

Destilace diferenciální – bilance a posouzení vlivu aparaturních dílů na složení destilátu

Úvod:

Diferenciální destilace je nejjednodušší metodou dělení kapalných směsí destilací. Její výsledky závisí na konstrukci zařízení (použitých aparaturních dílech) a jeho tepelné izolaci (míře deflegmace). Destilace je nejrozšířenější difúzní dělicí operací (zpracování ropy).

Úkol:

- 1) Sestavit jednoduchou aparaturu a uskutečnit diferenciální destilaci snadno dělitelné dvousložkové směsi nevytvářející azeotrop,
- 2) posoudit vliv aparaturních dílů a jejich tepelné izolace na složení frakcí,
- 3) vyjádřit závislost složení frakcí na složení vroucí kapaliny formou tabulky a grafu,
- 4) odůvodnit odchylky od rovnovážných hodnot.

Teoretický úvod:

Destilace ideálních kapalných směsí se řídí Raoultovým a Daltonovým zákonem. Pro dvousložkovou ideální směs pak platí:

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1) = (p_1^0 - p_2^0) x_1 + p_2^0 = p (y_1 + y_2)$$

kde p je celkový tlak par nad vroucí kapalinou, u atmosférické destilace shodný s atmosférickým tlakem,

p_1^0 tlak sytých par těkavější složky při teplotě destilace,

p_2^0 tlak sytých par méně těkavé složky při teplotě destilace,

x_1, x_2 molární zlomky těkavější a méně těkavé složky ve vroucí kapalině,

y_1, y_2 jejich molární zlomky v páře.

U neideálních směsí je rovnováha určena rovnovážnými údaji uváděnými v chemických tabulkách. Odchylky od rovnovážných hodnot bývají způsobeny deflegmací (částečnou kondenzací par). Přednostně kondenzuje méně těkavá složka a pára se obohatí těkavější složkou na koncentraci vyšší než je rovnovážná. Různé aparaturní díly mají různý deflegmační účinek závislý na jejich konstrukci a tepelné izolaci. Deflegmační účinek posuzujeme podle složení odebraných frakcí, která porovnáváme s rovnovážnými složeními formou tabulky nebo názorněji formou grafu.

Sestava aparatury:

Destilační aparatura se sestaví ze zábrusových dílů běžně používaných v laboratorních cvičeních z organické chemie. Jako zdroj tepla použijeme

topné hnízdo. Vhodné je použít tříhrdlou destilační baňku obsahu 1 l se dvěma tubusy pro zábrusové teploměry, kterou plníme asi 600 ml binární směsi, do které nezapomeneme vhodit varné kamínky. Na baňku nasazujeme buď jen koleno nebo různé izolované nebo neizolované frakční nástavce (jednoduchý nebo Claisenův). Zábrusové teploměry zvolíme s vhodnou délkou stonku umožňující měřit teplotu vroucí kapaliny a páry. Chladič volíme jednoduchý (Liebigův) s minimální zádrží. Na jeho konec nasazujeme alonž, nejlépe vakuovou (omezuje vypařování destilátu) a na ni označené baňky o obsahu 100 ml s plochým dnem, do kterých jímáme frakce. Ke každé označené baňce připravíme shodně označenou zátku.

Aby se daly porovnat deflegmační účinky různých různě sestavených aparatur, měly by na úloze pracovat aspoň dvě skupiny s aparaturami lišícími se různými destilačními nástavci.

Postup při měření:

- zvážíme suchou tříhrdlou destilační baňku 1 l s varnými kamínky a se všemi zátkami na vahách s maximálním zatížením 1000 g a přesností 0,1 g,

- zvážíme suché baňky na jímání frakcí (asi 10 ks) se zátkami na vahách s postačujícím zatížením 500 g a přesností 0,1 g,

- vypočteme přípravu asi 600 ml výchozí binární směsi (v našem případě acetonu s toluenem) o vhodném složení s hmotnostním zlomkem acetonu w_{AO} v intervalu $\langle 0.5; 0.6 \rangle$, buď z čistých složek nebo vhodnou úpravou recyklované binární směsi,

- vypočteme hustotu binární směsi z hustot čistých složek uvedených na lahvích nebo v tabulkách za předpokladu, že při smíchání nedojde k podstatné objemové změně. Použijeme-li recyklované směsi, stanovíme její složení refraktometricky a přibližnou hustotu z hmotnosti např. 250 ml vzorku zváženého v odměrném válci,

- vypočtené hmotnosti složek přepočteme na objemy a připravíme požadovaný přibližný objem binární směsi,

- refraktometricky stanovíme její složení (aspoň 3 spolehlivá měření),

- zvážíme destilační baňku s varnými kamínky, binární směsí a všemi zátkami,

- vložíme destilační baňku do topného hnízda a sestavíme destilační aparaturu se zábrusovými teploměry s rozsahy do 150 °C a vhodnými délkami stonků umožňujícími měřit teploty kapaliny a páry,

- destilujeme směs za rychlého odkapávání destilátu (ne souvislým proudem, který by se nestačil ochladit a způsoboval by zkreslené výsledky těkáním, především acetonu), měříme a zapisujeme teploty vroucí směsi a par na počátku a konci odběru frakcí a zapisujeme je,

- jímáme frakce asi po 50 ml (polovina objemu baňky) a baňky ihned po odběru frakce zazátkujeme označenými zátkami,

- destilaci ukončíme až v destilační baňce nezbude více než 50 až 100 ml destilačního zbytku. Vypneme ohřev, vlhkou utěrkou ochlazujeme povrch destilační baňky vyčnívající z hnízda,

- až přestane destilát odkapávat, odebereme poslední frakci, destilační aparaturu rozebereme a destilační baňku necháme vychladnout na laboratorní teplotu,

- mezitím zvážíme baňky se zátkami a frakcemi a hmotnosti zapíšeme,

- stanovíme indexy lomu frakcí jako aritmetický průměr tří odečtených hodnot nelišících se o více než o 0,001 (čtvrté desetinné místo odečítáme odhadem), změřené a vypočtené hodnoty zapisujeme,

- zvážíme destilační baňku s destilačním zbytkem, stanovíme jeho index lomu a změřené a vypočtené hodnoty zapíšeme.

Složení frakcí, výchozí směsi a destilačního zbytku odečítáme z kalibračního grafu nebo ještě lépe vypočteme z regresní rovnice, v našem případě lineární, která usnadní i tabulkové zpracování výsledků včetně grafu.

K nakreslení kalibračního grafu a výpočtu regresní rovnice potřebujeme připravit řadu etalonů binárních směsí různé koncentrace a změřit jejich indexy lomu. Etalony připravujeme do odvažovaček se zabroušenými víčky např. tak, že do nich postupně odvažujeme na analytických vahách byretou odměřené objemy 0,5; 1,0; 1,5 až 4,5 ml toluenu a pak z druhé byrety odměřujeme a vážíme přídatky 4,5; 4,0; 3,5 až 0,5 ml acetonu do odvažovaček se zváženým toluenem. Tím získáme 9 etalonů, dalšími dvěma etalony jsou čisté složky. Odměřené složky vážíme rychle vzhledem k velké těkavosti acetonu ztěžující ustálení údaje hmotnosti. Ustálení bychom se vzhledem k těsnosti víček odvažovaček sotva dočkali. Změříme indexy lomu všech etalonů, hmotnosti složek a jejich indexy lomu zapíšeme do tabulky Excelu, doplníme ji hodnotami hmotnostních zlomků, nakreslíme graf, včetně zápisu regresní rovnice a míry spolehlivosti.

Při měření indexů lomu pracujeme rychle a na hranol refraktometru otevřený do přibližně vodorovné polohy nalijeme po tyčince rychle asi 0,2 ml roztoku a rychle jej uzavřeme. Rychlá práce je nutná vzhledem ke značné těkavosti acetonu. Index lomu měříme na teplotně vyrovnaném místě a uvedeme teplotu při měření. Při téže teplotě je třeba měřit všechny hodnoty indexů lomu, protože jsou závislé na teplotě. Při vážení etalonů dáváme pozor, abychom nezaměnili víčka váženek.

Po ukončení měření slijeme všechny frakce a zbytky kalibračních etalonů do označené láhve a použijeme po případné úpravě složení v příštím cvičení.

Destilační zbytky sléváme a zpracujeme na regeneráty toluenu a acetonu, které použijeme při přípravě binárních směsí acetonu s toluenem v dalších cvičeních.

Vyhodnocení výsledků měření:

Tabulka bilance a graf diferenciální destilace binární směsi aceton – toluen

Vstupní hmotnost destilované směsi (nástriku) byla $m_{f0} = 490,8$ g, její index lomu při $21,0$ °C $n_{D0} = 1,3965$, hmotnostní zlomek acetonu v ní $w_{A0} = 0,7267$, hmotnost acetonu v ní $m_{A0} = 356,7$ g, hmotnost toluenu v ní $m_{T0} = 134,1$ g. V tabulce znamená : č.f. číslo frakce, m_0 /g hmotnosti prázdných baněk na vstupní směs (nástriku), na jímání frakcí a destilačního zbytku, $l/°C$ teploty vroucích směsí, $g/°C$ teploty par na počátku a konci odběrů frakcí, $l_{stř}/°C$, $g_{stř}/°C$ průměrné teploty během odběrů frakcí, m_1 /g hmotnosti baněk s frakcemi, nástrikem a destilačním zbytkem, m_f /g hmotnosti frakcí, nástriku a destilačního zbytku n_D /l jejich indexy lomu, w_A /l hmotnostní zlomky acetonu v nich, m_A /g hmotnosti acetonu, m_T /g hmotnosti toluenu ve frakcích destilátu, y_A /l molární zlomek acetonu ve frakci shodný s průměrnou hodnotou molárního zlomku acetonu v kondenzátu páry, ze kterého frakce vznikla, m_A/l /g, a m_T/l /g hmotnosti acetonu A a toluenu T ve vroucí kapalně fázi l vždy před odběrem frakce, x_A /l molární zlomek acetonu ve vroucí kapalině vždy před odběrem frakce, $x_{Astř}/l$ průměrná hodnota molárního zlomku ve vroucí kapalině během odběru frakce příslušného čísla.

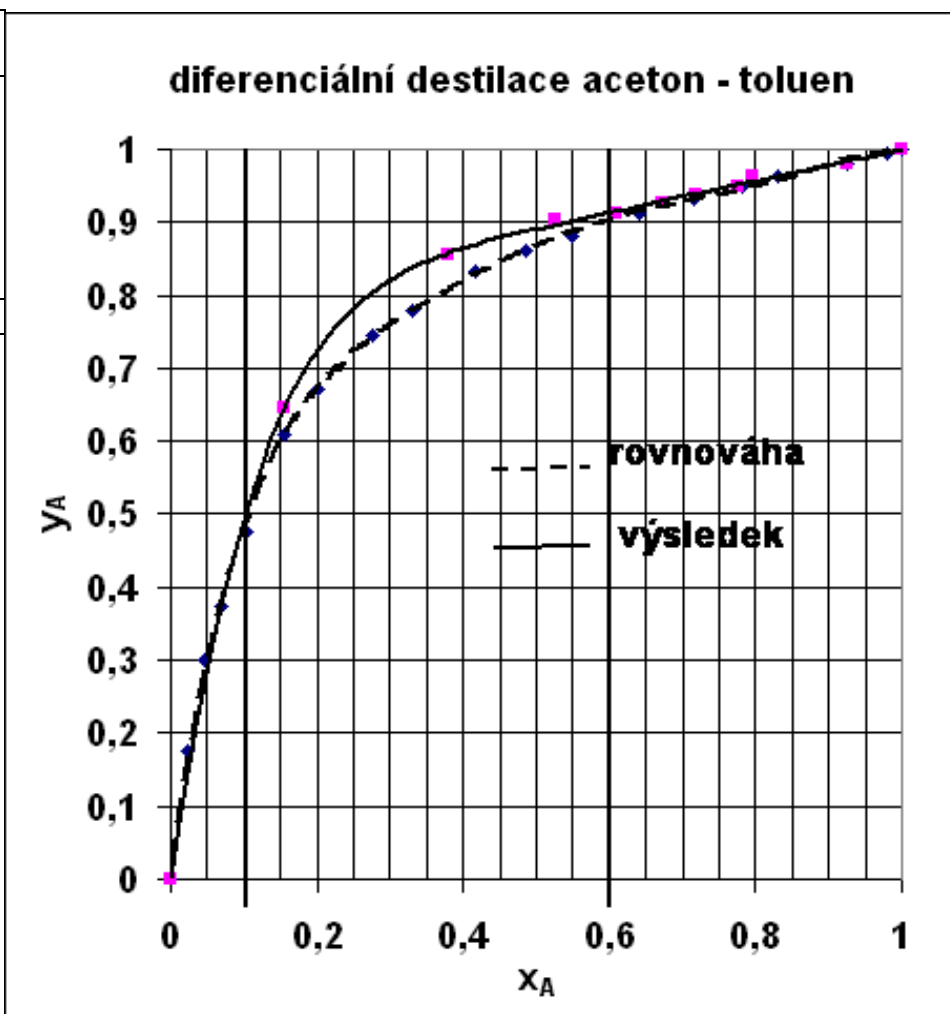
Ojedinelé difference v hmotnostech, nepřevyšující hodnotu 0,1 g byly způsobeny zaokrouhlováním.

Pro srovnání jsou v tabulce před grafem uvedeny hodnoty y_{AR} molárních zlomků acetonu v rovnovážné páře.

č.f.	m-0	l	g	l-stř	g-stř	m-1	m - f	n - D	w-A	m - A	m - T	y-A
1	51,6	61/61	58/58,5	61	58,3	96,4	44,8	1,3669	0,943	42,3	2,5	0,963
2	56,5	61,5/62	58,5/59,5	61,8	59	102,6	46,1	1,3696	0,923	42,6	3,5	0,950
3	44,9	62/63	59/60	62,5	59,5	90,1	45,2	1,3700	0,920	41,6	3,6	0,948
4	60,5	63/64	60/61	63,5	60,5	109,3	48,8	1,3720	0,905	44,2	4,6	0,938
5	48,6	64/65,5	61/62	64,8	61,5	99,7	51,1	1,3745	0,887	45,3	5,8	0,926
6	56,8	65,5/67,5	62/63	66,5	62,5	100,5	43,7	1,3775	0,865	37,8	5,9	0,911
7	57,9	67,5/70	63/65	68,8	64	96,7	38,8	1,3788	0,856	33,2	5,6	0,904
8	61,2	70/76	65/71	73	68	106,4	45,2	1,3880	0,789	35,6	9,6	0,855
9	79,0	76/101	71/96	88,5	83,5	121,3	42,3	1,4229	0,534	22,6	19,7	0,645
d.zb.	275,4					349,1	73,7	1,4941	0,015	1,1	72,6	
Σ							479,7			346,3	133,4	
vstup	275,4					766,2	490,8	1,3965	0,727	356,7	134,1	
d.ztr.							11,1		0,937	10,4	0,7	

č.f.	m-A/l	m-T/l	x-A	x-Astř
1	346,2	133,5	0,804	0,795
2	304,0	131,0	0,786	0,776
3	261,4	127,4	0,765	0,752
4	219,9	123,8	0,738	0,719
5	175,7	119,2	0,700	0,673
6	130,4	113,4	0,646	0,612
7	92,5	107,5	0,577	0,529
8	59,3	101,9	0,480	0,385
9	23,7	92,4	0,289	0,156
d.zb	1,1	72,6	0,023	

x-Astř	y-AR	y-A
0	0	0
0,022	0,177	
0,045	0,3	
0,068	0,375	
0,103	0,475	
0,155	0,608	
0,156		0,645
0,2	0,67	
0,275	0,745	
0,33	0,78	
0,378		0,855
0,418	0,834	
0,485	0,86	
0,525		0,904
0,55	0,882	
0,609		0,911
0,64	0,912	
0,672		0,926
0,716	0,932	
0,718		0,938
0,775		0,95
0,782	0,95	
0,795		0,963
0,83	0,962	
0,925	0,98	0,98
0,981	0,995	
1	1	1



Průměrné hodnoty molárních zlomků acetonu ve vroucí kapalině během odběru frakce byly vypočteny jako aritmetické střední hodnoty molárních zlomků na počátku a konci odběru frakce. Počáteční hmotnosti acetonu a toluenu ve sloupcích m-A/l m-T/l ve vroucí kapalině (řádek Σ) před odběrem první frakce byly vypočteny z hmotnosti složek na počátku destilace (řádek vstup) po odečtení destilační ztráty (řádek d.ztr.). Hmotnosti složek v kapalině na konci odběru frakcí shodné s jejich hmotnostmi před odběrem následujících frakcí byly vypočteny odčítáním hmotností složek v již odebrané frakci od hmotnosti složek na počátku odběru frakce. Z těchto

hmotností byly vypočteny hodnoty molárních zlomků acetonu ve vroucí kapalině na počátku a konci odběru frakce. Hodnota molárního zlomku na konci odběru frakce je zároveň jeho hodnotou na počátku odběru následující frakce, např.

$$x_{Astř,1} = \frac{x_{A1} + x_{A2}}{2} = \frac{0,804 + 0,786}{2} = 0,795$$

kde

$$x_{A,1} = \frac{\frac{m_{A/l,1}}{M_A}}{\frac{m_{A/l,1}}{M_A} + \frac{m_{T/l,1}}{M_T}} = \frac{\frac{346,3 \text{ g}}{58,08 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{346,3 \text{ g}}{58,08 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{133,4 \text{ g}}{92,14 \text{ g mol}^{-1}}} = 0,804$$

a dále obecně

$$x_{Astř,i} = \frac{x_{A,i} + x_{A,(i+1)}}{2}$$

Diskuse výsledků:

Binární směs acetonu s toluenem byla destilována s použitím Claisenova frakčního nástavce. Jeho deflegmační účinek se projevil rozdílem teplot kapaliny a páry ve sloupcích 1 a g a v intervalu $x_A < 0.1; 0.6 >$ zvýšením koncentrace acetonu v páře oproti koncentraci rovnovážné. Mimo tento interval byla složení kapaliny a páry prakticky shodná s rovnovážnými složeními. Výrazný dělicí účinek byl způsoben velmi rozdílnými teplotami varu složek (těkavostmi). Vyhodnocení usnadnily i značně rozdílné indexy lomu složek.

Kontrolní otázky:

1) Vysvětlete uplatnění Raoultova a Daltonova zákona při výpočtu rovnovážného složení kapaliny a páry. Které veličiny potřebujete k výpočtům a jak byste je získali?

2) Jak závisí deflegmační účinek na složení výchozí směsi? Kdy je největší a proč?

3) Jak byste sestavili aparaturu, ve které by se složení destilátu nejvíce přiblížilo rovnovážnému složení?

4) Definujte slovně a matematicky relativní těkavost a vysvětlete její význam pro dělení kapalných směsí destilací.