

## Ćwiczenie 9:

# DESTYLACJA KOTŁOWA MIESZANINY DWUSKŁADNIKOWEJ

### 1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową i zasadą działania typowego zestawu do destylacji okresowej oraz przeprowadzenie rozdziału ciekłej mieszaniny dwuskładnikowej woda - gliceryna na drodze destylacji kotłowej.

### 2. WIADOMOŚCI WPROWADZAJĄCE

Destylacja jest to jedna z metod rozdziału składników ciekłych roztworów, polegająca na częściowym odparowaniu ciekłej mieszaniny, a następnie odebraniu i skropleniu wytworzonej pary. Ponieważ skład wytworzonej pary jest inny niż skład cieczy z której para ta powstała, przy oddzielnym odbiorze skroplin można uzyskać kondensat o odmiennym niż surowka składzie, a tym samym pewien stopień rozdziału składników mieszaniny pierwotnej. Ciecz nieodparowana nosi nazwę wywaru lub cieczy wyczerpanej, a skropliny określane są mianem destylatu.

Proces destylacji ma praktyczne zastosowanie jedynie w odniesieniu do mieszanin o składnikach wzajemnie rozpuszczalnych, przy czym rozdziałowi tą drogą mogą podlegać tak roztwory idealne jak i nieidealne. Zagadnienia destylacyjne rozpatruje się pod względem stanu równowagi pomiędzy parą i cieczą. W stanie równowagi skład pary i będącej z nią w kontakcie cieczy jest ściśle określony i związany z temperaturą oraz ciśnieniem układu.

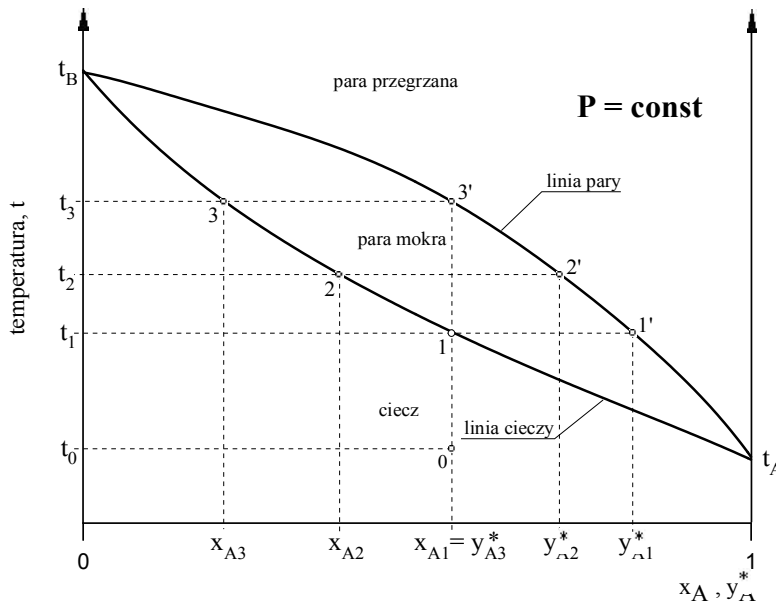
Jedną z matematycznych interpretacji stanu równowagi międzyfazowej ciecz-para jest równanie

$$y_A^* = K_A x_A \quad (1)$$

w którym:  $y_A^*$  - udział molowy składnika A w parze w stanie równowagi,  
 $x_A$  - udział molowy składnika A w cieczy w stanie równowagi,  
 $K_A$  - stała równowagi zależna od ciśnienia i temperatury,  
(warunków fizycznych stanu równowagi).

Równowagowy skład cieczy i pary różnych mieszanin, określony na drodze eksperymentalnej, podaje literatura, np. [1].

Do analizy destylacji mieszanin dwuskładnikowych dogodnie jest natomiast wykorzystywać wykres równowagi  $t = f(y_A^*, x_A)$ , zwany potocznie - „rybką destylacyjną” rys. 1.



Rys. 1. Wykres równowagowy  $t = f(y_A^*, x_A)$

Wykres tego typu wiąże ze sobą jednocześnie cztery parametry: ciśnienie dla którego obowiązuje, temperaturę odłożoną na osi pionowej oraz udział składnika bardziej lotnego w fazie ciekłej i parowej, odłożone równocześnie na osi poziomej. Wykres  $t = f(y_A^*, x_A)$  stanowi graficzną interpretację odparowania izobarycznego mieszaniny dwuskładnikowej. Ciekła mieszanina dwuskładnikowa o pewnym początkowym składzie  $x_{A1}$  ( $x_{B1}$ ) zostaje poddana odparowaniu przez doprowadzenie ciepła. Temperatura początkowa wynosi  $t_0$ . Stan ten reprezentuje na wykresie punkt 0, daleki jeszcze od punktu wrzenia. Ciecz podgrzewana jest tak długo, dopóki temperatura nie osiągnie punktu pęcherzyków; wtedy ciecz zacznie wrzeć (stan 1). Powstająca para ma jednak inny skład niż ciecz, ponieważ

$$y_{A1}^* = K_{A1} x_{A1}.$$

Wartość  $y_{A1}^*$  odmierza się na tej samej osi co  $x_{A1}$ . Stężenia  $x_{A1}$  i  $y_{A1}^*$  odpo-

wiadają wspólnej temperaturze  $t_1$ . Współrzędne  $y_{A1}^*$  i  $t_1$  dają nowy punkt 1'. Gdyby ciecz stale była wymieniana, co nie pozwoliłoby na jej ubożenie w składnik lotniejszy A (którego więcej odchodzi w parze niż składnika B), to ten stan rzeczy utrzymałby się nadal - ciecz miałaby stężenie  $x_{A1}$ , a wytwarzana para -  $y_{A1}^*$ . Jeżeli jednak cieczy nie wymienia się ani nie uzupełnia, to stężenie składnika A w fazie ciekłej maleje, zwiększa się zatem w niej zawartość składnika cięższego B, a więc i temperatura wrzenia zwiększa się. Wówczas panuje np. stan 2 o temperaturze  $t_2$  i stężeniu  $x_{A2}$ . Temu stężeniu odpowiada w równowadze już inny skład fazy parowej, a mianowicie

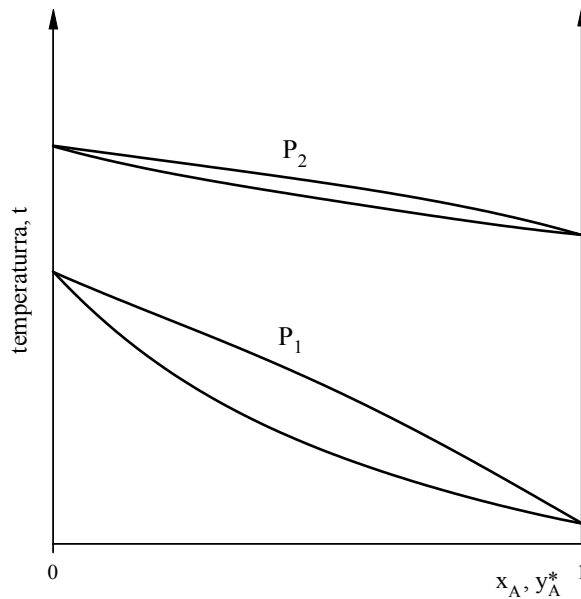
$$y_{A2}^* = K_{A2} x_{A2}$$

Otrzymamy nowy punkt 2' ( $y_{A2}^*, t_2$ ). Jeżeli nadal prowadzone jest odparowanie, proces skończy się tym, że ostatnia kropla cieczy odparuje - otrzymuje się stan 3. Stan ten występuje przy temperaturze  $t_3$ . Ostatnia kropla cieczy odparuje przy stężeniu  $x_{A3}$ , ale równowagowa para  $y_{A3}^*$  musi mieć to samo stężenie, co ciecz na początku. Wynika to stąd, że w miejsce cieczy otrzymuje się samą parę, która musi zawierać tyleż moli każdego składnika, ile przedtem zawierała ciecz. Zupełne odparowanie mieszaniny nie daje zatem różnicy w składzie pary i cieczy. Podobnie nie otrzymałoby się żadnego rozdziału składników, gdyby całkowicie skroplić parę o stężeniu  $y_{A3}^*$ ; w takim przypadku otrzymałoby się kondensat o stężeniu  $x_{A1}$ , identycznym z początkowym stężeniem pary. Możliwość rozdziału składników istnieje zatem tylko wtedy, gdy ani cieczy zupełnie nie odparuje, ani zupełnie nie skropli się pary. Gdyby uzyskaną parę podgrzewać w dalszym ciągu, otrzymałoby się parę przegrzaną o tym samym składzie. Otrzymane na rys.1 punkty 1, 2, 3 podają zależność stężenia fazy ciekłej  $x_A$  od temperatury wrzenia, a punkty 1', 2', 3' - zależność stężenia pary  $y_A^*$  od temperatury wrzenia (wszystko dla  $P = \text{const.}$ ).

Zaczynając takie same doświadczenie od różnych wartości stężenia początkowego  $x_{A1}$ , uzupełniłoby się obie linie do pełnego zakresu  $x_A$  od 0 do 1. Linia dolna jest zbiorem punktów początku wrzenia i nosi nazwę linii cieczy. Górna linia jest zbiorem punktów, w których odparowanie jest zakończone, lub na odwrót - para przegrzana staje się parą nasyconą i występuje pierwsza rosa. W odniesieniu do linii górnej stosuje się nazwę: linia pary. Tak więc linia cieczy podaje zależność stężenia fazy ciekłej od temperatury:  $x_A = f(t)$ , a linia pary - zależność stężenia pary od temperatury:  $y_A^* = \varphi(t)$ , w stanach wzajemnej równowagi. Linie te ograniczają pole cieczy (poniżej linii cieczy) z jednej strony i pole pary przegrzanej z drugiej (powyżej linii pary); między nimi leży obszar

pary mokrej. W początku układu współrzędnych  $x_A=0$  (symbol A oznacza składnik lotniejszy) i równocześnie  $x_B=1$ , występuje sam składnik ciężki. Jego temperatura wrzenia  $t_B$  jest największa w układzie i od niej „rybka” się zaczyna. Dla  $x_A=1$ , występuje czysty składnik A, temperatura wrzenia  $t_A$  jest najmniejsza w układzie. Mając do dyspozycji tabelaryczne ujęcie stanów równowagi  $(x_A, y_A^*, t)$  wykres taki można szybko sporządzić.

Podwyższając ciśnienie, pod jakim przeprowadza się odparowanie, otrzymuje się coraz węższe „rybki”, rys. 2.

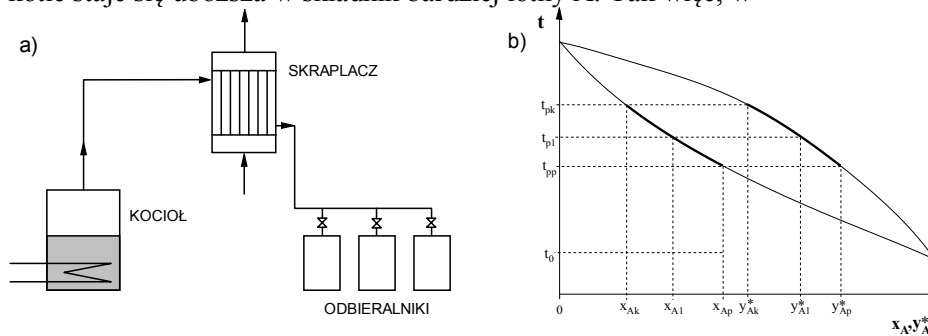


Rys. 2. Wpływ ciśnienia na krzywą równowagową,  $P_1 < P_2$

Wynika stąd, że podwyższenie ciśnienia utrudnia rozdział składników i odwrotnie, obniżenie ciśnienia ułatwia destylację.

Na rys. 3a pokazano schemat aparatury do destylacji kotłowej. Jest to najprostsza aparatura destylacyjna, pracująca okresowo. Składa się ona z ogrzewanego przeponowo kotła, skraplacza i zbiorników destylatu. Przebieg procesu dla roztworu dwuskładnikowego przy  $P = \text{const}$ , przedstawiono na wykresie  $t = f(x_A, y_A^*)$ , (rys. 3b). Kocioł napelnia się ciekłą mieszaniną o temperaturze  $t_0$  i o pewnym początkowym stężeniu składnika lotniejszego A -  $x_{Ap}$ . Najpierw następuje ogrzewanie cieczy aż do osiągnięcia temperatury punktu pęcherzyków  $t_{pp}$ . Doprowadzane dalej ciepło przez bardzo krótki okres wytwarza parę o stężeniu  $y_{Ap}^*$ , znacznie bogatszą w składnik lotniejszy. Jeżeli otrzymana

para ulegnie całkowitej kondensacji w skraplaczu, uzyska się ciekły destylat o tym samym składzie, a więc  $x_{ADp} = y_{Ap}^*$ . Na skutek odparowania, ciecz w kotle staje się uboższa w składnik bardziej lotny A. Tak więc, w



Rys. 3. Destylacja kotłowa mieszanki dwuskładnikowej  
a) schemat instalacji; b) interpretacja graficzna.

następnym momencie skład cieczy w kotle ulega zmianie z  $x_{Ap}$  na  $x_{A1}$ . Tym samym temperatura wrzenia zwiększa się z  $t_{pp}$  na  $t_{p1}$ . Odparowanie mieszanki o tym składzie daje parę o stężeniu  $y_{A1}^*$ , mniejszym niż  $y_{Ap}^*$ . Uzyskany kondensat o stężeniu  $x_{AD1} = y_{A1}^*$  ma również mniejsze stężenie niż  $x_{ADp}$ . Jeżeli proces zostaje zatrzymany po osiągnięciu jakiegoś założonego stężenia końcowego  $x_{Ak}$ , to stężeniu temu odpowiada temperatura wrzenia  $t_{pk}$ , stężenie pary  $y_{Ak}^*$  i stężenie ciekłego destylatu  $x_{ADk}$ . Wytworzony podczas całego procesu (tzn. od momentu początkowego p do końcowego k) destylat można zbierać do jednego zbiornika lub do kilku otrzymując w nich różne frakcje.

Równanie opisujące proces destylacji kotłowej ma postać

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A}, \quad (2)$$

gdzie:  $L_p$  - początkowa ilość cieczy w kotle, kmol;  
 $L_k$  - końcowa ilość cieczy w kotle, kmol;  
 $y_A^*$  - udział molowy składnika A w parze, -;  
 $x_A$  - udział molowy składnika A w cieczy, -.

Równanie (2) pozwala obliczyć ubytek cieczy destylowanej przy znanych  $L_p$ ,  $x_{Ap}$  i przy założonym  $x_{Ak}$ . Ilość otrzymanego destylatu

$$D = L_p - L_k, \quad (3)$$

a średni skład destylatu  $x_{ADm}$  - z bilansu masowego składnika A

$$x_{ADm} = \frac{L_p x_{Ap} - L_k x_{Ak}}{D}. \quad (4)$$

Aby rozwiązać całkę występującą po prawej stronie równania (2), (tzw. całkę Rayleigha), należy znać zależność  $y_A^* = f(x_A)$ . W szczególności, gdy mieszanina stosuje się do prawa Raoult'a, można wykorzystać równanie Fenskego

$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}, \quad (5)$$

w którym średnią wartość lotności względnej wyznacza się z równania uwzględniającego początkowy i końcowy skład równowagowy cieczy w kotle.

$$\alpha = \sqrt{\alpha_p \alpha_k}, \quad (6)$$

przy czym

$$\alpha_p = \frac{K_{Ap}}{K_{Bp}} \quad \text{i} \quad \alpha_k = \frac{K_{Ak}}{K_{Bk}}. \quad (7)$$

Równanie (2), przy wykorzystaniu zależności (5) sprowadza się do postaci

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \frac{1}{\alpha - 1} \left( \ln \frac{x_{Ap}}{x_{Ak}} + \alpha \ln \frac{1 - x_{Ak}}{1 - x_{Ap}} \right). \quad (8)$$

W przypadku układów które nie stosują się do prawa Raoult'a lub dla których lotność względna składników jest wielkością bardzo zmienną, rozwiązanie równania (2) pociąga za sobą konieczność całkowania graficznego lub numerycznego.

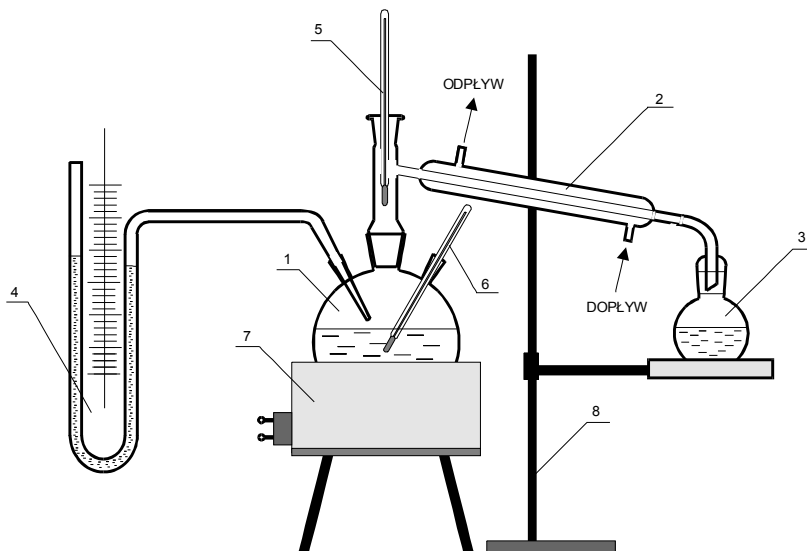
Oprócz destylacji prostej kotłowej w praktyce stosowana jest również:

- destylacja równowagowa;
- destylacja ekspansyjna;
- destylacja z parą wodną;
- destylacja warstewkowa;
- destylacja molekularna;
- destylacja azeotropowa.

Wybór konkretnej metody prowadzenia destylacji wynika bezpośrednio ze specyfiki rozdzielanej tą drogą mieszaniny.

### 3. OPIS STANOWISKA LABORATORYJNEGO

Schemat stanowiska laboratoryjnego do prowadzenia destylacji kotłowej przedstawiono na rys. 4. Jego głównym elementem jest trzyszyjkowa kolba

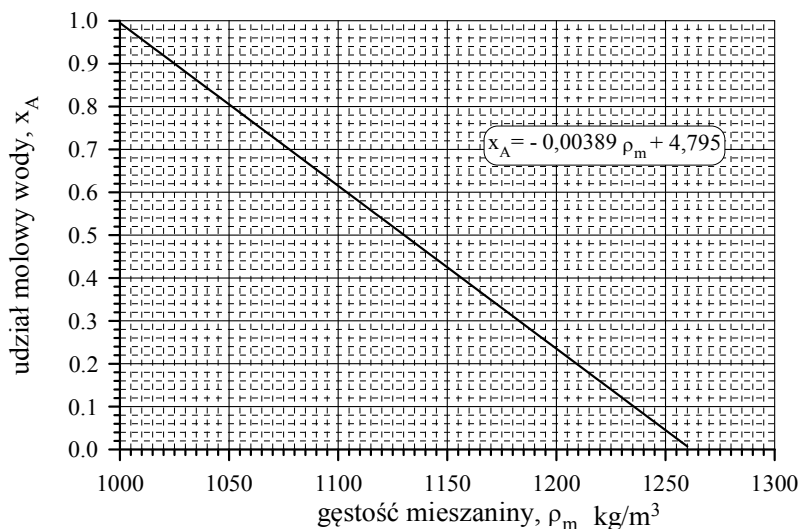


Rys. 4. Schemat zestawu laboratoryjnego do destylacji kotłowej.

1 - kolba destylacyjna, 2 - chłodnica, 3 - zlewka na destylat, 4 - U-rurka,  
5 - termometr pary, 6 - termometr cieczy, 7 - łaźnia grzejna, 8 - statyw

destylacyjna (1) umieszczona w łaźni grzejnej (7) zasilanej poprzez autotransformator. Wytworzone w kolbie opary, przepływając przez zasilaną wodą chłodnicę (2), ulegają skropleniu i są następnie odbierane do zlewki (3) jako destylat. Umieszczony w kolbie destylacyjnej termometr (6) umożliwia kontrolę temperatury cieczy, natomiast termometr (5) mierzy temperaturę wytwarzanych oparów. Wypełniony wodą manometr U-rurkowy (4), umożliwia pomiar nadciśnienia w kolbie w trakcie trwania procesu. Poszczególne elementy zestawu destylacyjnego wykonane są ze szkła laboratoryjnego i połączone „na szlif”, co zapewnia szczelność instalacji. W celu poprawnego przeprowadzenia ćwiczenia, konieczne jest, oprócz pomiaru ilości surówki i powstałych z niej produktów (destylatu i wywaru), określenie początkowego i końcowego składu cieczy w kotle, jak również średniego stężenia destylatu. Ponieważ rozdzielony poddawana jest mieszanina dwuskładnikowa woda-gliceryna, skład surówki, wywaru i destylatu można określić na podstawie pomiaru ich gęstości. Szczegóły dotyczące sposobów pomiaru gęstości cieczy zawiera instrukcja do ćwiczenia pt.

„Wyznaczanie podstawowych właściwości fizycznych cieczy”, zawarta w skrypcie „Operacje mechaniczne w inżynierii procesowej - laboratorium”, (skrypt PO nr .....). Na rys. 5 podano natomiast zależność udziału molowego wody w glicerynie w funkcji gęstości tego roztworu o temperaturze 20 °C.



Rys. 5. Związek pomiędzy gęstością mieszaniny woda-gliceryna a udziałem molowym wody. Temperatura 20 °C.

W tabeli 1 podano równowagowy skład cieczy i pary roztworu woda-gliceryna, o różnej temperaturze i pod stałym ciśnieniem.

Tabela 1

Parametry stanu równowagi dla układu woda-gliceryna pod ciśnieniem 101 kPa

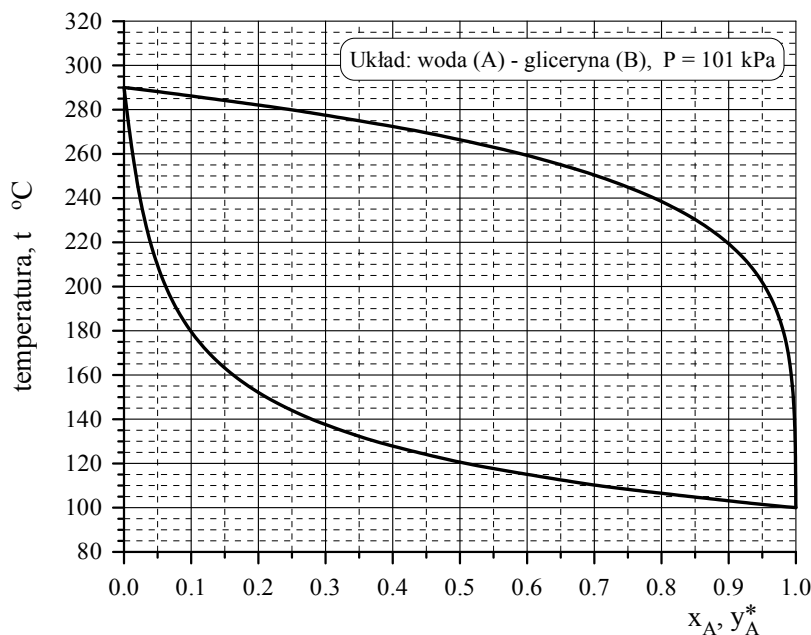
Temperatura	Ciśnienie nasycenia wody	Ciśnienie nasycenia gliceryny	Równowagowy udział molowy wody w cieczy	Równowagowy udział molowy wody w parze
[°C]	$P_A \cdot 10^{-5}$ Pa	$P_B \cdot 10^{-5}$ Pa	$x_A$	$y_A^*$
1	2	3	4	5
100	1,013	0,0001778	1,00000	1,00000
110	1,433	0,0003858	0,70474	0,99989
120	1,985	0,0007823	0,50862	0,99962
130	2,701	0,0014990	0,37359	0,99907
140	3,614	0,0027371	0,27892	0,99805



150	4,760	0,0047945	0,21139	0,99626
160	6,180	0,0080998	0,16233	0,99328
170	7,920	0,0132555	0,12606	0,98853
180	10,027	0,0210906	0,09883	0,98118

1	2	3	4	5
190	12,553	0,0327245	0,07806	0,97013
200	15,550	0,0496442	0,06196	0,95389
210	19,080	0,0737958	0,04926	0,93053
220	23,201	0,1076922	0,03907	0,89754
230	27,979	0,1545392	0,03074	0,85170
240	33,480	0,2183817	0,02380	0,78893
250	39,776	0,3042724	0,01788	0,70413
260	46,940	0,4184643	0,01272	0,59095
270	55,050	0,5686311	0,00810	0,44156
280	64,190	0,7641155	0,00388	0,24638
290	74,450	1,0130000	0,00000	0,00000

Wykres równowagowy  $t = f(y_A^*, x_A)$  dla roztworu woda-gliceryna, sporządzony na podstawie danych zawartych w tabeli 1 przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Krzywa równowagi  $t = f(y_A^*, x_A)$  dla roztworu: woda - gliceryna, pod ciśnieniem 101 kPa.

#### 4. PRZEBIEG ĆWICZENIA

W celu przeprowadzenia destylacji kotłowej mieszaniny dwuskładnikowej woda-gliceryna, należy:

- przygotować w zlewce roztwór wody i gliceryny, (ok. 1 dm<sup>3</sup>);
- poprzez pomiar gęstości piknometrem, określić początkowy udział składników w przygotowanym roztworze, (rys. 5);
- poprzez pomiar masy lub objętości, zmierzyć dokładnie ilość przygotowanej surówki;
- włączyć surówkę do kolby destylacyjnej i zmontować zestaw destylacyjny wg schematu jak na rys. 4, zwracając uwagę na szczelność połączeń kolejnych szklanych elementów zestawu destylacyjnego;
- regulując autotransformatorem moc grzania łąźni, doprowadzić ciecz w kolbie do stanu wrzenia;
- przed osiągnięciem przez ciecz w kolbie stanu wrzenia, włączyć przepływ wody przez chłodnicę;
- w trakcie trwania destylacji regulować moc grzania tak, ażeby proces wrzenia nie zachodził zbyt intensywnie (stała, niewysoka wartość nadciśnienia w kolbie);
- proces prowadzić do chwili otrzymania ok. 150 ml destylatu;

- i) w czasie destylacji obserwować i notować zmiany temperatury cieczy wrzącej i otrzymywanej z niej pary, kontrolując jednocześnie nadciśnienie w kolbie destylacyjnej;
- j) wyniki pomiarów notować w poniższej tabeli

<b>Destylacja kotłowa</b>		
Rodzaj mieszaniny: woda-gliceryna		
Gęstość surówki: ..... kg/m <sup>3</sup>		
Udział molowy wody w surówce: $x_{Ap} = \dots\dots\dots$ kmol H <sub>2</sub> O / kmol r-ru		
Ilość surówki: ..... kg lub ..... dm <sup>3</sup>		
Ilość wywaru: ..... kg lub ..... dm <sup>3</sup>		
Gęstość wywaru: ..... kg/m <sup>3</sup>		
Udział molowy wody w wywarze: $x_{Ak} = \dots\dots\dots$ kmol H <sub>2</sub> O / kmol r-ru		
Ilość destylatu: ..... kg lub ..... dm <sup>3</sup>		
Gęstość destylatu: ..... kg / m <sup>3</sup>		
Udział molowy wody w destylacie: $x_{AD_m} = \dots\dots\dots$ kmol H <sub>2</sub> O/kmol r-ru		
Temperatura cieczy wrzącej w kolbie	Temperatura tworzącej się pary	Nadciśnienie w kolbie
° C	° C	mm H <sub>2</sub> O
..... .....		

- k) po zakończeniu pomiarów wyłączyć zasilanie łaźni grzewczej i zamknąć dopływ wody do chłodnicy;
- l) po samoistnym ochłodzeniu się kolby z wywarem rozmontować zestaw destylacyjny;
- m) pobrać próbki destylatu i wywaru, ochłodzić je do temperatury 20 °C, a następnie wyznaczyć piknometrem ich gęstość (a tym samym określić ich skład);
- n) zlać całą ilość otrzymanego wywaru i destylatu do wspólnego zbiornika magazynowego w celu wykorzystania roztworu do powtórnej destylacji w ramach kolejnych zajęć dydaktycznych.

**Uwaga !** Ponieważ proces destylacji roztworu woda-gliceryna, przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze powyżej 100 °C (woda jest składnikiem bardziej lotnym o mniejszej temperaturze wrzenia niż gliceryna), w trakcie trwania ćwiczenia należy zwrócić uwagę na zabezpieczenie się przed możliwością poparzenia.

## 5. ZAKRES OPRACOWANIA WYNIKÓW

1. Dysponując uzyskanymi w trakcie badań danymi co do ilości oraz składu surówki, wywaru i destylatu wyrazić ich ilość w molach substancji.
2. Zbudować wykres  $t = f(x_A, y_A^*)$  dla układu woda-gliceryna i na jego tle zilustrować rzeczywisty przebieg badanego procesu. (przy niewielkim nadciśnieniu w kolbie, można wykorzystać dane z tabeli 1)
3. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów obliczyć analitycznie prawą stronę równania (2).
4. Na podstawie wyników pomiarów początkowej i końcowej ilości destylowanej cieczy określić wartość lewej strony równania (2). Ilość surówki i wywaru wyrazić w kilomolach.
5. Porównać wartości uzyskane w pkt. 3 i 4.
6. Wykorzystując zależności (4) obliczyć średni skład destylatu i porównać jego wartość z wartością uzyskaną eksperymentalnie.
7. Podać wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia.

## 6. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

- [1] TRONIEWSKI L.: Tablice do obliczeń procesowych, Skrypt PO nr 189, Opole 1996
- [2] BANDROWSKI J., TRONIEWSKI L.: Destylacja i rektyfikacja, Skrypt Pol. Śl. nr 1954, Gliwice 1996

## 7. TEMATYKA ZAGADNIEŃ KONTROLNYCH

1. Istota destylacyjnego rozdziału ciekłych mieszanin.
2. Wykres równowagowy  $t = f(x_A, y_A^*)$  dla mieszaniny dwuskładnikowej.
3. Sposoby prowadzenia destylacji.
4. Interpretacja graficzna destylacji kotłowej.
5. Pomiar gęstości cieczy.