ДЕСТИЛЛЯЦИЯ В ВАКУУМЕ

Н. А. Шишаков, Москва

Как известно, дестилляцией в вакууме пользуются для понижения точек кипения таких веществ, которые при атмосферном давлении не могут перегоняться без разложения. Ясно, что в этом отношении мы вправе ожидать тем большего успеха, чем более низким поддерживается в аппарате давление. Поэтому Берч[1] в своих новых весьма интересных опытах и воспользовался для получения вакуума мощным конденсационным насосом современного типа. Однако, начиная уже со сравнительно большой величины 10^{-3} *мм*, только одно уменьшение давления газов приносит мало пользы, так что добиться дальнейшего уменьшения температуры при сохранении достаточно большой скорости дестилляции можно было бы только за счет уменьшения сопротивления столба самого насыщенного пара в аппарате. Для этого существует только один путь, а именно уменьшение высоты этого столба и, конечно увеличение поверхности испарения и поверхности конденсации.

Очевидно, что максимальная скорость дестилляции при данных величинах этих поверхностей может быть получена в случае такого короткого расстояния между ними, когда молекулы пара будут лететь на поверхность конденсации, не испытывая на своем пути никаких столкновений.

Аппаратом такого рода впервые пользовались Бронштед и Гевеши (Bronsted und Hevesy) для разделения

[1] C. R. Burch. Some Experiments on Vacuum Distillation, Proc. Roy. Soc., Ser. A. **123**, 271, March 1929.

изотопов ртути. Берч применил эту идею для дестилляции органических соединений, в частности для дестилляции нефти и ее производных. В его аппарате, изображенном на рис. 1, *A* означает медное корытце, в которое наливалась перегоняемая жидкость; его поверхность имела размеры 16 × 2,5, а высота — 1,1 *см*. Нагревание производилось электрическим сопротивлением, которое находилось в полом дне. Последнее соединялось с атмосферой при помощи трубки *C*, которая поддерживала корытце в горизонтальном положении. Эта же трубка служила и одним из вводов для тока; другой ввод находился внутри нее. Температура измерялась термоэлементом *E*, который так же, как

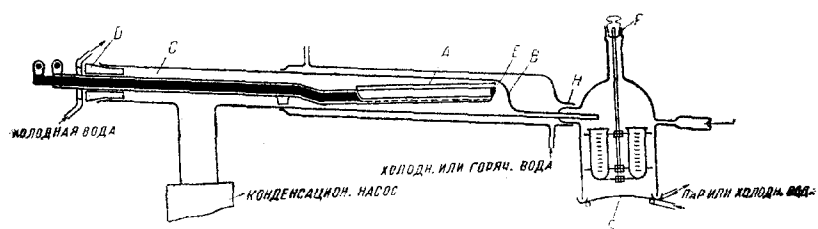

Рис. 1

и сопротивление, был припаян к корытцу серебром. Выводы от термоэлемента на рисунке не показаны. Помещать термоэлемент, а также и электрическую грелку в самое корытце с жидкостью было нельзя, так как в таком случае неизбежно приходилось иметь дело с закипанием жидкости и расплескиванием ее на поверхности конденсации. В приемнике, к которому была припаяна трубка *B*, находилось шесть пробирок с делениями для собирания фракций; вращение их осуществлялось при помощи шлифа *F*. Низ приемника был залит воском; металлическая пластинка для прикрепления ее к приемнику или для отнятия от него могла охлаждаться водой или нагреваться паром. Конец форштосса был устроен таким образом, что его температура, как можно сообразить из рисунка, должна была мало отличаться от температуры поверхности для конденсации. В точке *I* был впаян один электрод; конденсационный

насос, медное корытце и пластинка G были отведены к земле. Для уменьшения температурного градиента верхнее дно корытца делалось достаточно толстым.

При откачке аппарата пары ртути не вымораживались. Точную теорию процесса дестилляции дать не легко, но упрощенные рассуждения показывают, что при расстоянии между поверхностью жидкости и поверхностью конденсации в 2 *см* и при упругости паров ртути около 10^{-3} *мм* скорость дестилляции уменьшается вследствие соударений молекул перегоняемого вещества с молекулами ртути только на 20% по сравнению со скоростью дестилляции в совершенном вакууме.

Все органические жидкости, в том числе и нефть, содержат значительные количества растворенных газов, благодаря которым при уменьшении в аппарате давления неизбежно получается вспенивание жидкости и образование больших пузырьков. Чтобы избежать расплескивания жидкости вследствие разрыва пузырьков и попадания ее на поверхность конденсации, Берч уменьшал давление с большой постепенностью, выжидая каждый раз, перед следующим понижением давления, исчезновения возникающих малых пузырьков газа. Весь процесс откачки обычно требовал несколько часов даже при нагревании корытца с целью уменьшить поверхностное натяжение и ускорить разрывание пузырьков. Конденсационный насос пускался в ход при 0,05 *мм*. В наступлении конца обезгаживания можно было удостовериться по прекращению разряда от индукционной катушки.

Сущность самого процесса дестилляции, разработанного Берчем, заключается в следующем. Обычный метод разделения органических веществ как в вакууме, так и при атмосферном давлении, основывается на том, что здесь пар, находящийся непосредственно над поверхностью жидкости в аппарате, при данной плотности и температуре может существовать в состоянии равновесия с верхним слоем жидкости. При этом состав дестиллята будет зависеть, вообще говоря, только от температуры, которая поэтому и может служить критерием состава при повторной перегонке. На-

оборот, в описанном здесь процессе дестилляции путем медленного испарения температура сама по себе не может служить таким критерием и рассмотрение ее может иметь смысл лишь вместе с рассмотрением скорости дестилляции. Если мы имеем дело с химически чистой жидкостью, то скорость ее испарения с каждого *кв. см* будет равна $\rho c/4$ *г* в секунду, где ρ — плотность насыщенного пара при данной температуре, а c — средняя молекулярная скорость. Очевидно, что в случае смеси жидкостей скорость испарения n — той компоненты будет $\rho_n \bar{c}_n/4$, где указатель n относится, конечно, к этой компоненте. Таким образом, успех разделения по второму методу будет зависеть от $\rho_n \bar{c}_n$, а не от ρ_n, как в первом методе.

Так как $\bar{c}_n$ обратно пропорционально корню квадратному из молекулярного веса, а ρ_n, вообще говоря, будет наибольшим для компоненты с наименьшим молекулярным весом, то при медленной дестилляции следует ожидать наилучшего разделения жидкостей. Например, когда нагревание производится до температуры, соответствующей упругости насыщенного пара дестиллята не выше $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм*, на поверхность жидкости возвращается только 20% молекул и притом главным образом с наименьшим молекулярным весом. А так как такой метод является, кроме того, и единственным методом, при помощи которого можно осуществлять дестилляцию веществ с очень высоким молекулярным весом без опасности разложения, то его выдающееся значение для органической химии представляется совершенно бесспорным. Само собой разумеется, что невозможно производить дестилляцию при таких температурах, когда начинается разложение веществ. Так как при таком разложении наблюдается интенсивное образование пузырьков на поверхности жидкости, то нетрудно было эти температуры разложения определить. Для испытанных масел разложение начинается внезапно при температурах, лежащих в пределах от 307° до 340°.

Назовем некоторые из полученных Берчем продуктов При дестилляции остатка, который был получен из пенсильванской нефти при перегонке ее под атмосферным

давлением с помощью перегретого пара и который был предварительно обезгажен при 100° С, начало конденсации наблюдалось при 112° С, а первые капли дестиллята появились при 165° С, причем самая дестилляция протекала со скоростью 6 капель в минуту; далее, при 250° перегонялось от 5 до 3 капель в минуту и наконец при 314° начиналось разложение. Вот результат:

Фракции	Выход	Ср. мол. вес	Вид
112 — 250° С	55%	498	Прозрачн. красноватый воск
250 — 314° С	25%	801	Прозр. зеленый
Остаток 314° С	20%	1550	Непрозр. зелен.

Примерно таким же образом производилась дестилляция и некоторых других нефтяных остатков, напр., смазочного, цилиндрового и тяжелого машинного масел, обыкновенного парафина и др. В результате всего этого был получен целый ряд новых масел и жироподобных веществ. Само собой разумеется, что при собирании таких жиров температуру холодильника приходилось поддерживать на достаточной высоте, что в иных случаях было сопряжено даже с опасностью порчи вакуума и требовало постоянных наблюдений за разрядом в приемнике. Среди множества полученных таким образом в чистом виде новых органических веществ оказались вещества, обладающие замечательными физическими свойствами.

Вещество, остающееся в корытце в результате перегонки вазелина при 320° С и составляющее примерно 13% исходного материала, оказывается похожим на обыкновенное сало, употребляемое в работах по вакууму. Упругость паров этого вещества при определении его по методу испарения с употреблением жидкого воздуха для охлаждения поверхности конденсации, составляет при 70° С величину менее 7.10^{-7} *мм*. Очевидно, что этот жир может применяться для смазки шлифов и кранов в системах с очень высоким вакуумом, для каковой цели ни одно из известных до сих пор веществ не годилось вследствие слишком высокой упругости паров.

Другое замечательное вещество получается при пере-

гонке при 118° масла, употребляемого для ротационных насосов. Упругость паров получаемого таким образом масла составляет примерно 7.10^{-4} *мм* при 100° С. Очевидно, что при комнатной температуре она должна быть уже совершенно ничтожной, откуда и возникает мысль о применении его для конденсационных насосов вместо ртути, упругость паров которой при комнатной температуре составляет величину около 10^{-3} *мм*. Опыты, произведенные с металлическими конденсационными насосами, наполненными таким маслом и работавшими на форвакууме на 0,01 — 0,02 *мм*, показали следующее. Предельное давление, которого позволяют достигнуть такие насосы, зависит главным образом от степени обезгаживания стекла и металлов. Более строгое испытание работоспособности масляного конденсационного насоса на откачку большой катодной лампы, которая до этого два года лежала открытой на воздухе, показало, что после бомбардировки анода получается давление менее $1{,}5.10^{-6}$ *мм*. Конечно, здесь приходится иметь дело с порчей вакуума за счет выделяемых стеклом газов. Насколько хорошо работает такой насос, можно видеть еще из того, что при 10^{-3} *мм* его скорость была 2000 *см/сек*; при более высоких давлениях она была ограничена скоростью предварительного насоса. Далее, при помощи такого масляного насоса откачивалась катодная трубка с металлическим окошком, причем получилось такое разряжение, что на трубку можно было давать до 300 киловольт. Наконец, пожалуй самый поучительный результат получился при откачке катодной лампы при прогреве стекла и бомбардировке электродов: в этом случае давление получилось настолько малым, что его не удалось открыть при помощи ионизационного манометра, чувствительность которого была по крайней мере 10^{-4} *дин/см*^{2}, т. е. 7.10^{-8} *мм*.

Очевидно, таким образом, что эти опыты не только имеют большое значение для органической химии, но они обещают произвести значительный переворот и в вакуумной технике, где может быть в скором времени потеряет свое значение не только жидкий воздух и твердая углекислота для вымораживания ртутных и других паров, но и сама

ртуть, без которой в работах по высокому вакууму до сих пор обходиться было почти невозможно.

Не подлежит никакому сомнению, что эта работа Берча в самом скором времени вызовет целый ряд повторных и дальнейших исследований. Пока, т. е. спустя год слишком после появления этой статьи, мы не нашли в литературе новых сведений по этим вопросам, но как-то невольно бросилась в глаза статья Фритца Фридрикса (Chem. Ztg., **54**, 144, Febr. 1930), в которой описывается запатентованный им аппарат для дестилляции в вакууме. В основу этого аппарата положена в общем та же идея, что у Берча, но конструкция его совершенно иная. Аппарат изображен на рис. 2. Здесь высота столба пара составляет всего 3 *см*. Трубка для выхода пара имеет свое начало почти непосредственно над поверхностью жидкости. До поверхности конденсации пар проходит путь только около 10 *см*. Сконденсированная жидкость не может попадать обратно в исходную жидкость. Большое сечение холодильника (минимум 20 *мм*) также облегчает процесс дестилляции. Весь аппарат собран на шлифах. Весьма удобно приспособлен приемник, который можно удалять, не приостанавливая работы аппарата. О результатах работы с таким аппаратом Фридрикс ничего не пишет, но, думается, что этот аппарат, так же как и аппарат Берча, должен будет в дальнейшем, по крайней мере в деле развития органической химии, сыграть не малую роль.

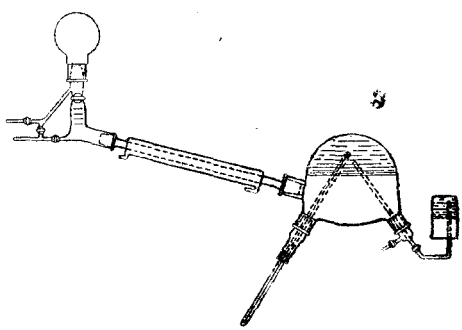

Рис. 2