



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

LABORATOŘ SPECIALIZACE

ÚSTAV ORGANICKÉ TECHNOLOGIE (111)

G

Měření rovnováhy kapalina-pára

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Sommer, Ph.D.

Umístění práce: laboratoř A71

Úvod

Rovnováhu kapalina-pára (*angl. vapor-liquid equilibrium, VLE*) je možno v případě *ideálního* chování popsat pomocí Raoultova a Daltonova zákona. Jejich spojení vede k následující rovnici:

$$y_i p = x_i p_i^\circ$$

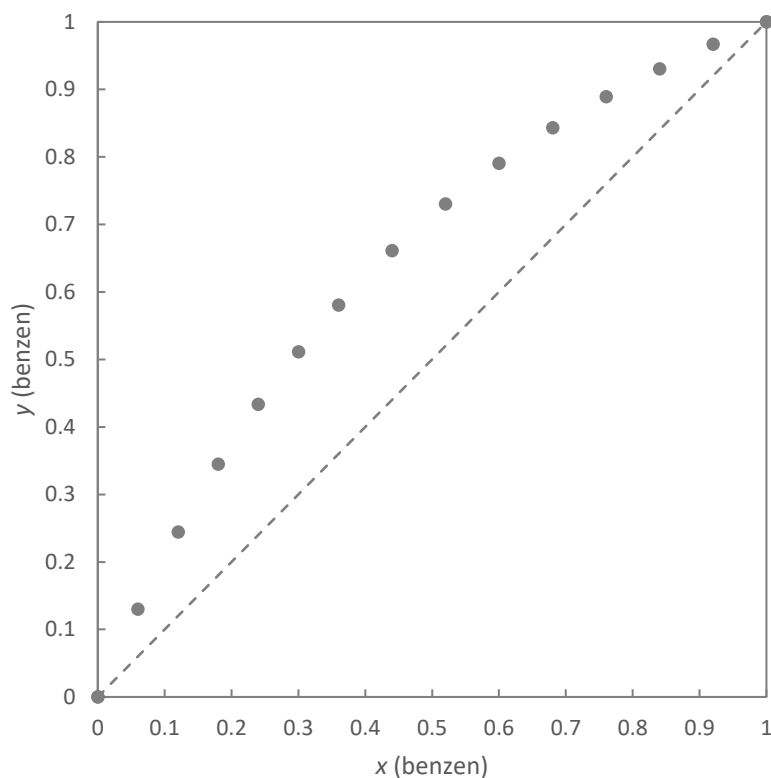
popisující vztah mezi molárním zlomkem složky i v parní fázi (y_i) a v kapalně fázi (x_i), kde p je celkový tlak v systému a p_i° je tlak nasycených par čisté látky i při dané teplotě. Levá strana rovnice přitom představuje parciální tlak složky i v plynné fázi: $p_i = y_i p$

Pro popis *neideálního* chování se vztah doplňuje zavedením aktivitního koeficientu γ_i :

$$y_i P = \gamma_i x_i p_i^\circ$$

Tlak nasycených par je charakteristická vlastnost každé *čisté látky*, a je závislý pouze na teplotě, zatímco aktivitní koeficient je již závislý na konkrétní směsi – je definován pro každou látku v dané směsi a mění se s teplotou i složením. Rovnice popisující VLE přitom platí při libovolné teplotě; bod varu je pak taková teplota, kdy je součet parciálních tlaků všech složek roven celkovému tlaku.

Ze všech těchto skutečností lze odvodit x-y diagram, tedy grafické znázornění závislosti molárního zlomku složky v plynné fázi y_i na molárním zlomku složky v kapalně fázi x_i . Pro ilustraci je na Obrázku 1 představen x-y diagram pro systém, který se chová ideálně. Pozn. diagonální úsečka slouží pouze pro snazší orientaci.



Obrázek 1: x-y diagram pro rovnováhu kapalina-pára v systému benzen-toluen.

Stěžejní veličinou je relativní těkavost α , která popisuje, jak snadno lze danou směs destilačně dělit. Je třeba si uvědomit, že tato veličina není pro daný systém konstantní, obecně se mění s teplotou i složením směsi. Takto je obecně definována pro dvousložkový systém s těkavější složkou i a méně těkavou složkou j :

$$\alpha = \frac{y_i x_j}{y_j x_i}$$

Z Raoult-Daltonovy rovnice lze pro systém s *ideálním chováním* odvodit, že relativní těkavost je rovna poměru tlaků nasycených par čistých složek za teploty bodu varu T_v . Pozor, tuto rovnici lze použít jen pro *ideální* systém, a ani tehdy není α_{id} konstantní, neboť se složením směsi se mění bod varu, a tedy i p_i° , p_j° .

$$\alpha_{id} = \frac{p_i^\circ(T_v)}{p_j^\circ(T_v)}$$

Závislost tlaku nasycených par na teplotě bývá typicky velmi strmá. V praxi se pro výpočet p_i° používá empirická Antoineova rovnice, přičemž parametry A , B , C lze pro běžně užívané látky najít v literatuře:

$$\log_{10} p_i^\circ = A - \frac{B}{T + C}$$

Pro stanovení rovnovážného složení páry nad kapalinou existuje několik metod, jednou z nich je metoda diferenciální destilace. Tato metoda je založena na prosté destilaci s totální kondenzací, což představuje právě jedno teoretické patro. Provádí se tak, že se směs vaří pod zpětným chladičem do ustálení rovnováhy. Poté jsou odebrány vzorky destilátu a směsi z vařáku. V této práci bude metodou diferenciální destilace měřena rovnováha kapalina–pára jednoduchých dvousložkových směsí, např. vody, alkoholů, ketonů, uhlovodíků nebo aminů. Konkrétní složení, typ měřené směsi, rozsah měření budou zadány při zahájení práce.

Pro analýzu odebraných vzorků bude v závislosti na zvolené měřené směsi použita plynová chromatografie, Karl-Fischerova titrace nebo acidobazická titrace, upřesněno bude taktéž při zahájení práce.

Aparatura

Aparatura diferenciální destilace je složena z tříhrdlé varné baňky o objemu 500 ml, na kterou je nasazena destilační hlava s odběrovým místem na destilát. Do varné baňky (vařáku) jsou umístěny teploměr pro měření teploty kapalné fáze a zátky s jehlou pro odběr vzorků. Na hlavě před vstupem do chladiče je umístěn teploměr pro měření teploty par. Baňka je vyhřívána topným hnízdem s regulací výkonu. Pro zamezení tepelných ztrát, které by vedly k předčasné částečné kondenzaci par, je použita izolace a/nebo topný drát připojený na regulaci výkonu.

Postup měření

Připraví se cca 200 ml směsi o zadaném složení a vlije se do destilační baňky, která je připojena k destilační hlavě. Do baňky je zároveň nutné umístit varný kamínek. Do chladiče se pustí voda a zapne se topení vařáku na maximální výkon. Jakmile v chladiči začne kondenzovat kapalina, upraví se příkon do vařáku tak, aby byl tok destilátu dostatečný, ale přitom nedocházelo k zahlcování chladiče. Zapne se vyhřívání topným drátem. Příkon topného drátu je třeba nastavit tak, aby se teplota na hlavě ustálila na hodnotě cca o 1 až 4 °C vyšší než ve vařáku.

Kapalina se nechá pod refluxem vřít do ustálení rovnováhy, sleduje se tedy teplota kapaliny a par. Rovnováha je dosažena tehdy, když se teploty v čase dále nemění. Zároveň je však vhodné ustálit alespoň 20 minut. Po ustálení rovnováhy se zapíše teplota ve vařáku a injekčními stříkačkami se odebere nejprve vzorek destilátu, následně vzorek z vařáku. Po odběru vzorků se pomocí injekční stříkačky do vařáku přidá zadané množství jedné ze složek, čímž se změní celkové složení v systému. Po opětovném ustálení se měření zopakuje stejným postupem. Takto bude změřeno složení par pro 4 různá složení kapaliny.

Odebrané vzorky se ihned analyzují metodou, která bude v závislosti na měřeném systému určena vedoucím úlohy přímo v den měření.

Vyhodnocení

Analýzou vzorků bude zjištěno složení směsi vyjádřené ve hmotnostních zlomcích, které budou přepočítány na molární zlomky. Výsledkem měření budou 4 dvojice molárních zlomků složky v kapalně a plynné fázi vč. teploty varu pro každou dvojici za daného tlaku.

Úkoly

1. Experimentální data sestavte do tabulky, ve které uvedete hmotnostní i molární zlomky složek v kapalně a plynné fázi, teplotu varu směsi a tlak.
2. Ze získaných dat sestrojte x-y diagram pro těkavější složku v systému.
3. Porovnejte získaná data s vybranými daty/modelem z literatury a vysvětlete případné odchylky.
4. Pro každý změřený bod vypočítejte relativní těkavost α .
5. Pro každý bod vypočítejte teoretickou relativní těkavost α_{id} platnou při ideálním chování. Tedy pro každý bod vyhledejte v literatuře p_i° , p_j° při dané naměřené $T_{b,v}$.
6. Na základě porovnání α s α_{id} zhodnoťte, zda se systém chová ideálně.
7. (pouze pro studenty Technologie) Ze získaných dat vypočítejte pro daný systém binární interakční parametry modelu NRTL v programu Aspen Plus.