

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОСТОЙ ПЕРЕГОНКОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ ИЗОПРОПАНОЛ – ВОДА

Простая перегонка представляет собой процесс обогащения бинарной жидкости легколетучим компонентом за счёт её частичного испарения с последующей конденсацией пара. При кипении бинарного раствора уходящий пар богаче низкокипящим (легколетучим) компонентом (НК), в то время как остающаяся жидкость обогащается высококипящим (труднолетучим) компонентом (ВК). Образующийся из пара конденсат называют дистиллятом, а оставшуюся в сосуде жидкость – кубовым остатком. Таким образом, метод простой перегонки основан на использовании различной летучести компонентов бинарного раствора.

Важным понятием для оценки возможности разделения является относительная летучесть. Летучесть компонента раствора  $v$ , определяется как отношение давления пара компонента к его концентрации в жидкости. Если обозначить НК через А, ВК через В, а концентрации компонента в растворе и паровой фазе  $x$  и  $y$  соответственно, то летучести компонентов раствора равны

$$v_A = \frac{p_A}{x_A}, \quad v_B = \frac{p_B}{x_B}, \quad (3.1)$$

где  $p_A$  и  $p_B$  – давление пара компонентов А и В соответственно,  $x_A$  и  $x_B$  – концентрации компонентов А и В в растворе.

Для чистого вещества  $x = 1$ , и поэтому его летучесть равна давлению насыщенного пара. Относительная летучесть  $\alpha$ , определяется как:

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A \cdot x_B}{p_B \cdot x_A}. \quad (3.2)$$

Для раствора, подчиняющемуся закону Рауля, уравнение (3.2) приобретает вид:

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0}, \quad (3.3)$$

где  $p^0$  – давление насыщенного пара компонента, поэтому относительная летучесть равна отношению давлений насыщенного пара компонентов раствора.

Чем больше относительная летучесть, тем более эффективным является метод простой перегонки для разделения бинарной смеси.

Если  $x$  и  $y$  – концентрации НК в жидкости и паре соответственно, то концентрации ВК будут  $1-x$  и  $1-y$ . Поэтому в дальнейшем будем использовать обозначения концентрации НК без индекса. С использованием этих обозначений уравнение (3.2) можно записать в виде

$$\alpha = \frac{y \cdot (1-x)}{x \cdot (1-y)}, \quad (3.4)$$

или, решив это уравнение относительно  $y$ ,

$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x}. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) можно использовать для построения диаграммы  $y-x$ , когда разность температур кипения компонентов невелика и относительная летучесть остаётся приблизительно постоянной. Оно позволяет, приняв усреднённое значение  $\alpha$ , построить диаграмму  $y-x$ .

При простой перегонке по мере уменьшения количества жидкости в кубе концентрация НК в кубовой жидкости и дистилляте изменяется. Уравнение, описывающее изменение концентраций при изменении количества жидкости в кубе, можно получить на основе рассмотрения баланса по НК.

Если в какой-то момент времени количество жидкости в кубе равно  $L$ , а концентрация НК  $x$ , то количество его в кубе равно  $Lx$ . Пусть за небольшой промежуток времени  $dt$  количество испарившейся из куба жидкости равно  $dL$ , а концентрация НК изменится на величину  $dx$ . Тогда количество НК в кубе будет равно  $(L-dL) \cdot (x-dx)$  и его убыль составит  $Lx - (L-dL) \cdot (x-dx)$ . Будем считать, что пар имеет состав, равновесный составу жидкости, концентрацию НК в котором обозначим  $y^*$ . Количество НК, перешедшее в пар, равно  $y^* dL$ . Уравнение баланса примет вид:

$$y^* dL = L \cdot x - (L - dL) \cdot (x - dx). \quad (3.6)$$

Раскрыв скобки и, опустив произведение дифференциалов в силу второго порядка малости, получим:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y^* - x}. \quad (3.7)$$

Если в начальный и конечный момент времени количество жидкости в кубе равно  $F$  и  $W$ , а концентрации летучего компонента  $x_F$  и  $x_W$  соответственно, то, интегрируя функцию  $\frac{1}{y^* - x}$  в пределах от конечного к начальному, получим уравнение, которое часто называют уравнением простой перегонки:

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x}. \quad (3.8)$$

Это уравнение позволяет установить соотношение между количеством жидкости в кубовом остатке и концентрацией в нём НК. Уравнения для расчёта количества и среднего состава дистиллята можно получить на основе уравнений материального баланса по суммарному количеству вещества и суммарному количеству НК, которые имеют вид:

$$\begin{cases} F = W + P \\ F \cdot x_F = W \cdot x_W + P \cdot x_{\text{Pcp}}, \end{cases} \quad (3.9)$$

где  $P$  и  $x_{\text{Pcp}}$  — количество дистиллята и средняя концентрация в нём НК соответственно.

В соответствии с уравнением (3.9)  $P = F - W$  и тогда выражение для расчёта средней концентрации НК в дистилляте примет вид:

$$x_{\text{Pcp}} = \frac{F \cdot x_F - W \cdot x_W}{F - W}. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) содержит величину  $W$ , которая связана с величиной  $x_W$  (см. уравнение (3.8)). Таким образом, уравнения (3.8), (3.9) и (3.10)

по заданным величинам  $F$ ,  $x_F$  и  $x_W$  позволяют определить три оставшиеся величины  $W$ ,  $P$  и  $x_{\text{ср}}$ .

Если интеграл в уравнении (3.8) обозначить буквой  $S$ , то  $\ln \frac{F}{W} = S$  и  $F = W \cdot e^S$ .

Подставив это выражение в формулу (3.10), получим окончательное выражение для расчета средней концентрации НК в дистилляте:

$$x_{\text{ср}} = \frac{W \cdot e^S \cdot x_F - W \cdot x_W}{W \cdot e^S - W} = \frac{x_F \cdot e^S - x_W}{e^S - 1}. \quad (3.11)$$

Если известна не величина  $x_W$ , а количество кубового остатка  $W$ , то для определения неизвестной величины  $x_W$  проводят расчет по уравнению (3.8) для набора значений  $x_W$  и получают зависимость между величинами  $W$  и  $x_W$ , по которой и находят значение  $x_W$  для заданного значения  $W$ .

С использованием величины  $S$  уравнение (3.9) для определения количества дистиллята  $P$  примет вид:

$$P = F - W = F - F \cdot e^{-S} = F \cdot (1 - e^{-S}). \quad (3.12)$$

**Цель работы:** разделение бинарной жидкой смеси изопропанол–вода методом простой перегонки, экспериментальное определение количества и состава дистиллята, сравнение экспериментальных значений с теоретически рассчитанными величинами.

### Описание установки

Схема лабораторной установки изображена на рис. 3.1

Основными элементами установки являются куб-кипятильник К, в котором находится разделяемая смесь жидкостей, холодильник-конденсатор паров жидкости ХК и сборник дистиллята СД. Для обеспечения кипения жидкости куб снабжён трубчатым электронагревателем ТЭН и отградуированной шкалой на поверхности сосуда для определения объёма содержащейся в нём жидкости. Температура кипения жидкости измеряется термометром. Образующиеся при кипении жидкости пары поступают в холодильник–конденсатор ХК по паропроводу ПР.

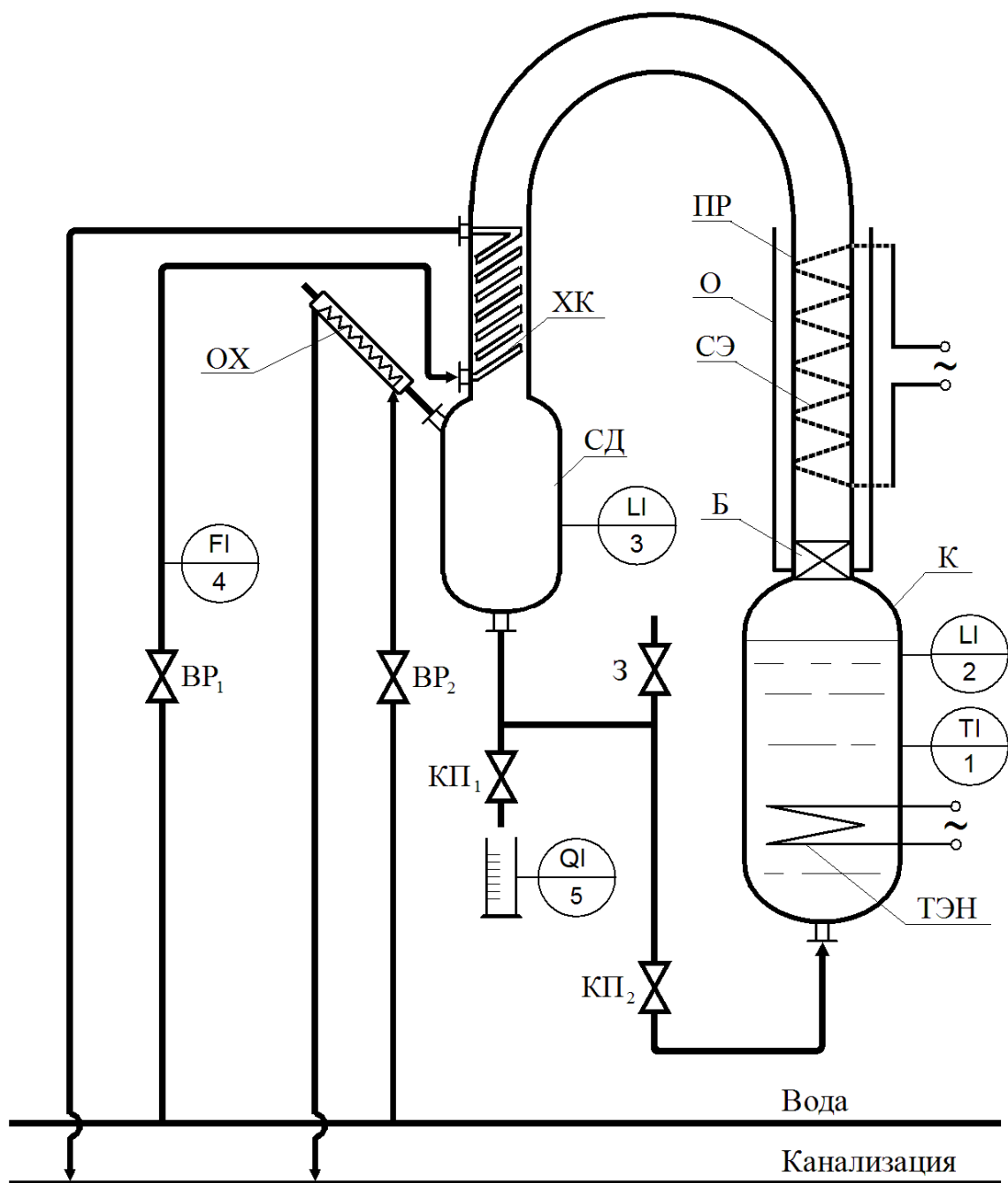


Рис. 3.1. Схема лабораторной установки

В нижней части паропровода расположен брызгоотбойник Б для предотвращения уноса с паром капель жидкости. Для минимизации конденсации пара в паропроводе на его стенках расположен спиральный нагреватель СЭ, напряжение на котором регулируется лабораторным автотрансформатором. Паропровод ПР защищён стеклянной обечайкой О.

Образующийся в конденсаторе ХК дистиллят стекает в сборник ди-

стиллята СД, соединённый с атмосферой обратным холодильником ОХ для предотвращения испарения дистиллята. На поверхность сборника нанесена отградуированная шкала для определения объёма содержащейся в нём жидкости.

Отбор проб дистиллята производится при открывании пробкового крана КП<sub>1</sub>. Возврат жидкости из сборника СД в куб-кипятильник К осуществляется открыванием крана КП<sub>2</sub> при закрытом кране КП<sub>1</sub>. Возврат отборных проб дистиллята производится через заглушку (пробку) 3 при открытом кране КП<sub>2</sub> и закрытом кране КП<sub>1</sub>.

### **Методика выполнения работы**

Перед включением установки в работу убедиться, что кран КП<sub>1</sub> на линии отбора проб полностью закрыт, а кран КП<sub>2</sub> на линии возврата дистиллята из сборника в куб-кипятильник полностью открыт. Выполнение работы производится в следующем порядке.

1. По нанесённой на поверхности куба-кипятильника отградуированной шкале определить объём находящейся в нём исходной смеси  $V_F$ .

2. Полностью открыть вентиль ВР<sub>1</sub> на линии подачи воды в холодильник-конденсатор ХК и приоткрыть на 1/3 всех оборотов маховика вентиль ВР<sub>2</sub> на линии подачи воды в обратный холодильник ОХ.

3. Включить тумблер подачи электропитания на спиральный нагреватель СЭ. Включить электропитание ТЭНа куба-кипятильника. После того как находящаяся в кубе жидкость закипит, выждать 10 – 15 мин, в течение которых устанавливается стационарный режим разделения и прекращается стекание капель конденсата по стенкам паропровода ПР в куб-кипятильник К.

4. Закрыть кран КР<sub>2</sub> на линии возврата дистиллята из сборника в куб-кипятильник. Этот момент времени считается началом перегонки. В этот момент времени зафиксировать температуру кипения смеси  $T_F$ .

5. По истечении заданного времени перегонки выключить подачу электропитания на ТЭН куба-кипятильника и зафиксировать в этот момент времени температуру кипения смеси  $T_W$ . Отключить электропитание спирального нагревателя.

6. Через 20 – 30 мин, в течение которых дистиллят в сборнике охла-

дится до комнатной температуры, измерить объём дистиллята  $V_p$  в сборнике СД и произвести отбор пробы для определения его состава. Для этого, открыв кран КП<sub>1</sub>, слить в подготовленный химический стакан ёмкостью 100 мл не менее 50 мл дистиллята, после чего кран КП<sub>1</sub> закрыть. Стакан накрыть листом бумаги во избежание испарения изопропанола.

Для экспериментального определения содержания изопропанола в дистилляте налить нужное количество пробы в цилиндр, определить с помощью ареометра плотность пробы или определить показатель преломления  $n_D^{20}$  измерением на рефрактометре.

7. Слить дистиллят из сборника в куб-кипятильник, открыв для этого кран КП<sub>2</sub>.

8. Возвратить в установку отобранные пробы дистиллята. Для этого открыть заглушку (пробку) 3 и слить их через воронку.

9. Отключить подачу охлаждающей воды в холодильник-конденсатор и обратный холодильник, закрыв вентили ВР<sub>1</sub> и ВР<sub>2</sub>.

Таблица. 3.1

### Экспериментальные и расчётные величины

Исходная смесь					
$V_F$ , л	$T_F$ , °C	$x_F$ , мол. доли	$\bar{x}_F$ , масс. доли	$n_F$ , кмоль	$m_F$ , кг

Кубовый остаток		
$T_W$ , °C	$x_W$ , мол. доли	$\bar{x}_W$ , масс. доли

Дистиллят (средний состав)					
$\rho_p$ , кг/м <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	$x_p^{\text{эксп}}$ , мол. доли	$\bar{x}_p^{\text{эксп.}}$ , масс. доли	$x_p^{\text{расч}}$ , мол. доли	$\bar{x}_p^{\text{расч}}$ , масс. доли

## Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитайте количества вещества, обозначенные буквами  $F$ ,  $W$  и  $P$ . Количество вещества выражается числом молей  $n$ , которое может быть рассчитано по формуле:

$$n = \frac{\rho \cdot V}{M}, \quad (3.13)$$

где  $\rho$  – плотность системы;  $V$  – объём системы, равный  $V_F$ ,  $V_W$  и  $V_P$  для величин  $F$ ,  $W$  и  $P$  соответственно;  $n_F$ ,  $n_W$  и  $n_P$  – соответствующие числа молей,  $M$  – молярная масса смеси.

Молярная масса бинарной смеси компонентов НК и ВК выражается формулой:

$$M = M_{\text{НК}} \cdot x + M_{\text{ВК}} \cdot (1 - x), \quad (3.14)$$

где  $M_{\text{НК}}$  и  $M_{\text{ВК}}$  – молярные массы компонентов НК и ВК соответственно.

При расчёте по уравнению (3.14) молярной массы исследуемой системы НК – изопропанол, имеющий молярную массу 60,1 кг/кмоль, ВК – вода, молярная масса которой равна 18,0 кг/кмоль.

Плотность  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) водных растворов изопропанола при комнатной температуре может быть рассчитана по формуле:

$$\rho = \frac{1}{\frac{\bar{x}}{\rho_{\text{НК}}} + \frac{1 - \bar{x}}{\rho_{\text{ВК}}}}. \quad (3.15)$$

2. Определите мольные доли изопропанола в исходной смеси  $x_F$  и кубовом остатке  $x_W$ . Для этого по равновесным данным (приложение 1) постройте график зависимости мольной доли низкокипящего компонента от температуры кипения жидкости и для измеренных температур кипения  $T_F$  и  $T_W$  определите искомые концентрации. Пересчитайте мольные доли  $x_F$  и  $x_W$  в массовые  $\bar{x}_F$  и  $\bar{x}_W$  и определите по ним плотность исходной смеси  $\rho_F$  и кубового остатка  $\rho_W$ , используя формулу (3.15).

3. Определите экспериментальное значение мольной доли изопропа-



нола в дистилляте. Для этого используйте экспериментальное значение плотности дистиллята, по которой найдите массовую долю изопропанола в нём, определив  $\bar{x}_p^{\text{эксп}}$  по графику, построенному по данным Приложения 2.

Рассчитайте по массовой доле  $\bar{x}_p^{\text{эксп}}$  мольную долю  $x_p^{\text{эксп}}$ . При определении показателя преломления дистиллята  $n_p^{20}$  (который для водных растворов изопропанола линейно зависит от логарифма его концентрации) используйте следующее уравнение:

$$x = \exp(71,8504 \cdot n_p^{20} - 99.7753). \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) позволяет по измеренному значению показателя преломления дистиллята  $n_p^{20}$  определить мольную долю изопропанола  $x_p$ .

4. Рассчитайте теоретическую концентрацию изопропанола в дистилляте  $x_p^{\text{расч}}$ . Для этого необходимо использовать формулу (3.11) в которой через  $S$  обозначен интеграл:

$$S = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x}. \quad (3.17)$$

Для вычисления этого интеграла необходимо предварительно вычислить значения интегрируемой функции  $f = (y^* - x)^{-1}$  при различных значениях  $x$ , используя данные таблицы равновесных составов (Приложение 1). Подготовленную числовую информацию внести в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Определение численного значения интеграла**

№ п/п	$x$ , $\frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}$	$y^*$ , $\frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}$	$(y^* - x)$ , $\frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}$	$f = \frac{1}{y^* - x}$
1	$[x_W]$			
2				
...				
$k-1$				
$k$	$[x_F]$			

Величина интеграла  $S$  может быть определена по какой-либо квадратурной формуле. Наиболее подходящей для данного случая является формула трапеций. Следует заметить, что в данном случае стандартная формула трапеций применима для интервала значений от  $x_2$  до  $x_{k-1}$ , так как интервалы  $\Delta x$  ( $x_2 - x_1$ ) и  $(x_{k-1} - x_k)$  отличаются от остальных и к ним формула трапеций должна применяться отдельно. С учётом вкладов в интеграл от этих интервалов суммарная формула трапеций примет вид:

$$S = \frac{f_1 + f_2}{2} \cdot (x_2 - x_1) + \Delta x \cdot \left( \frac{f_2}{2} + f_3 + \dots + f_{k-2} \right) + \frac{f_{k-1} + f_k}{2} \cdot (x_k - x_{k-1}). \quad (3.18)$$

При использовании методов численного интегрирования для получения результата с приемлемой точностью необходимо принимать величину  $\Delta x$  малой в тех областях  $x$ , в которых интегрируемая функция быстро изменяется, и увеличивать её в областях, в которых изменения интегрируемой функции невелики. Интегрируемая функция  $f$  быстро изменяется в интервале концентраций жидкой фазы  $x = 0 - 0,04$ , а при больших значениях концентрации изменяется незначительно. Поэтому при вычислении второго слагаемого интеграла в области концентраций  $x \leq 0,04$  принять  $\Delta x = 0,002$  моль/моль, а при значениях  $x \geq 0,04$  принять  $\Delta x = 0,005$  моль/моль.

Наиболее просто вычисление интеграла выполнить с помощью программы *Excel*.

5. Рассчитать теоретическое количество получаемого дистиллята  $n_{P, \text{расч}}$ . Для этого воспользоваться формулой (3.12), которую (после того как величина исходного количества молей жидкости  $n_F$  определена) можно записать в виде:

$$P = F \cdot (1 - e^{-S}). \quad (3.19)$$

При расчёте использовать величину  $S$ , полученную при расчёте величины  $x_F^{\text{расч}}$ .

Рассчитанные и измеренные величины занести в табл. 3.1

Проанализировать количество и состав кубового остатка и дистиллята, полученные экспериментально и рассчитанные теоретически и сделать

выводы по работе.

### **Контрольные вопросы**

1. В чём сущность и какова физическая основа простой перегонки? Что такое фракционная перегонка?
2. Почему при простой перегонке невозможно достичь полного разделения НК и ВК?
3. Получите уравнение простой перегонки. Почему это уравнение, наряду с уравнениями баланса по всему веществу и баланса по НК, применяется для расчёта процесса?
4. Какие основные элементы содержит любая установка простой перегонки?
5. Сопоставьте схемы установки простой перегонки и расположенной рядом установки периодической ректификации. В чём их принципиальное отличие и как это влияет на процесс разделения?
6. Как изменится состав дистиллята, если не включить электропитание спирального нагревателя стенок паропровода?
7. Какова последовательность пуска и выведения на стационарный режим работы установки простой перегонки?
8. Перечислите показания тех контрольно – измерительных приборов, которые необходимы для расчёта среднего состава дистиллята.
9. Какие методы экспериментального определения среднего состава дистиллята могут использоваться в данной работе? В чём достоинства и недостатки каждого из них?
10. Как изменяется во времени состав пара, поднимающегося по паропроводу из куба, и состав жидкости, конденсирующейся из этого пара? Изобразите эти изменения на диаграмме  $y - x$  и свяжите их со средним составом дистиллята.

## Приложение 1

Таблица 3.3

**Данные по равновесию между жидкостью и паром для смеси  
изопропанол-вода при нормальном атмосферном давлении**

$x$ , мол. %	$y$ , мол. %	$t$ , °C	$x$ , мол. %	$y$ , мол. %	$t$ , °C	$x$ , мол. %	$y$ , мол. %	$t$ , °C
0,0	0,00	100,0	3,0	37,70	87,3	10,0	50,61	82,4
0,2	4,41	98,7	3,2	38,93	86,8	15,0	52,65	81,8
0,4	8,16	97,8	3,4	40,02	86,4	20,0	53,68	81,5
0,6	11,57	96,9	3,6	40,96	86,0	25,0	54,81	81,2
0,8	14,70	96,0	3,8	41,83	85,7	30,0	55,77	81,1
1,0	17,59	95,2	4,0	42,69	85,4	35,0	56,60	80,9
1,2	20,27	94,3	4,5	44,54	84,8	40,0	57,61	80,7
1,4	22,75	93,5	5,0	45,80	84,4	45,0	59,09	80,5
1,6	25,05	92,7	5,5	46,55	84,0	50,0	60,81	80,4
1,8	27,19	91,9	6,0	47,51	83,7	60,0	64,25	80,1
2,0	29,17	91,0	6,5	48,18	83,4	68,4	68,40	80,05
2,2	31,00	90,1	7,0	48,71	83,2	70,0	69,40	80,1
2,4	32,69	89,2	7,5	49,13	83,0	80,0	76,40	80,3
2,6	34,48	88,5	8,0	49,49	82,8	90,0	86,34	80,9
2,8	36,33	87,9	9,0	50,07	82,6	100,0	100,0	82,4

## Приложение 2

Таблица 3.4

**Плотность водных растворов изопропанола при 20 °C**

$\bar{x}$ , масс. %	1	2	3	4	5	10	20	50	70	100
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	997	995	994	992	990	984	971	910	863	799

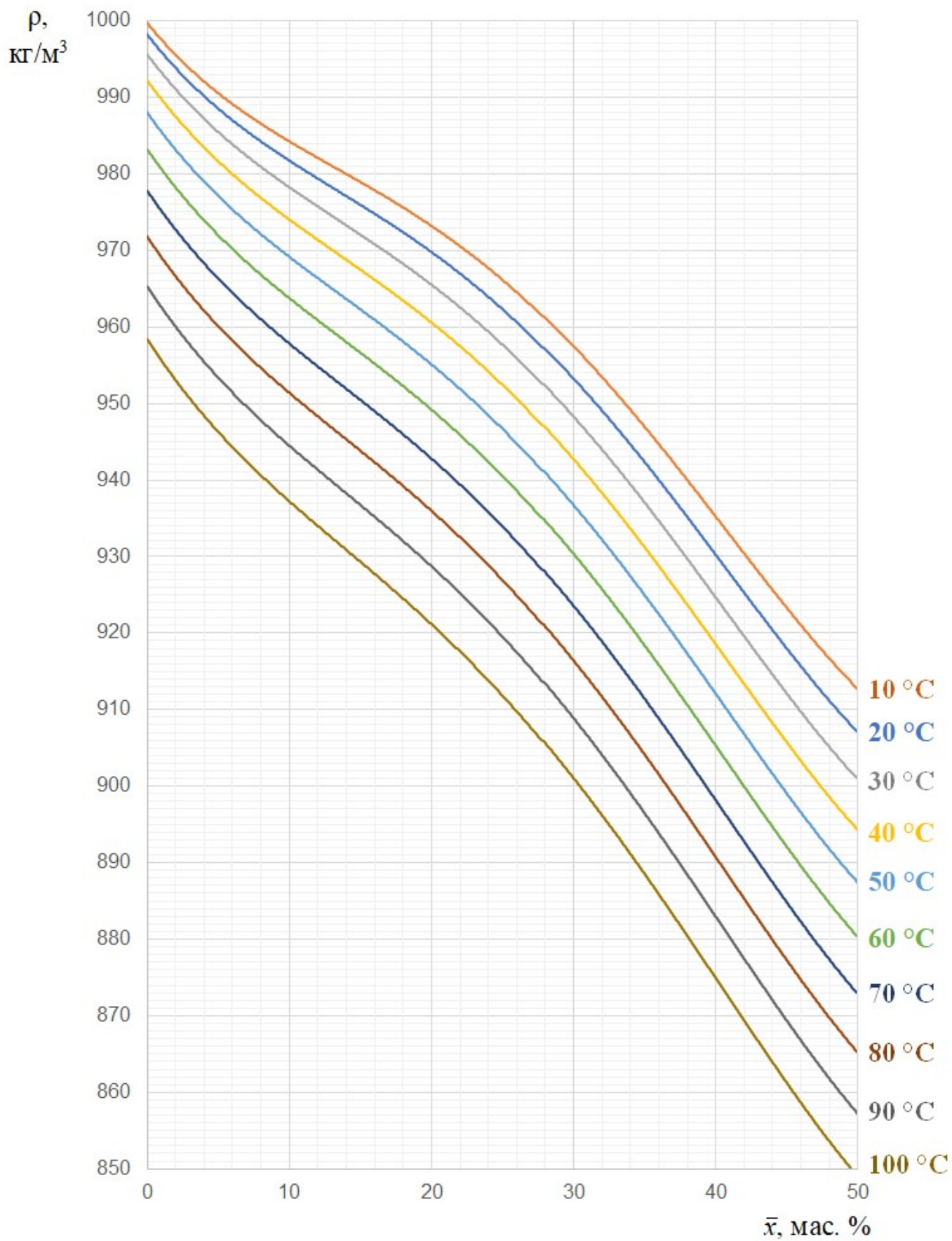


Рис. 3.2. Плотность водных растворов изопропанола в зависимости от состава (от 0 до 50 мас. % изопропанола)

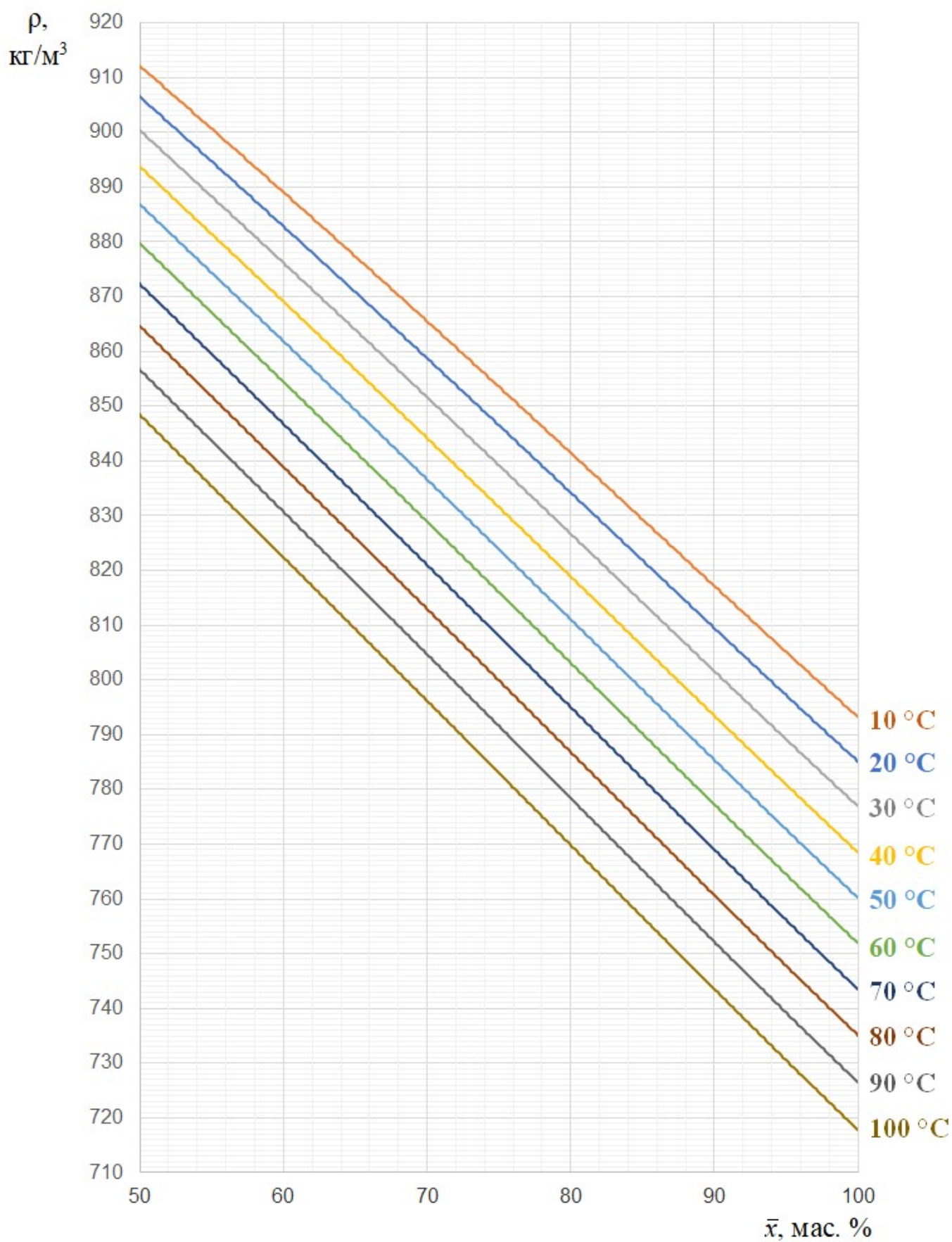


Рис. 3.3. Плотность водных растворов изопропанола в зависимости от состава (от 50 до 100 мас. % изопропанола)

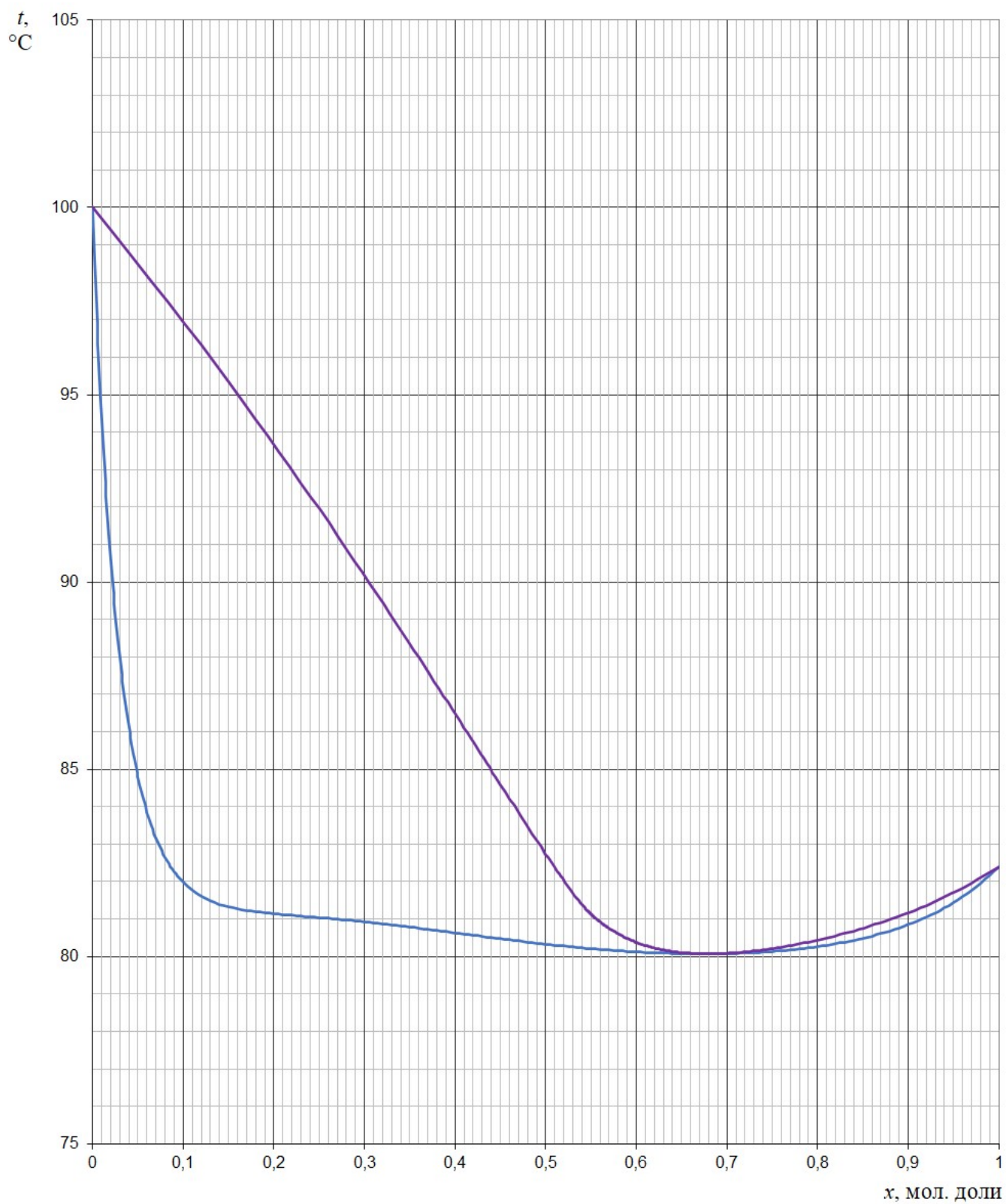


Рис. 3.4. Диаграмма  $t$ - $x,y$  для системы изопропанол-вода

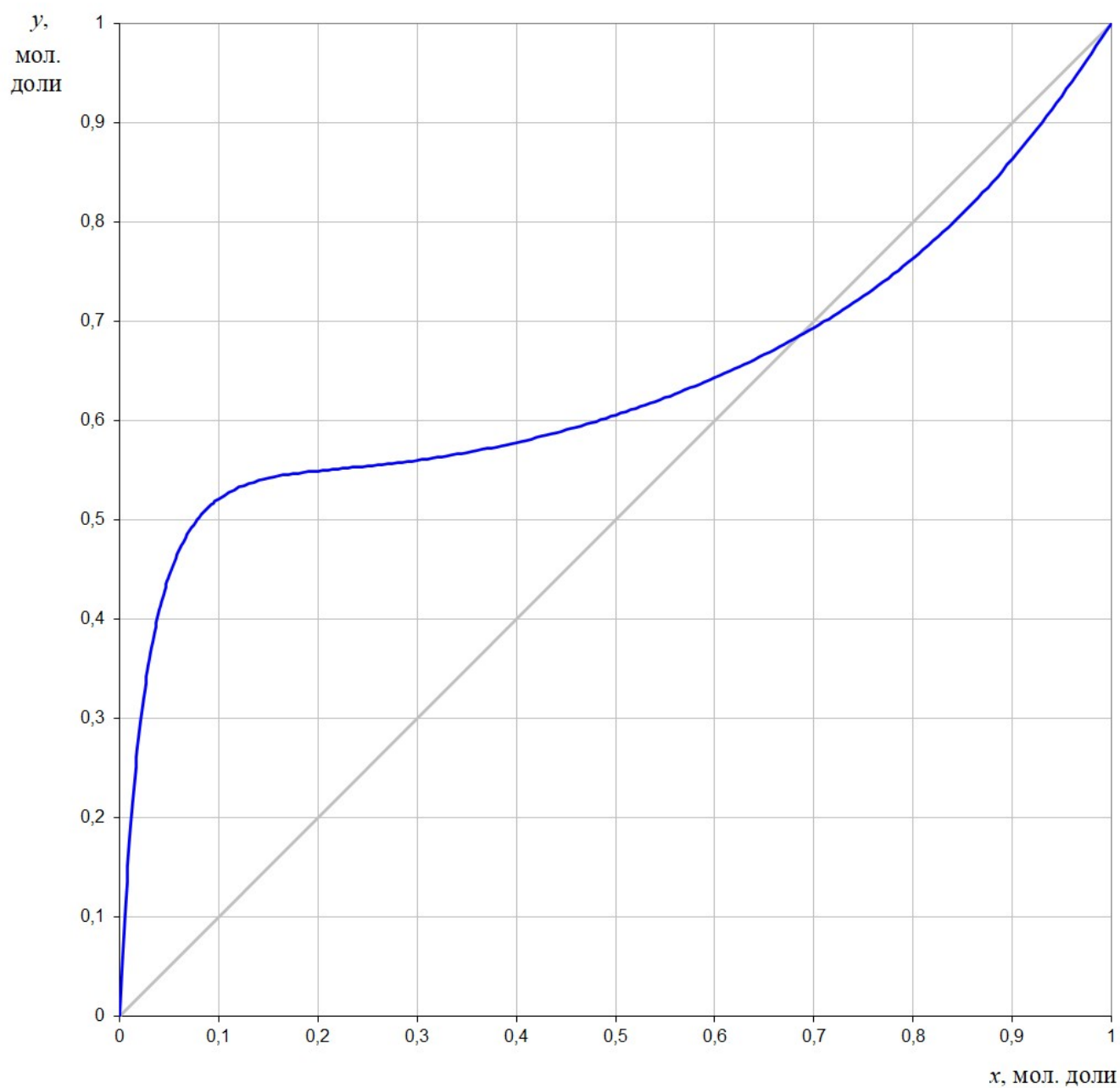


Рис. 3.5. Диаграмма  $x$ - $y$  для системы изопропанол-вода



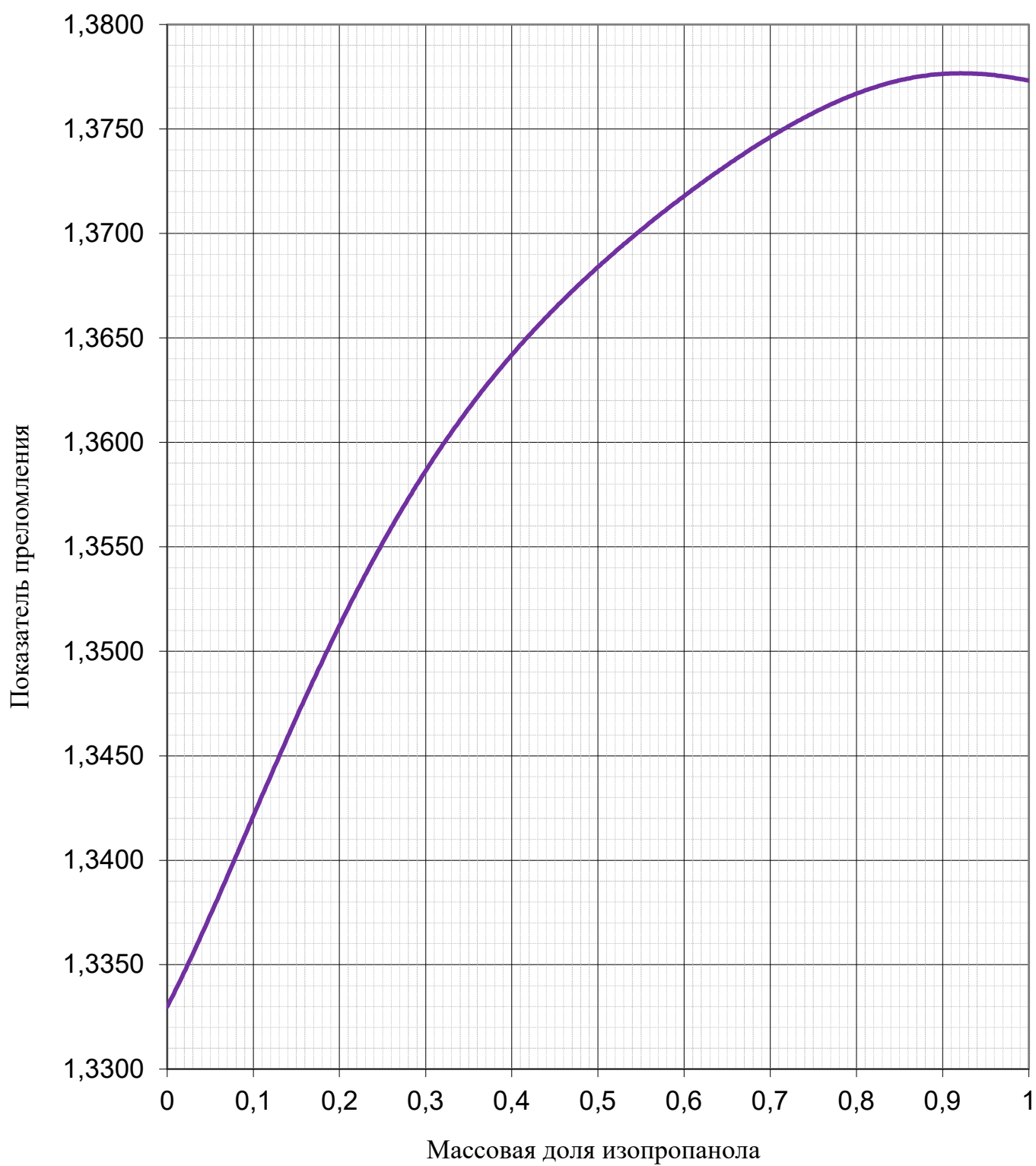


Рис. 3.6. Показатель преломления водных растворов изопропанола при 20 °C