

氯仿—乙醇—水体系的液相平衡

——氯仿的萃取提净

化工系 华克刚

由于我院化工系化工厂生产上的需要, 希望将含有少量乙醇的粗氯仿设法洗净, 从而得到工业氯仿, 再行提供生产使用; 为此, 我们须先求得这一三元体系的液相平衡关系, 然后进一步利用低沸点恒沸物的特性来提净。考虑到工业上液体物料的计量上, 体积量度较重量量度更为方便, 实验中采用了体积百分数关系并绘制了相图; 参考了恒沸物重量组成也寻求出其体积百分组成, 最后提出利用所得相图, 如何萃取洗净从而获得工业氯仿的措施。

实 验

为了便于工业上参考使用, 实验中采用常温 (当时室温 23.5°C), 使用工业氯仿、无水酒精和蒸馏水三者进行实验, 求取数据。

1、液相中平衡关系

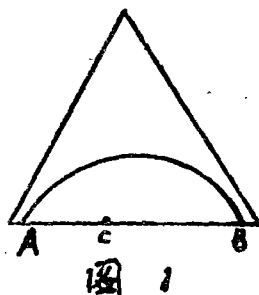
在已知两组分互溶溶液中逐渐滴加第三组分, 充分混合, 直到刚刚开始出现混浊, 如此进行了20个边缘点的测定 (见表1), 得出图1中的溶解度曲线。由于使用中无疑地重点在于右下角 (不纯的氯仿), 因而对曲线右下端进行了重点的测定, 其测定方法如下:

表 1

序号	氯仿 %	水 %	乙醇 %	序号	氯仿 %	水 %	乙醇 %
1	20.8	30.8	48.5	11	29.3	21.2	49.5
2	44.4	11.2	44.4	12	9.8	45.1	45.1
3	55.8	7.03	37.2	13	3.8	57.8	38.4
4	67.0	4.5	28.5	14	2.4	68.3	29.3
5	78.3	2.2	19.5	15	0.9	79.3	19.8
6	10.85	43.4	45.5	16	8.4	47.5	44.1
7	20.4	30.8	49.8	17	5.7	51.6	42.8
8	25.1	25.1	49.8	18	3.7	57.6	38.7
9	30.5	20.3	49.2	19	2.52	60.6	36.9
10	44.4	11.2	44.4	20	1.96	63.5	34.5

(1) 直接滴定 取30毫升氯仿滴加水0.15毫升开始出现混浊, 计出 $H_2O=0.5\%$ (图1中B点)

(2) 用直线反比法测 用同样的方法得出图1中左下端A点后, 另取一已知组成C的混浊液 (40毫升氯仿和60毫升水), 充分混合静置分层, 上下层体积比测得为6:4; 在放大图中, 经量度AC为15.88厘米, 故CB为23.8厘米, 符合了上述测定B点的 H_2O 为0.5%。



2、两个液相相互平衡的关系——结线的确定和极点的确立

在两相共存区内, 取六种已知三组分系统点, 充分混合后分层, 计量其体积比, 在上述图1中点出系统点后, 试差做出结线, 使该系统点分割这一结线为两段, 其长度比为其体积的反比, 从而得出两相的组成点, 也即结线的两端点, 把六根结线 (加底边为7根), 引伸到图外, 得出第一第二两个极点M、N (图2)。数据如表2。(序号21, 22删)。

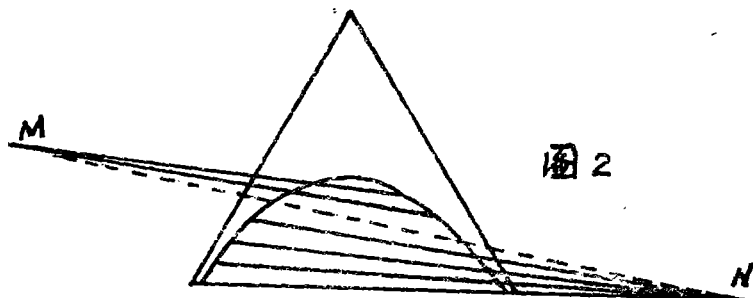


表 2

序 号	系 统			分 层 后			
	氯仿%	水 %	乙醇%	体积(毫升:毫升)		体积比(%:%)	
23	30	30	40	41.5	55.0	43.0	57.0
24	30	40	30	57.0	40.5	58.5	41.5
25	40	40	20	54.0	44.0	55.1	44.9
26	40	50	10	56.5	41.0	58.0	42.0
27	30	25	45	28.5	69.0	29.2	70.8
28	88.0	4.96	7.04	6.5	87.5	6.8	93.2

由图可见上部结线相交于第一极点M, 而下部结线相交于第二极点N, 图1及图I中虚线贯穿MN为转折结线。

3、恒沸点混合物 (序号28的实验为恒沸物)

配制三元混合物,按其性质试差求出沸点 55.5°C ,其组成(体积比:88.0%:4.96%:7.04%)与Lange手册所示:沸点 55.5°C ,组分重量比:92.5%:3.5%:4.0%一致,下文命名为恒沸点A。

4、等比重线的绘制

配制不同组分的溶液(或混合液),测定其比重,在图中联出等比重线,得图1。

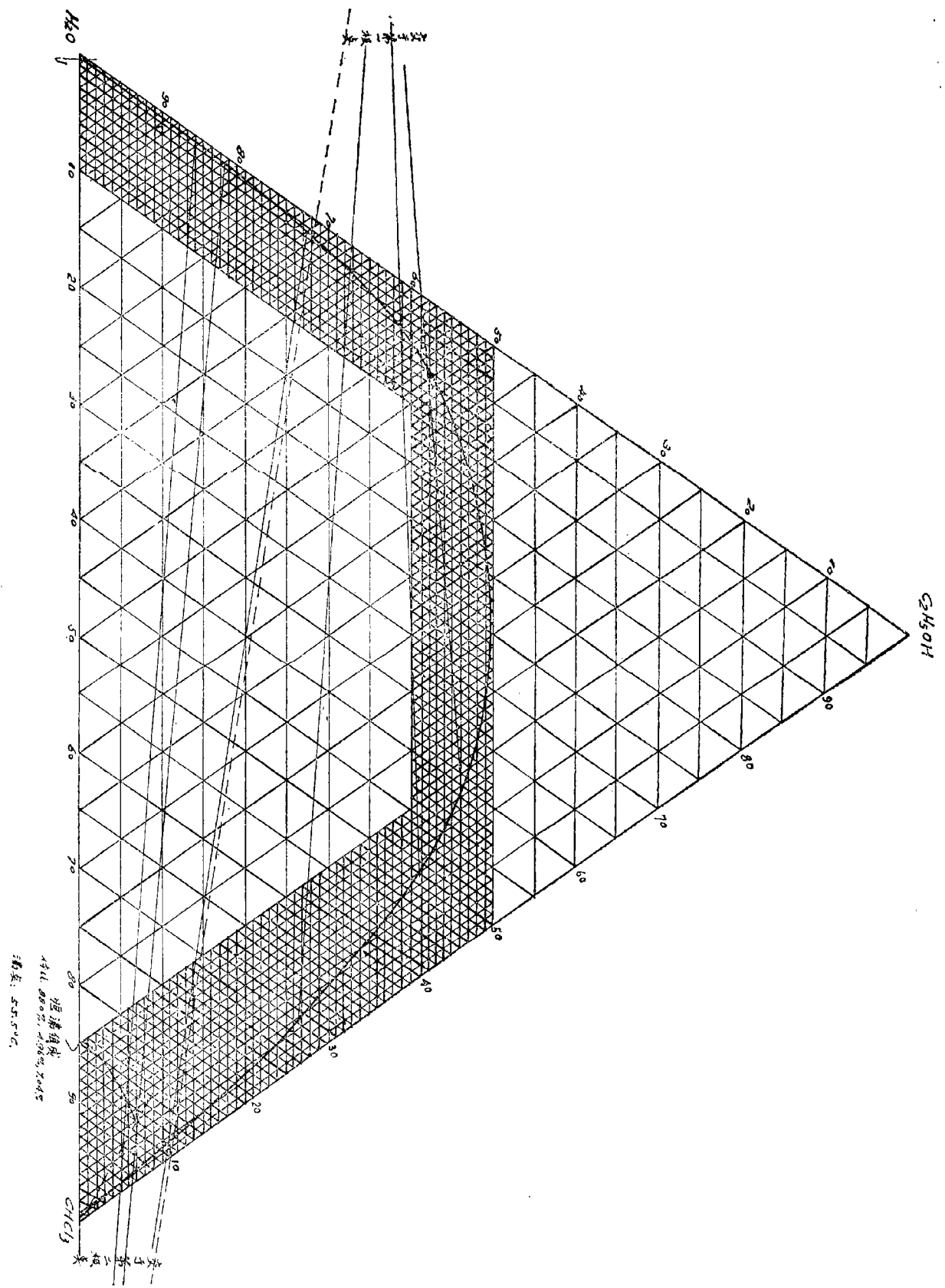
实验中:比重瓶 $W=9.89070$ 克,瓶容积 $V=10.1415$ 毫升。 23.5°C 下水重度= 0.997565 克/毫升。数据见表3。

(参阅图3)

表3

点	溶液配量, 毫升			瓶+液 (W+L) 克	液重 L克	重 度 (L/V)克/毫升
	氯 仿	水	乙醇			
a	32.0	—	8.0	23.3935	13.5028	1.3314
b	25.5	—	4.5	23.8653	13.9746	1.3778
c	18.0	—	2.0	24.3103	14.4196	1.4218
d	19.0	—	1.0	24.7740	14.8833	1.4675
d	14.25	—	0.75	24.5683	14.6779	1.4472
e	12.0	3.0	—	24.4230	14.5323	1.43285
e	12.0	3.0	—	24.2280	14.3373	1.4137
f	12.5	2.25	—	24.6187	14.7280	1.45215
g	18.0	2.0	—	24.7432	14.8525	1.4644
h	14.25	0.75	—	24.8508	14.9601	1.4750
i	13.5	0.75	0.75	24.5923	14.7016	1.4496
j	17.0	1.0	2.0	24.2035	14.3128	1.4112
k	12.75	1.5	0.75	24.4240	14.5333	1.4329
l	12.0	0.75	2.25	23.7456	14.8549	1.3661
m	12.0	1.5	1.5	23.9712	14.0805	1.3883
n	12.0	2.25	0.75	24.0700	14.1793	1.39815
n	12.0	2.25	0.75	24.2953	14.4046	1.4203
o	15.0	—	—	24.9560	15.0653	1.4854

I 相平衡图



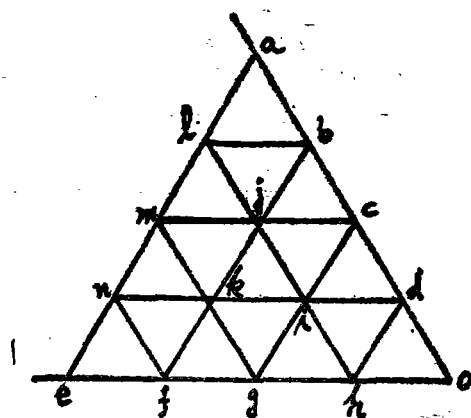
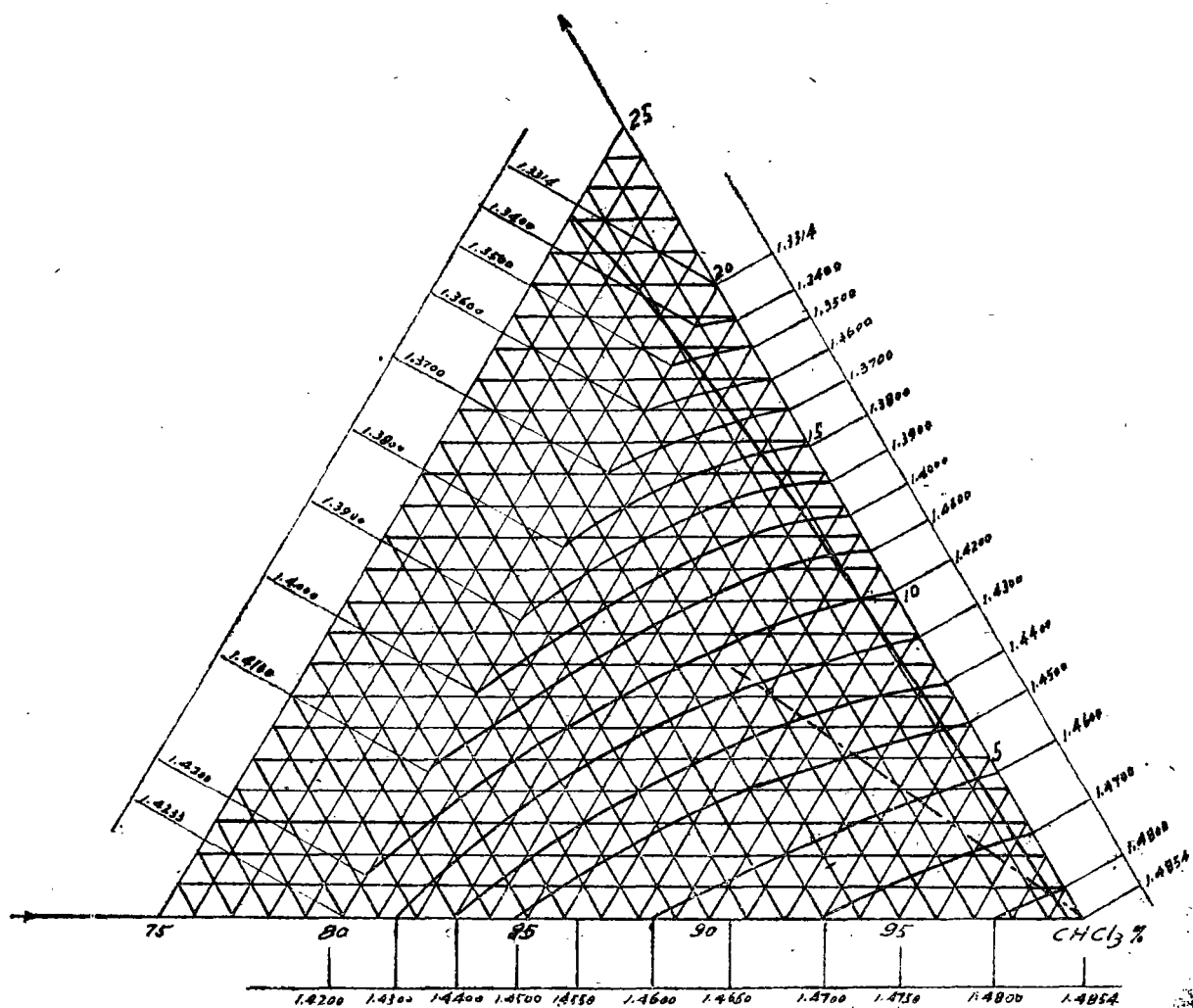


图 3



II 百分容积组成与比重关系

结 果

关于三元液相平衡相图和富氯仿溶液的比重,都可以体积百分比三角形图表示出来,见图 I 图 II, 可做为本文结果的一部分,不再赘述。

至于结线可做解析分析如下: 设三角形两个底角分别在X-Y坐标上定为 $(-20, 0)$ 和 $(+20, 0)$, 经量度后第一极点M位于 $(-28.85, 12.6)$ 和第二极点N位于 $(37.6, 0)$ 它们的联线为转折结线, 方程式为:

$$Y = -0.19X + 7.11$$

在MN线以上的结线, 都穿过M, 方程式为:

$$Y = aX + b$$

式中:

$$a > -0.19, b > 7.11$$

在MN线以下的结线都穿过N, 方程式为:

$$Y = aX + b$$

式中

$$a > -0.19, b < 7.11$$

关于提净程序的讨论

一般说来, 来自生产车间的粗氯仿成分点P, 可能有以下几种情况:

- (1) 组分点P在xy曲线上; (参阅图4)。
- (2) 组分点P在xyuv面上; (参阅图4)。
- (3) 组分点P在yz曲线上; (参阅图4)。
- (4) 组分点P在yzvc面上; (参阅图4)。

这后两种情况由于线长及面积极小, 相比来说可能性不大。

萃取提净措施可考虑为:

1. 取粗氯仿不论其组分点位于那个地方, 为了使之转移到xyz线上, 先加少量水(约为原体积的1/20左右), 充分混匀静置后, 分出下层清液, 测定准确比重, 从溶解度曲线和等比重线的交点得出这一下层清液的组成点P'位置。(参阅图5及图I, II)

2. 若原粗氯仿点P或经初步处理而得的P'位于xy线上, 应用直线反比法则, 连水点B得BP'线, 与AC线(A为恒沸物点)相交于Q点, 根据

$$\frac{V_B}{V_{P'}} = \frac{P'Q}{QB} \quad (\text{参阅图5})$$

量出线段长度比, 由已知 $V_{P'}$ 体积计算出加水量, 按量加水得混浊液Q, 利用低沸点A的特性, 进行恒沸蒸馏作业。

按: $\frac{V_A}{V_c} = \frac{Qc}{QA}$ 和 $V_A + V_c = V_Q = V_{P'} + V_B$

可以馏出 V_A 恒沸物及 V_c 体积的釜底工业氯仿。(参阅图5)。

3. 若原粗氯仿点P或经初步处理而得的P'溶液点位于yz线上, 也应设法使之移到xy线

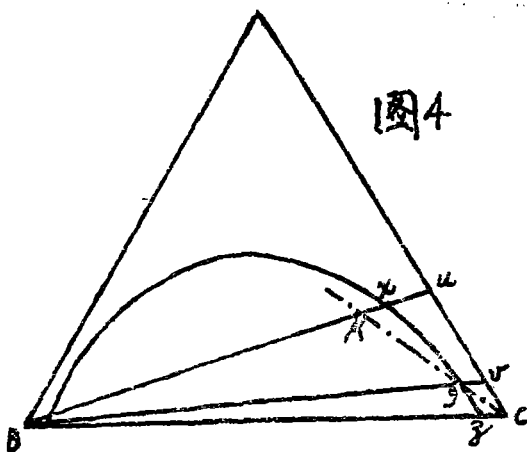


图4

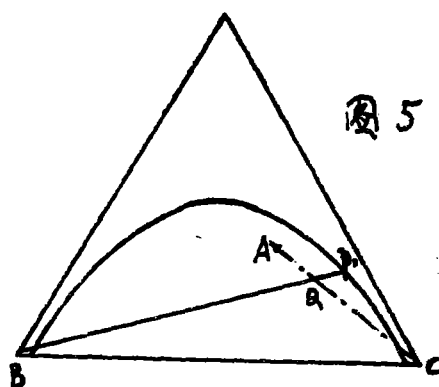


图5

上, 其措施为: 添加已知浓度 (如 97.5% 体积) 乙醇少量, 以提高其位置, 使之能略高于 y 点得 P'' 点, 滴加纯水到开始混浊点 P''' 测其比重; 由图 I 定其位置即上节中的 P'' 点。然后按上节做法 (见图 6), 即

$$\frac{V_A}{V_C} = \frac{QC}{QA}, V_A + V_C = V_Q = V_{P'''} + V_B$$

蒸馏出 V_A 体积的低沸物, 釜底 V_C 体积为氯仿。

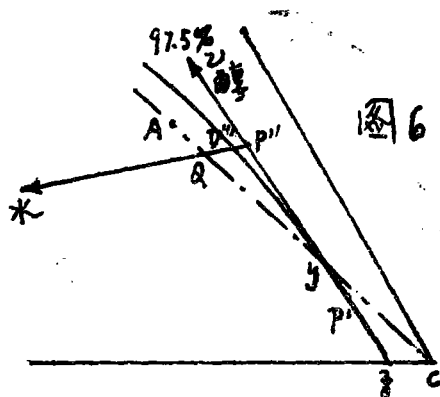


图6

4、上述恒沸物馏出量不少, 不应废弃, 可用下述方法继续提净 (参阅图 7)

(1) 先静置分

层, 取下层清液 R, R 的位置可由经过 A 点的结线与曲线相交而得。

(2) 由 R 配水使系统达到 S 点; 水量仍按线段反比。

(3) 蒸馏系统点 S, 又可得恒沸物 A 和釜底工业氯仿 (V_A, V_C 仍如前述计量推算)。

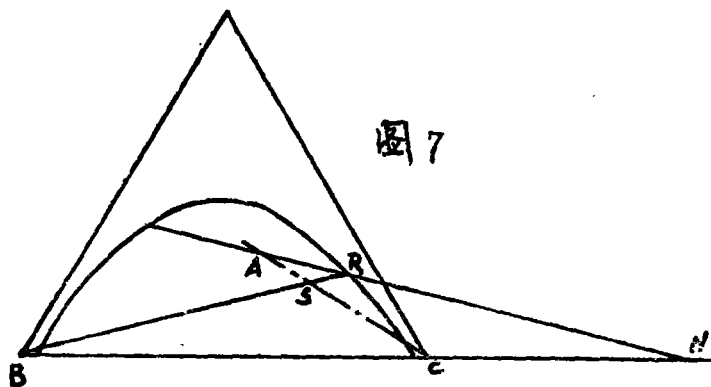


图7

结 语

因限于实验的精确度, 和对生产认识水平的局限, 且在实验研究之后, 我院化工厂生产项目转移, 故未能在本校生产规模上体现成果, 另外溶液与理想溶液是有偏离的, 运算中会有一些的误差, 但所得图表及图 I、II, 是有一定参考价值的。