

Milano, Marzo 2014

**Università degli Studi di Milano  
Corso di Laurea in Chimica Industriale**

**Laboratorio di Processi e Impianti Industriali Chimici I**

**Determinazione dell'equilibrio Liquido-Vapore  
(condizioni isobare)**

**apparecchi di HALA**

**Miscela: ACQUA + ETANOLO**

**Dott. C. PIROLA**

**D.ssa I. ROSSETTI**

**Dr. G. Chiarello**

**Dr. F. Galli**

**Dr. A Comazzi**

**A.A. 2013-2014**

## SCOPO DELL'ESPERIENZA:

Determinazione sperimentale dei dati di equilibrio liquido(L)-vapore(V) per la miscela acqua e etanolo mediante misure di composizione (X e Y) delle due fasi L e V rispettivamente e della temperatura (T) in equilibrio a pressione fissata (P).

I dati di equilibrio liquido-vapore ottenuti sperimentalmente permettono di valutare i coefficienti di attività per la fase liquida ( $\gamma_i$ ) calcolati assumendo che la fase vapore si comporti idealmente.

Dai dati ottenuti si costruiranno i seguenti diagrammi:

1. il diagramma temperatura-composizione (T vs.  $x_i$  e T vs.  $y_i$ ) a P costante
2. il diagramma di equilibrio liquido-vapore ( $y_i$  vs  $x_i$ ) a P costante
3. il diagramma, in scala semilogaritmica, per l'andamento dei logaritmi dei coefficienti di attività ( $\ln \gamma_i$ ) in funzione della frazione molare del componente più volatile (etanolo) a P costante
4. inoltre si valuterà la consistenza termodinamica dei dati raccolti mediante il metodo di Redlich-Kister-Herington (RKH). Tale metodo, com'è noto, consiste nel valutare nell'intervallo  $x_1=0$   $x_1=1$  il valore di  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  (1=etanolo , 2=acqua) ed eseguire l'integrale:

$$I = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 \quad (\mathbf{T,P \text{ costanti}})$$

per verificare che esso sia nullo. Il valore di I è calcolato per integrazione numerica.

Il metodo di RKH applicato in tal modo è approssimato perché i dati ricavati dall'esperienza sono in realtà isobari, ma non isotermi, come invece richiederebbe la formula sopra scritta.

## **APPARATO E PROCEDURA SPERIMENTALE**

Nella linea di distillazione predisposta vi sono un ebullimetro e due distillatori di HALA collegati ad una linea mantenuta ad un valore di pressione costante (il valore nominale di pressione sarà compreso tra 760 e 350 mmHg; ad ogni gruppo verrà indicato il valore di pressione a cui effettuare le misure). Le condizioni isobare vengono mantenute mediante un sistema di pompaggio ed una serie di valvole di regolazione che mantengono fissa la pressione durante lo svolgimento dell'intera prova.

### **Ebullimetro di Swietowslaski (1):**

Nell'ebullimetro viene introdotta acqua purissima (*HPLC grade*) che bolle a riflusso per l'intera durata della prova.

Il valore di pressione a cui viene svolta l'intera sperimentazione viene misurata con precisione mediante determinazione della temperatura di ebollizione dell'acqua nell'ebullimetro (si vedano le tabelle dove è riportata la tensione di vapore dell'acqua in mm Hg in funzione della temperatura in °C).

### **HALA (2)**

Il distillatore è riempito con ca. 65 cc di ETANOLO e 5 cc di ACQUA.

Durante la sperimentazione viene variata la composizione della miscela arricchendola in acqua (N.B.: preservare sempre il volume totale dei fluidi in circolazione, 70 cc, togliendo quindi un volume di miscela pari all'aggiunta).

Mandare a riflusso la miscela per ca. 1h.

Al raggiungimento dell'equilibrio (valore costante della temperatura di distillazione della miscela e composizione costante dei due componenti nelle due fasi) effettuare le analisi del liquido e del vapore (vapore condensato), per la determinazione analitica (gas-cromatografica) della composizione delle due fasi ( $x_E + x_C$  e  $y_E + y_C$ ).

Procedere alla variazione della composizione della miscela nel distillatore:

per la I° variazione: estrarre circa 5cc di liquido e reintrodurre 5cc di acqua (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre costante intorno a 70cc);

per la II° variazione: estrarre circa 10cc di liquido e reintrodurre 10cc di acqua (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre circa costante intorno a 70cc);

per la III° variazione: estrarre circa 15cc di liquido e reintrodurre 15cc di acqua (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre circa costante intorno a 70cc);

**EFFETTUARE UN TOTALE (MINIMO) DI CINQUE PUNTI DI COMPOSIZIONE DI EQUILIBRIO.**

### **HALA (3)**

Il distillatore è riempito con ca. 70 cc di ACQUA e 1 cc di ETANOLO.

Durante la sperimentazione viene variata la composizione della miscela arricchendola in etanolo (N.B.: preservare sempre il volume totale di fluidi in circolazione, 70 cc).

Mandare a riflusso la miscela per ca. 1h.

Al raggiungimento dell'equilibrio (valore costante della temperatura di distillazione della miscela e composizione costante dei due componenti nelle due fasi) effettuare le analisi del liquido e del vapore (condensato), per la determinazione analitica (gascromatografica) della composizione delle due fasi ( $x_E + x_C$  e  $y_E + y_C$ ).

Procedere alla variazione della composizione della miscela nel distillatore:

per la I° variazione: estrarre circa 5cc di liquido e reintrodurre 5cc di etanolo (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre costante intorno a 70cc);

per la II° variazione: estrarre circa 10cc di liquido e reintrodurre 10cc di etanolo (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre circa costante intorno a 70cc);

per la III° variazione: estrarre circa 15cc di liquido e reintrodurre 15cc di etanolo (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre circa costante intorno a 70cc);

**EFFETTUARE UN TOTALE (MINIMO) DI CINQUE PUNTI DI COMPOSIZIONE DI EQUILIBRIO.**

**NOTA:**

Nel caso si abbia tempo e si voglia riprodurre uno o più punti ( $x,y,T$ ) per verificare la precisione delle misure si può operare come segue:

per la IV° variazione e successive: estrarre circa 10cc di liquido e reintrodurre 10cc di acqua se si lavora sull'Hala 2 o di etanolo se si lavora sull'Hala 3 (il volume nell'apparecchio deve mantenersi sempre circa costante intorno a 70cc);

La **Temperatura** viene determinata per via indiretta mediante delle termoresistenze al Platino (Pt-100). Per convertire il valore in ohm reso dal display in gradi centigradi si devono applicare le seguenti equazioni opportunamente elaborate:

Termoresistenza 1:  $R(\text{ohm}) = 0,3845 T(^{\circ}\text{C}) + 100,70$

Termoresistenza 2:  $R(\text{ohm}) = 0,3847 T(^{\circ}\text{C}) + 100,68$

Termoresistenza 3:  $R(\text{ohm}) = 0,3849 T(^{\circ}\text{C}) + 100,96$

Termoresistenza 4:  $R(\text{ohm}) = 0,3861 T(^{\circ}\text{C}) + 100,87$

Valide solo per la termoresistenza specificata in un range di temperature compreso tra 0°C e 200°C

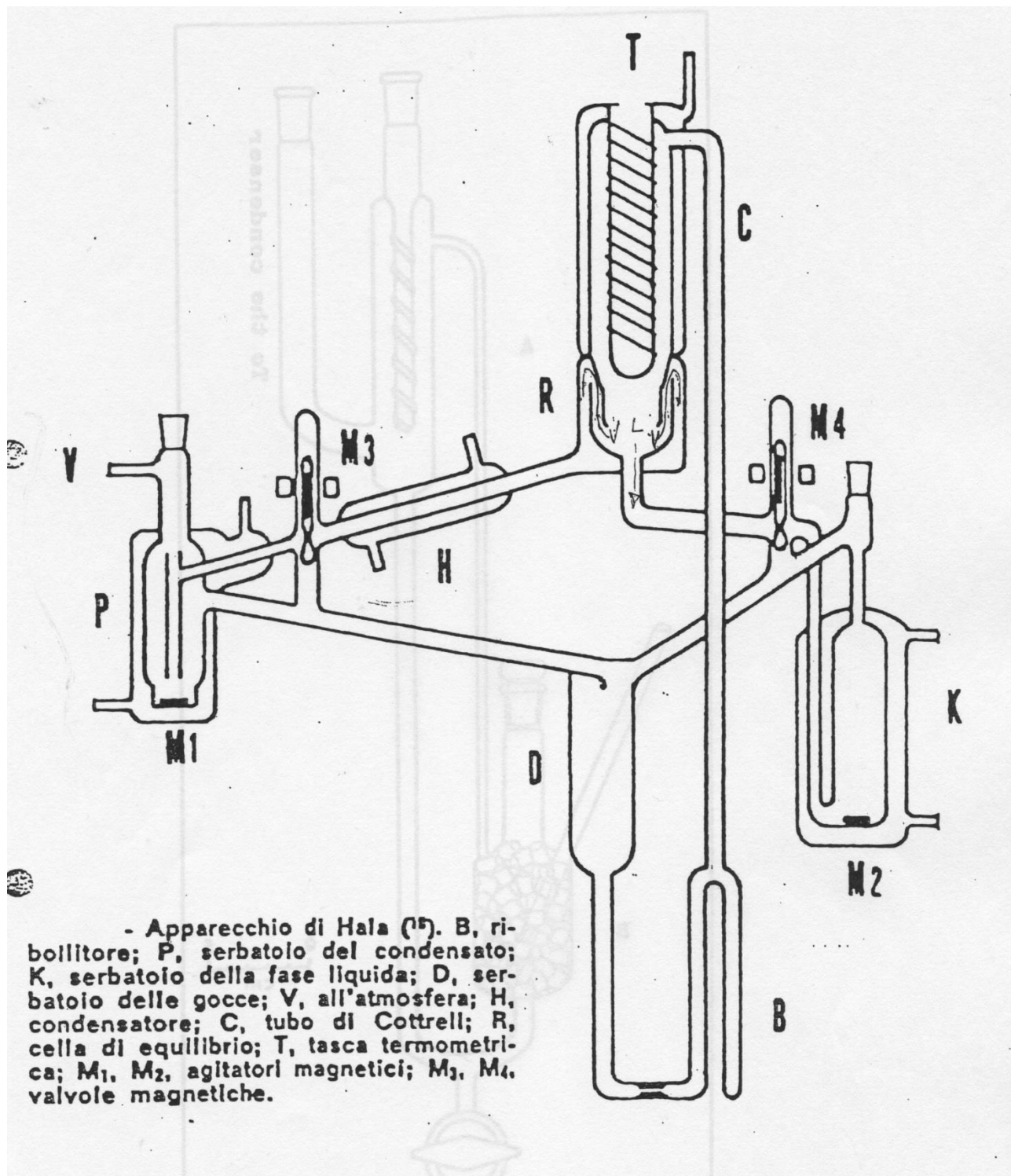
Si possono calcolare le tensioni di vapore dei due componenti con le seguenti equazioni:

**Equazione di Antoine** per due componenti (Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P, The properties of gases and liquids, fifth edition):

$$\log_{10} P^{\text{a}} = A - \frac{B}{t + C}$$

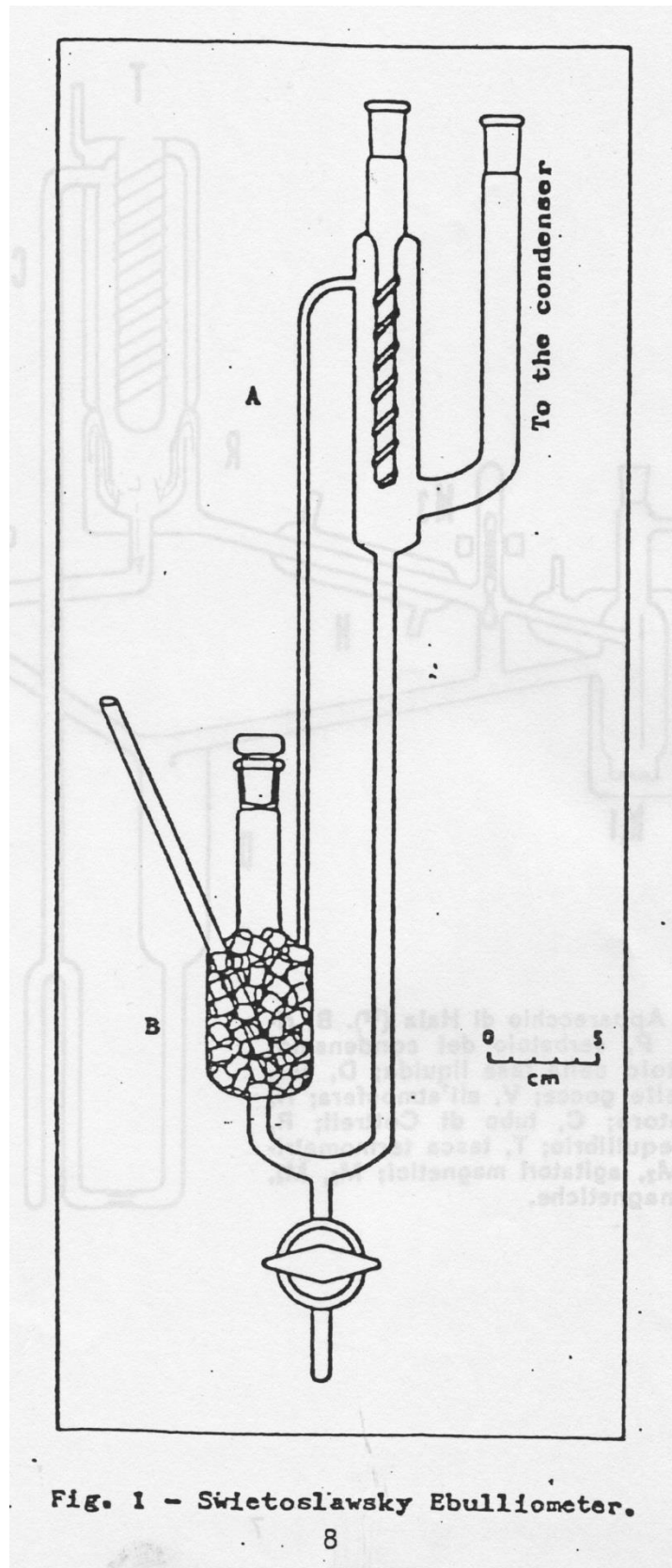
con **p** in bar e **t** in °C e dove

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
ACQUA :	5.11564	1687.537	230.17
ETANOLO:	5.33675	1648.220	230.918



- Apparecchio di Hala (15). B, ribollitore; P, serbatoio del condensato; K, serbatoio della fase liquida; D, serbatoio delle gocce; V, all'atmosfera; H, condensatore; C, tubo di Cottrell; R, cella di equilibrio; T, tasca termometrica; M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, agitatori magnetici; M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, valvole magnetiche.

Ebulliometro:





**CONDIZIONI ANALITICHE PER LA SEPARAZIONE DELLA**  
**MISCELA ACQUA+ETANOLO**

**Analisi Cromatografica Isoterma a 180°C**

Colonna: Poraplot

Detector: FID con attenuazione  $10^2$

Gas carrier: He, P = 250 kPa

Iniezione: ca. 0.2  $\mu$ l

Temperatura Iniettore: 200°C

Temperatura Detector: 200°C

Temperatura Filamento: 250°C

Temperatura Forno Cromatografico: 180°C

# Tabella tensione vapore acqua

## VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C

Pressure of aqueous vapor over water in mm. of Hg for temperatures from -15.8 to 100°C. Values for fractional degrees between 50 and 89 were obtained by interpolation.

Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
-15	1.436	1.414	1.390	1.368	1.345	-5	3.163	3.115	3.069	3.022	2.976
-14	1.560	1.534	1.511	1.485	1.460	-4	3.410	3.359	3.309	3.259	3.211
-13	1.691	1.665	1.637	1.611	1.585	-3	3.673	3.620	3.567	3.514	3.461
-12	1.834	1.804	1.776	1.748	1.720	-2	3.956	3.898	3.841	3.785	3.730
-11	1.987	1.955	1.924	1.893	1.863	-1	4.258	4.196	4.135	4.075	4.016
-10	2.149	2.116	2.084	2.050	2.018	0	4.579	4.513	4.448	4.385	4.320
-9	2.326	2.289	2.254	2.219	2.184	0	4.579	4.647	4.715	4.785	4.855
-8	2.514	2.475	2.437	2.399	2.362	1	4.926	4.998	5.070	5.144	5.219
-7	2.715	2.674	2.633	2.593	2.553	2	5.294	5.370	5.447	5.525	5.605
-6	2.931	2.887	2.843	2.800	2.757	3	5.685	5.766	5.848	5.931	6.015

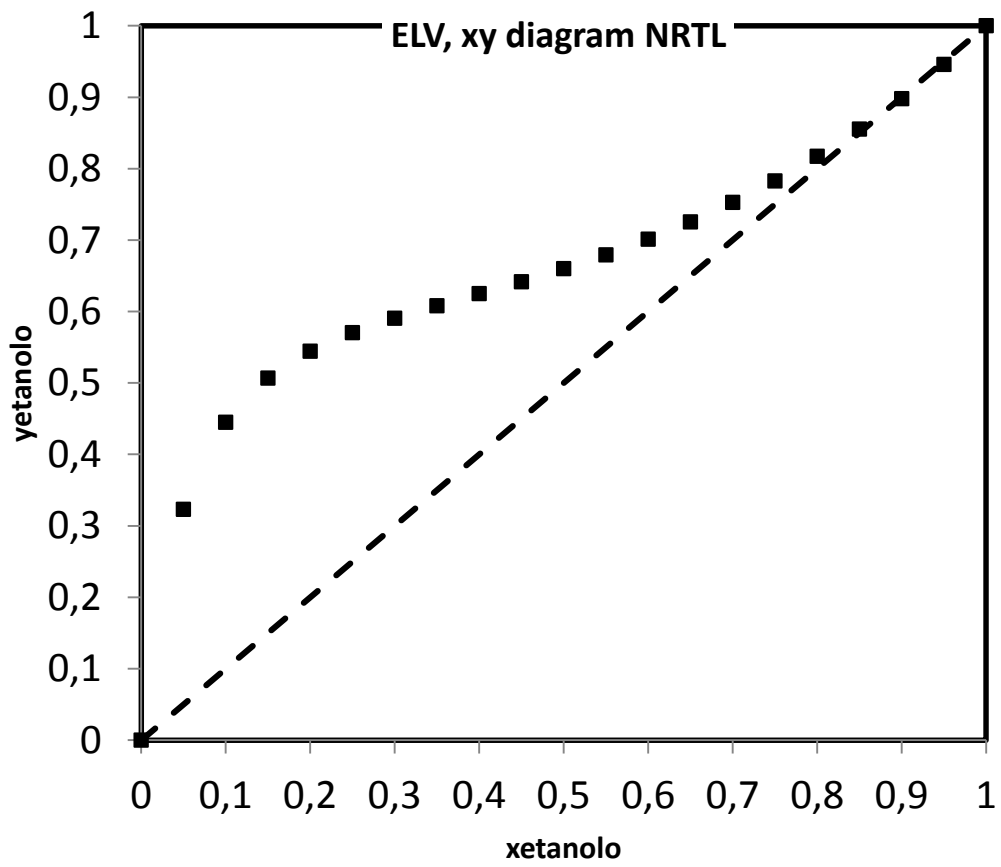
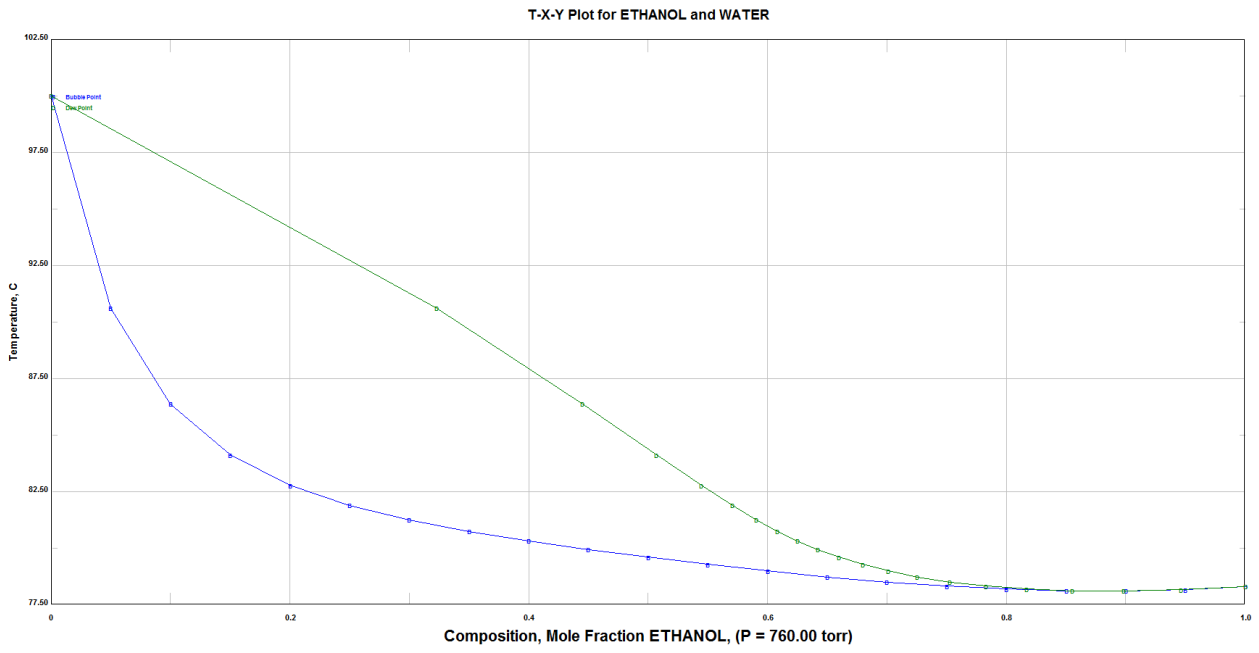
## VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C (continued)

Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
4	6.101	6.187	6.274	6.363	6.453	53	107.20	108.2	109.3	110.4	111.4
5	6.543	6.635	6.728	6.822	6.917	54	112.51	113.6	114.7	115.8	116.9
6	7.013	7.111	7.209	7.309	7.411	55	118.04	119.1	120.3	121.5	122.6
7	7.513	7.617	7.722	7.828	7.936	56	123.80	125.0	126.2	127.4	128.6
8	8.045	8.155	8.267	8.380	8.494	57	129.82	131.0	132.3	133.5	134.7
9	8.609	8.727	8.845	8.965	9.086	58	136.08	137.3	138.5	139.9	141.2
10	9.209	9.333	9.458	9.585	9.714	59	142.60	143.9	145.2	146.6	148.0
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380	60	149.38	150.7	152.1	153.5	155.0
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085	61	156.43	157.8	159.3	160.8	162.3
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833	62	163.77	165.2	166.8	168.3	169.8
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624	63	171.38	172.9	174.5	176.1	177.7
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461	64	179.31	180.9	182.5	184.2	185.8
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347	65	187.54	189.2	190.9	192.6	194.3
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284	66	196.09	197.8	199.5	201.3	203.1
18	15.477	15.673	15.871	16.071	16.272	67	204.96	206.8	208.6	210.5	212.3
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319	68	214.17	216.0	218.0	219.9	221.8
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422	69	223.73	225.7	227.7	229.7	231.7
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587	70	233.7	235.7	237.7	239.7	241.8
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815	71	243.9	246.0	248.2	250.3	252.4
23	21.068	21.324	21.583	21.845	22.110	72	254.6	256.8	259.0	261.2	263.4
24	22.377	22.648	22.922	23.198	23.476	73	265.7	268.0	270.2	272.6	274.8
25	23.756	24.039	24.326	24.617	24.912	74	277.2	279.4	281.8	284.2	286.6
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426	75	289.1	291.5	294.0	296.4	298.8
27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021	76	301.4	303.8	306.4	308.9	311.4
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697	77	314.1	316.6	319.2	322.0	324.6
29	30.043	30.392	30.745	31.102	31.461	78	327.3	330.0	332.8	335.6	338.2
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312	79	341.0	343.8	346.6	349.4	352.2
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261	80	355.1	358.0	361.0	363.8	366.8
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308	81	369.7	372.6	375.6	378.8	381.8
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457	82	384.9	388.0	391.2	394.4	397.4
34	39.898	40.344	40.796	41.251	41.710	83	400.6	403.8	407.0	410.2	413.6
35	41.175	42.644	43.117	43.595	44.078	84	416.8	420.2	423.6	426.8	430.2
36	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556	85	433.6	437.0	440.4	444.0	447.5
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157	86	450.9	454.4	458.0	461.6	465.2
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879	87	468.7	472.4	476.0	479.8	483.4
39	52.442	53.009	53.580	54.156	54.737	88	487.1	491.0	494.7	498.5	502.2
40	55.324	55.91	56.51	57.11	57.72	89	506.1	510.0	513.9	517.8	521.8
41	58.34	58.96	59.58	60.22	60.86	90	525.76	529.77	533.80	537.86	541.95
42	61.50	62.14	62.80	63.46	64.12	91	546.05	550.18	554.35	558.53	562.75
43	64.80	65.48	66.16	66.86	67.56	92	566.99	571.26	575.55	579.87	584.22
44	68.26	68.97	69.69	70.41	71.14	93	588.60	593.00	597.43	601.89	606.38
45	71.88	72.62	73.36	74.12	74.88	94	610.90	615.44	620.01	624.61	629.24
46	75.65	76.43	77.21	78.00	78.80	95	633.90	638.59	643.30	648.05	652.82
47	79.60	80.41	81.23	82.05	82.87	96	657.62	662.45	667.31	672.20	677.12
48	83.71	84.56	85.42	86.28	87.14	97	682.07	687.04	692.05	697.10	702.17
49	88.02	88.90	89.79	90.69	91.59	98	707.27	712.40	717.56	722.75	727.98
50	92.51	93.5	94.4	95.3	96.3	99	733.24	738.53	743.85	749.20	754.58
51	97.20	98.2	99.1	100.1	101.1	100	760.00	765.45	770.93	776.44	782.00
52	102.09	103.1	104.1	105.1	106.2	101	787.57	793.18	798.82	804.50	810.21

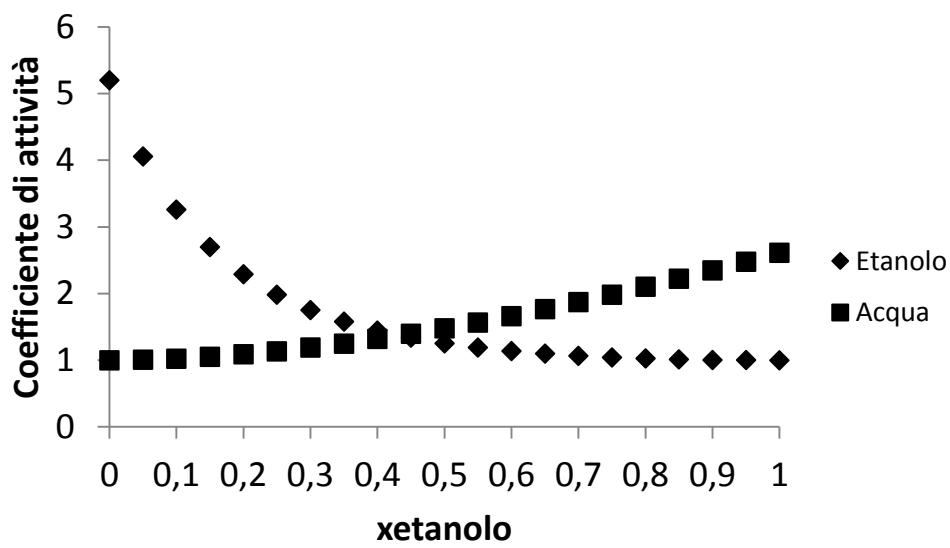
Ebulliometro			
	Resistenza	Temperatura	Pressione
	( $\Omega$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )	(Torr)
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			
9.			
10.			
11.			
12.			
13.			
14.			
15.			
16.			
17.			
18.			
19.			
20.			
<b>Valor medio</b>	<b><math>\pm</math></b>	<b><math>\pm</math></b>	<b><math>\pm</math></b>

### Tabella prelievi

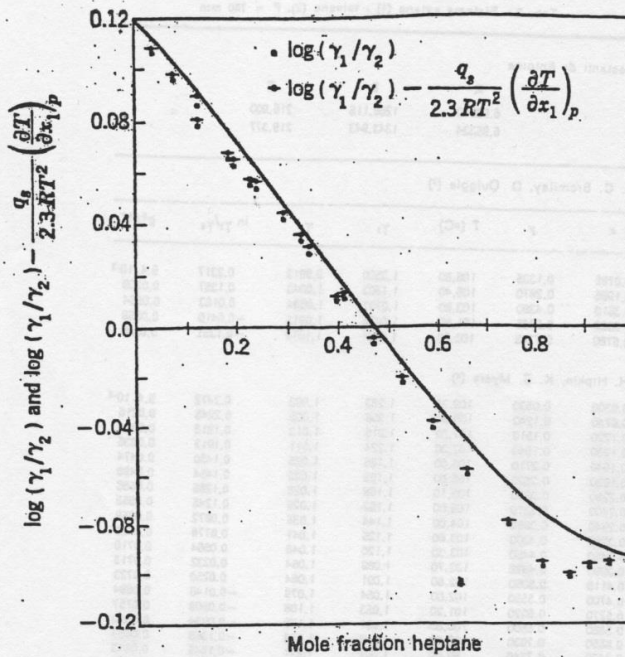
Prelievo	Resist/Temp	P°(E)	P°(Ces)	A.C. etanolo	A.C. acetone (standard)	A.C. etanolo	A.C. acetone (standard)	X(A)	X(E)	Y(A)	Y(E)	$\gamma$ (A)	$\gamma$ (E)	$\text{Ln}\gamma$ (A)	$\text{Ln}\gamma$ (E)
				Fase liquida		Fase vapore									



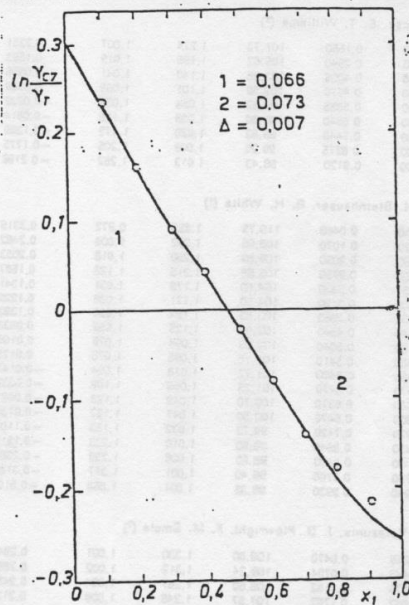
### NRTL, coefficienti di attività



Esempi consistenza termodinamica



1) FIG. 2-6. Results of Example 2-1. The curve is calculated from the three-constant Redlich-Kister equation with  $B_{H-T} = 0.1168$ ,  $C_{H-T} = -0.01328$ , and  $D_{H-T} = -0.01144$ .



2) Sistema n-eptano (1) - toluene (2) (5).

1) B.D. Smith : Design of Equilibrium Stage Process Mc Grow-Hill 1963, p 45  
 2) Bromiley E. C. et al Ind.Eng.Chem Int Ed 25, 1136 (1933)