

2.15-2
191

實驗室精密分餾

A. И. 列文等著

科学出版社

實驗室精密分餾

A. H. 列 文等著

宋永瑞 楊振宇譯

3K645/15

科



社

СССР

А. И. Левин и др.

Статьи от книги — Методы исследования
жидких и газообразных углеводородов
и их производных (Выпуск VI)

ГОСТОПТЕХИЗДАТ

1951

內 容 提 要

本文集譯自苏联科学院气体化学研究所的“液体和气体碳氢化合物及其衍生物的研究方法”(ВНИИ Химгаз, Методы исследования жидких и газообразных углеводородов и их производных) 第六卷中的第二部分, “液体產品精密分餾”(Работы по четкой лабораторной ректификации жидких продуктов), 共包括四篇論文。它提供了初步的分餾柱評價的標準方法, 对一般常用的几种分餾柱及影响分餾柱分离效能的因素作了比較、分析, 並概括闡述了實驗室分餾理論方面的一些問題。这些都可以幫助我們去認識實驗室分餾工作。

实 驗 室 精 密 分 餾

原 著 者 [苏联] 列 文 等

(А. И. Левин и др.)

翻 譯 者 宋 永 瑞 楊 振 宇

出 版 者 科 学 出 版 社

北京前門外大街117号

北京市書刊出版業營業許可證出字第011号

印 刷 者 北 京 新 華 印 刷 厂

总 經 售 新 華 書 店

1956年9月第一版 書号: 0511 印张: 3 1/2

1956年9月第一次印刷 开本: 787×1092 1/32

(京)0001-4-835 字數: 61,000

定价: (10)0.46元

目 錄

實驗室分餾柱的試驗及評價方法……А. И. 列文、Л. О. 西門尤克 (1)	
實驗室分餾柱和填充物的比較鑑定…………… А. И. 列文 (17)	
几种影响實驗室分餾柱效能的因素……………	
…………… А. И. 列文、Н. Х. 阿陀諾莫娃、Л. О. 西門尤克 (34)	
實驗室分餾…………… В. И. 布千里 (55)	

實驗室分餾柱的試驗及評價方法

A. И. 列文 Л. О. 西門尤克

一. 緒 言

在燃料化學工業及有機合成的領域中，科學研究工作的廣泛增長，使實驗室分餾成為主要實驗技術之一。在全部研究工作階段中，從原料的準備到產物的精制，分餾往往是決定所有工作成功與否的最主要因素。實驗室分餾作為有機混合物的分析方法也是很重要的。

分餾柱的試驗及評價方法，對實驗室分餾的發展具有很大的意義。但到目前為止，還沒有一個能達到這樣目的的令人滿意的標準方法^[1]。

本文是說明這些方法標準化的一些問題。

所有實驗室分餾柱的試驗都是以人造二元混合液進行的，所以，首先發生的問題，就是什麼樣的混合物能用於這樣的目的。

二. 試驗分餾柱的二元混合液

分餾柱的分离能力通常是用平衡的理想二元系統所構成的方程式測定。此二元系統的相對揮發度須恒定不變。

對於用作評價分餾柱的分离能力的二元混合液的基本要求，可歸納為以下幾點：

1. 混合液不應顯著地異於理想系統，並不應形成共沸混合物。
2. 組分間應具有相當的沸點差。
3. 平衡曲線或相對揮發度應為已知者。
4. 組分應為容易獲得的純品。

5. “相組成”(состав фазы)容易測定,且有足夠的準確度。
6. 測定相組成時,需用量應較少。
7. 組分與填充物(насадка)及分餾柱的材料不發生作用。

實際上實驗室所用的各種混合液大部分都不能符合上述的全部要求。

應用最廣泛的是苯-二氯代乙烷混合液。然而此混合液的組分有較大的沸點差(約 3.5°C),因此不適於評價 50—60 個理論層以上的分餾柱;此外,氯的衍生物與鋁制填充物起作用,也限制了它的应用的可能性。且此混合液的相對揮發度(α)顯著地隨混合液的組成而改變,故應作相應的校正。

由於真溶液或大或小地與理想溶液有所不同,故用不同混合液評價分餾柱的結果,可能有相當的差別,因此對於標準實驗方法最好用一定的標準混合液。

某些科學家甚為重視正庚烷-異辛烷(2, 2, 4-三甲基戊烷)混合液,因為它的相對揮發度(α)不因組成改變而改變。然而由於缺乏測定此混合液組成的方法,故似乎又不能採用它。В.Г. 尼古拉耶娃^[2](Николаева)所建議的用辛烷值測定此混合液的組成的方法,實際上不能適用,因為此法需要相當大量的試樣,並須備有馬達試驗機。在同一文獻中也建議用苯胺點法,但由於正庚烷與異辛烷的苯胺點相近,故此法也不夠準確。

如利用本文稱為錫點法的方法,便可以應用正庚烷-異辛烷的混合液了。

А. А. 鮑恰羅夫(Бочаров)和 Р. Д. 奧保稜且夫(Обленцев)^[3]證明每個單體碳氫化合物都具有對碘化錫的一定的溶解溫度。碘化錫在碳氫化合物中的溶解溫度,隨碘化錫濃度的增高而增高至一最高點,然後降低。此最高點稱為“最高臨界溫度”或錫點。作者所試驗過的每個碳氫化合物都證明每一一定濃度的碘化錫只相應地有一個一定的溶解溫度。這樣,在一定的條件下便能給予碘化錫與試樣以一定不變的關係,這時得到的溶解溫度完全能作為一個特性指標。

我們採用的比例是 0.25 毫升的試樣與 1 克的碘化錫。此一比例無論對正庚烷或異辛烷，均接近於可以獲得最高臨界溫度所相當的必要濃度。碘化錫按原作者的方法制得，熔點為 144.1°C 。

正庚烷與異辛烷（本國產品）均重新以實驗室分餾柱再蒸餾，蒸餾後的物理常數如表 1。

表 1 實驗用碳氫化合物的物理性質

碳 氫 化 合 物	沸點, $^{\circ}\text{C}$		密度, d_4^{20}		折光率, n_D^{25}	
	實驗用	文獻[4]	實驗用	文獻[4]	實驗用	文獻[4]
正庚烷	98.3	98.4	0.6836	0.6837	1.38786	1.38777
異辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)	99.3	99.2	0.6920	0.6919	1.39154	1.39146

錫點與混合液組成的關係如圖 1。

從圖 1 可知，所有各點均在一直線上，這樣就不僅可以按照實驗所得曲線測定混合液的組成，而且可以按純組分的錫點（對正庚烷—— 136.2° ，對異辛烷—— 195.5° ）用簡單的內聯法來測定。

以不同安瓿（ампула）中的同一試樣平行地進行比較實驗，作為本方法的重複性實驗，在我們的實驗中，不同安瓿的誤差不超過 0.2°C 。

以配好的已知混合液，（正庚

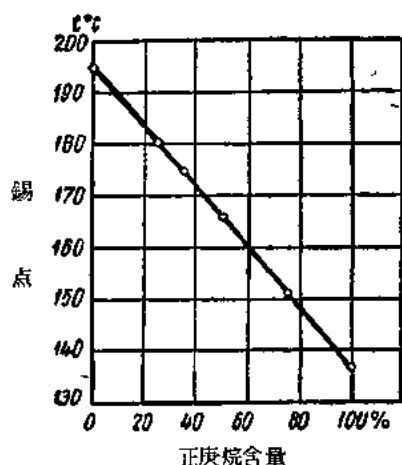


圖 1 錫點和混合液組成的關係

1) 錫點的測定裝置，參閱凱次拉赫的報告，ВНИИ Химгаз Методы исследования жидких и газообразных углеводородов и их производных VI, 195 (1951)——譯者註。

烷含量的間隔為0.5%)，又進行了本方法的準確度試驗。結果如表2。

表 2 錫點與混合液中正庚烷含量的關係

正庚烷含量	錫 點, °C	
容 積 %	實 驗 值	內 聯 法
35.0	174.8	174.7
34.5	175.0	175.0
34.0	175.4	175.3

碘化錫在正庚烷與異辛烷中的溶解溫度差為 59°C ，所以用本法測定混合液的組成，可準確至0.2—0.3%，這對揮發係數小的混合液特別重要。

正庚烷與異辛烷的混合液是測定理論層最好的混合液，因為它完全符合於前面提出的全部要求。而且單體組分也容易獲得純品，純組分不形成共沸混合物，而構成實在的理想溶液。二者的沸點溫度差容許測定 300 個理論層以上的分餾柱的分离效能。混合液的組成可以用很少量的試樣，簡單而準確地測定。組分也不與填充物及分餾柱的材料發生作用。

根據以上這些優點，正庚烷與異辛烷混合液是值得推薦為高分離能力分餾柱評價的標準試液的。

測定50個理論層以下的分餾柱的分离效能時，可以用苯-二氯代乙烷混合液為第二標準混合液。實驗證明，以上二混合液所得的結果非常接近。

三．分餾柱的評價方法

I．在平衡狀態下(即全迴流下)的理論層數

普通引用的分餾柱和填充物評價的數據，都是在平衡狀態下的數據*)。在比較評價分餾柱時，這種方法的優點是它免去了迴流比、

*) 所謂平衡狀態是指分餾柱在全迴流下(無餾出時)，經相當時間後達最高分離能力時的狀態(在一定迴流量時)。

餾出速度及其他變數的影響，這些變數在部分迴流時，相當顯著地決定着分餾柱的分离能力。此外，在平衡狀態時測定，比較簡單、快，而且加入一次試液可以得到幾個指標。

在平衡狀態下，可以用計算圖法或解析計算法來計算理論層數，后者有較多的優點，所以應用最廣。

以解析法計算理論層數時是用理想二元系統平衡時的濃度方程

$$n = \frac{\lg \left(\frac{X_n}{1 - X_n} \cdot \frac{1 - X_k}{X_k} \right)}{\lg \alpha}, \quad (1)$$

式中：\$X_n\$、\$X_k\$——低沸點組分在餾出液及瓶中殘液的克分子分數濃

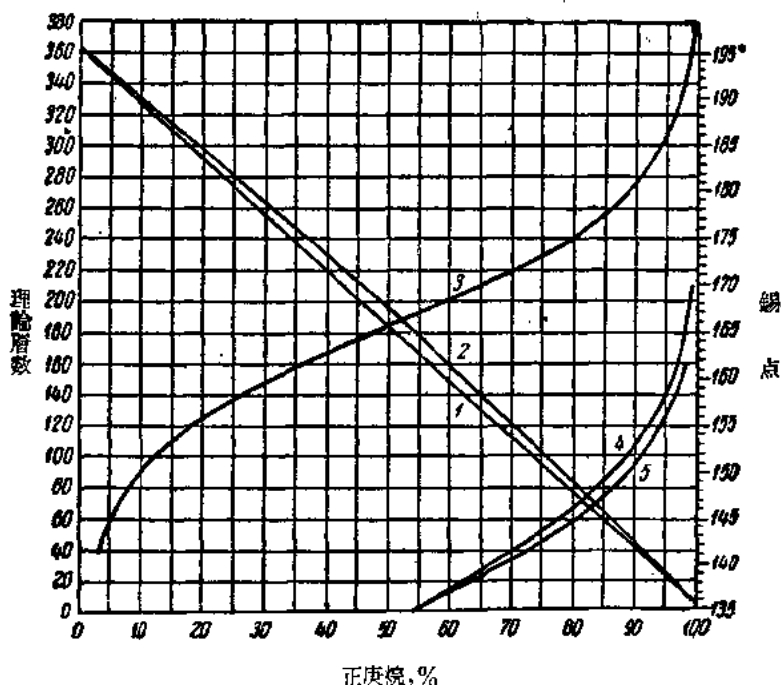


圖 2 以正庚烷-異辛烷計算理論層數的計算圖

1——正庚烷，體積百分數；2——正庚烷，克分子百分數；3——平衡狀態下的理論層數；4——在部分迴流下餾出 40% 時的理論層數；5——在部分迴流下餾出 20% 的理論層數

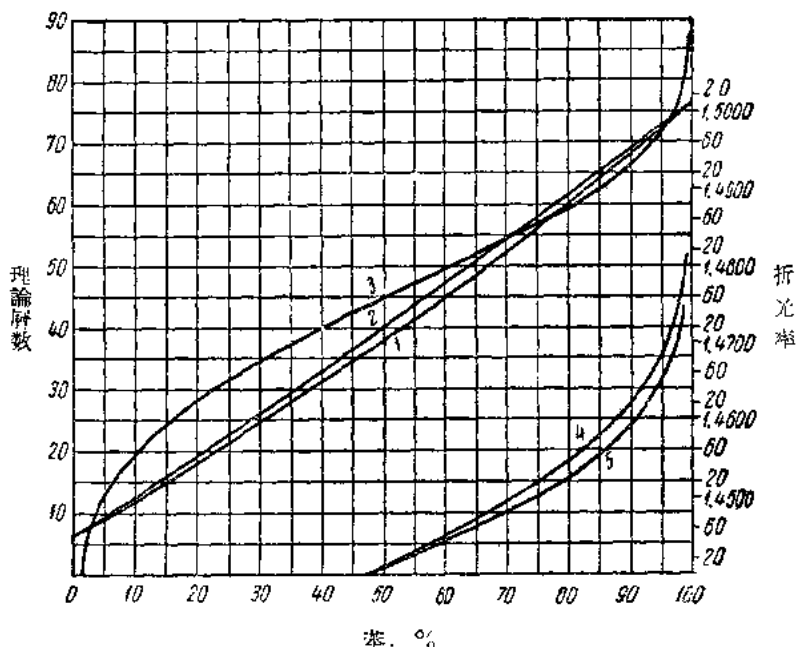


圖 3 以苯-二氯代乙烷混合液計算理論層數的圖

1——苯, 體積百分數; 2——苯, 克分子百分數; 3——在平衡狀態下的理論層數; 4——在部分迴流下餾出 40% 時的理論層數; 5——在部分迴流下餾出 20% 時的理論層數

度; α ——相對揮發度。

為了簡化計算, 作了相應的正庚烷-異辛烷和苯-二氯代乙烷的計算圖(圖 2 及圖 3)。計算的理論層數等於從餾出液和瓶中殘液試樣的克分子分數濃度所分別得到的理論層數之差值。

試驗方法進行如下: 開始沸騰後, 使分餾柱充分地溢沸 (захлебывание), 如不能溢沸時, 用最大迴流量以使填充物完全變濕。然後逐漸減熱, 至一定的迴流量後, 從分餾柱頂放出溢沸時蓄積在那里的全部液體, 經一定時間後, 同時從分餾柱頂及底分別取試樣, 以其組成計算理論層數。

因為分餾柱的理論層數依賴於迴流量, 故須在不同迴流量下進行理論層數的測定。

在最合適的迴流量下得到的最大理論層數，作為分餾柱的特性之一。

普通以滴數測定迴流量，但滴大小不同，故不能比較不同的數據。到日前為止，還沒有很簡單而可靠的迴流量的測量器。有所謂溢流型（водослив）^[5]者，但對小的迴流量不切合實用。所以在試驗開始前，必須測定柱頂、柱底和餾出口滴的大小（即每毫升的滴數）。這可以用滴管和量筒測定，這樣得到的數據完全可以滿足實際應用。

II. 在部分迴流下的理論層數

評價方法應不僅保證分餾柱之間相互比較的可能性，而且應給予在正常工作條件下關於它們的分离能力的概念。在全迴流時的試驗不能完全反映出分餾柱在實際工作條件下的真正特性。故分餾柱的試驗同樣必須在部分迴流下進行。在這方面可以作出一些假設，其中之一便是接取出的餾液和殘液組成測定工作層數（число эквивалентных тарелок）^[1]。

以已知的二元混合液進行測定。取出一定量的餾出液後（在部分迴流下）測定全部餾液及殘液的組成。按上述的方法測定理論層數。這樣，該分餾柱在部分迴流下的分离能力就與理想的分餾柱的分离能力相當了，從而能夠給予在全迴流下同樣的分离。這個方法簡單，而且可以直接比較分餾柱在全迴流和部分迴流時的工作能力，同時使分餾柱的實際工作結果也一目了然。

也有人建議用分餾曲線的研究來進行分餾柱分离能力的評價。但這個方法花時間較多，試驗結果亦難用可以比較的單位表示。

還有人建議把在中間餾分開始以前取出的餾分的純度作為分餾柱效能的標準。

В. Г. 尼古拉耶娃^[2]採用在分餾等體積混合液時，餾出 35—40% 的餾液作為樣品。

這些建議與上述的第一個方法比較，實際上沒有特別的優點，在某條件的餾分的組成，並不符合於分餾的真正分离能力。

Р. Д. 奧保稜且夫和 А. В. 弗洛斯特 (Фрост)^[61] 提供了一個在部分迴流下測定理論層數的公式，此公式考慮到餾出液的量和質的問題。

$$n_p = \lg \frac{\left[\frac{\lg \frac{X_0}{X_0 - D X_n}}{\lg \frac{1 - X_0}{(1 - X_0) - D(1 - X_n)}} \right]}{\lg \alpha}, \quad (2)$$

式中： X_0 , X_n ——原試液及餾出液中低沸點組分的克分子濃度；

D ——餾出液對原試液的克分子分數¹⁾。

作者認為公式比較複雜，並為了計算上的便利，作了一個圖表，可惜這個圖表並未簡化，而按公式計算還較簡單而可靠。

該公式考慮到餾出液的量及原試液的組成是它的優點。它的缺點是有時由於餾出量的改變，理論層數亦不同。

為了便於比較，我們把用不同評價方法所得的分餾柱效能的相應數據列於表 3。

從表 3 的數據中，可明顯地看出，三種計算方法給予不同的結果。這再一次證明了分餾柱分離能力的評價方法標準化的必要性。

現在在蘇聯氣體化學研究所 (ВНИИ Химгаз) 採用的是奧保稜且夫-弗洛斯特公式。關於標準計算方法還需作進一步的研究。

除計算公式外，所有計算方法，包括操作條件（例如：原試液的組成與體積、迴流量、餾出速度、餾出液的量及全迴流的時間等）在內均應一致。

以奧保稜且夫-弗洛斯特公式作為基本公式，當原試液為等體積二元混合液時，並在餾出原試液的 40% 時，將已知數代入式 (2)，乃得下列關於理論層與餾出液純度的關係式：

$$1) \quad D = \frac{(M_H - M_B) X_0 - M_B}{(M_H - M_B) X_n - M_B} \cdot \frac{\beta}{\alpha},$$

式中： M_H , M_B ——標準二元混合液低沸點及高沸點成分的分子量； β , α ——餾出液及原試液的重量 [摘自 М. И. Розенгарт: Техника лабораторной перегонки и ректификации, 112 (1951)]——譯者註。

表 3 在部分迴流下用不同評價方法時所得分餾柱的分离能力

折 光 率 或 錫 点			工 作 層 數		
餾出 40%	35—40% 餾出部分	殘 液	奧保羅夫- 弗羅斯特式	尼古拉耶娃法	根据全部餾 出液及殘液 的組成計算
9 号 分 餾 柱					
1.4780	1.4773	1.4664	6.5	5.0	9.5
1.4795	1.4758	1.4653	8.0	9.5	12.5
1.4828	1.4763	1.4615	11.5	13.0	18.5
1.4872	1.4799	1.4600	16.0	17.0	23.5
1.4831	1.4796	1.4655	17.5	24.0	30.5
1.4929	1.4915	1.4551	23.5	33.5	36.0
1.4930	1.4795	1.4569	24.5	21.5	33.5
1.4948	1.4896	1.4517	28.0	37.5	43.0
7 号 分 餾 柱					
157.3	162.2	173.0	32.0	32.0	48.0
157.1	159.5	173.0	32.0	40.0	48.0
10 号 分 餾 柱					
148.7	156.5	174.8	70.0	54.0	82.0
146.8	155.0	179.1	90.0	74.0	105.0

用正庚烷-異辛烷混合液時:

$$n_p = 97.1 \lg \left[\frac{\lg(1 - 0.78 X_n)}{\lg(0.12 + 0.88 X_n)} \right]; \quad (3)$$

用苯-二氯代乙烷混合液時:

$$n_p = 21.7 \lg \left[\frac{\lg(1 - 0.83 X_n)}{\lg(0.26 + 0.74 X_n)} \right]. \quad (4)$$

為了進一步簡化上述二混合液的計算,作餾出 20% 和 40% 餾液時的关系圖,為了方便乃將它和全迴流的計算圖放在一起(參閱圖 2 及圖 3)。

原試液的體積應約等於滯留量的 7—10 倍,迴流量用最大可能的迴流量,迴流比則等於理論層數,全迴流時間應等於分餾柱建立平衡所需的時間。關於最好的迴流量與迴流比還應作進一步的研究。

III. 理論層高度(БЭТТ)与工作層高度(БЭРТ)*

理論層高度等於全迴流時填充物高度与最高理論層数的比值。

工作層高度是填充物填充高度和在一定的部分迴流条件下所得理論層数的比值。

在填充物評價時，應該用大小一定的分餾柱，因為分餾柱的高低和直徑對填充物的效率影響甚大。作為一個標準條件，推薦用填充物填充部分的高度為 50 厘米，直徑不小於填充物單體最大幅度十倍的分餾柱。

IV. 分餾柱的利用系数(κ.п.д.)

分餾柱的利用系数是用以說明分餾柱的分离能力能利用到甚麼程度。很明顯，分餾柱在全迴流下最佳迴流條件時，具有最大極限的分离能力。在一定的部分迴流條件下的理論層数(n_p)与在全迴流下最高理論層数(n)的比值，為分餾柱的利用系数。

$$\kappa.п.д. = \frac{n_p}{n}$$

這一指標不僅與填充物有關，而且與操作條件的選擇有關，所以在操作的時候應該選擇適當的條件，以獲得適當的利用系数。

V. 分离混合物的溫度差

在实际应用中最常發生的問題是某分餾柱能分离什么样的混合物，為此，應利用“標準分离度”的概念，這概念就是說在蒸餾等體積二元混合液時可獲得 40 % 的含低沸點成分 95 % 以上的餾液。

為了對該分餾柱的实际分离能力有一明確的概念，必須指出什么样的二元混合液用它蒸餾時，能獲得“標準分割”。

从奧保稜且夫-弗洛斯特公式及麥波得尔-黑丁頓^[7] (Melpol-

*) 以我們的術語“БЭРТ”是在部分迴流下的理論層高度。

der-Headington) 方程, 对平均沸点 $t_k = 100^\circ\text{C}$ 的二元混合液在标准分割条件时, 可以导出分离混合物的温度与理論層数的近似关系式。

$$n_{\text{CT}} = \frac{122}{\Delta t}; \quad \Delta t = \frac{122}{n_{\text{CT}}}, \quad (5)$$

式中 Δt ——分离混合物的温度差或二元混合液組分的沸点差 $^\circ\text{C}$ 。

n_{CT} ——獲得标准分割所必需的理論層数。

然而“标准分离度”是远不能满足客观要求的, 尤其是在研究工作中。因此我們認為引用另外一种概念較為合适, 这概念就是獲得 49% 含低沸点成分 99% 的餾出液的“高分离度”。这样, 式(5)便成为:

$$n_{\text{B}} = \frac{181}{\Delta t}; \quad \Delta t = \frac{181}{n_{\text{B}}}. \quad (6)$$

式(5)和式(6)給予某分餾柱能够分离什么样的混合液的問題以一个近似的回答, 从而獲得上述的分割, 或者說, 对某混合液的蒸餾, 必需用什么样的分餾柱才能獲得同样的分割。

罗斯(Rose)^[8] 提出關於理論層数与被分离的組分的相对揮發度的关系式:

$$n_{\text{отр}} = \frac{2.85}{\lg \alpha}, \quad (7)$$

表 4 标准分割必需的理論層数

二元混合液	α	Δt $^\circ\text{C}$	按罗斯 公式	按奥保捷LH夫- 弗洛斯特公式	按式(5)
正庚烷-異辛烷	1.024	0.8	277	150	153
苯-二氯代乙烷	1.112	3.6	62	33	34
四氯化碳-苯	1.095	3.3	75	41	37
正庚烷-甲基环己烷	1.075	2.4	91	50	51
異辛烷-甲基环己烷	1.049	1.6	137	73	76
苯-甲苯	2.5	30.7	7	4	4
正庚烷-甲苯	1.447	12.4	19	10	10

式中 n_{opt} ——獲得標準分割所必要的最佳理論層數。

表 4 乃按公式 (2), (5), (7) 計算所得數據的比較。

從表 4 可明顯地看出, 按奧保稜且夫-弗洛斯特及按式 (5) 計算所得結果是一致的, 而這些結果與羅斯方程所得結果, 則相差甚多。

VI. 填充物的蒸發能力

填充物的蒸發能力是在單位時間內通過分餾柱單位斷面的最大可能的蒸氣量。

填充物的蒸發能力是確定分餾柱效能的重要指標。因為蒸發能力不僅與填充物有關, 而且與液體的物理性質有關, 所以應該用一般採用的標準混合液進行實驗。

考慮到分餾柱的大小及蒸氣在分餾柱中部分冷凝的程度同樣顯示顯著影響, 所以最好在該分餾柱的最大迴流量(近於溢沸)時, 確定其蒸發能力。這個指標給予在某餾出速度時最大迴流比的約略概念。

VII. 分餾柱的餾出能力

分餾柱的餾出能力(單位時間內餾出液的量)是根據最大迴流量與迴流比決定的, 此迴流比等於在全迴流時的最高理論層數。

VIII. 滯留量^{*)}

滯留量的值是很重要的指標。最小蒸餾液量、中間餾分的大小、在分餾中建立平衡的時間、分餾柱的溢沸傾向及壓力差等均與它有關係。

因為缺乏簡單而可靠的滯留量測定方法, 所以也無法用這一重要指標以比較不同的填充物。

現在較普通的測定滯留量的方法為重量法、容積法、蒸干法和按濃度差計算的方法等。

*) 滯留量就是滯留在分餾柱中的迴流液量。

重量法是按有迴流時及干填充物時分餾柱重量的差來計算滯留量的。這方法是在到達一定條件時，取下蒸餾瓶及蒸餾頭，稱量分餾柱。此法非常不方便，所以它僅在特殊的研究情況時才應用。

蒸干法是測定將蒸餾瓶中液體蒸干時，從分餾柱中取出的液體的體積。此法的缺點是在蒸餾至干時，分餾柱的加熱及迴流條件都急驟改變，這樣將導致測量滯留量值的很大誤差。

因此，這個方法便只能應用於滯留量的近似的測定，而不能做真實的測定。

滯留量亦可以濃度差法來測定。此法是用蒸氣壓力相差很大的二純物質作為二元混合液（例如硬脂酸和正庚烷），當到達指定條件時，從瓶中取試樣並測定其組成。

假設全部高沸點成分都按原加入量殘余在瓶中，就計算低沸點成分減少的體積而作為滯留量（假設無餾出時）。此法的缺點是：（1）必須具備測定用的特殊二元混合液；（2）滯留量與蒸餾液體的物理性質有關，故如應用異常的液體，結果可能有誤差；（3）試驗使用的特殊化合物，會把填充物弄髒；（4）必須保證完全沒有損失並計算上部活塞中的殘余物。

容量法是直接測量液體體積以測定滯留量。液體體積是用構造較複雜的各種收集器測量的。

以下是簡單的最簡單的測量靜滯留量及動滯留量的方法。

試驗最好用測定理論層的标准混合液進行。

靜滯留量是以固定在分餾柱上的滴定管滴加混合液，使通過填充物而流入量筒，滴管流出的及量筒收集的混合液體積的差，即為靜滯留量。

動滯留量的測量需借助於裝在蒸餾瓶和分餾柱間的“捕集器”（ловушка）（圖4），捕集器是有一隔板的玻璃管，管的上下二部分以二側管相連，一側管直徑略粗，作為蒸餾瓶中蒸氣到分餾柱的通路，另外的一个直徑略小，作為從分餾柱流回蒸餾瓶中液體的導管。在二側管上均有帶出口三通活塞，蒸氣或液體能由此二出口分別從系