

Ćwiczenie 10:

DESTYLACJA AZEOTROPOWA

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości wody w zawodnionym oleju maszynowym metodą destylacji okresowej z czynnikiem azeotropującym.

2. WIADOMOŚCI WPROWADZAJĄCE

Teoretyczny opis przebiegu procesu destylacji oparty jest na analizie stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy wrzącą cieczą a wytwarzającą się z niej parą. Ponieważ destylacja prowadzona jest w odniesieniu do układów dwu- lub wieloskładnikowych, zarówno fazę ciekłą jak i parową stanowią mieszaniny (roztwory), a nie jednorodne czyste substancje. Para w stosunku do cieczy jest bogatsza w składniki lżejsze - bardziej lotne, które ulegają intensywniejszemu odparowaniu niż składniki cięższe - mniej lotne. W warunkach destylacji współistnieją zatem obok siebie dwie fazy (ciekła i parowa) o składach wynikających z równowagi międzyfazowej.

Zarówno faza ciekła jak i parowa może stanowić mieszaninę (roztwór) idealny jak i nieidealny. Ogólnie zatem układy dwufazowe występujące w procesie destylacji i składające się z fazy gazowej i ciekłej można podzielić na cztery grupy:

Grupa 1. Zarówno faza gazowa jak i ciekła stanowi mieszaninę idealną.

Grupa 2. Fazę ciekłą można uznać za mieszaninę idealną, natomiast faza gazowa jest nieidealna.

Grupa 3. Faza gazowa jest idealna, natomiast faza ciekła jest nieidealna.

Grupa 4. Faza gazowa oraz faza ciekła stanowią mieszaniny nieidealne.

W przypadku mieszanin idealnych, równowagowe ciśnienie cząstkowe (a zatem również stężenie) pewnego składnika w fazie parowej określone jest prawem Raoult'a

$$p_A^* = P_A \cdot x_A, \quad (1)$$

w którym: p_A^* - równowagowe ciśnienie cząstkowe składnika A, Pa;
 P_A - ciśnienie nasycenia składnika A w danej temperaturze, Pa;
 x_A - udział molowy składnika A w ciekłym roztworze idealnym, -.

Po podzieleniu obu stron równania (1) przez ciśnienie całkowite, pod którym znajduje się układ dwufazowy ciecz-para, oraz wykorzystaniu prawa Clapeyrona obowiązującego dla gazowych mieszanin idealnych, otrzymuje się prostą zależność pomiędzy równowagowymi stężeniami składnika A w układzie idealnym ciecz-para

$$\frac{p_A^*}{P} = y_A^* = \frac{P_A}{P} x_A = K_A x_A, \quad (2)$$

w której nieopisane powyżej symbole oznaczają:

P - ciśnienie całkowite pod którym znajduje się układ dwufazowy, Pa;
 y_A^* - równowagowy udział molowy składnika A w parze, -;
 x_A - równowagowy udział molowy składnika A w cieczy, -;
 K_A - stała równowagi.

W praktyce, równanie (2) może być przedstawiane w różny sposób. Postać szczególna zależności (2) związana jest z rodzajem użytych stężeń wyrażających skład mieszaniny. Warto również zauważyć, że wartość stałej równowagi jest różna dla różnych sposobów wyrażania stężenia.

Suma ciśnień cząstkowych idealnego roztworu gazowego wynika natomiast z prawa Daltona, które w odniesieniu do mieszaniny dwuskładnikowej A i B można zapisać w postaci

$$P = p_A^* + p_B^* = P_A x_A + P_B x_B, \quad (3)$$

co daje (po prostych przekształceniach) liniową zależność zmian ciśnienia całkowitego pary nad roztworem w zależności od składu fazy ciekłej

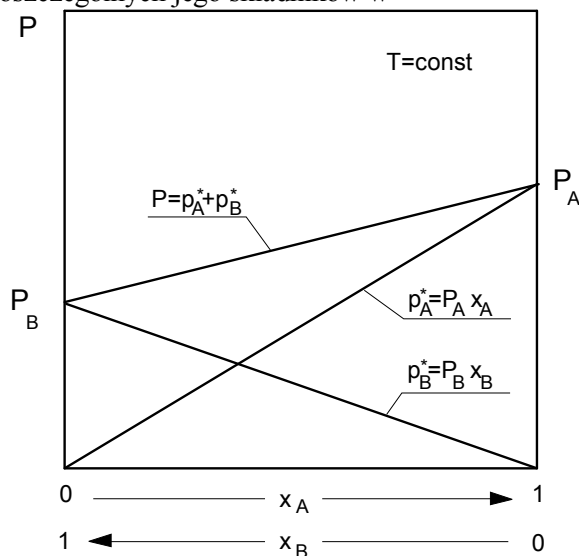
$$P = (P_A - P_B)x_A + P_B, \quad (4)$$

lub

$$P = (P_B - P_A)x_B + P_A. \quad (5)$$

Oczywiście liniowy przebieg zależności (4) lub (5) wymaga stałości temperatury, gdyż od niej zależy wartość ciśnienia nasycenia czystych składników A i B. Jak wynika z równań (4) i (5) ciśnienie nad czystymi cieczami ($x_A=1$ lub $x_B=1$) w danej temperaturze jest równe prężności pary tych składników. W przypadku mieszanin idealnych natomiast, przy stałej temperaturze, ciśnienie całkowite jest równe sumie, liniowo zmieniających się wg (1), równowagowych ciśnień cząstkowych. Interpretację powyższych zmian przedstawiono na rys.1. Ponieważ

ciekły roztwór przechodzi w stan wrzenia w chwili, gdy suma ciśnień cząstkowych poszczególnych jego składników w



Rys. 1. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla dwuskładnikowego układu idealnego ciec-z-para

parze zrówna się z ciśnieniem zewnętrznym działającym na układ, znajomość przebiegu zależności:

$$P = f(x_A)_{T=\text{const}}, \quad (6)$$

lub

$$T = f(x_A)_{P=\text{const}}, \quad (7)$$

pozwala na określenie parametrów procesowych (T, P) koniecznych do prowadzenia destylacji ciekłej mieszaniny o danym składzie.

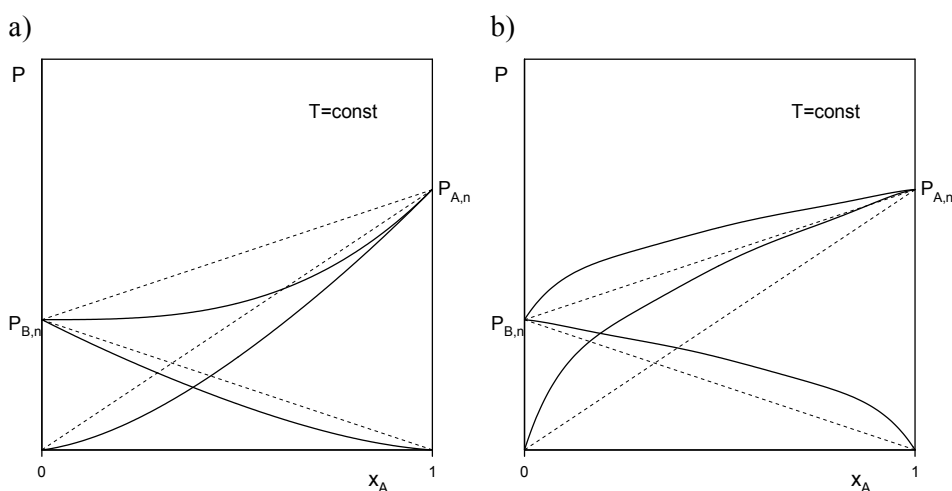
W przypadku mieszanin nieidealnych, należących do grup 2÷4, prosta zależność pomiędzy stężeniem składników w fazie ciekłej i parowej, dana równaniem (1), nie obowiązuje. W opisie mieszanin nieidealnych (określanych również mianem roztworów rzeczywistych), należy uwzględnić wzajemne oddziaływanie cząstek danej fazy, co jest pomijane w opisie roztworów idealnych. W miejsce linii prostych na rys.1, pojawiają się krzywe wygięte w górę lub w dół względem osi poziomej. Również linia ciśnienia całkowitego nie jest prostą, aczkolwiek w dalszym ciągu przebiega pomiędzy punktami reprezentującymi prężności pary czystych składników.

Dla opisu równowagowych stężeń, najczęściej w praktyce występującego

układu rzeczywistego należącego do grupy 3, wykorzystuje się zmodyfikowane prawo Raoult'a, którego zapis dla składnika A można przedstawić w postaci

$$p_A^* = \gamma_A P_A x_A \quad (8)$$

Wielkość γ_A oznacza tzw. współczynnik aktywności, który kompensuje w fazie ciekłej odstępstwo zachowania się roztworu rzeczywistego od idealnego. Współczynnik aktywności jest funkcją składu cieczy i temperatury. Roztwory rzeczywiste, dla których ciśnienie całkowite P zmienia się nieliniowo pomiędzy P_A i P_B noszą nazwę zeotropów: ujemnych gdy $\gamma_A < 1$, dodatnich gdy $\gamma_A > 1$. Dla roztworu idealnego $\gamma_A = 1$. Zmiany ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego dla roztworów rzeczywistych przedstawiono na rys. 2.



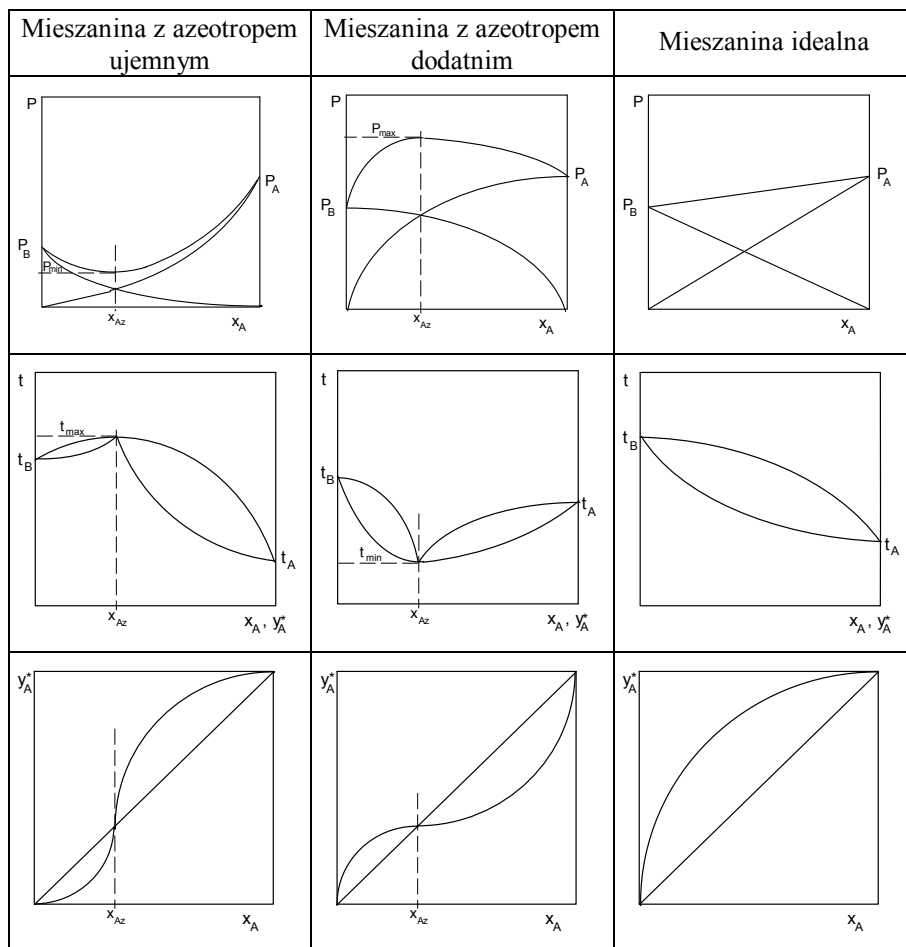
Rys.2. Zmiany ciśnień cząstkowych w układach zeotropowych
a) zeotrop ujemny b) zeotrop dodatni

Zmieniające się nieliniowo ciśnienie całkowite, może w przypadku niektórych układów zeotropowych osiągnąć wartość większą od prężności czystego składnika najbardziej lotnego lub mniejszą od prężności składnika najmniej lotnego. Mieszanki rzeczywiste wykazujące takie właściwości, noszą nazwę azeotropów: dodatnich, jeżeli występuje maksimum i ujemnych jeżeli występuje minimum ciśnienia. Ekstremalnym wartościom ciśnienia całkowitego odpowiadają równocześnie ekstremalne wartości temperatury wrzenia roztworu, przy czym maksimum ciśnienia odpowiada minimum temperatury i odwrotnie. Co więcej, można udowodnić, że w punkcie azeotropowym równowagowy skład pary i, będącej z nią w kontakcie cieczy, jest identyczny. Wykresy fazowe charakterystyczne dla mieszaniny dwuskładnikowej idealnej oraz mieszanin

tworzących azeotropy przedstawiono w tabelicy 1. Roztwór azeotropowy tworzony przez składniki o pełnej wzajemnej rozpuszczalności nosi nazwę homoazeotropu, natomiast jeżeli azeotropia wynika z braku rozpuszczalności składników w pewnym zakresie stężenia, to układ taki nazywamy heteroazeotropem.

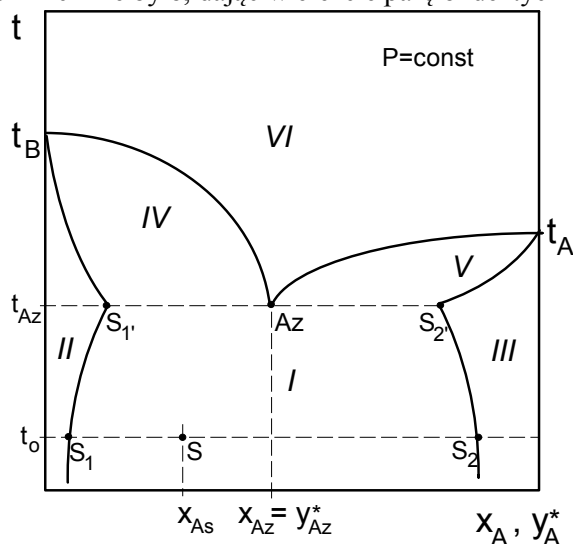
Tabela 1

Wykresy fazowe mieszanin dwuskładnikowych



Na rys. 4 przedstawiono wykres równowagi fazowej $t=f(x_A, y_A^*)$ dla układu dwuskładnikowego o częściowej rozpuszczalności składników w fazie ciekłej. Mieszanina taka (o składzie molowym x_{As} i w temperaturze t_0), w zakresie nierozpuszczalności w fazie ciekłej (obszar I), składa się z dwóch niemieszających się nasyconych roztworów, których składy reprezentują na

wykręsie punkty S_1 i S_2 . Wraz ze zwiększaniem temperatury zmienia się zakres nierozpuszczalności składników w fazie ciekłej, a tym samym zmienia się skład ciekłych roztworów nasyconych. W chwili osiągnięcia temperatury wrzenia t_{Az} , odparowaniu ulegają ciekłe roztwory nasycone o składach reprezentowanych przez punkty S_1 oraz S_2 . Każdy z roztworów zachowuje się jednak tak, jak gdyby drugiego z nich nie było, dając w efekcie parę o identycznym składzie



Rys. 4. Wykres fazowy układu dwuskładnikowego A i B o częściowej wzajemnej rozpuszczalności składników w fazie ciekłej

I - obszar nierozpuszczalności ciekłych składników, *II* - obszar ciekłego roztworu A w B, *III* - obszar ciekłego roztworu B w A, *IV* - obszar mieszaniny dwufazowej roztworu nasyconego A w B i pary, *V* - obszar mieszaniny dwufazowej roztworu nasyconego B w A i pary, *VI* - obszar pary przegrzanej, Az - punkt azeotropowy.

odpowiadającym punktowi Az. Proces wrzenia przebiega w ten sposób do chwili w której jeden z roztworów odparuje całkowicie. Dalsze odparowanie dotyczy już pozostałej w kotle mieszaniny o składnikach wzajemnie rozpuszczalnych. Ponieważ do chwili całkowitego odparowania jednego z roztworów, skład odbieranych podczas destylacji oparów jest identyczny ze składem cieczy wrzącej, to mieszanin o częściowej lub też zupełnej nierozpuszczalności składników w fazie ciekłej nie można rozdzielić na składniki prowadząc destylację w zwykły sposób.

Azeotropia jest z punktu widzenia zasad destylacji zjawiskiem niekorzystnym, gdyż uniemożliwia uzyskanie w prosty sposób dowolnego stopnia rozdziału ciekłych składników surówki, nawet przy destylacji wielokrotnej, czyli tzw.

rektyfikacji. W trakcie odparowania ciekłego roztworu, zmienia się jego skład, a po osiągnięciu stężenia odpowiadającego punktowi azeotropowemu, skład pary jest identyczny ze składem cieczy z której para ta powstaje. Proces destylacji polega natomiast na skraplaniu pary bogatszej w składniki bardziej lotne niż parująca faza ciekła. Zjawisko azeotropii może być jednak praktycznie wykorzystane do rozdzielania destylacyjnego mieszanin o składnikach blisko wrzących lub niemieszających się. Proces destylacji azeotropowej (lub z tzw. czynnikiem rozdzielającym) polega na dodaniu do rozdzielanego surowca (A+B) substancji trzeciej (C), która tworzy z jednym z jego składników azeotrop mniej lub bardziej lotny (A+C), a z drugim mieszaninę prawie idealną (B+C). Prowadząc destylację takiego układu, otrzymuje się jako jeden z produktów mieszaninę azeotropową (A+C), natomiast jako produkt drugi, praktycznie czysty ten składnik surowca, który azeotropu nie utworzył (B). Rozdział mieszaniny azeotropowej na czyste składniki odbywa się poza zestawem destylacyjnym, innymi niż destylacja metodami (np. ekstrakcja, sedymentacja, krystalizacja). O tym czy mieszanina azeotropowa stanowi wywar czy destylat decyduje rodzaj wytworzonego azeotropu (dodatni lub ujemny).

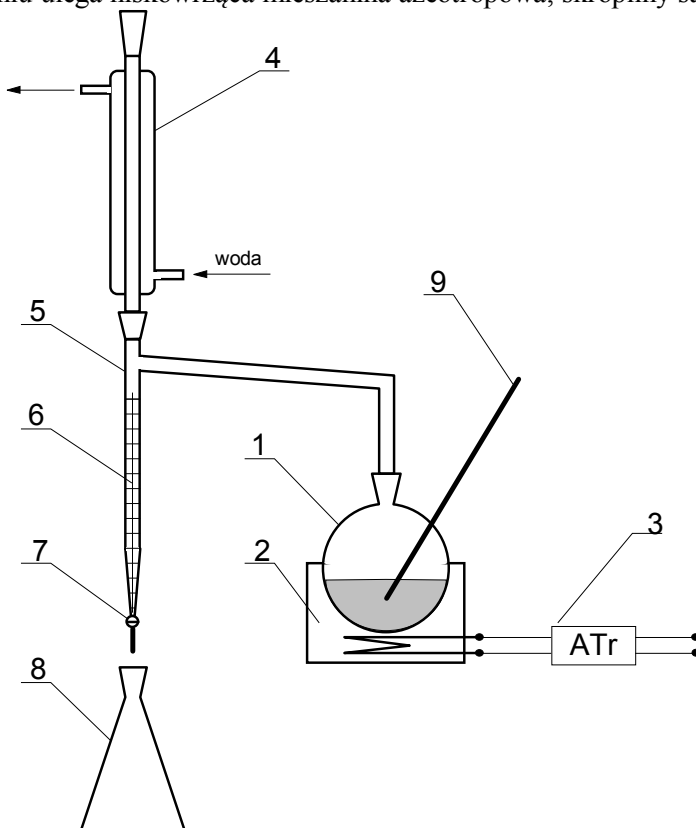
Przykładem praktycznego wykorzystania destylacji azeotropowej jest oznaczenie zawartości wody w produktach ropopochodnych. Wprowadzenie do zawodnionego układu trzeciej substancji, która tworzy z wodą azeotrop dodatni, pozwala na oddestylowanie w stosunkowo małej temperaturze całej mieszaniny azeotropowej, a zatem całkowite odwodnienie surówki. Ponieważ substancja azeotropująca jest tak dobrana, że nie miesza się z wodą w fazie ciekłej, rozdział ciekłego destylatu azeotropowego na składniki odbywa się na drodze sedymentacji poza zestawem destylacyjnym kocioł-chłodnica. Jako czynniki azeotropujące wykorzystuje się (w zależności od rodzaju produktu ropopochodnego) toluen, ksylen, chloroform, czterochlorek węgla, benzynę do ekstrakcji lub destylat naftowy o zakresie temperatury wrzenia (100÷200) °C. Taki sposób oznaczenia zawartości wody jest przedmiotem polskiej normy PN-83/C-04523, [3]. W normie tej podano szczegółowy opis zakresu stosowania metody, przyrządów i odczynników do prowadzenia destylacji oraz metodykę prowadzenia oznaczenia.

3. OPIS STANOWISKA LABORATORYJNEGO

Schemat zestawu do prowadzenia destylacji azeotropowej wody z oleju maszynowego przedstawiono na rys. 5. Zestaw ten składa się ze szklanej kolby destylacyjnej (1), umieszczonej w elektrycznej łaźni grzewczej (2) zasilanej poprzez autotransformator (3). U wylotu zestawu znajduje się, ustawiona pionowo i chłodzona wodą, chłodnica Liebiga (4). Kolba połączona jest z

chłodnicą za pośrednictwem szklanego odbieralnika (5) zaopatrzonego w swojej dolnej części w podziałkę objętości (6). Zakończenie odbieralnika stanowi kurek (7), umożliwiający spuszczenie ciekłego destylatu do kolby (8). Termometr rtęciowy (9) kontroluje temperaturę cieczy w kolbie destylacyjnej.

Przed przystąpieniem do pomiarów, próbkę badanej substancji miesza się z cieczą, tworzącą azeotrop dodatni z wodą. W trakcie destylacji opary wytwarzane w kolbie przechodzą do chłodnicy, gdzie są skraplane. Ponieważ odparowaniu ulega niskowrząca mieszanina azeotropowa, skropliny są bogate



Rys. 5. Schemat zestawu do destylacji azeotropowej

- 1 - szklana kolba destylacyjna 1000 ml, 2 - elektryczna łaźnia grzewcza,
3 - autotransformator, 4 - chłodnica Liebiga, 5 - odbieralnik pomiarowy,
6 - podziałka objętości, 7 - kurek, 8 - kolba, 9 - termometr.

w wodę i niemieszający się z nią w fazie ciekłej czynnik azeotropujący. Krople kondensatu spływają grawitacyjnie do odbieralnika, gdzie na drodze sedymentacji następuje rozdział faz ciekłych. Woda, jako cięższa, gromadzi się u

dołu, a jej objętość można odczytać na podziałce odbieralnika wyskalowanej w mililitrach. Nadmiar wykroplonego (lżejszego od wody) czynnika azeotropującego, stanowiącego warstwę górną w odbieralniku, spływa z powrotem do kolby destylacyjnej. W trakcie prowadzenia odparowania, wylot chłodnicy powinien być przesłonięty tamponem waty, co zapobiega wykrapaniu się wody zawartej w otoczeniu. Wielkość kolby i odbieralnika dobiera się w zależności od przewidywanej zawartości wody w badanym produkcie.

4. METODYKA PROWADZENIA POMIARÓW

W celu wykonania oznaczenia zawartość wody w próbce zawadzonego oleju maszynowego należy:

- a) wszystkie szklane części zestawu przemyć benzyną ekstrakcyjną, acetonem, wodą bieżącą i destylowaną, a następnie wysuszyć;
- b) do kolby wlać cylindrem miarowym 100 ml próbki badanego oleju;
- c) tym samym cylindrem (bez przemywania go) przenieść do kolby 50 ml ksylenu, a następnie jeszcze dwa razy po 25 ml tej substancji;
- d) próbkę oleju dobrze wymieszać z ksylenem, a następnie wrzucić do kolby kilka kawałków niepolerowanej porcelany, w celu uniknięcia przegrzewania cieczy;
- e) zmontować zestaw destylacyjny wg schematu na rys. 5 i sprawdzić szczelność połączeń;
- f) w górnej części chłodnicy umieścić tampon z waty;
- g) włączyć obieg wody w chłodnicy, a następnie ogrzewanie łaźni kolby destylacyjnej, doprowadzając ciecz do wrzenia;
- h) regulując autotransformatorem moc grzania łaźni, destylację prowadzić w taki sposób, ażeby natężenie przepływu wody do odbieralnika wynosiło od 2 do 5 kropeł w ciągu jednej sekundy;
- i) jeżeli przed zakończeniem destylacji w rurce chłodnicy zgromadzą się krople wody, zamknąć dopływ wody do chłodnicy na kilka minut, tak aby gorące opary zmyły powstałe krople do odbieralnika;
- j) destylację prowadzić do chwili, aż poziom wody w odbieralniku będzie stały przez około 5 minut;
- k) w trakcie trwania oznaczenia, kontrolować i regulować intensywność wrzenia cieczy w kolbie, wykorzystując w tym celu autotransformator;
- l) po zakończeniu destylacji odczytać objętość wydzielonej wody;
- m) wyniki zanotować w tabeli.

Destylacja azeotropowa

Produkt badany: zawadziony olej maszynowy

| | | |
|---|-------------------------|------------------------------|
| Czynnik azeotropujący: ksylen Objętość próbki produktu badanego: 100ml Objętość czynnika azeotropującego: 100ml | | |
| Temperatura cieczy w kolbie destylacyjnej, t | Czas destylacji, τ | Objętość wydzielonej wody |
| °C | s | ml |
| | | |

n) po zakończeniu ćwiczenia umyć elementy zestawu destylacyjnego, acetonem i bieżącą wodą.

5. ZAKRES OPRACOWANIA WYNIKÓW

1. Określić zawartość wody w badanym oleju, wykorzystując w tym celu zależność

$$\% \text{ obj. H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{ol}}} 100\%$$

w której: $V_{\text{H}_2\text{O}}$ - objętość wydzielonej wody, ml;

V_{ol} - początkowa objętość próbki oleju (bez ksylenu), ml.

2. Sporządzić krzywą frakcyjną destylacji $t=f(\tau)$, czyli zależność temperatury destylacji od czasu jej trwania.
3. Podać wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia.

6. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

- [1] PIGOŃ K., RUZIEWICZ Z.: Chemia fizyczna, PWN, W-wa 1980
- [2] BANDROWSKI J., TRONIEWSKI T.: Destylacja i rektyfikacja, Skrypt Politechniki Śląskiej nr 1954, Gliwice 1996
- [3] PN-83/C-04523; Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną.

7. TEMATYKA ZAGADNIEŃ KONTROLNYCH

1. Równowaga międzyfazowa w mieszaninach idealnych i nieidealnych.
2. Charakterystyka mieszanin zeotropowych.
3. Charakterystyka mieszaniny azeotropowej.
4. Wykresy fazowe mieszanin dwuskładnikowych.
5. Destylacja kotłowa.