

乙醇-环己烷-水三元液液相平衡实验条件探索

田文, 吉俊懿, 蒋炜, 余徽

(四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要 以乙醇-环己烷-水为体系开展本科生三元液液相平衡测定实验, 分析实验方案的可行性与合理性。该文结合专业实验特点, 对设计实验中设备搭建、分析方法等多方面进行综合考虑, 优化实验方案。选取不同温度测定乙醇-环己烷-水三元体系的溶解度曲线及平衡联结线, 确定最优实验条件。结果表明, 反应温度为 20℃ 时, 反应釜内实验现象易于观察, 实验结果稳定。通过后期实验数据处理, 让学生学会分配系数 K , 计算选择性系数 β 及利用 Origin 制图软件作图。

关键词 相平衡, 溶解度曲线, 平衡联结线

中图分类号 O6-3

文献标志码 A

doi: 10.3969/j.issn.1672-4550.2016.06.007

Exploration the Experimental Conditions of Ethanol - Cyclohexane - Water System Ternary Liquid Phase Equilibrium

TIAN Wen JI Junyi JIANG Wei YU Hui

(College of Chemical Engineering, SiChuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract With an ethanol - cyclohexane - water system to carry out a ternary liquid phase equilibrium determination experiment for undergraduate students, this paper analyses the feasibility and rationality of the experiment. Combined with the major experiment characteristics, many experimental details are intergated considered such as experimental equipment building, analysing methods et al to optimize the experimental programme. Under different temperatures, we determine the solubility curve and balance connection line of ethanol - cyclohexane - water ternary system to ensure the optimal experimental condition. The results show that when the reaction temperature at 20℃, the experimental phenomenon in the reaction vessel can be observated clearly, as well as a stable experimental results can be obtained. By later analysing and discussion of the experimental data, students can learn the calculation method of the distribution coefficient K , the selectivity coefficient β , and the graphical plotting method of the Origin software.

Key words phase equilibrium; solubility curve; balance connection line

为进一步提高本科教学质量, 实现专业实验项目的多元化发展, 提高本科生实验动手能力和对专业知识的运用能力, 四川大学化学工程学院工程实验中心在现有专业实验的基础上大力进行新实验项目的建设。三元液液相平衡测定实验作为化工热力学实验, 能为化工原理萃取单元操作确定萃取条件^[1], 是溶剂萃取过程和装置设计的基础, 受到了广泛关注^[2-5], 同时该实验将化工基础课与专业课^[6]的相关知识有效结合, 对本科实验教学有着重要意义。

本科实验的建设应从实验体系、分析方法、实验安全性等多方面进行综合考虑。目前, 国内较多学校开展了三元液液相平衡实验, 涉及的体系主要为苯-水-醋酸^[7-8], 醋酸-水-醋酸乙烯酯和乙醇-环己烷-水体系^[9]等。然而苯的毒性较大, 醋酸具

有较大的刺激气味, 冰点也较低(16.7℃), 无法获取较低温度下体系的三元相图数据。因此, 从安全性和可操作性考虑, 本实验选择了毒性较低的乙醇-环己烷-水三元体系测定溶解度曲线。平衡联结线测试常用的分析方法包括浊点-物性联合法、滴定法^[9]和色谱分析法^[10]等。针对乙醇-环己烷-水体系, 若采用浊点-折光指数法, 易挥发性的环己烷与乙醇会导致较大测试误差; 色谱分析法虽然能得到较准确的实验数据, 但对色谱柱的要求较高, 并且不利于学生观察实验现象; 而滴定法能有效地克服上述困难。综上所述, 本文采用乙醇-环己烷-水三元体系进行三元液系的溶解度曲线测定, 并利用滴定法进行平衡联结线的测定实验。

为了检测实验结果的准确性与稳定性, 对不同温度下(15℃、20℃、25℃)三元体系溶解度曲线

收稿日期: 2015-08-09; 修改日期: 2015-09-12

基金项目: 四川大学实验技术立项(2013-44)。

作者简介: 田文(1987-), 女, 硕士, 实验师, 主要从事实验辅助教学工作与研究。

及平衡联结线测定数据,结合实验过程中的现象,讨论了实验结果稳定性与测试温度之间的关系。同时让学生学会分配系数 K , 选择性系数 β 的计算,并利用 origin 软件绘制三元相图,拓展学生实验数据处理能力。

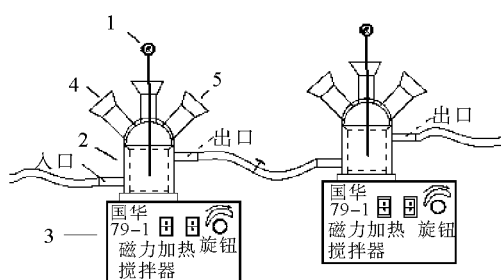
1 实验部分

1.1 实验材料及设备

实验材料: 环己烷(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 95%乙醇(分析纯); 蒸馏水。

主要设备: YP1002N 万分之一分析天平(上海精密科学仪器有限公司); 低温恒温槽(天津比朗实验仪器制造有限公司); 79-1 磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司); 特制液夹套反应釜(成都凌云玻璃厂)。

1.2 实验设备图



1-水银温度计, 2-液液夹套反应釜, 3-磁力加热搅拌器
4-进样口, 5-取样口。

图1 实验设备图

1.3 实验方法

1) 溶解度曲线的测定

利用恒温水槽将循环水注入夹套内,如图1所示。维持反应釜内温度(15℃、20℃、25℃)不变,按不同质量比称取环己烷和蒸馏水分别加入反应釜

中,搅拌2~3 min 使环己烷和水混合均匀。用医用针管抽取无水乙醇向釜内滴加,仔细观察溶液变化,当溶液开始变澄清时立即停止滴加无水乙醇,利用差量法计算无水乙醇的质量,根据烷、醇和水的质量比得到溶解度点的位置。

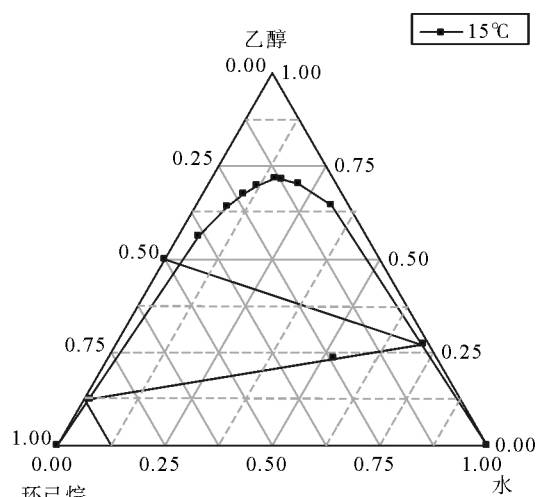
2) 平衡双节点线的测定

配制一定质量比的环己烷-乙醇-水溶液(系统点),充分搅拌后静止分层,取一定量水层注入平衡釜内,利用差量法得到水层质量。用50:50 wt%的乙醇-环己烷溶液进行滴定,当溶液由浊变清时停止滴加,记录所用滴定液的量,根据杠杆规则在三元相图中确定水层点的位置,连接系统点确定平衡双节点线^[5]。

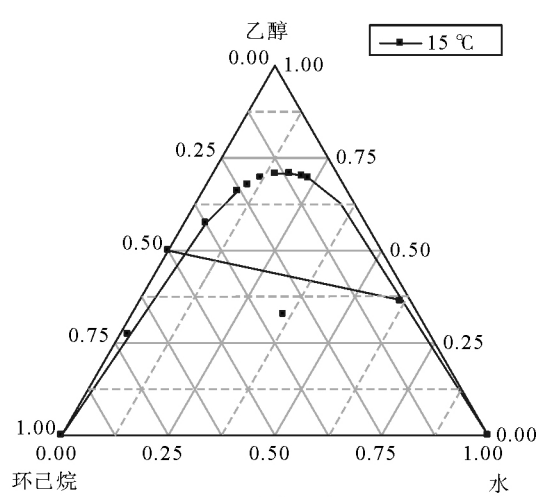
2 结果与讨论

由于水和环己烷在室温下的相互溶解度小,因此可忽略互溶情况,在绘制三元相图时将各点连成平滑曲线并外延到三角形的两个顶点得到溶解度曲线。如图2所示,学生在15℃和20℃下测定的溶解度曲线较稳定;在25℃时,得到的溶解度曲线与15℃及20℃的溶解度曲线相比较,相对不稳定。这是由于较高温度下环己烷与乙醇的挥发度较大,准确量取与实验过程中的密封更为困难。

表1为不同温度下平衡联结线测定数据,将系统点按乙醇:环己烷:水约为1:1:2和1:1:1的比例进行配制。根据杠杆规则,将下层水层的位置在相图中确定,连接系统点得到平衡联结线,如图2所示。根据图2中平衡联结线的位置读取共轭相组成,分别计算分配系数 K 和选择性系数 β 。



(a) 温度15°



(b) 温度15°

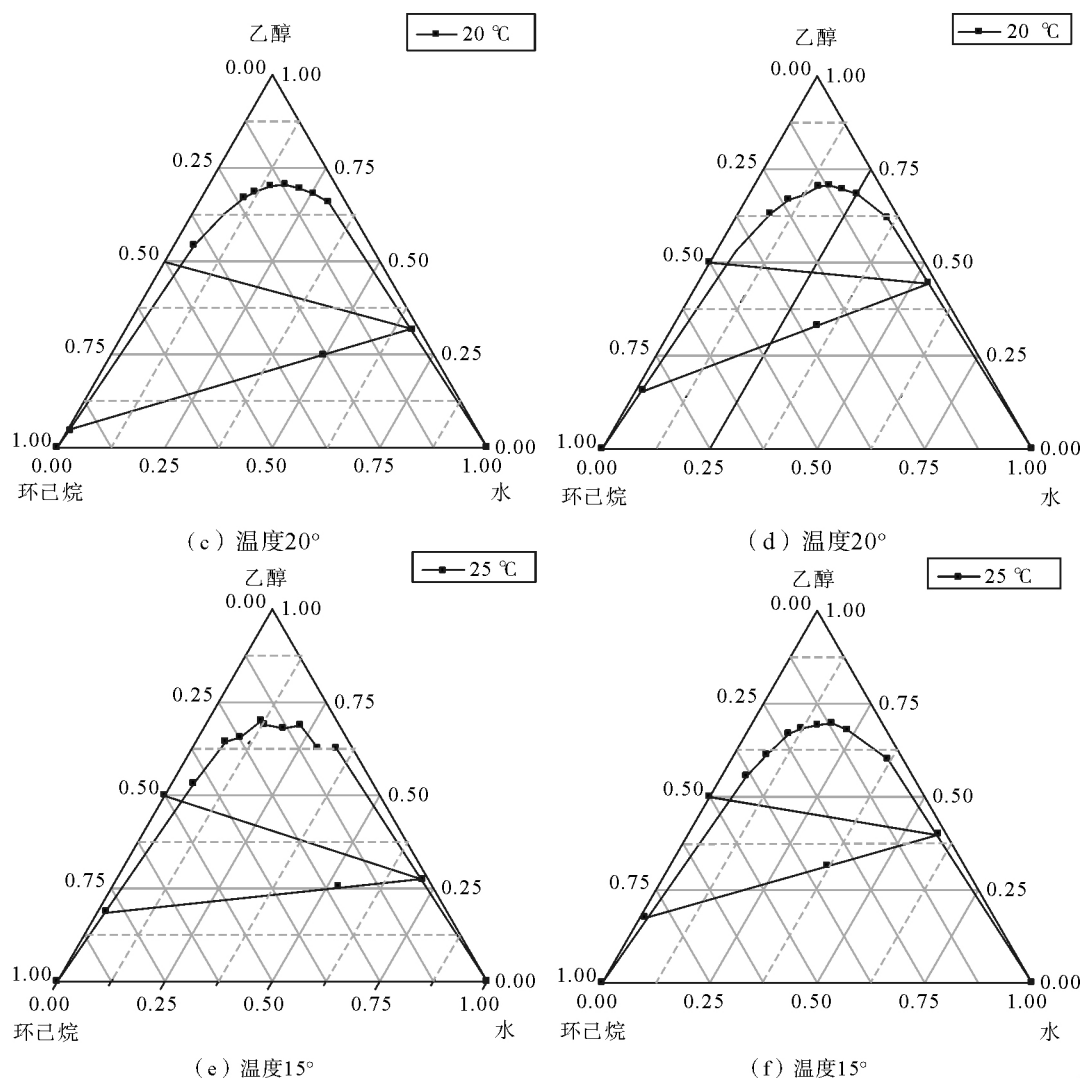


图2 水-环己烷-乙醇在不同温度时的三元相图

表1 不同温度平衡联结线测定数据

釜内 温度/℃	系统点 (wt %)			滴定液 质量 m_A /g	水层 质量 m_B /g	m_A / m_B
	乙醇	环己烷	水			
15	23.45	23.99	52.56	17.956 0	0.978 2	18.354 3
15	32.67	31.61	35.72	13.708 5	0.982 7	13.949 8
20	24.76	25.66	49.58	15.569 6	1.012 1	15.758 0
20	33.13	33.35	33.52	11.701 5	1.010 4	11.581 1
25	25.46	21.79	52.75	14.957 0	0.990 2	15.105 0
25	31.40	31.82	36.78	14.149 1	1.246 7	11.349 2

表2 不同温度共轭相组成、分配系数及选择性系数

釜内 温度/℃	上层溶液组成 (wt %)			下层溶液组成 (wt %)			分配系数 K	选择性系数 β
	乙醇	环己烷	水	乙醇	环己烷	水		
15	12.50	86.00	1.50	27.20	1.20	71.60	2.18	3 420.9
15	27.30	70.83	1.87	36.35	2.40	61.25	1.33	966.7
20	4.50	94.67	0.83	31.55	1.58	66.87	7.01	4 827.3
20	15.63	82.57	1.80	44.50	1.79	53.71	2.85	1 376.4
25	18.75	79.17	2.08	27.38	1.26	71.36	1.46	2 155.7
25	17.50	81.25	1.25	40.00	1.68	58.32	2.29	2 256.4

如图3所示为不同温度实验过程现象图,从图中可以看出,当温度为15℃时,由于釜内温度低于室温(小于25℃),釜的外壁会出现雾状,不利于观察现象,20℃和25℃时现象观察较清晰。

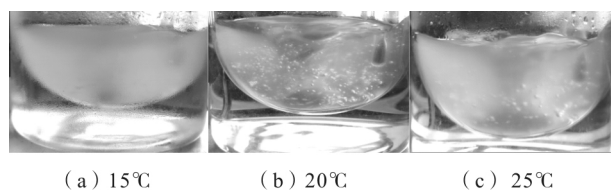


图3 不同温度实验过程现象图

3 讨论

3.1 可行性与培养目标

针对三元液液相平衡的实验需求,通过低温恒温水浴外循环将恒温循环水注入夹套中,维持釜内温度恒定的同时可便于观察实验现象。同时,为了在实验过程中尽量密封避免溶剂挥发,在滴定过程中采取注射器刺穿胶塞滴定。实验中配置两台设备,3个学生为一组,学生可亲自动手操作,同时又能培养团队协作能力,还能在数据处理的过程中,学习利用 Origin 制图软件绘制三元相图。

3.2 稳定性

在本实验中,乙醇和环己烷属于易挥发物质,操作温度过高溶液容易挥发,对实验的结果影响较大;操作温度过低,夹套反应釜套壁上会产生雾气影响对溶液清浊变化的判断。通过实验结果分析,环境温度在25℃左右,操作温度在15℃时夹套壁上出现雾气影响学生观察现象,在25℃时测定的溶解度曲线误差较大,在20℃时进行实验能够较好的保证结果的准确性与稳定性。因此,在进行实验设计时,因综合考虑实验环境温度对实验结果的影响。

平衡结点线的测定中,要保证配置的系统点溶液的充分混合和静置,抽取下层时会引起扰动,所以针尖进入下层时应该稳定1~2 min后再抽取下层溶液,将下层溶液注入反应釜时需将针尖上的溶液擦净,同时挤出几滴溶液防止上层溶液混入。整个操作均在恒温下进行,防止温度变化影响溶解度。从实验结果看出,用滴定法测定平衡节点线观察溶液清一浊一清的变化过程,不仅能得到较好的实验结果,同时能让学生对三元平衡原理产生更为直观的认识。

4 结束语

通过学生测试数据表明,本文设计的实验过程及实验条件基本满足本科专业实验要求,可让学生在有限学时内完成并得到较好的实验结果,在后期的实验数据处理中,学生对三元相图有更深的认识。针对实验中存在综合性不足的问题,可通过以下3个方面进一步优化完善设计:1)可通过喷涂消雾剂等方式消除外壁起雾的现象,降低环境温度对测试温度的影响,同时测量低温下溶解度曲线;2)可让学生利用低毒的烷烃类代替环己烷进行实验,测量不同体系下三元液液相平衡数据;3)在相同的实验条件下采取不同的分析方法测定平衡联结线,让学生根据实验结果对比各种分析方法的利弊。

参考文献

- [1] 叶世超,夏素兰,易美桂,等编. 化工原理(下册) [M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 刘丙艳, 刘培元, 王国平, 等. 四氟硼酸1-丁基-3-甲基咪唑-水-碳酸钠离子液体双水相体系液液相平衡数据的测定与关联[C]//第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(上). 南宁: 广西大学, 2006.
- [3] 郑东升; 李军; 周堃, 等. WPA-TBP体系中多组份萃取行为的研究[C]//第十二届冶金反应工程学术会议论文集. 北京: 中国金属学会, 2008.
- [4] 张景涛, 朴香兰, 朱慎林. AO27水-苯酚-碳酸二甲酯-正己烷液液相平衡的测定与关联[C]//第一届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(上). 北京: 中国化工学会化学工程专业委员会编, 2004.
- [5] 杨楚芬, 钱宇, 章莉娟, 等. 甲基异丁基酮-水-苯酚三元物系液液相平衡数据的测定与关联[C]//第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(上). 北京: 中国化工学会化学工程专业委员会编, 2006.
- [6] 陈钟秀, 顾飞燕, 胡望明. 化工热力学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [7] 华南理工大学物理化学教研室. 物理化学实验[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2003.
- [8] 刘勇健, 孙康. 物理化学实验[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005.
- [9] 葛华才, 刘仕文, 蒋荣英. 环己烷-水-乙醇三元液系相图测定实验[J]. 实验技术与管理, 2011, 12(28): 34-43.
- [10] 居红芳, 徐桦, 邵艳芳, 等. 水-环己烷-乙醇体系的液液平衡研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 8(4): 643-647.