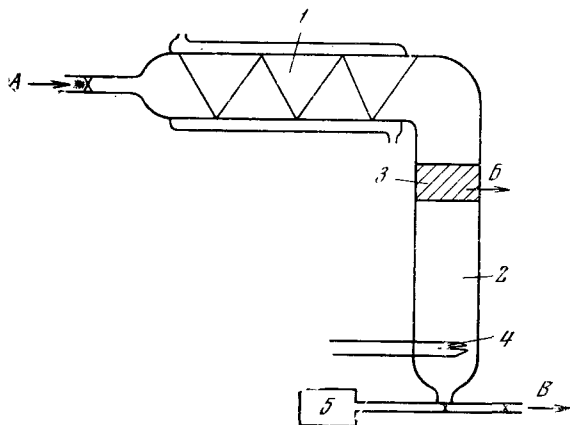


Рис. 3. Схема устройства, применяемого фирмой Филлипс. А — подача сырья, Б — отбор маточника, В — отбор чистого продукта

график температуры плавления фракций по высоте кристаллизационной колонки после очистки фенантрена. Основная часть вещества (наиболее чистые фракции) имела т. плавл. порядка 110° , но в результате зонной плавки (3 прохода) наиболее чистых фракций ее удалось увеличить до 210° . В работе⁵⁰ сравниваются результаты очистки цетилового спирта методами зонной плавки и колонной кристаллизацией. Максимальная т. плавл. после зонной плавки (20 проходов, скорость движения зоны 1 мм/час) $\sim 50^\circ$, а после 2,5-часовой колонной кристаллизации $\sim 53^\circ$. Причем основная часть вещества имеет в обоих случаях т. плавл. $\sim 49,5^\circ$.

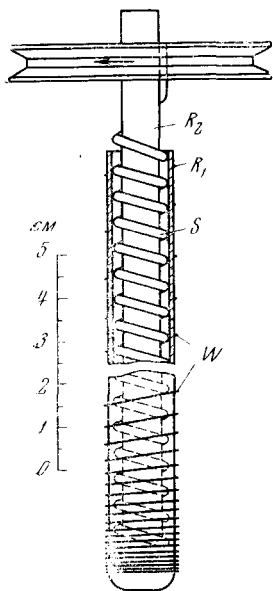


Рис. 4. Схема устройства Шильдкнехта

Таким образом, при очистке фенантрена продукт более высокой степени чистоты дала зонная плавка, а при очистке цетилового спирта — колонная кристаллизация.

В литературе несколько расходятся в оценке эффективности данного метода. Так, в⁴⁸ приводится эффективность до 5 теоретических тарелок при длине колонки 25 см. В работе⁵¹ со ссылкой на данные диссертации Ресслера⁵² эффективность 8—10 теоретических тарелок достигается на колонке длиной 20 см, то есть высота, эквивалентная теоретической тарелке ВЭТТ, равна 2—2,5 см. Оценка эффективности в терминах числа и высоты единицы переноса (ЧЕП и ВЕП) проведена Пауэрсом⁵³. ВЕП, по тем же данным Ресслера, оказалась равной 3,3 см для системы азобензол — стилибен, дающей смешанные кристаллы, и 12,3 см для систем, образующих эвтектики. Так как в литературе не приведены данные о методической части работы Ресслера, трудно судить о том, чем вызваны эти расхождения.

Сравнение с зонной плавкой показало, что для достижения одинаковых результатов очистки (аналогичные концентрационные зависимости) зонная плавка требует ~ 10 суток, а колонная кристаллизация $\sim 2,5$ час. Производительность кристаллизационных колонок диаметром 1—2 см и длиной 15—20 см составляет 8—10 г/час, что делает их вполне приемлемыми для лабораторных целей, несмотря на некоторые аппаратные трудности.

10. В 1964 г. предложен⁵⁴ следующий вариант ПФК: колонка 1 (рис. 5) со слоем примерзших к стенкам кристаллов (толщина разделяемого слоя не более 1—2 мм) перемещается относительно теплообменника 4, задающего такой температурный градиент, что на верхнем конце температура выше, а на нижнем — ниже температур плавления всех компонентов разделяемой смеси и эвтектик. Жидкость противотоком стекает между кристаллами в область более низких температур под действием силы тяжести. По всей длине разделяемого слоя идут процессы плавления-кристаллизации, за счет чего по длине слоя формируется градиент концентраций компонентов. Процесс отличается от вышеописанных следующим: разделение идет в тонком (0,1—2 мм) слое, движущемся по теплопроводящей стенке колонки, и теплообменник задает принудительный (не зависящий от самой разделяемой смеси) температурный градиент. Эти две особенности процесса и определяют его преимущества: 1) существенно большая скорость подвода тепла к кристаллам и отвода тепла от жидкости и, соответственно, большая скорость массообмена вследствие того, что обмен тепла между фазами осуществ-

ляется не только за счет непосредственного контакта фаз, но и за счет передачи тепла через стенку; 2) образование основной массы кристаллов непосредственно на теплопроводящей поверхности, что снижает обволакивание неполностью расплавившихся кристаллов более легкоплавкими; 3) практическая независимость процессов плавления и кристаллизации и независимость температурного градиента от самой разделяемой смеси, что приводит к сравнительно малому захвату вещества разделительным устройством. В периодическом варианте возможно разделение смеси на основные компоненты практически без промежуточных фракций; 4) стабильность работы разделительного устройства, так как по мере перемещения жидкости в область температур ниже, а кристаллов — выше температур их плавления на них будет действовать все возрастающая разность температур, стремящаяся остановить их движение; 5) одинаковая температура в поперечном сечении разделяемого слоя.

Эти преимущества определяют весьма высокую эффективность работы разделительного устройства. Число теоретических тарелок и число единиц переноса, определенные при работе на контрольной смеси бензол — тиофен, дающей смешанные кристаллы⁵⁵, близки и доходят в оптимальных случаях до 25—30. ВЕП и ВЭТТ равны 2—2,5 см. Максимальная чистота продукта при отделении эвтектикообразующих примесей составляла 99,9995%. Производительность работы устройства в периодическом лабораторном варианте около 10 г/час. При работе в непрерывном варианте производительность должна быть не менее 1—2 кг/час с метра периметра колонны.

Было показано, что не является существенным, каким образом перемещается температурный градиент относительно разделяемого слоя. Можно перемещать и колонку, и теплообменник, и непосредственно температурный градиент, прокачивая, например, через теплообменник жидкость с повышающейся во времени по определенной программе температурой.

В 1965 г. было опубликовано несколько американских работ, в которых рассмотрено проведение ПФК в тонком слое. Однако конструкция разделительных устройств^{56, 57} описана бегло, и отсутствуют данные по параметрам процесса и эффективности работы разделительных устройств. Указано лишь, что максимальная чистота продуктов может достигать 99,999—99,9999%.

Следует отметить, что достаточно высокая эффективность (8—10 теоретических тарелок), достигнутая в устройствах Шильдкнехта, по нашему мнению, объясняется тем, что условия работы этих устройств близки к имеющим место при разделении в тонком слое.

IV. ТЕОРИИ ПФК

Единой теории, охватывающей все методы ПФК, в настоящее время не существует. Поэтому необходимо рассмотреть разные варианты, каждый из которых применим только к данному методу разделения. Общим для всех вариантов является лишь то, что процесс ПФК рассматривается по аналогии с ректификацией, с большими или меньшими отступле-

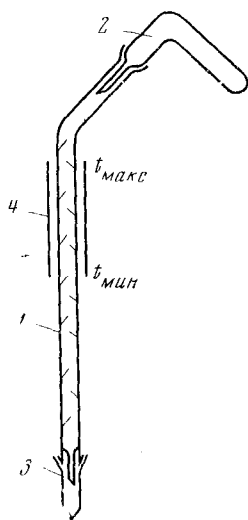


Рис. 5. Схема устройства ПФК в тонком слое

ниями. Так же, как и для ректификации, в теории рассматриваются эффективность работы разделительного устройства в терминах ВЭТТ и N (число теоретических тарелок) или ВЕП и ЧЕП, производительность, материальные и тепловые балансы.

Однако, если в ректификации коэффициенты распределения всегда имеют конечную величину, то в случае кристаллизации при наличии эвтектик термодинамический коэффициент распределения равен бесконечности, и в принципе для полного разделения на компонент и эвтектику достаточно эффективности в одну теоретическую тарелку. В этом случае возможны два подхода к оценке эффективности разделения. Первый из них заключается в оценке степени обогащения и, таким образом, степени приближения к теоретической тарелке. Вторым подходом требует учета реального состава фаз, причем состав жидкой фазы остается прежним, а при расчете состава кристаллической фазы тем или иным способом учитывают жидкость, смачивающую кристаллы. В литературе встречаются оба подхода, и мы будем говорить о них при рассмотрении различных теорий. Далее кратко излагаются принципы расчета, относящиеся к некоторым из методов, описанных в гл. III, 1—10.

В III, 1 описана колонна, в которой кристаллическая фаза перемещается в растворителе за счет разницы плотностей. Зависимость производительности от энтальпий, теплостоемостей компонентов и потока тепла по колонке дал Чолан⁵⁸, исходя из рассмотрения материального и теплового балансов для обогащающей и истощающей частей колонны.

В III, 7 описан принцип работы кристаллизационных колонок в центробежном поле. Теория, предложенная для этого случая Аникиным³², предполагает полнейшую аналогию между ПФК и ректификацией, причем предполагается, что диффузия в твердой фазе в «состоянии предплавления» достаточно велика для выравнивания концентраций в кристаллической фазе. Выражения для времени достижения стационарного состояния и для соотношения конечных составов получаются в этом случае такими же, как и уравнения для ректификации, выведенные Коэном⁵⁹. Скорости потока определяются наложенным центробежным полем и скоростью роста кристаллов.

Аналогичных взглядов на определяющую роль диффузии в твердой фазе в процессе разделения придерживается Девятых⁶⁰. На основе рассмотрения материального баланса колонны и с учетом стационарного состояния получено следующее выражение для эффективности в безотборном режиме:

$$\text{ВЭТТ} = L\omega^2/3D_1\kappa$$

где L — поток твердой фазы, 2ω — средняя толщина пластинок кристаллической фазы D_1 — коэффициент диффузии редкого компонента в твердой фазе, κ — доля объема колонны, заполненная твердой фазой.

Следует отметить, что большинство авторов считают диффузию в кристаллах в состоянии предплавления хотя и увеличенной, но все же на 1—2 порядка меньшей, чем в жидкости^{13, 61}. При поэтапном рассмотрении процесса кристаллизации Аникин⁶² получил выражение для числа теоретических тарелок, которое также аналогично уравнениям, используемым в методах ректификации и зонной плавки.

В III, 8 указана эффективность разделения поршневой полупромышленной колонны, используемой фирмой Филлипс. Эта эффективность определена при разделении смеси циклогексан — метилциклопентан, диаграмма состояния которой достаточно сложна, но в области концентраций циклогексана от 50 до 100% может быть отнесена к смешанным

кристаллам. ВЭТТ составляет 75 см. По-видимому, дальнейшие усовершенствования, которые относятся к замене поршня пульсирующей ячейкой, к более строгому контролю работы колонны^{63, 64}, использованию вычислительных машин для управления колонной^{65, 66} и т. п. привели к некоторому увеличению эффективности разделения, однако колонны фирмы Филлипс по-прежнему используются только для отделения эвтектикообразующих примесей. Напомним, что в этом случае в принципе достаточно одной теоретической тарелки. Поэтому основной интерес представляет не оценка эффективности, а расчеты потоков в колонне и производительность.

В работах^{37, 38} рассмотрено влияние ряда переменных на чистоту продукта и производительность колонны. Отмечено существенное значение таких факторов как содержание кристаллов в каше, вязкость маточника, размеры кристаллов, частота пульсаций и т. п. Однако основными факторами, определяющими работу колонны, являются: обратный поток жидкости (флегма), теплобаланс и степень рекристаллизации в зоне очистки, причем рекристаллизация, по словам авторов, и является «ключом очистки в колонне». Степень рекристаллизации может быть подсчитана при подведении материального и теплового балансов секции очистки при следующих предположениях для любого поперечного сечения колонны: окклюдирующая жидкость находится в равновесии с кристаллами; свободная жидкость, поднимающаяся по колонне, находится в точке замерзания и ее состав предсказывается диаграммой сосуществования системы; отношение количеств твердой фазы и окклюдирующей жидкости постоянно; нет никаких тепловых потоков через стенку колонны.

При этих допущениях уравнения материального и теплового балансов имеют вид:

$$\begin{aligned} S &= W + L - O; \\ \Delta H &= H_L L - H_O O - H_S S + K(t_L - t_S); \\ O &= \frac{(1 - X_L)[H_S W + \Delta H - K(t_L - t_S) + W(1 - X_W)(H_L - H_S)]}{(1 - X_O)(H_L - H_S) - (1 - X_L)(H_O - H_S)}; \\ L &= \frac{O(1 - X_O) - W(1 - X_W)}{1 - X_L}, \end{aligned}$$

где S — поток твердой фазы, W — поток продукта, L — поток поднимающейся жидкости, O — поток окклюдирующей жидкости, H — энтальпии, ΔH — поток тепла (нетто), движущегося по колонне, t — температуры, K — параметр, включающий теплопроводность твердой фазы, поперечное сечение колонны, постоянную разность температур поднимающейся жидкости и опускающихся кристаллов и скорость изменения температуры на единицу высоты слоя, X — концентрация желаемого компонента. Зная, кроме того, состав поступающей в колонну кристаллической каши, можно рассчитать степень рекристаллизации как отношение количеств вновь образовавшихся кристаллов к поступившим в колонну.

В работе⁶⁷ приводится следующая формула для степени рекристаллизации в поршневой колонне:

$$R = \frac{(T_p - T_c) C_p}{H_f}$$

здесь R — степень рекристаллизации, T_p и T_c — температуры плавления наиболее чистых кристаллов и кристаллов, поступающих в зону очистки, C_p — сред-

няя теплоемкость кристаллов в области температур от T_p до T_c , H_f — теплота плавления наиболее чистого компонента.

При очистке парахилола оптимальная степень рекристаллизации составила $\sim 0,2-0,3$, а производительность колонны достигала $3,23 \text{ м}^3/\text{час}$ при сечении 1 м^2 . Заметим, что при переходе к очистке от примесей, образующих смешанные кристаллы, поток флегмовой жидкости приходится существенно увеличивать (до 95:1). При этом производительность колонны резко падает.

В III, 9 описаны кристаллизационные колонки, в которых кристаллическая фаза перемещается с помощью вращающейся спирали. Теоретическое рассмотрение вариантов ПФК, предложенных Шильдкнехтом с сотрудниками, проведено Пауэрсом⁵³. При рассмотрении систем, содержащих смешанные кристаллы, автором сделаны следующие предположения: фазовые равновесия не достигаются; диффузия в твердой фазе пренебрежимо мала; поток кристаллов по высоте колонны постоянен. В этих условиях скорость переноса компонента А из фазы в фазу определяется выражением:

$$\xi_A = y_A L - x_A C - \rho D A \Phi \frac{dy_A}{dz}$$

Для равновесного состояния в элементе dz на высоте колонки Z выражение скорости переноса имеет вид:

$$\frac{d(x_A C)}{dz} = K_t a A (y_A^* - y_A)$$

где x_A — содержание компонента А в твердой фазе, y_A — в жидкости, y_A^* — равновесное содержание А в жидкости, L и C — потоки жидкости и кристаллов, ρ — плотность жидкой фазы, D — коэффициент диффузии в жидкости, A — общая площадь поперечного сечения колонки, Φ — объемная фракция жидкой фазы, a — площадь контакта фаз на единицу объема колонки, K_t — коэффициент массопередачи.

В стационарном состоянии справедливо:

$$L = C; \quad \frac{dX_A}{dz} = \frac{dy_A}{dz}$$

В этом случае для колонки, работающей с полным возвратом, в первом приближении получим следующую зависимость чистой скорости переноса:

$$\tau_A = C(y_A^* - x_A) - \left[\frac{C^2}{K_t a A} + \rho D A \Phi \right] \frac{dx_A}{dz}$$

Учитывая, что в равновесном состоянии $\tau_A = 0$ и полагая все факторы, стоящие в квадратных скобках, независимыми от Z , имеем интегральную форму уравнения:

$$\frac{Z}{\left[\frac{C}{K_t a A} + \frac{\rho D A \Phi}{C} \right]} = \int_{x_A(0)}^{x_A(Z)} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A}$$

В знаменателе левой части уравнения представлены все параметры колонки, отнесенные к единице длины. Эту величину можно назвать высотой единицы переноса ВЕП. Величина интеграла зависит только от конечных составов и уравнения равновесия $y_A^* = f(x_A)$. Она прямо определяет трудность разделения. Обычно ее определяют как число единиц переноса ЧЕП.

Задав неопределенный, но фиксированный нижний предел интегрирования, можно найти значение интеграла в зависимости от x_A по диаграмме состояния для какой-либо системы. Отметим, что при $x_A = 0$ или $x_A = 1$ интеграл стремится к бесконечности. Поэтому полное разделение Пауэрс считает теоретически невозможным. Зная распределение концентрации x_A по длине колонки, можно построить зависимость интеграла от длины Z .

Наклон этой прямой, равный:

$$m = \frac{1}{\left[\frac{C}{K_i a A} + \frac{\rho D A \Phi}{C} \right]} = \frac{1}{\text{ВЕП}}$$

определил величину ВЕП. Значение ЧЕП можно найти по формуле $\text{ЧЕП} = Z/\text{ВЕП}$. Из опытных данных действительно получены прямые линии, что подтверждает предположение о том, что все факторы в квадратных скобках не зависят от Z .

При рассмотрении эвтектических систем Пауэрс делает следующие предположения: вместо системы компонент А — компонент В рассматривается бинарная система компонент А — эвтектика как новый компонент B_i ; жидкость, содержащая примесь, прилипает к чистым кристаллам состава А на всем протяжении разделяемого слоя, кроме верхнего конца, где состав кристаллов скачком меняется до эвтектического.

Пусть кристаллы — это чистый компонент А ($x_E = 0$), прилипшая жидкость имеет средний состав y'_E и скорость L' , в отличие от основного состава жидкости y_E и скорости L . Дальнейшее рассмотрение, при учете этих особенностей, ничем не отличается от случая смешанных кристаллов. Скорость массопередачи между прилипшей и поднимающейся жидкостью пропорциональна разности их концентраций:

$$W_E = K_i a (y'_E - y_E)$$

При учете уравнений баланса имеем следующее выражение для переноса в случае безотборного режима:

$$\tau_E = C y'_E - \left[\frac{L' (L' + C)}{K_i a A} + \rho D A \Phi \right] \frac{dy'_E}{dZ}$$

В стационарном состоянии $\tau_E = 0$, и интегральная форма принимает вид:

$$\frac{y'_E}{y'_E(L)} = \exp \left[\frac{C(Z-L)}{\frac{L'(L'+C)}{CK_i a A} + \frac{\rho D A \Phi}{C}} \right]$$

где $y'_E(L)$ — концентрация прилипшей жидкости вверху колонки, L — полная длина колонки, y'_E — концентрация прилипшей жидкости в точке Z . Применяя это соотношение, необходимо помнить, что модель изменяется, как только жидкость достигает эвтектического состава. В этих условиях и кристаллы, и прилипшая, и поднимающаяся жидкости имеют эвтектический состав.

При проверке применимости уравнения к описанию опытных данных ввели предположение, что зависимость температура — состав является линейной. В этом случае имеем:

$$\frac{y'_E}{y'_E(L)} = \frac{T_B - T(Z)}{T_B - T(L)}$$

где T_B — т. плавл. чистого компонента, $T(Z)$ — температура в точке Z и $T(L)$ — температура в верхней точке колонки. Выше уже указывалось, что при рас-

смотреии экспериментальных данных Ресслера, в свете этой теории имеем, что в случае систем, образующих либо смешанные кристаллы, либо эвтектики, значения высот единиц переноса сильно отличаются и составляют 3,3 и 12,3 см соответственно.

При рассмотрении⁶⁸ процесса разделения, описанного в III, 10, для случая бинарных смесей, образующих смешанные кристаллы, были сделаны следующие предположения: стационарное состояние не достигается; плавление кристаллов не сопровождается изменением состава, поскольку диффузией в твердой фазе можно пренебречь; изменение состава происходит при кристаллизации жидкости, причем состав образующихся кристаллов определяется кривой равновесия.

Тогда из соотношений материального баланса и скорости перехода компонента из фазы в фазу для данного момента времени получили следующее выражение:

$$\int_0^Z \pi D \frac{\delta_l \bar{l}}{S} dZ = \int_{y_0}^y \frac{dy}{x^* - y}$$

где Z — длина слоя, δ_l — эффективная толщина жидкости, \bar{l} — скорость плавления (моль/см³/час), S — поток твердой фазы, y и x — концентрации одного из компонентов в кристаллах и в жидкости, x^* — концентрация того же компонента в кристаллах, равновесная x . Как было показано из опытных данных, замена y на \bar{x} (\bar{x} — средняя концентрация между x и y) и x^* на \bar{x}^* не вносит существенных ошибок. Найденное значение интеграла

$$\int_{\frac{\bar{x}_0}{x^* - \bar{x}}}^{\frac{\bar{x}}{x^* - \bar{x}}} \frac{d\bar{x}}{\bar{x}^* - \bar{x}}$$

можно принять в первом приближении равным ЧЕП. Значения ВЕП и ЧЕП, вычисленные этим методом, близки к ВЭТТ и N , соответственно, вычисленным по конечным концентрациям, исходя из формулы Фенске — Андервуда⁶⁹.

Найдены уравнения⁶⁸, связывающие эффективность работы разделительного устройства со следующими параметрами процесса: h — длина прохода колонки относительно температурного градиента в пределах от 12 до 120 см, v — скорость прохода в пределах от 6 до 480 см/час, m — загрузка в пределах от 0,5 до 5,3 м.л на 1 см периметра колонки. Уравнения имеют вид:

$$\text{ВЕП} = 12 h^{-0,44} v^{0,2} m^{0,5}$$

$$\text{ЧЕП} = 1,5 + 3,9 h^{0,44} v^{-0,2} m^{-0,2} - 0,2 h^{-0,56} v^{0,8} m^{-0,5}$$

Кроме того была определена зависимость эффективности разделения от состава исходной смеси и от температурного градиента. Все эти зависимости были определены при работе на контрольной смеси бензол — тиофен, дающей смешанные кристаллы.

Полученное выше выражение:

$$\text{ЧЕП} = \int_{y_0}^y \frac{dy}{x^* - y} \approx \int_{\frac{\bar{x}_0}{x^* - \bar{x}}}^{\frac{\bar{x}}{x^* - \bar{x}}} \frac{d\bar{x}}{\bar{x}^* - \bar{x}}$$

нельзя считать достаточно точным, так как оно было выведено без учета смачиваемости (в широком смысле: окклюзия, адсорбция, капиллярные силы) кристаллов жидкостью иного состава. Вывод уравнения с учетом смачиваемости был проведен в работе ⁷⁰. Полученное уравнение при условии, что смачиваемость мало меняется по высоте (составу) разделяемого слоя, имеет вид:

$$\text{ЧЕП}_E = \frac{1}{1-C} \int_{\bar{x}_0}^{\bar{x}} \frac{d\bar{x}}{\bar{x}^* - \bar{x}}$$

где C — коэффициент смачиваемости, выраженный как отношение молярной доли смачиваемости жидкости к сумме молярных долей кристаллов и смачивающей жидкости. При малых значениях C учет смачиваемости не играет существенной роли для определения эффективности разделения систем, образующих смешанные кристаллы.

При теоретическом рассмотрении систем, образующих эвтектики, вводили следующие предположения: система состоит из двух компонентов — эвтектики и одного из чистых компонентов; состав жидкости по высоте колонки (по температурному градиенту) определяется кривой равновесия, состав твердой фазы определяется смачиваемостью (в широком смысле) кристаллов чистого компонента жидкостью, состав которой определяется кривой равновесия. Для этой системы последняя формула преобразуется к виду:

$$\text{ЧЕП}_E = \frac{Z}{\text{ВЕР}_E} - \frac{1}{1-C} \int_{\bar{x}_0}^{\bar{x}} \frac{d\bar{x}}{-\bar{x}} = \frac{1}{1-C} \ln \bar{x} \Big|_{\bar{x}}^{\bar{x}_0}$$

где Z — полная длина разделяемого слоя. Рассчитанные по этой формуле эффективности практически полностью совпадают (за исключением области концентраций, близких к эвтектическому составу) с результатами, полученными в тех же условиях при разделении веществ, образующих смешанные кристаллы.

В. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ПФК

Противоточную фракционированную кристаллизацию особенно выгодно применять в тех случаях, когда вещества изменяют свой состав при температуре кипения (разлагаются, полимеризуются и т. п.). Успешно проведена очистка таких веществ как метилвинилпирролидон, стирол ⁷¹, концентрирование таких предуктов как соки, чай, пиво ⁷² и т. п. В ряде случаев этот метод является экономически выгодным и для очистки таких веществ как параксиллол, нафталин ⁷² и др. Во всех этих случаях примеси давали эвтектики с основным компонентом, поэтому разделительное устройство может обладать невысокой эффективностью, но должно иметь большую производительность. К такому типу устройства относятся колонны фирмы Филлипс и, по-видимому, непрерывный вариант центробежных колонок.

Для лабораторных целей и для получения особо ценных продуктов высокой степени чистоты (лекарства, некоторые мономеры и т. п.) более подходят колонки типа Шильдкнехта или тонкослойный вариант ПФК. Эти устройства при небольшой производительности (десятки грамм в час) имеют существенно большую эффективность разделения. Следует отметить, что тонкослойный вариант более прост в аппаратном оформлении и обладает несколько большей эффективностью.

Кроме получения сверхчистых веществ, эти варианты разделительных устройств могут быть использованы для концентрирования примесей, для прямого определения состава эвтектик и т. п. На основе этих устройств могут быть созданы приборы для анализа смесей.

Следует упомянуть об ограничениях метода ПФК. Так, нельзя разделять вещества, изменяющие состав при температуре плавления или обладающие в точке плавления высокой вязкостью. В таком случае могут быть использованы добавки третьего вещества, снижающие температуру плавления или вязкость, но это ведет к уменьшению производительности и часто затрудняет разделение.

Однако, несмотря на эти ограничения, метод ПФК в целом заслуживает самого широкого применения, как в промышленности, так и в лабораторной практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Аникин, И. А. Мержанов, ДАН, **169**, 1132 (1966).
2. J. A. Palermo, K.-H. Lin, Ind. Eng. Chem., **58**, 67 (1966).
3. Am. Ind. Chem. Eng. J., **13**, 5 (1967).
4. В. Дж. Пфанн, Зонная плавка, М., Металлургиздат, 1960.
5. E. L. Anderson, Chem. a Ind., **1966**, 1615.
6. J. G. Aston, S. V. R. Mastrangelo, Ам. пат. 2614909 (1952); С. А., **47**, 7с (1953).
7. B. L. Graham, Ам. пат. 2651922 (1953); С. А., **48**, 414d (1954).
8. R. A. Findlay, D. L. McKay, Chem. Eng. Progr. Sympos. Ser., **55**, 163 (1959).
9. J. R. Bowman, Ам. пат. 2427042 (1947); С. А., **41**, 7741e (1947).
10. C. A. Baker, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., **1956**, 2352.
11. G. Matz, Wärme, **68**, 33 (1961).
12. G. Matz, Symposium über Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, Karlsruhe, 1963, стр. 345.
13. Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела, М., «Мир», 1966, стр. 98.
14. Chen-Yen Cheng, Sing-Wang Cheng, Am. Ind. Chem. Eng. J., **13**, 41 (1967).
15. H. M. Hendrikson, Refrig. Eng., **66**, 31 (1958); цит. по ¹¹.
16. G. Matz, Chem.-Ingr.-Techn., **39**, 269 (1967).
17. K. H. Nachmuth, Ам. пат. 2764878 (1956); цит. по ⁸.
18. M. R. Cines, Ам. пат. 2703818 (1955); С. А., **49**, 7592h (1955).
19. H. V. Hess, C. A. Coghlan, Ам. пат. 2816822 (1957); С. А., **52**, 4971h (1958).
20. Пат. ФРГ 6505427 (1965); С. А., **64**, 9271 (1966).
21. J. R. Beattie, Англ. пат. 900108 (1962); С. А., **57**, 9625с (1962).
22. R. M. Green, J. W. Clark, Ам. пат. 2833835 (1958); С. А., **52**, 16814e (1958).
23. B. L. Graham, Chem. Eng., **61**, 260 (1954).
24. E. E. Rush, Ам. пат. 2890938 (1959); С. А., **53**, 15665 (1959).
25. R. A. Findlay, Ам. пат. 2617273 (1952); С. А., **47**, 362a (1953).
26. S. C. Carney, Ам. пат. 2622114 (1952); С. А., **47**, 1994e (1953).
27. J. A. Weedman, Ам. пат. 2868830 (1959); С. А., **53**, 5776h (1959).
28. J. A. Weedman, Ам. пат. 2615793 (1952); С. А., **53**, 8с (1953).
29. R. A. Findlay, Ам. пат. 2683178 (1954); С. А., **49**, 12d (1955).
30. R. A. Findlay, Ам. пат. 2945903 (1960); С. А., **54**, 21898с (1960);
31. J. Fleischer, Пат. ФРГ 1170373 (1962); цит. по Chem. Ing. Techn., **38**, 1099 (1966).
32. А. Г. Аникин, ДАН, **151**, 1139 (1963).
33. А. Г. Аникин, М. Н. Румянцева, Пластмассы, **1966**, № 1, 59.
34. P. M. Arnold, Ам. пат. 2540977 (1951); С. А., **45**, 3664g (1951).
35. P. M. Arnold, Ам. пат. 2540083 (1951); С. А., **45**, 3664f (1951).
36. R. W. Thomas, Ам. пат. 2854494 (1958); С. А., **53**, 9746f (1959).
37. D. L. McKay, H. W. Goard, Chem. Eng. Prog., **61**, № 11, 99 (1965).
38. D. L. McKay, G. H. Dale, D. C. Tabler, Там же, **62**, № 11, 104 (1966).
39. D. M. Vesper, Ам. пат. 3232420 (1963); РЖХим., **13**(1) 13и138п (1967).
40. J. K. Frevel, L. J. Kressly, Ам. пат. 2659761 (1953); С. А., **48**, 2426e (1954).
41. L. D. Ratie, Ам. пат. 2919991 (1960); С. А., **54**, 8177c (1960).
42. J. Ciolan, Rev. Chim. (RPR), **12**, 338 (1961).
43. B. Pouyet, Analit. chim. acta, **38**, 291 (1967).
44. H. Schildknecht, S. Rössler, K. Maas, Glas. Instrum. Techn., **7**, 281 (1963).

45. H. Schildknecht, *Chimia*, **17**, 145 (1963).
46. H. Schildknecht, K. Maas, *Wärme*, **69**, 121 (1963).
47. H. Schildknecht, K. Maas, см.¹², стр. 373.
48. R. v. Ammon, *Chem. Ing. Techn.*, **39**, 428 (1967).
49. H. Schildknecht, K. Maas, Там же, **34**, 697 (1962).
50. H. Schildknecht, H. Vetter, *Angew. Chem.*, **73**, 612 (1961).
51. H. Schildknecht, *Ztschr. anal. Chem.*, **181**, 254 (1961).
52. S. Rössler, Dissertation, Universität, Erlangen, 1961; цит. по ⁵¹ и ⁵³.
53. J. E. Powers, см.¹², стр. 317.
54. В. И. Луховицкий, Ю. А. Чикин, Авт. свид. СССР 185844 (1964), Бюлл. изобрет., **1966**, № 18, 27.
55. *Chem. Eng. News*, **43**, № 39, 48 (1965).
56. *New Scientist*, **28**, № 467, 266 (1965).
57. В. М. Кравченко, *ЖПХ*, **63**, 292 (1950).
58. J. Ciolan, *Rev. Chim. (RPR)*, **17**, 72 (1966).
59. K. Cohen, *J. Chim. Phys.*, **8**, 588 (1940).
60. Г. Г. Девярых, *ЖФХ*, **41**, 957 (1967).
61. J. N. Sherwood, S. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1443 (1960).
62. А. Г. Аникин, *ЖФХ*, **37**, 717 (1963).
63. F. L. Stoller, Ам. пат. 3212282 (1965); С. А., **64**, 3091a (1966).
64. H. M. Hawkins, Ам. пат. 3232069 (1966); С. А., **64**, 12233 (1966).
65. D. L. McKay, Ам. пат. 3212281 (1965); С. А., **64**, 6140h (1966).
66. G. A. Jackson, D. E. Lupfer, Ам. пат. 3212283 (1965); С. А., **64**, 7716e (1966).
67. D. L. McKay, H. W. Goard, *Ind. Eng. Chem.*, **6**, 16 (1967).
68. В. И. Луховицкий, Ю. А. Чикин, Б. И. Конобеев, В. Л. Карпов, Теор. осн. хим. технол., **1**, 642 (1967).
69. А. М. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах, М., Атомиздат, 1960, стр. 23.
70. Ю. А. Чикин, В. И. Луховицкий, Б. И. Конобеев, Теор. осн. хим. технол., **2**, 309 (1968).
71. В. И. Луховицкий, Ю. А. Чикин, В. Л. Карпов, ДАН, **176**, 1075 (1967).
72. R. A. Findlay, Ам. пат. 2851368 (1958); С. А., **52**, 19292h (1958).
73. Кокс и химия, **1966**, № 10, 41.

Филиал
Физико-химического ин-та
им. Л. Я. Карпова