

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА БИНАРНОЙ СМЕСИ ВОДА – ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Перегонкой называется процесс частичного испарения жидкого раствора различных по летучести компонентов с последующей конденсацией паров. Составы жидкой и паровой фаз, образующихся при частичном испарении разделяемой смеси, заметно различаются, что обеспечивает возможность их лёгкого самопроизвольного отделения друг от друга, но при этом все компоненты оказываются представленными в обеих разделившихся фазах. Невозможность выделения достаточного количества компонентов в практически чистом виде ограничивает область практического применения простой перегонки. В промышленности перегонка применяется лишь для разделения смесей, летучести компонентов которых существенно различны. В технологии переработки нефти простая перегонка используется для определения фракционного состава и пределов выкипания лёгких нефтепродуктов.

Перегонку можно вести тремя способами: однократным, многократным и постепенным. При однократной перегонке образовавшаяся в ходе процесса паровая фаза остаётся в контакте с исходной фазой до наступления полного равновесия в системе. Многократная перегонка состоит в последовательном повторении процесса перегонки исходной фазы с одновременным удалением из системы паровой фазы, образующейся в каждом однократном акте. Постепенная перегонка, иначе называемая простой перегонкой, состоит в том, что образовавшаяся в ходе выкипания паровая фаза немедленно удаляется из системы в самый момент её образования.

В технологии переработки нефти часто применяют непрерывный процесс однократной перегонки, схема которого представлена на рис. 4.1.

Сырьё с постоянным расходом $\dot{m}_F$ поступает в нагреватель 1, где подвергается однократному испарению путём подведения теплового потока $\dot{Q}_T$. Равновесные паровая $\dot{m}_p$ и жидкая $\dot{m}_w$ фазы подвергаются разделению в сепараторе 2. Этот процесс может быть проведён адиабатически (рис. 4.2).

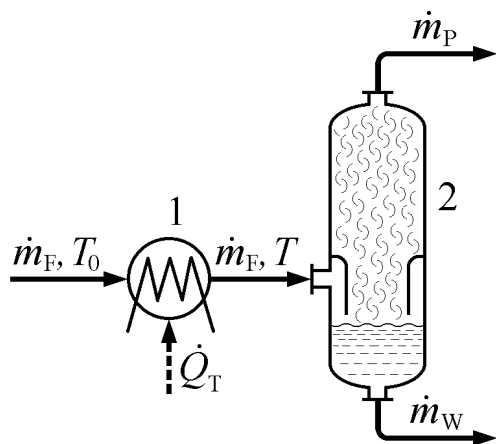


Рис. 4.1. Схема непрерывной однократной перегонки:
1 – нагреватель, 2 – сепаратор

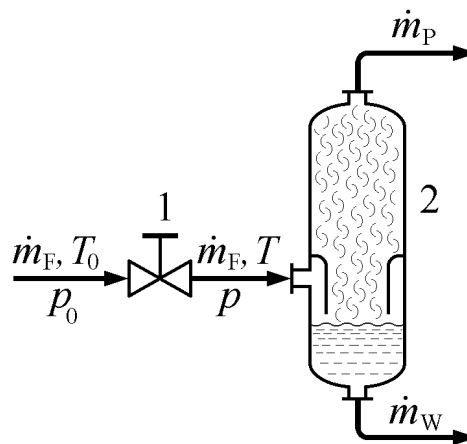


Рис. 4.2. Схема непрерывной однократной перегонки в адиабатическом процессе:
1 – дроссельное устройство, 2 – сепаратор

Исходное сырьё постоянного расхода $\dot{m}_F$ при температуре T_0 , давлении p_0 , обеспечивающих его жидкое состояние при прохождении через дроссель 1, подвергается резкому снижению давления, в результате чего сырьё переходит в паровую фазу и система приобретает новые значения температуры T и давления p . Разделение равновесных фаз происходит в сепараторе 2. Поскольку теплота парообразования отдаётся самой системой, температура разделившихся фаз ниже температуры поступающего сырья.

В лабораторной практике чаще представлена постепенная периодическая перегонка. Для вывода количественных соотношений, описывающих ход процесса однократной перегонки, используется метод составления материальных и тепловых балансов. В основе метода лежит бесспорное положение о том, что после изменения фазового состояния количество вещества в системе остаётся тем же, что и до процесса, меняется лишь его распределение между фазами, а количество энергии изменяется на величину подведённой теплоты.

Общий материальный баланс перегонки бинарных смесей представляют системой из двух уравнений, первое из которых даёт баланс по всей системе (4.1), а второе по низкокипящему компоненту (НК) (4.2). Если в результате процесса перегонки из m_F исходной смеси образовалось m_P дистиллята и m_W кубового остатка, то

$$m_F = m_P + m_W. \quad (4.1)$$

Поскольку количество обоих компонентов до и после процесса остается неизменным, а меняется лишь их распределение между фазами, то уравнение материального баланса по НК имеет вид:

$$m_F \cdot \bar{x}_F = m_P \cdot \bar{x}_P + m_W \cdot \bar{x}_W, \quad (4.2)$$

где $\bar{x}_F, \bar{x}_P, \bar{x}_W$ – массовые доли НК в исходной смеси, отгоне (дистилляте) и кубовом остатке соответственно.

Для определения количества теплоты Q_T (кДж), идущей на проведение изобарного процесса однократной перегонки, составляется уравнение теплового баланса, основанное на том, что сумма энтальпии исходной системы H_F (кДж) и подведённой теплоты должна равняться сумме энтальпий конечных продуктов, т.е. энтальпии отгона дистиллята H_P и энтальпии кубового остатка H_W :

$$H_F + Q_T = H_P + H_W. \quad (4.3)$$

Интеграл в уравнении простой перегонки берут подходящим численным методом (рис. 4.3):

$$\ln \frac{n_F}{n_W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{1}{y^* - x} dx, \quad (4.4)$$

где n_F, x_F – мольное количество исходной смеси и её состав по НК в мольных долях соответственно; n_W, x_W – мольное количество и состав кубовой жидкости по НК в мольных долях; x, y^* – равновесные концентрации НК в жидкости и паре соответственно, определяемые на основании фазовой диаграммы кипения.

Вывод уравнения (4.4) см. в лабораторной работе 3. Искомая величина в соотношении (4.4) – количество кубовой жидкости n_W .

Средний состав дистиллята x_P (кмоль H_2O /кмоль смеси) определяется по уравнению материального баланса по НК (воде):

$$x_P^{\text{расч.}} = \frac{n_F \cdot x_F - n_W \cdot x_W}{n_P}. \quad (4.5)$$

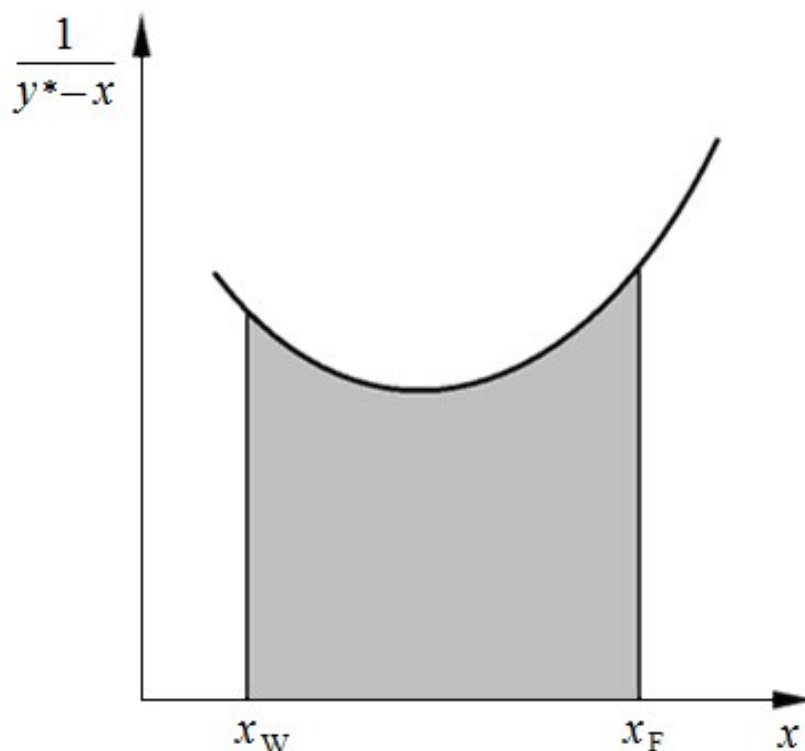


Рис. 4.3. Графическая интерпретация интеграла в уравнении (4.4)

Цель работы: практическое ознакомление с устройством и принципом работы установки простой перегонки на примере разделения жидкой бинарной смеси вода – этиленгликоль; сравнение экспериментально полученных значений количества и качества (состава) дистиллята с величинами, рассчитанными теоретически; определение количества подведённой к системе теплоты, необходимой для разделения бинарной смеси.

Описание установки

Принципиальная схема лабораторной установки представлена на рис. 4.4. Все части установки изготовлены из термостойкого стекла марки Rasoterm (Германия).

Исходная смесь низкокипящего компонента (воды) и высококипящего компонента (этиленгликоля) с содержанием 22 – 43 мольных % воды, что соответствует температуре кипения 124 – 112 °С, загружена в куб кипяtilьник К, где доводится до кипения с помощью электронагревателя ТЭН.

Образующиеся в кубе – кипятильнике К пары направляются через паропровод ПР в холодильник-конденсатор пара ХК, охлаждаемый водой. Образующийся конденсат поступает в сборник дистиллята СД, соединённый с атмосферой обратным холодильником ОХ. Открытием пробкового крана КП₁ конденсат направляется на отбор пробы. Открытием крана КП₂ конденсат возвращается в куб-кипятильник К. Возврат пробы в сборник дистиллята осуществляется через обратный холодильник.

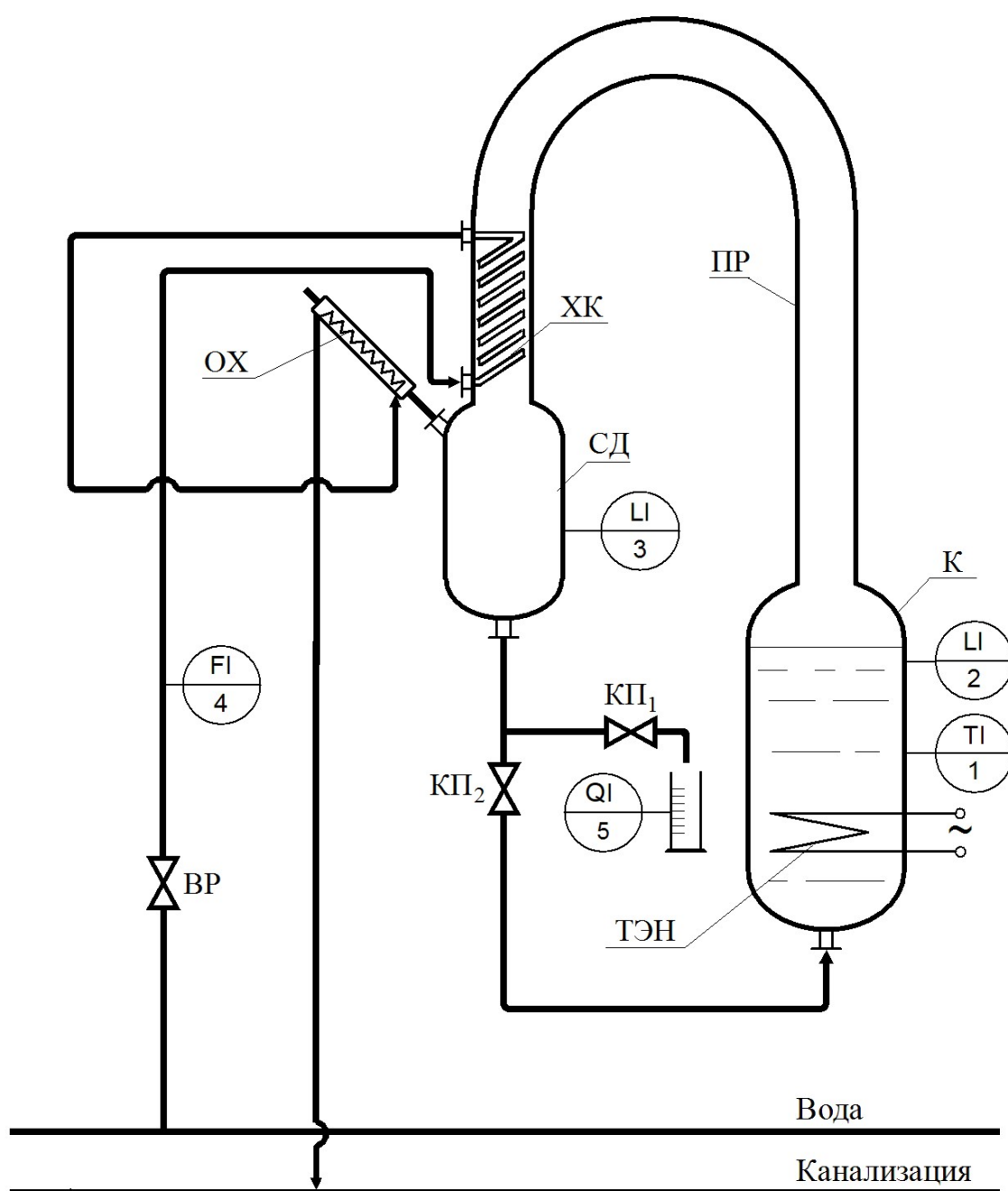


Рис. 4.4. Принципиальная схема лабораторной установки [5]

Характеристики основного оборудования лабораторной установки

К – куб-кипятильник – градуированная ёмкость объёмом 10 л;

ТЭН – электронагреватель;

ПР – паропровод – полая цилиндрическая колонна диаметром 150 мм и высотой 1200 мм;

ХК – холодильник-конденсатор пара змеевикового типа с площадью поверхности теплообмена 0,2 м²;

СД – сборник дистиллята – градуированная ёмкость объёмом 10 л;

ОХ – обратный холодильник змеевикового типа с площадью поверхности теплообмена 0,02 м²;

КП₁, КП₂ – краны пробковые; ВР – вентиль регулировочный.

Контрольно-измерительные приборы (КИП)

Т1 1 – стеклянный термометр, предназначен для определения температуры кипения жидкости в кубе-кипятильнике;

Л1 2, Л1 3 – уровнемеры (градуировочные метки) для определения объёма жидкости в кубе-кипятильнике К и сборнике дистиллята СД;

Р1 4 – ротаметр на линии охлаждающей воды, подающейся в холодильник-конденсатор ХК и обратный холодильник ОХ.

Методика выполнения работы

Приступайте к выполнению лабораторной работы только после детального ознакомления с устройством и принципом работы установки, беседы с преподавателем и получения допуска к выполнению работы.

Последовательность проведения эксперимента следующая:

1. Полностью закройте кран КП₁ на линии отбора пробы, а кран КП₂ на линии возврата дистиллята полностью откройте. Перед включением установки убедитесь, что спираль электронагревателя ТЭН погружена в разделяемую смесь, находящуюся в кубе-кипятильнике К. Не допускайте включение установки, если спираль электронагревателя не погружена в жидкость. Замерьте объём исходной жидкости V_F (л) по градуировочной метке (поз. 2) на ёмкости (кубе-кипятильнике К).

2. Откройте вентиль ВР на линии подачи воды в холодильник-конденсатор ХК и обратный холодильник ОХ. Степень открытия вентиля ВР должна соответствовать не менее 80 делениям шкалы ротаметра (поз. 4).

3. Включите тумблер подачи электропитания ТЭН.

4. После того как жидкость в кубе К закипит, обеспечьте прогрев установки в течение 5–10 мин, чтобы исключить дефлегмацию в паропроводе ПР вследствие контакта паров с холодными стенками паропровода.

По истечении 10–15 мин убедитесь, что процесс разделения находится в стационарном режиме, характеризующемся постоянным значением температуры кипения смеси в кубе – кипятильнике T_F , измеряемой термометром (поз. 1). Занесите её значение в лабораторный журнал.

5. Закройте кран КП₂ на линии, соединяющей сборник дистиллята СД с кубом – кипятильником К и зафиксируйте этот момент времени как начало отбора пробы дистиллята.

6. По истечении заданного преподавателем времени отбора дистиллята (или при отборе указанного преподавателем объёма дистиллята) измерьте температуру кипения кубового остатка T_W по показаниям термометра (поз. 1). После замера температуры незамедлительно отключите электропитание электронагревателя ТЭН. Зафиксируйте объём дистиллята по градуировочной метке (поз. 3) на сборнике дистиллята СД.

Таким образом, временем перегонки является интервал между закрытием крана КП₂ и отключением электронагревателя.

7. Через 10 мин после отключения электронагревателя дистиллят охладится до комнатной температуры. Отберите пробу дистиллята в заранее подготовленный химический стакан через кран КП₁.

8. Содержание низкокипящего компонента (воды) определите с помощью ареометра или по показателю преломления n_D^{20} , измеренному рефрактометром. Данные по зависимости плотности и показателя преломления от состава приведены в приложениях 1 и 2.

9. После завершения опыта слейте дистиллят в куб-кипятильник К, открыв вентиль КП₂. Верните пробу дистиллята в сборник дистиллята СД через обратный холодильник ОХ.

10. Отключите подачу воды в холодильник-конденсатор ХК и обратный холодильник ОХ, закрыв вентиль ВР.

11. Приведите в порядок рабочее место.

12. Результаты эксперимента занесите в табл. 4.1.

Таблица. 4.1

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					
ρ_p , 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. Воспользовавшись справочными данными фазовой диаграммы кипения вода-этиленгликоль (приложение 3), определите мольные доли НК (т.е. воды), в исходной смеси x_F и в кубовом остатке x_W на основании экспериментальных значений температур начала перегонки T_F и конца процесса разделения смеси T_W .

2. Определите величину интеграла (4.4) подходящим численным методом, используя при этом данные по равновесному составу жидкости и пара (приложение 3).

Для определения численного значения интеграла предварительно

найдите значения интегрируемой функции $f = \frac{1}{y^* - x}$ при различных величинах x , используя данные таблицы равновесных составов по НК. Для этого определите значения равновесного содержания паров по НК y^* при $x_1 = x_W$ и $x_k = x_F$. Остальные величины $x_2, x_3, \dots, x_{k-1}$ примите тождественными табличным. Подготовленную числовую информацию представьте в виде табл. 4.2.

Таблица 4.2

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	$[x_F]$			

3. Величину интеграла (4.4) рассчитайте по одной из квадратурных формул, например, по формуле трапеций:

$$\int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x} \cong \frac{f_1 + f_2}{2} \cdot (x_2 - x_1) + \left(\frac{f_2}{2} + f_3 + \dots + f_{k-2} + \frac{f_{k-1}}{2} \right) \cdot \Delta x + \frac{f_{k-1} + f_k}{2} \cdot (x_k - x_{k-1}). \quad (4.6)$$

4. Определите массу исходной смеси по объёму жидкости в кубе-кипятильнике:

$$m_F = V_F \cdot \rho_F, \quad (4.7)$$

где V_F – объём исходной смеси, м^3 ; ρ_F – плотность исходной смеси, определяемая на основании справочных данных, приведённых в приложении 1.

Количество исходной смеси определите через массу исходной смеси:

$$n_F = \frac{m_F}{M_F}, \quad (4.8)$$

где $M_F = x_F \cdot M_{H_2O} + (1 - x_F) \cdot M_{C_2H_6O_2}$, молярная масса воды

$M_{H_2O} = 18 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$, молярная масса этиленгликоля $M_{C_2H_6O_2} = 62 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$.

Мольное количество кубовой жидкости получите из уравнения (4.4) по найденному ранее из уравнения (4.6) значению интеграла:

$$n_W = \frac{n_F}{\exp \left(\int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x} \right)}. \quad (4.9)$$

Найдите массу кубовой жидкости по соотношению:

$$m_W = n_W \cdot M_W, \quad (4.10)$$

где $M_W = x_W \cdot M_{H_2O} + (1 - x_W) \cdot M_{C_2H_6O_2}$.

5. Средний мольный состав дистиллята $x_p^{\text{расч.}}$ определите по уравнению (4.5). Экспериментальное значение $\bar{x}_p^{\text{эксп.}}$, найденное по значению плотности ρ_p или показателю преломления n_D^{20} (приложение 2), переведите в мольные доли по уравнению:

$$x_p^{\text{эксп.}} = \frac{\frac{\bar{x}_p^{\text{эксп.}}}{M_{H_2O}}}{\frac{\bar{x}_p^{\text{эксп.}}}{M_{H_2O}} + \frac{1 - \bar{x}_p^{\text{эксп.}}}{M_{C_2H_6O_2}}}. \quad (4.11)$$

Рассчитайте погрешность определения состава дистиллята:

$$\Delta\% = \frac{|x_p^{\text{расч.}} - x_p^{\text{эксп.}}|}{x_p^{\text{эксп.}}} \cdot 100\%. \quad (4.12)$$

6. Проанализируйте значения среднего состава дистиллята, полученные экспериментально и рассчитанные теоретически, и сделайте выводы по работе.

Приложение 1

Плотность водных растворов этиленгликоля при 20 °С

Массовая доля воды $\bar{x}$, мас. %	Плотность ρ , кг/м ³
0	1115,1
0,66	1115
7,76	1110
14,10	1105
19,88	1100
25,08	1095
29,97	1090
34,65	1085
39,07	1080
43,28	1075
47,40	1070
51,41	1065
55,26	1060
59,02	1055
62,76	1050
66,47	1045
70,12	1040
73,70	1035
77,35	1030
81,01	1025
84,64	1020
88,35	1015
92,15	1010
96,05	1005
100	998,2

Приложение 5

Удельные теплоты фазового пе- рехода при различных темпера- турах

Темпе- ратура	Удельная теплота ф.п. r , кДж/кг	
T , °С	вода	этиленгликоль
40	2406,5	1081,02
60	2358,4	1055,88
80	2308,9	1034,93
100	2257,2	1009,79
120	2202,9	988,84
140	2144,9	959,51
160	2082,2	938,56
180	2014,0	909,23
198	1946,8	800,29

Приложение 2

Показатель преломления вод- ных растворов этиленгликоля при 20 °С при различных со- ставах

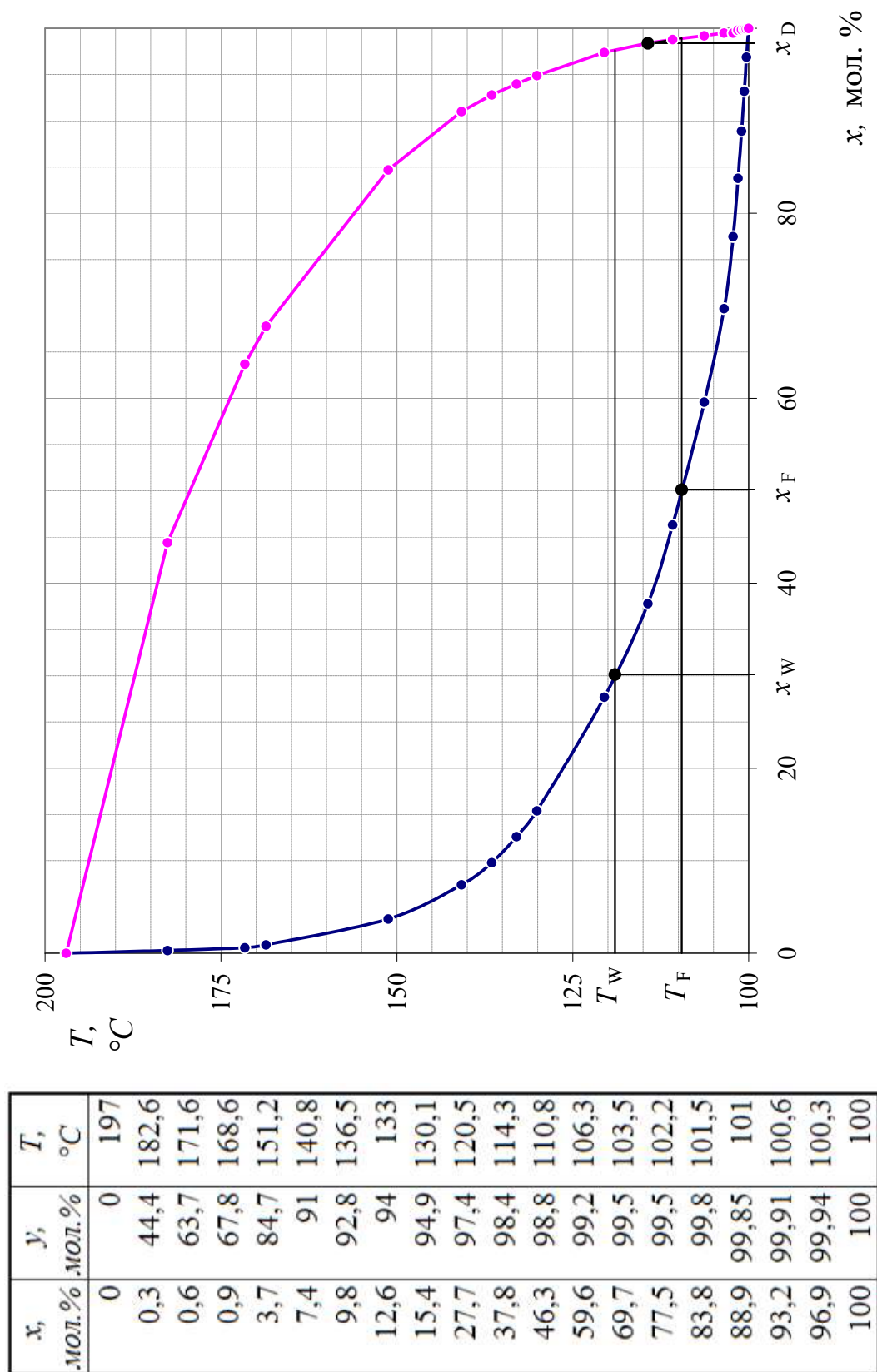
Массовая доля воды $\bar{x}$, мас. %	Показатель преломления n
0	1,43188
10	1,42262
20	1,41315
30	1,4034
40	1,39336
50	1,38313
60	1,37275
70	1,36253
80	1,35238
90	1,34242
100	1,333

Приложение 4

Удельные теплоёмкости воды и этиленгликоля при различ- ных температурах

Темпе- ратура T , °С	Теплоёмкость c , кДж/(кг·К)	
	вода	этиленгликоль
20	4,1817	2,352
30	4,1785	2,4021
40	4,1786	2,447
50	4,1807	2,493
60	4,1844	2,539
70	4,1897	2,589
80	4,1965	2,636
90	4,2050	2,682
100	4,2164	2,728
110	4,2290	2,820
120	4,2447	2,820
130	4,2633	2,2702
140	4,2842	2,8702
150	4,3099	2,916
160	4,3384	2,962
170	4,3708	3,008
180	4,4076	3,101

Диаграмма фазового равновесия бинарной смеси вода-этиленгликоль,
равновесные составы жидкости и пара



Контрольные вопросы

1. Дайте определение процессу перегонки. Приведите конкретные примеры практической реализации в промышленной и лабораторной практике. Укажите ограничения и недостатки.
2. Сформулируйте понятие идеального раствора. Приведите аналитическое выражение закона Рауля.
3. Напишите уравнения материального баланса простой перегонки для всей системы и для легколетучего (низкокипящего) компонента (НК). Объясните смысл этих выражений.
4. Какие системы принято называть азеотропными? В чём их особенность?
5. Как изменится количество и состав получаемого дистиллята при частичной конденсации паров в паропроводе вследствие потерь тепла в окружающую среду?
6. Что обеспечит оснащение паропровода обогревателем или хорошим теплоизолятором?
7. Сформулируйте основные допущения при расчёте простой перегонки.
8. Получите уравнение простой перегонки (4.4).
9. Запишите систему уравнений, позволяющую найти средний состав дистиллята. Укажите экспериментальные величины, входящие в эти уравнения.
10. С какой целью в лабораторной установке применяется частичная изоляция паропровода ПР? Для чего служит обратный холодильник ОХ?