



浙江大学

Zhejiang University

分馏





浙江大学

Zhejiang University

一、实验目的

- 1、熟悉和掌握分馏的基本原理，应用范围。
- 2、掌握分馏柱的工作原理和常压下的简单分馏操作方法。





二、实验原理

蒸馏是提纯液体物质和分离混合物的一种常用方法。蒸馏时混合液体中各组分的沸点要相差 30°C 以上，才可以进行分离。

应用分馏柱将几种沸点相近的混合物进行分离的方法称为分馏。它在化学工业和实验室中被广泛应用。现在最精密的分馏设备已能将沸点相差仅 $1 - 2^{\circ}\text{C}$ 的混合物分开。利用分馏来分离混合物的原理与蒸馏是一样的，实际上分馏就是多次蒸馏。



将几种具有不同沸点而又可以完全互溶的液体混合物加热，当其总蒸气压等于外界压力时，就开始沸腾气化，蒸气中易挥发液体的成分较在原混合液中为多。为了简化，我们仅讨论混合物是二组分理想溶液的情况，所谓理想溶液即是指在这种溶液中，相同分子间的相互作用与不同分子间的相互作用是一样的。也就是各组分在混合时无热效应产生，体积没有改变。只有理想溶液才遵守拉乌尔定律。



拉乌尔定律

溶液中每一组分的蒸气压等于此纯物质的蒸气压和它在溶液中的摩尔分数的乘积。亦即：

$$p_A = p_A^\circ x_A$$

$$p_B = p_B^\circ x_B$$

p_A 、 p_B 分别为溶液中A和B组分的分压。 p_A° 、 p_B°

分别为纯A和纯B的蒸气压， x_A 和 x_B 别为A和B在溶液中的摩尔分数。

溶液的总蒸气压： $p = p_A + p_B$





道尔顿分压定律

根据道尔顿分压定律，气相中每一组分的蒸气压和它的摩尔分数成正比。因此在气相中各组分蒸气的成分为：

$$x_A^{\text{气}} = \frac{p_A}{p_A + p_B} \quad x_B^{\text{气}} = \frac{p_B}{p_A + p_B}$$

由上式推知，组分B在气相和溶液中的相对浓度为：

$$\frac{x_B^{\text{气}}}{x_B} = \frac{p_B}{p_A + p_B} \cdot \frac{p_B^{\circ}}{p_B} = \frac{1}{x_B + \frac{p_A^{\circ}}{p_B^{\circ}} x_A}$$



因为在溶液中 $x_A + x_B = 1$,

所以若 $p_A^\circ = p_B^\circ$, 则 $x_B^{\text{气}}/x_B = 1$,

表明这时液相的成分和气相的成分完全相同,
这样的A和B就不能用蒸馏(或分馏)来分离。

如果 $p_B^\circ > p_A^\circ$ 则 $x_B^{\text{气}}/x_B > 1$

表明沸点较低的B在气相中的浓度较在液相中为大
(在 $p_B^\circ < p_A^\circ$ 时, 也可作类似的讨论)。



在将此蒸气冷凝得到的液体中，B的组份比在原来的液体中多（这种气体冷凝的过程就相当于蒸馏的过程）。如果将所得到的液体再进行汽化，在它的蒸气经冷凝后的液体中，易挥发的组份又将增加。如此多次重复，最终就能将这两个组份分开（凡是形成共沸混合物的不能分开）。

分馏就是利用分馏柱来实现这一（多次重复）的蒸馏过程。



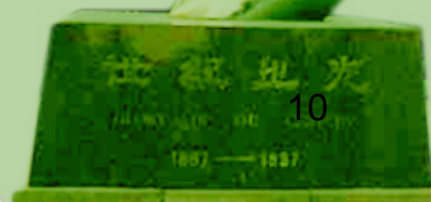


在分馏柱内，当上升的蒸气与下降的冷凝液互相接触时，上升的蒸气部分冷凝放出热量使下降的冷凝液部分气化，两者之间发生了热量交换，其结果，上升蒸气中低沸点组分增加，最后被蒸馏出来，而高沸点组分不断流回到加热的容器中。





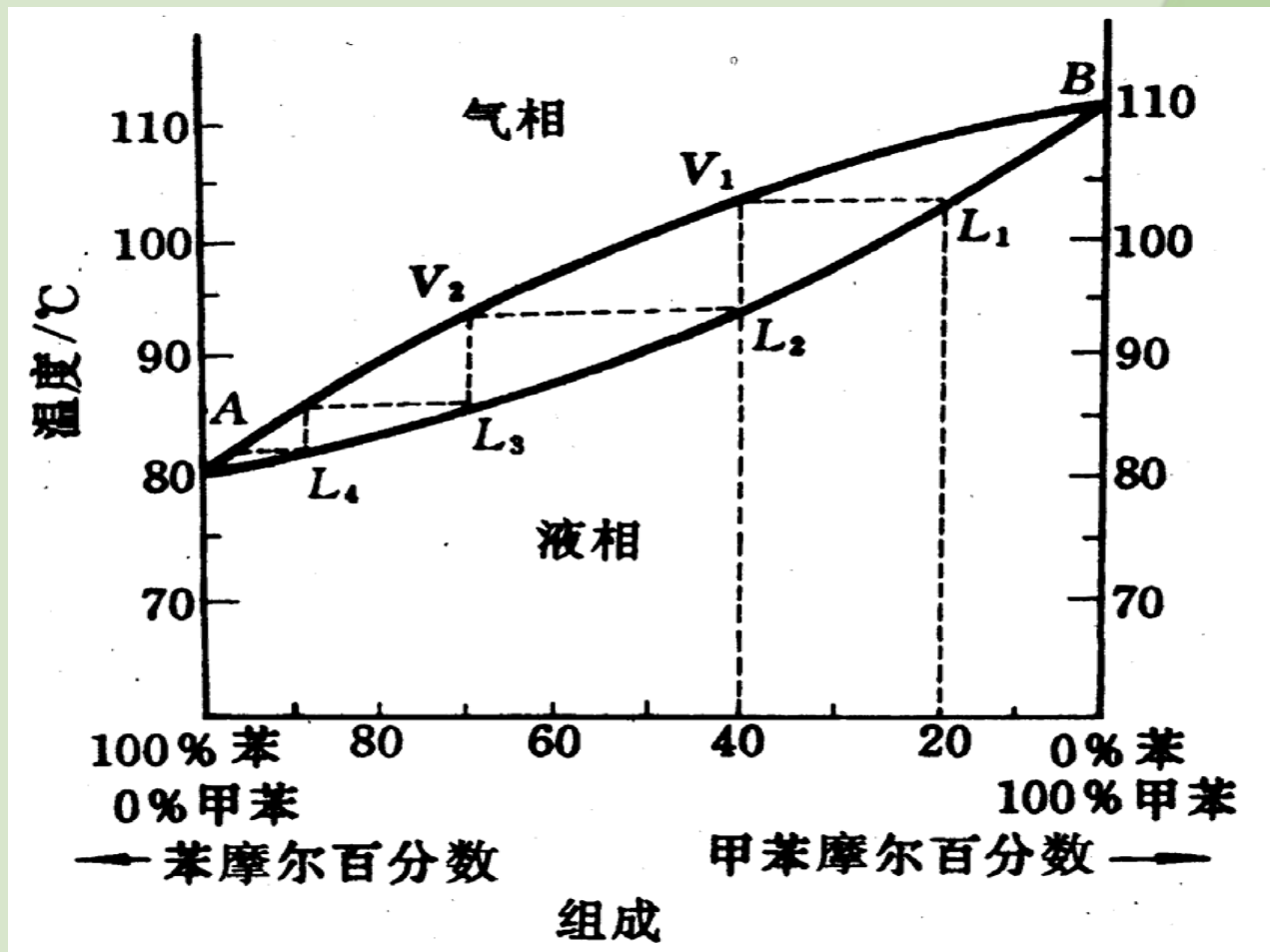
为了解分馏原理最好是应用恒压下的**沸点—组成曲线图** (称为**相图**, 表示这两组分体系中相的变化情况)。通常它是用实验测定在各温度时气液平衡状况下的气相和液相的组成, 然后以横坐标表示组成, 纵坐标表示温度而作出的 (如果是理想溶液, 则可直接由计算作出)。下图即是大气压下的苯—甲苯溶液的**沸点—组成图**





浙江大学

ZheJiang University



苯—甲苯溶液的沸点—组成图





从图中可以看出，由苯20%和甲苯80%组成的液体 (L_1) 在 102°C 时沸腾，和此液相平衡的蒸气 (V_1) 组成约为苯40%和甲苯60%。若将此组成的蒸气冷凝成同组成的液体 (L_2)，则与此溶液成平衡的蒸气 (V_2) 组成约为苯68%和甲苯32%。显然如此继续重复，即可获得接近纯苯的气相

在分馏过程中，有时可能得到与单纯化合物相似的混合物。它也具有固定的沸点和固定的组成。





其气相和液相的组成也完全相同，因此不能用分馏法进一步分离。这种混合物称为共沸混合物（或恒沸混合物）。共沸混合物虽然不能用分馏来进行分离，但它不是化合物，它的组成和沸点随压力而改变，用其它方法破坏共沸组分后再蒸馏可以得到纯粹的组分。

几种常见的共沸混合物见下表





组 成(沸点/℃)		共沸混合物	
		沸点/℃	各组分含量
二 元 共 沸 混 合 物	水(100) 乙醇(78.5)	78.2	4.4 95.6
	水(100) 苯(80.1)	69.4	8.9 91.1
	乙醇(78.5) 苯(80.1)	67.8	32.4 67.6
	水(100) 氯化氢(-83.7)	108.6	79.8 20.2
	丙酮(56.2) 氯仿(61.2)	64.7	20.0 80.0





组 成(沸点/℃)	共沸混合物	
	沸点/℃	各组分含量
三元共沸混合物	水(100)	7.4
	乙醇(78.5)	64.6
	苯(80.1)	18.5
三元共沸混合物	水(100)	74.1
	丁醇(117.7)	29.0
	乙酸丁酯(126.5)	90.7
		8.0
		63.0



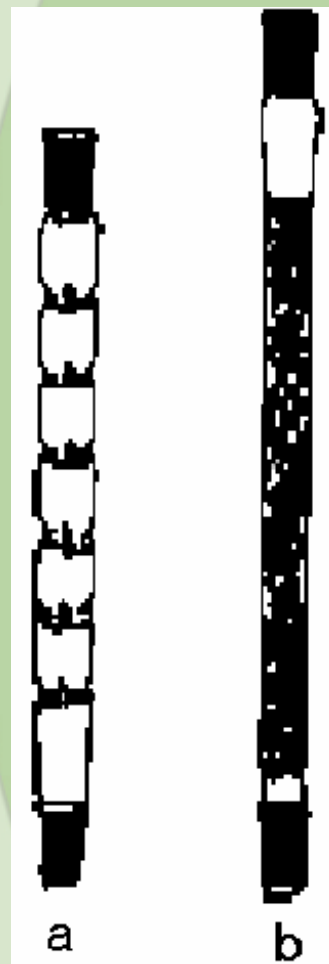


三、分馏过程

1、分馏柱

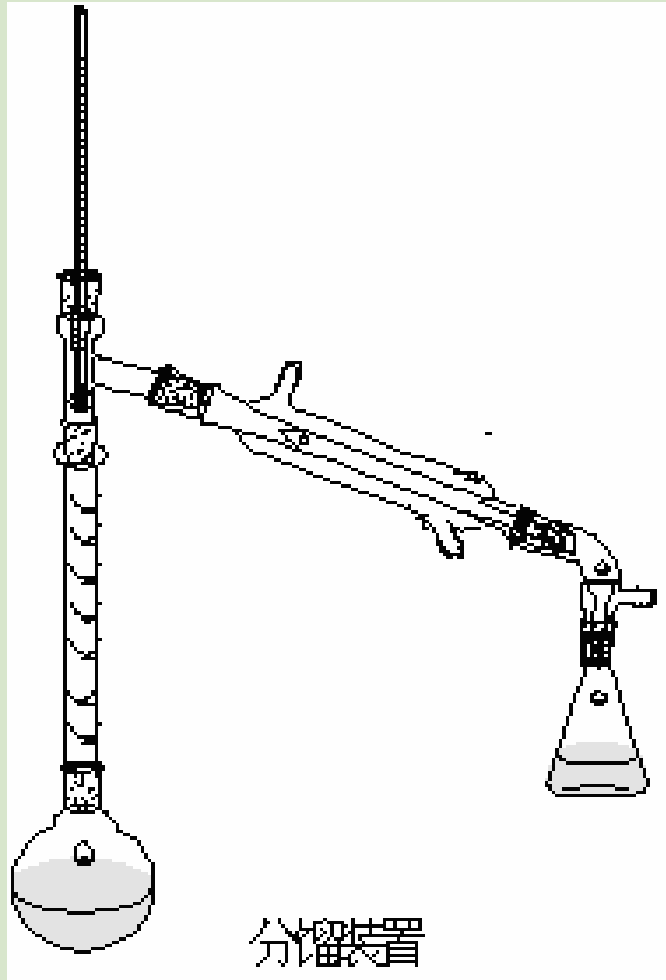
分馏柱主要是一根长而垂直、柱身有一定形状的空管，或在管中填以特制的填料。总的目的是要增大液相和气相接触的面积，提高分离效果。常见的分馏柱如右图所示

a 韦氏 (Vigreux) 分馏柱
b 填充式分馏柱





2、分馏装置的正确安装

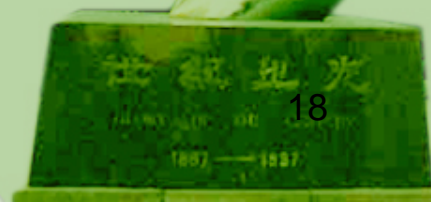


分馏装置包括热源、蒸馏器、分馏柱、冷凝管和接受器五个部分组成（如图），安装操作与蒸馏类似，自下而上，先夹住蒸馏瓶，再装上韦氏分馏柱和蒸馏头、然后装上冷凝管、接液管及接收瓶。



3、分馏操作步骤

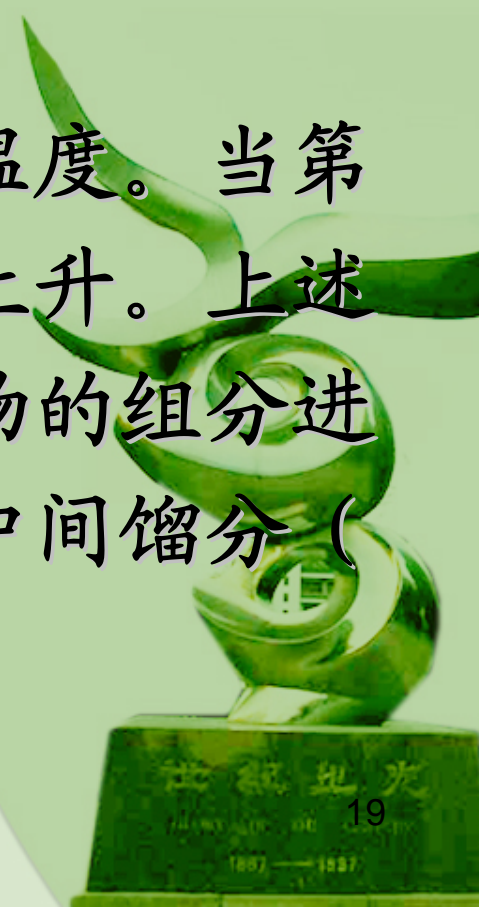
分馏操作和蒸馏大致相同，将待分馏的化合物放入圆底烧瓶中，加入2-3粒沸石，柱外可用石棉绳包住，这样可以减少柱内热量的散发，减少风和室温的影响。选用合适的热源加热，液体沸腾后要注意调节浴温，使蒸气慢慢升入分馏柱，约10-15分钟后蒸气达到柱顶（可用手摸柱壁，若烫手表示蒸气已达该处）。





当冷凝管中有蒸馏液流出时，控制加热速度，使馏出液以1滴/2-3秒的速度蒸出。这样可以达到较好的分馏效果。

待低沸点组分蒸完后，再渐渐升高温度。当第二个组分蒸出时会产生沸点的迅速上升。上述情况是假定分馏体系有可能将混合物的组分进行严格的分馏。一般则有相当大的中间馏分（除非沸点相差很大）。





四、实验注意事项

要很好地进行分馏，必须注意下列几点：

- 1、分馏一定要缓慢进行，控制好恒定的蒸馏速度（1滴/2-3s），这样，可以得到比较好的分馏效果。
- 2、要使有相当量的液体沿柱流回烧瓶中，即要选择合适的回流比，使上升的气流和下降液体充分进行热交换，使易挥发组分尽量上升，难挥发组分尽量下降，分馏效果更好。





3、必须尽量减少分馏柱的热量损失和波动。柱的外围可用石棉绳包住，这样可以减少柱内热量的散发，减少风和室温的影响，也减少了热量的损失和波动，使加热均匀，使分馏操作平稳地进行。





五、思考题

- 1、分馏和蒸馏在原理及装置上有哪些异同？如果是两种沸点很接近的液体组成的混合物能否用分馏来提纯呢？
- 2、若加热太快，馏出液 $> 1 - 2$ 滴 / s（每秒钟的滴数超过要求量），用分馏分离两种液体的能力会显著下降，为什么？
- 3、用分馏柱提纯液体时，为了取得较好的分离效果，为什么分馏柱必须保持有一定的回流液？





- 4、在分离两种沸点相近的液体时，为什么装有填料的分馏柱比不装填料的效率高？
- 5、什么叫共沸物？为什么不能用分馏法分离共沸混合物？
- 6、在分馏时通常用水浴或油浴加热，它比直接火加热有什么优点？

