

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 α , определяется как:

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

Для раствора, подчиняющемся 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 α , 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:

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

где P и x_{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:

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

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 K , в котором находится разделяемая смесь жидкостей, холодильник-конденсатор паров жидкости XK и сборник дистиллята CD . 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 XK по паропроводу $ПР$.

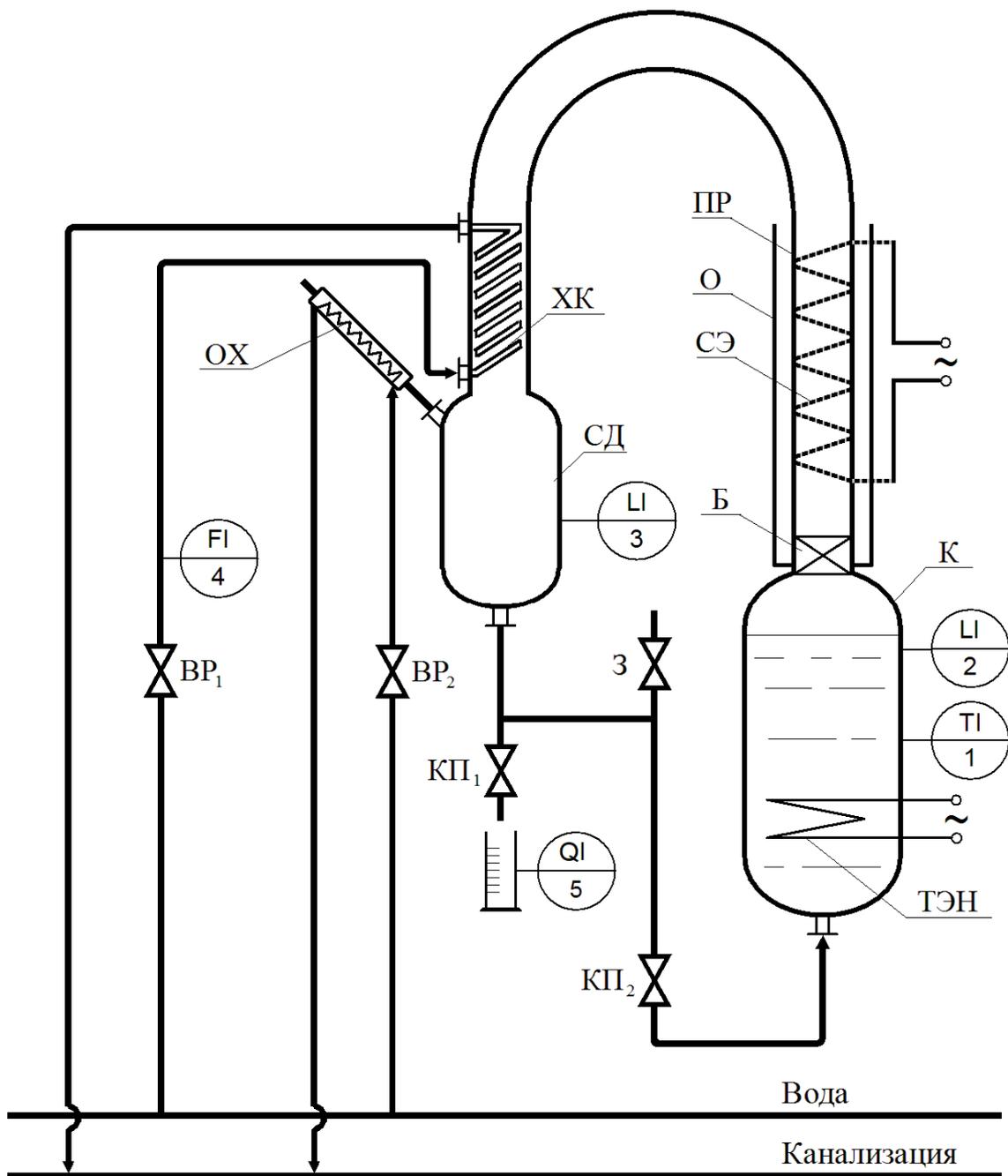


Рис. 3.1. Схема лабораторной установки

В нижней части паропровода расположен брызгоотбойник Б для предотвращения уноса с паром капель жидкости. Для минимизации конденсации пара в паропровode 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 КП₁. Возврат жидкости из сборника СД в куб-кипятильник К осуществляется открыванием крана КП₂ при закрытом кране КП₁. Возврат отборных проб дистиллята производится через заглушку (пробку) З при открытом кране КП₂ и закрытом кране КП₁.

Методика выполнения работы

Перед включением установки в работу убедиться, что кран КП₁ на линии отбора проб полностью закрыт, а кран КП₂ 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 ВР₁ на линии подачи воды в холодильник-конденсатор ХК и приоткрыть на 1/3 всех оборотов маховика вентиль ВР₂ 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 КР₂ 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_D в сборнике СД и произвести отбор пробы для определения его состава. Для этого, открыв кран КП₁, слить в подготовленный химический стакан ёмкостью 100 мл не менее 50 мл дистиллята, после чего кран КП₁ 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 КП₂.

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 ВР₁ и ВР₂.

Таблица. 3.1

Экспериментальные и расчётные величины

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

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

Дистиллят (средний состав)					
ρ_D , кг/м ³	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 ρ – 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 ρ (кг/м³) 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 ρ_F и кубового остатка ρ_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 Δx ($x_2 - x_1$) 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 Δx 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
ρ , кг/м ³	997	995	994	992	990	984	971	910	863	799

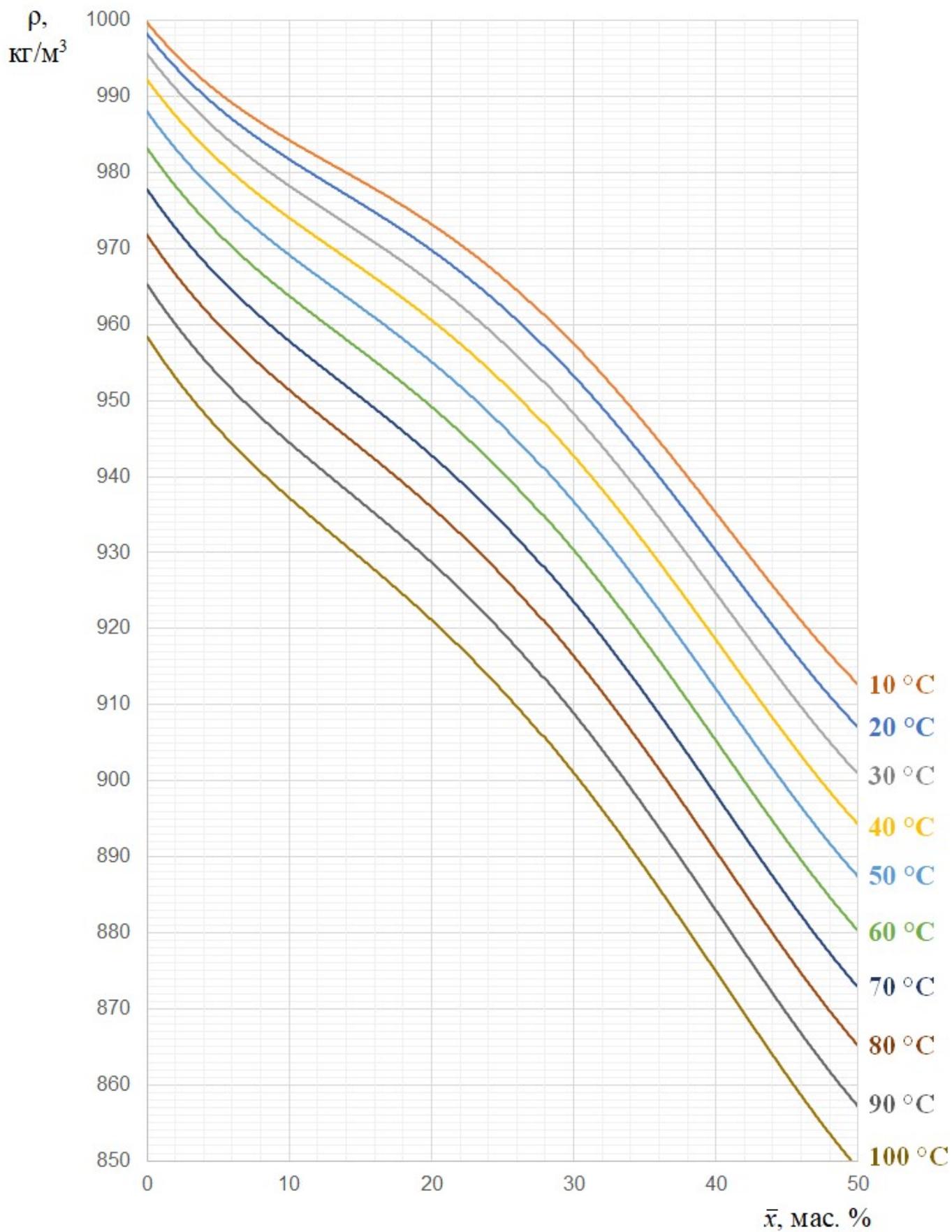


Рис. 3.2. Плотность водных растворов изопропанола в зависимости от состава (от 0 до 50 мас. % изопропанола)

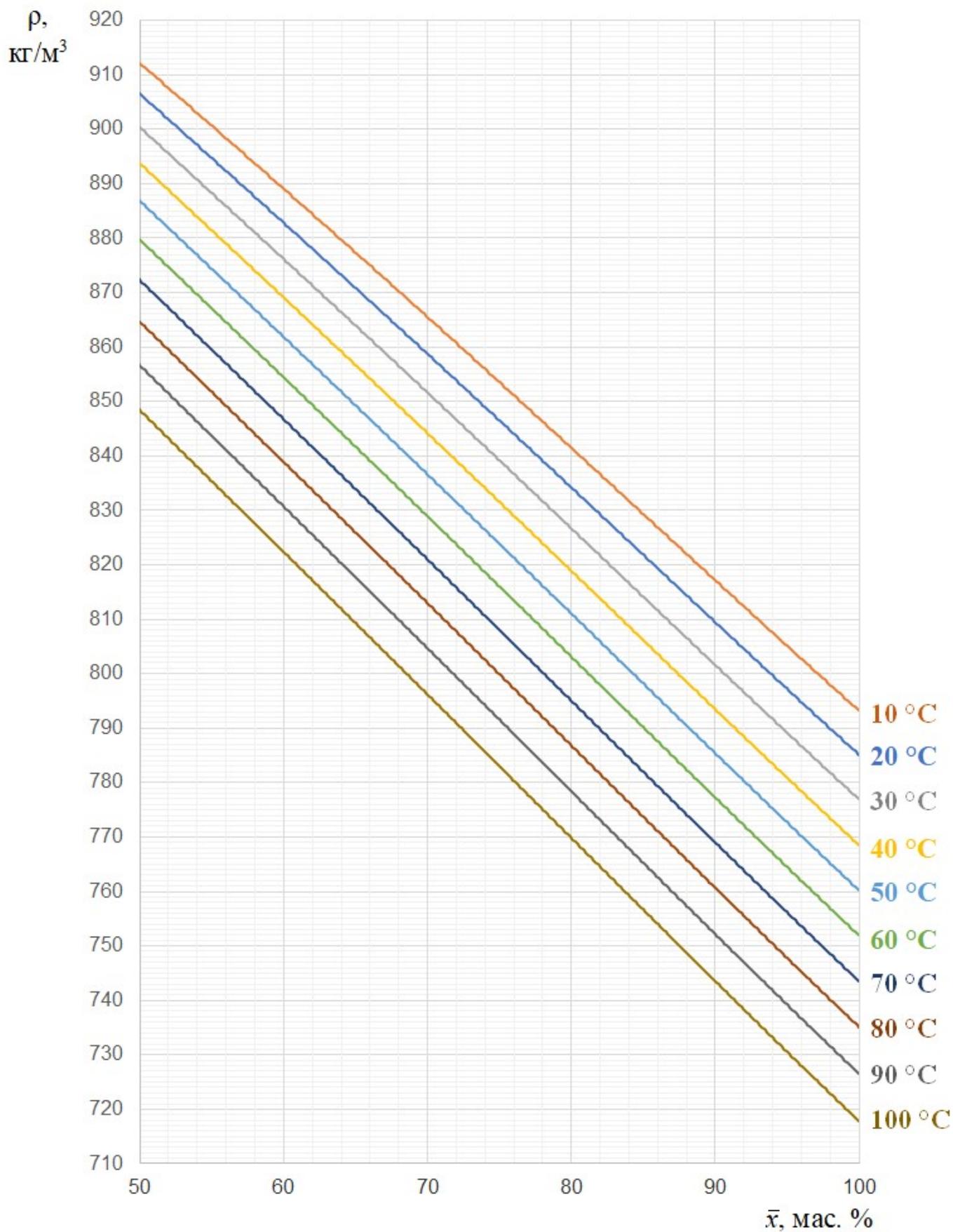


Рис. 3.3. Плотность водных растворов изопропанола в зависимости от состава (от 50 до 100 мас. % изопропанола)

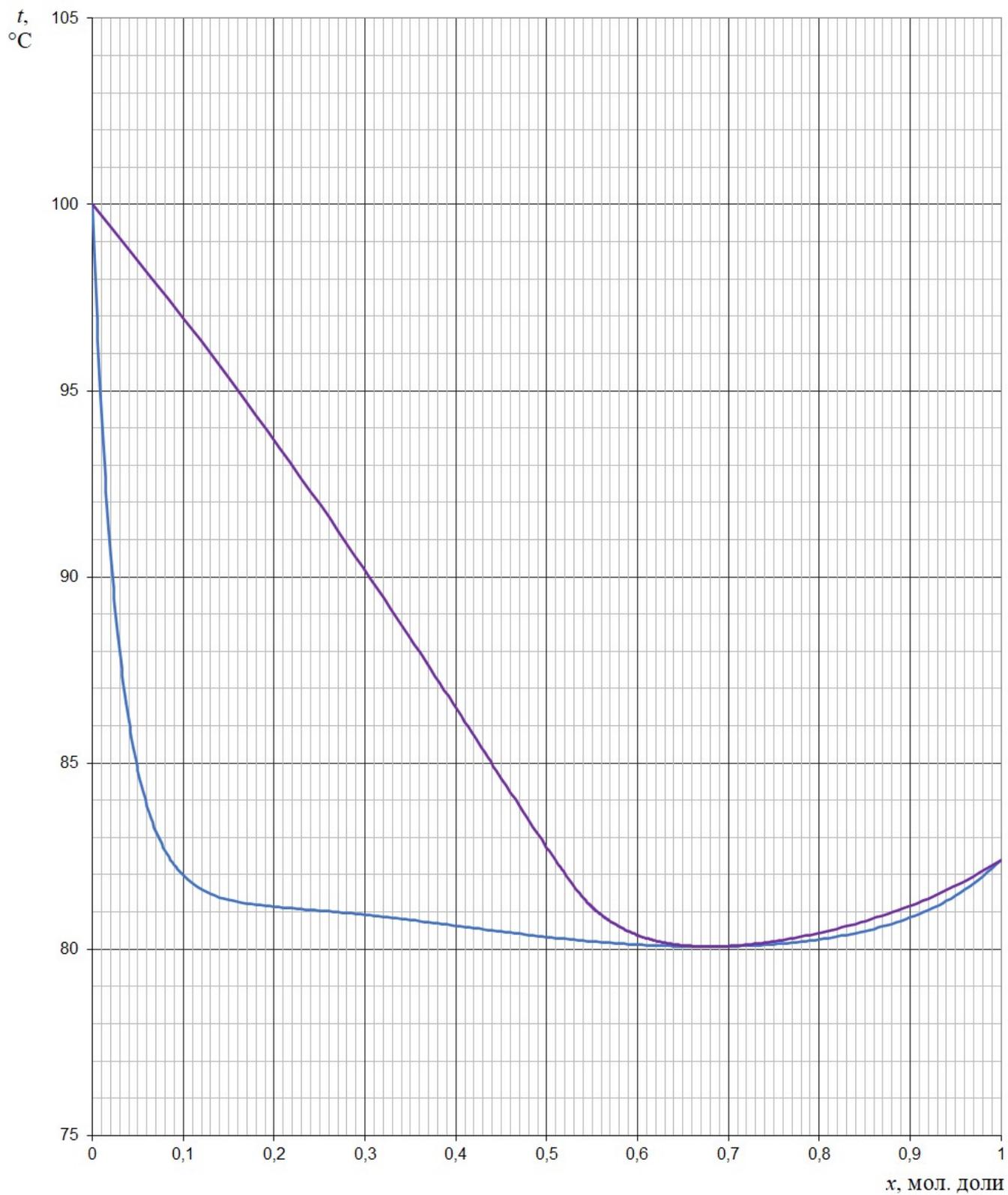


Рис. 3.4. Диаграмма t - x,y для системы изопропанол-вода

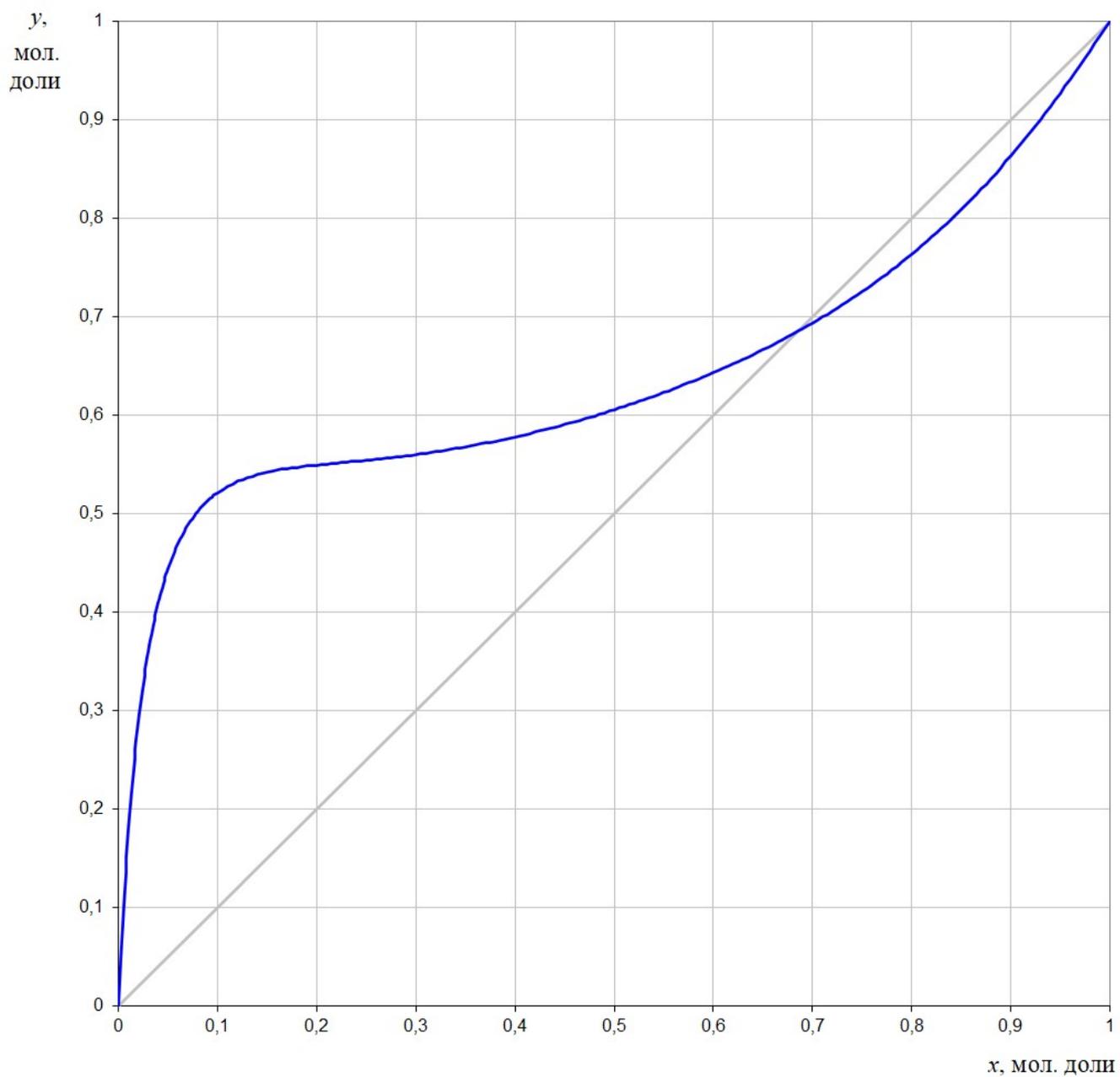


Рис. 3.5. Диаграмма x - y для системы изопропанол-вода

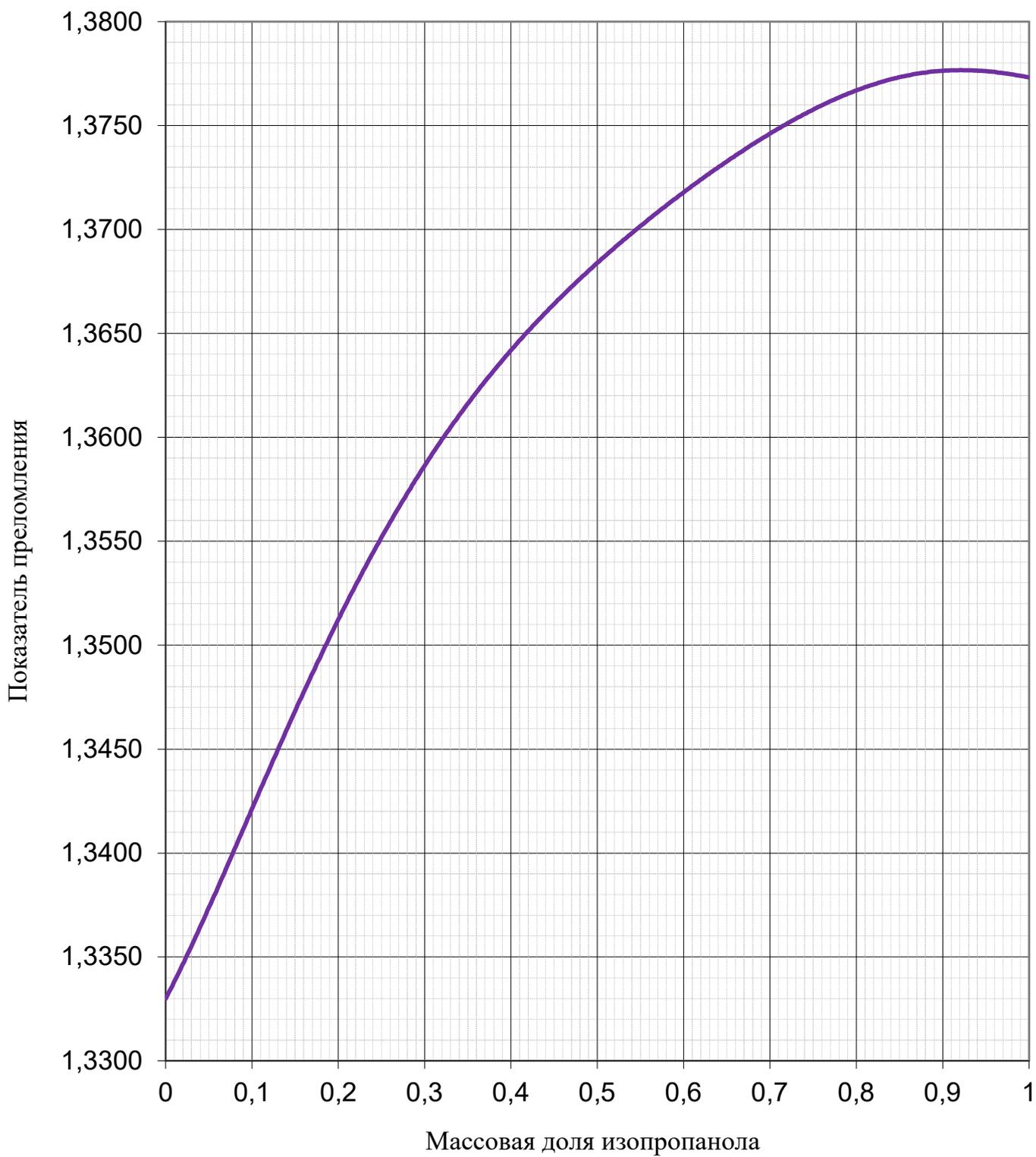


Рис. 3.6. Показатель преломления водных растворов изопропанола при 20 °С