

Перегонка и экстракция

Лекция 6

План лекции

- ТХ диаграммы для бинарной системы жидкость-пар
- Перегонка и ректификация
- Перегонка с водяным паром
- Трёхкомпонентные системы
- Экстракция

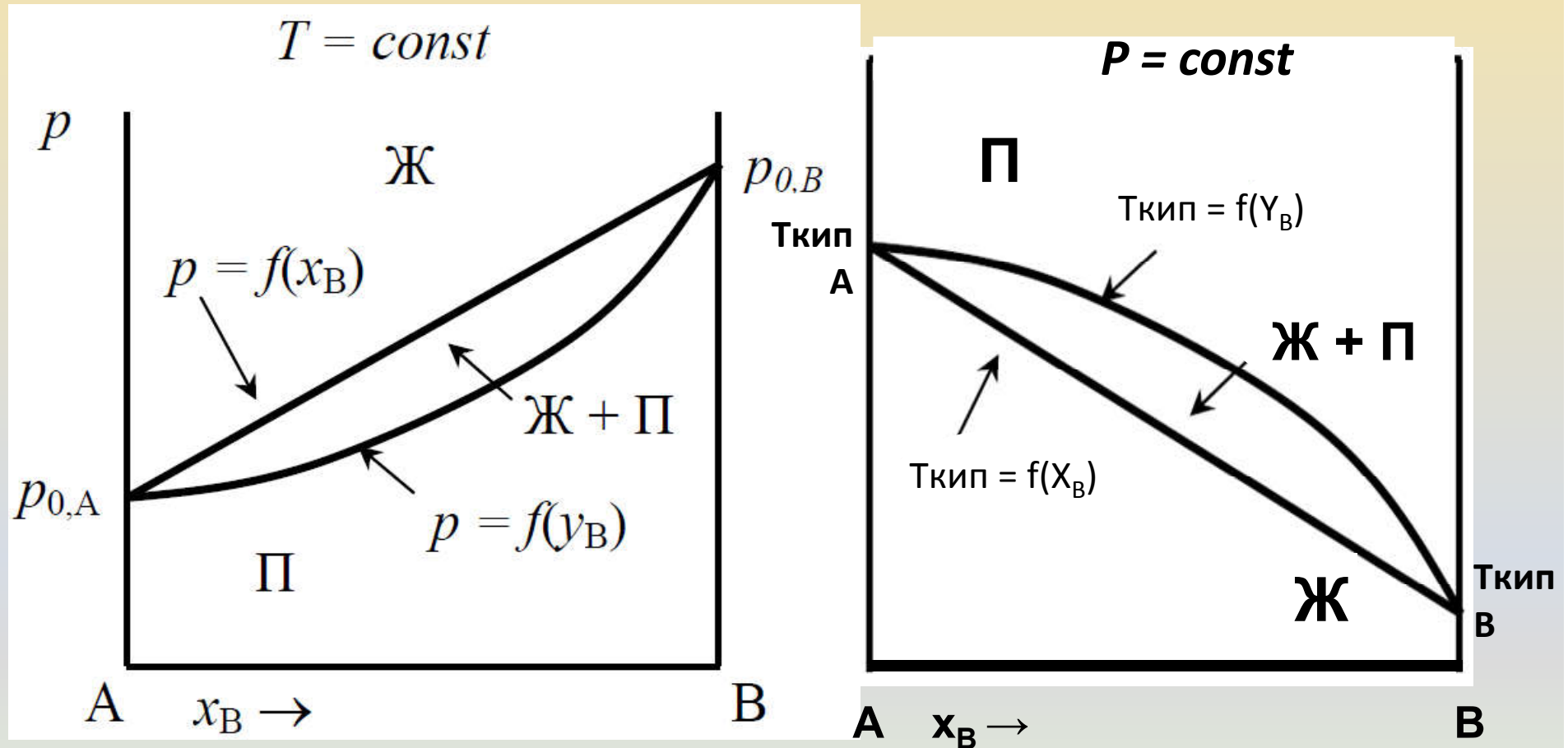
Построение ТХ-диаграмм

Для бинарной системы, состоящей из двух взаиморастворимых летучих жидкостей, график зависимости **давления пара** над раствором от состава представляет собой «**зеркальное отражение сверху вниз**» графика зависимости **температуры кипения** раствора от состава.

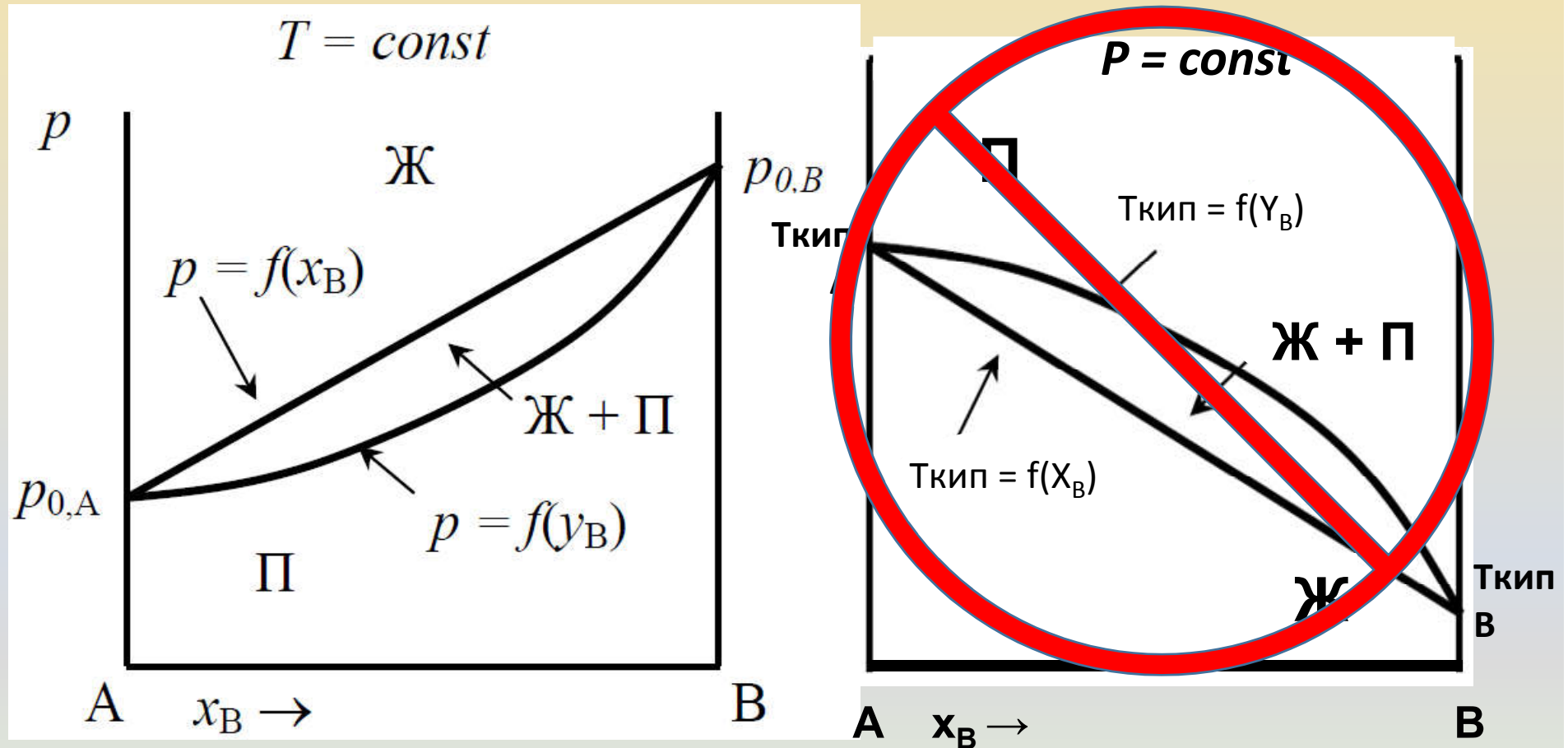
Чем выше P^0 , тем более летучим является вещество, тем ниже его $t_{\text{кип}}$.

Чем ниже P^0 , тем менее летучим является вещество, тем выше его $t_{\text{кип}}$.

РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма для идеального раствора?

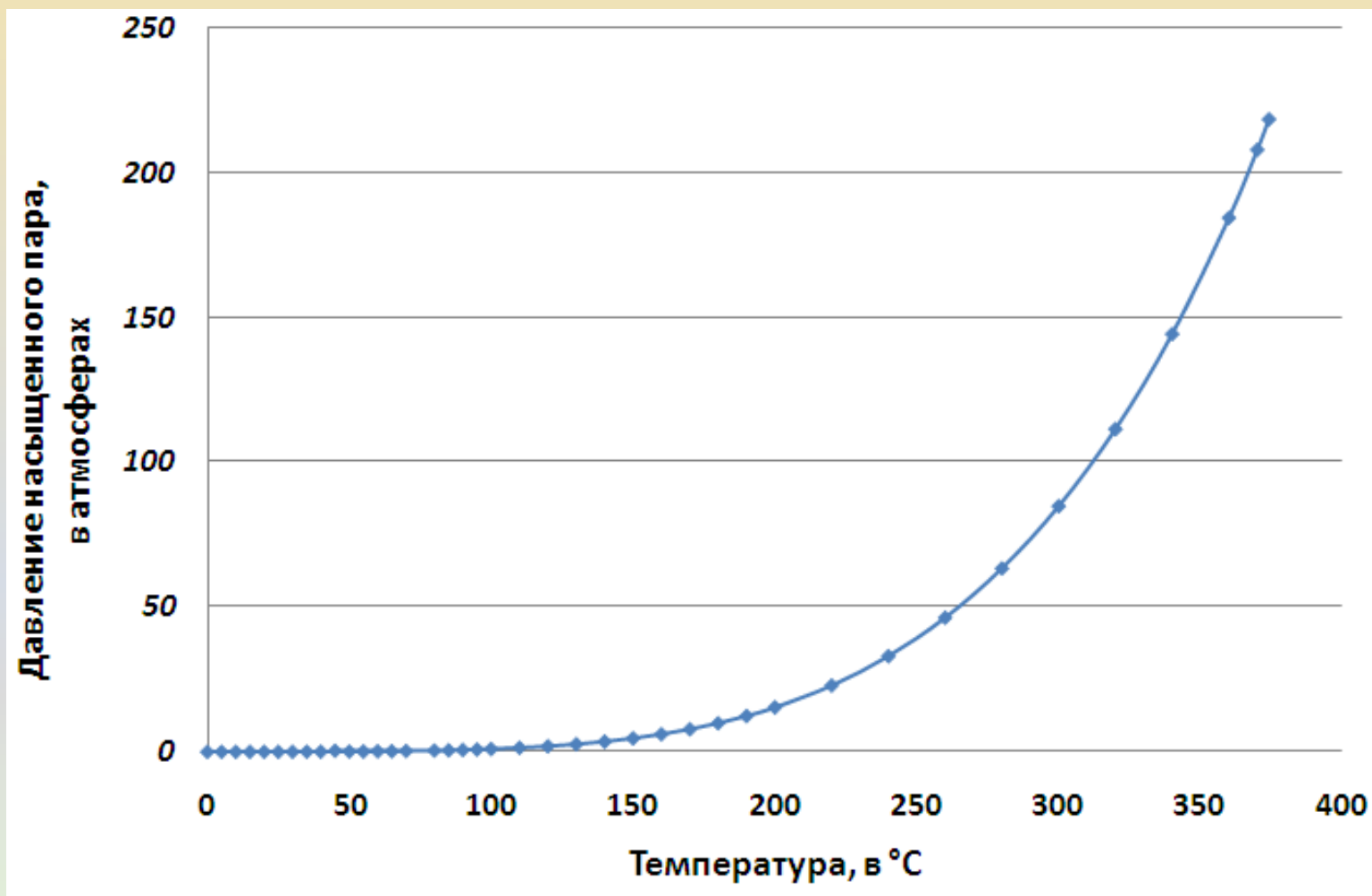


РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма для идеального раствора

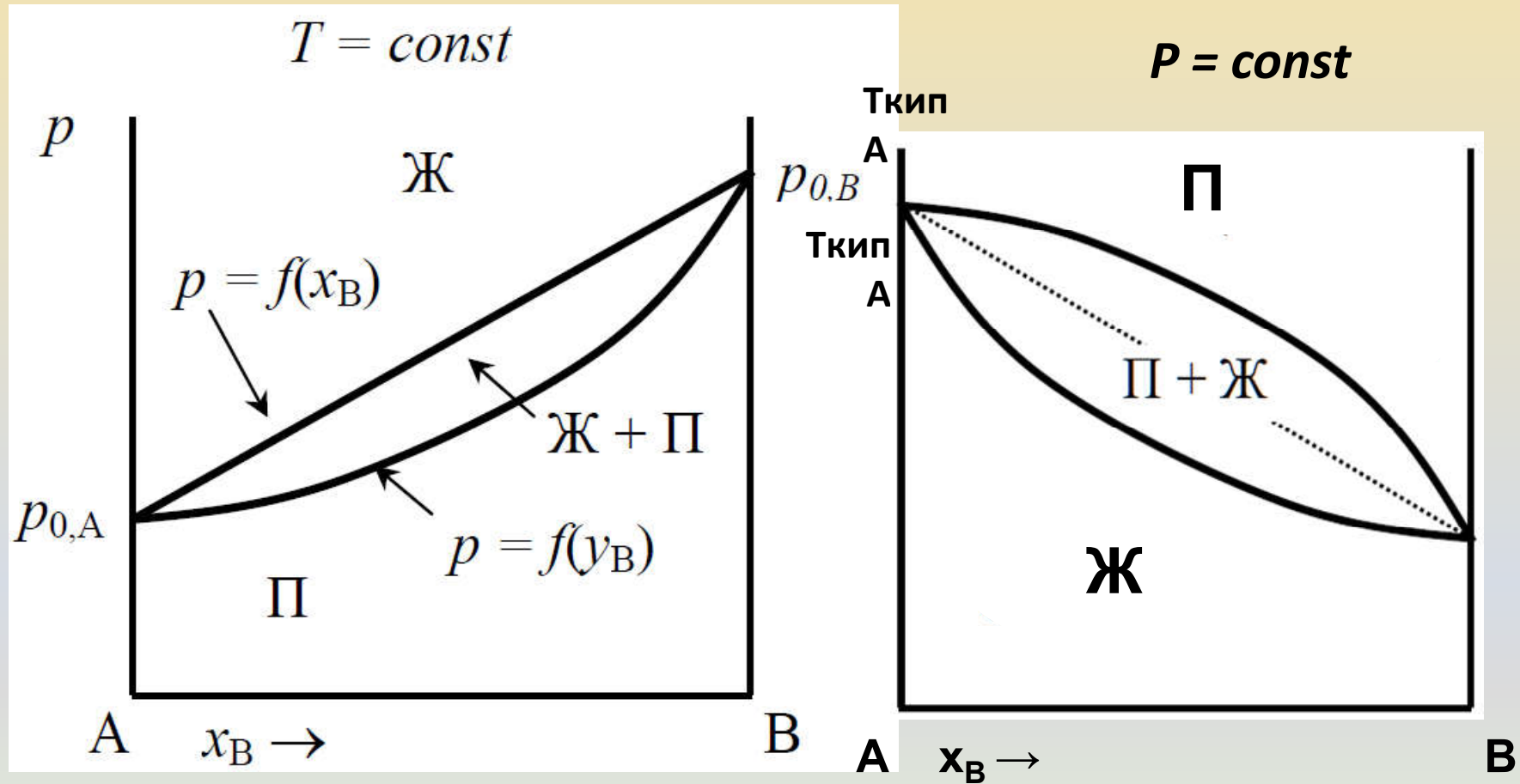


«Кривое зеркало»

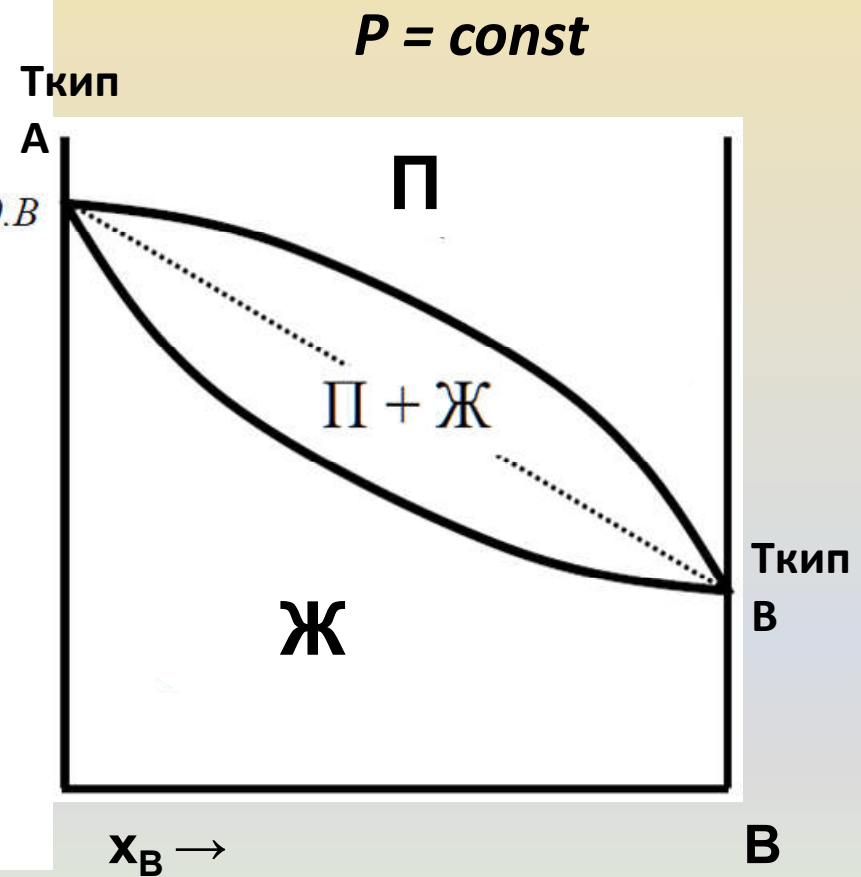
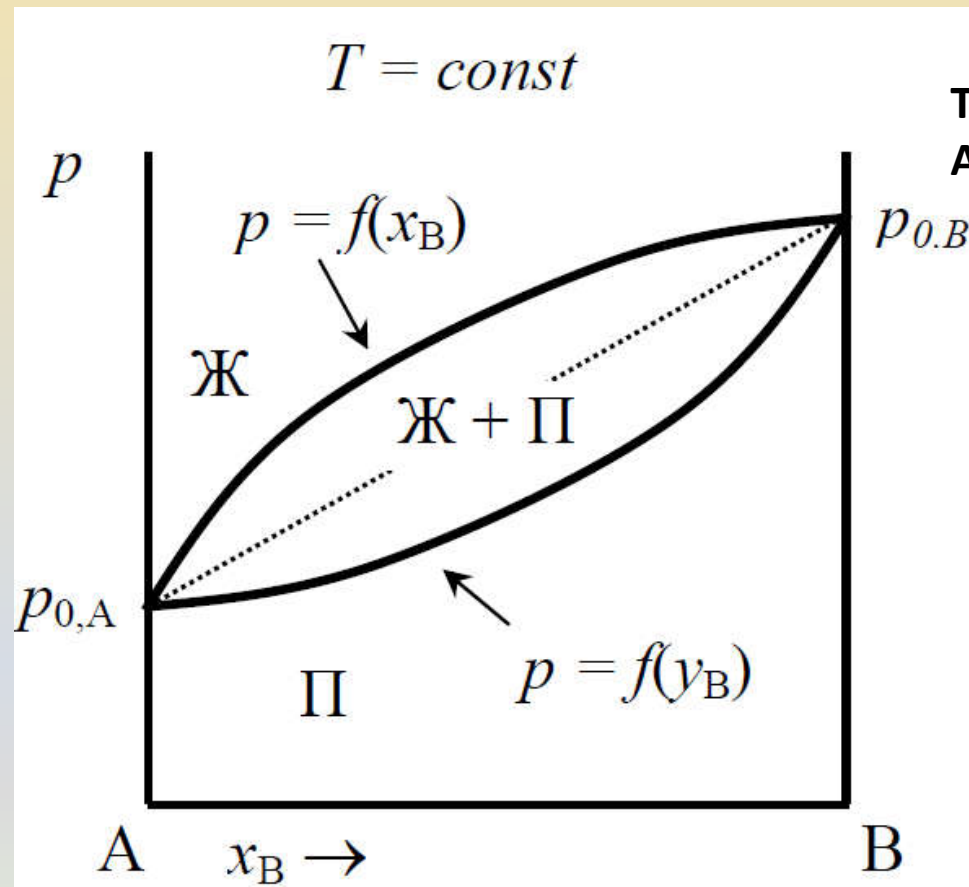
$$\ln(p_2/p_1) = [\Delta H_{\text{ф.п.}}/R] \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$



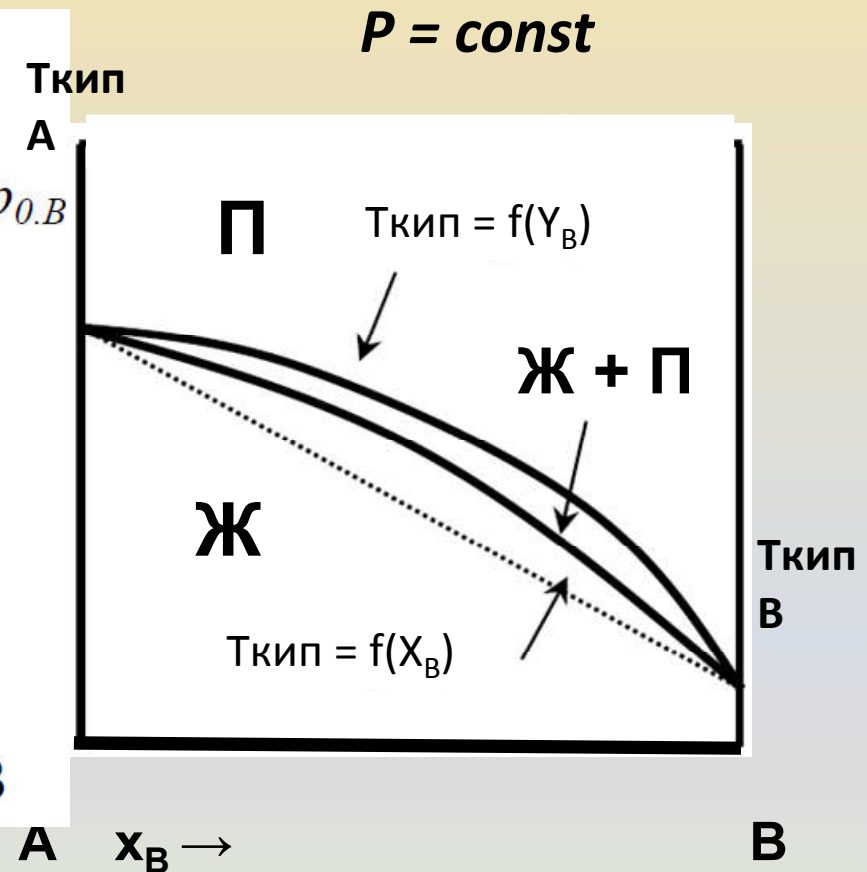
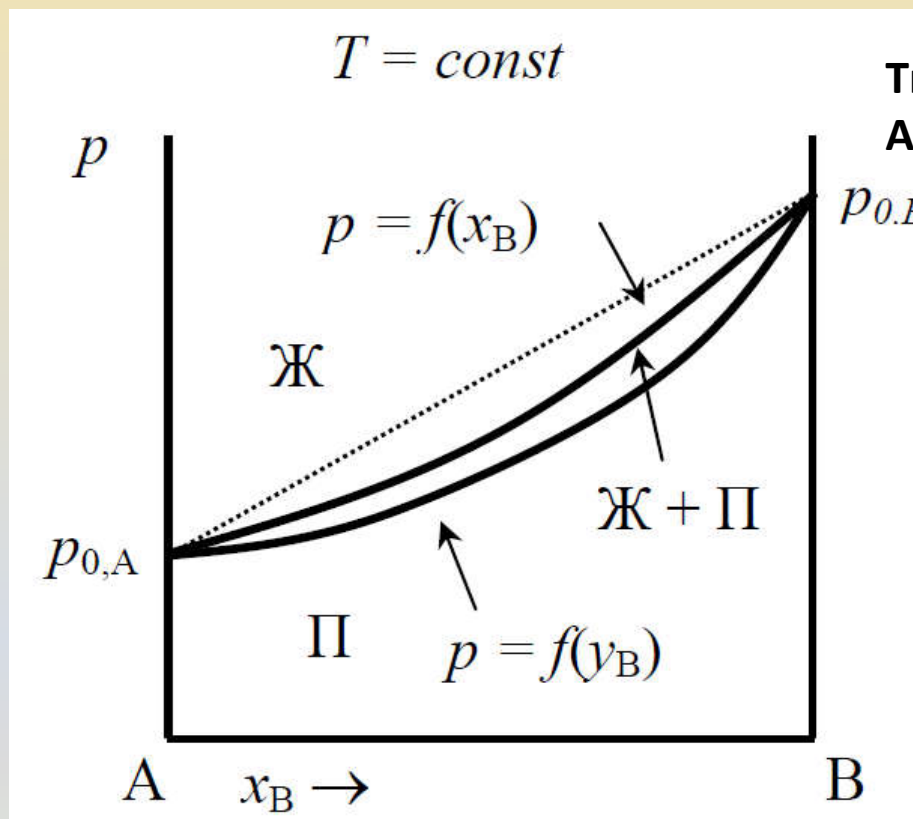
РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма для идеального раствора!



РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма для реального раствора с незначительными положительными отклонениями от закона Рауля

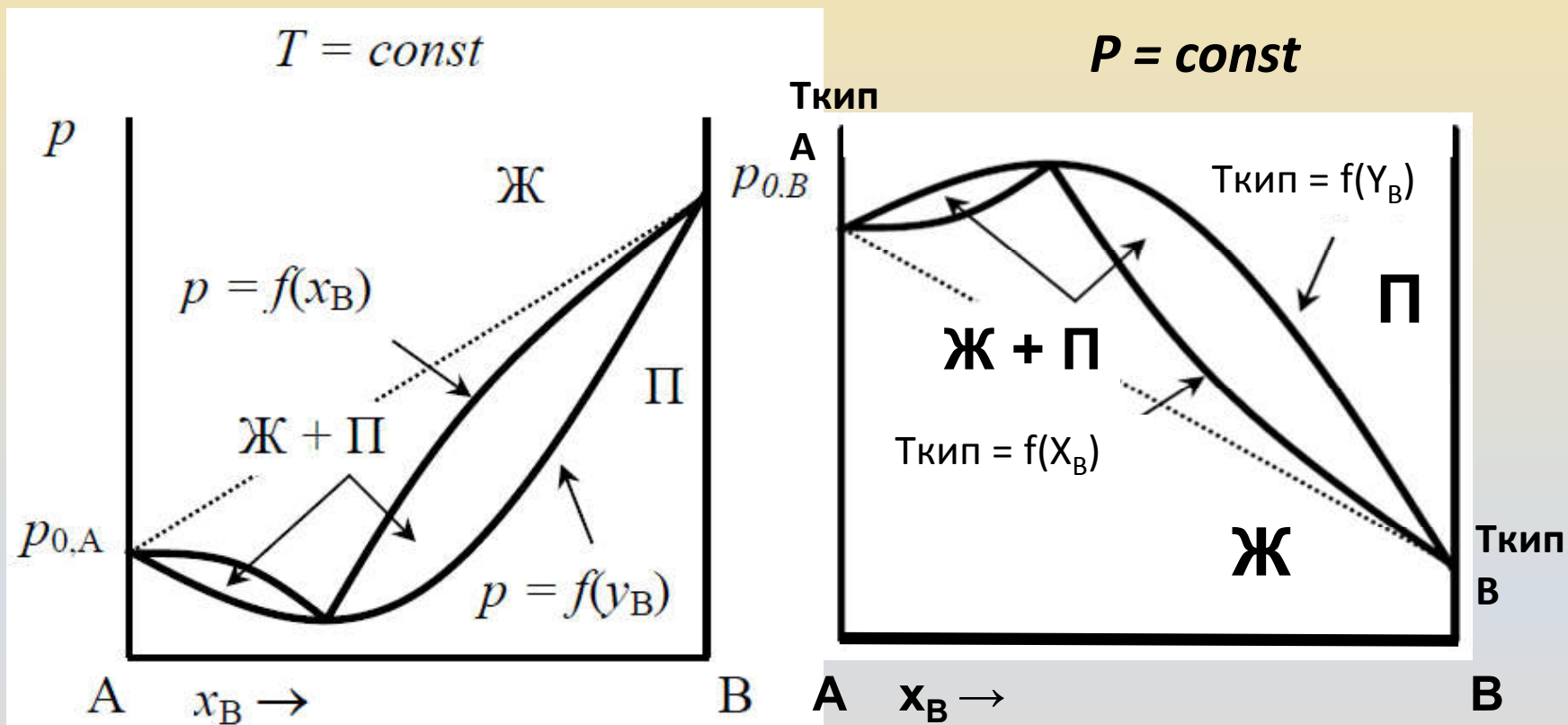


РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма для реального раствора с незначительными отрицательными отклонениями от закона Рауля



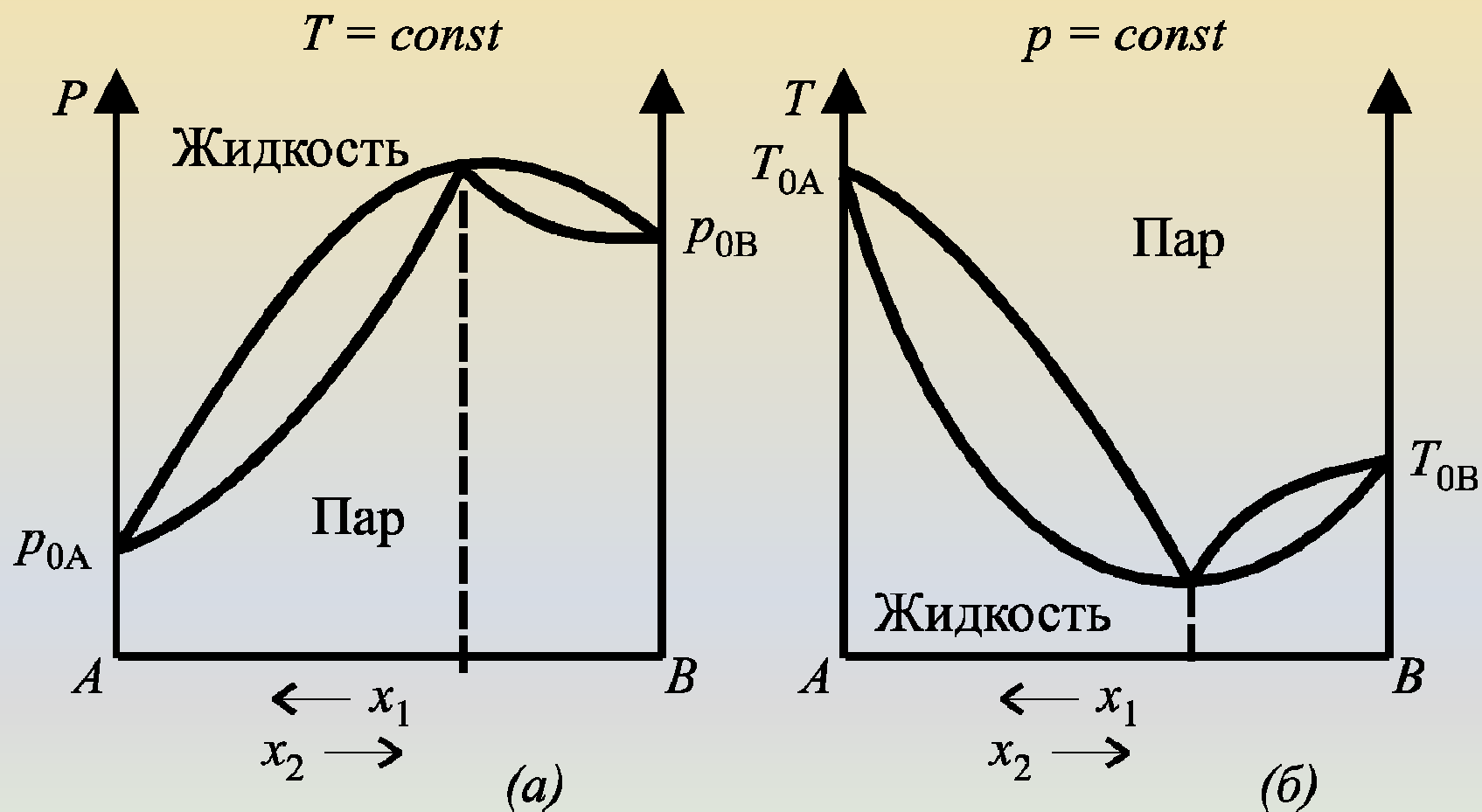
РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма

для раствора со значительными отрицательными отклонениями от закона Рауля



РХ-диаграмма и ТХ-диаграмма

для раствора со значительными положительными отклонениями от закона Рауля



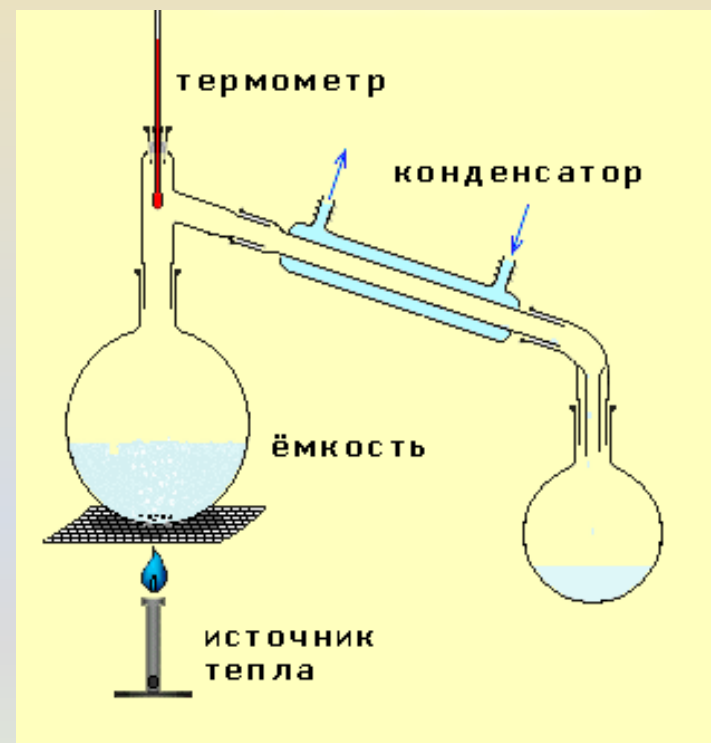
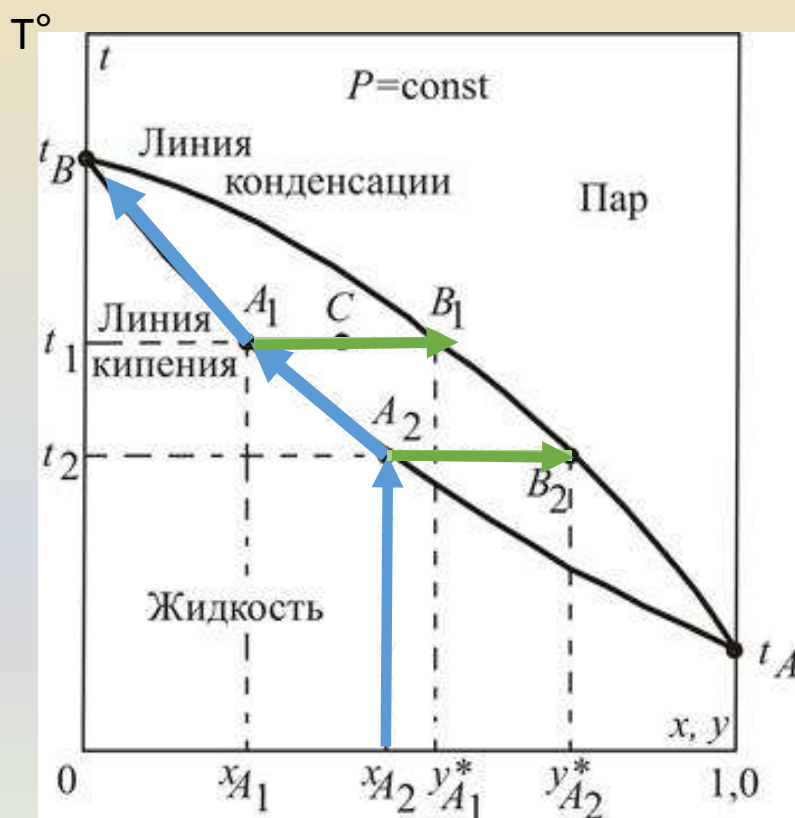
Простая и фракционная перегонка, ректификация

Перегонкой называется процесс разделения жидких смесей, основанный на различиях в температурах кипения компонентов и в составах жидкостей и пара.

Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкой смеси до температуры кипения с отводом и конденсацией образующегося пара.

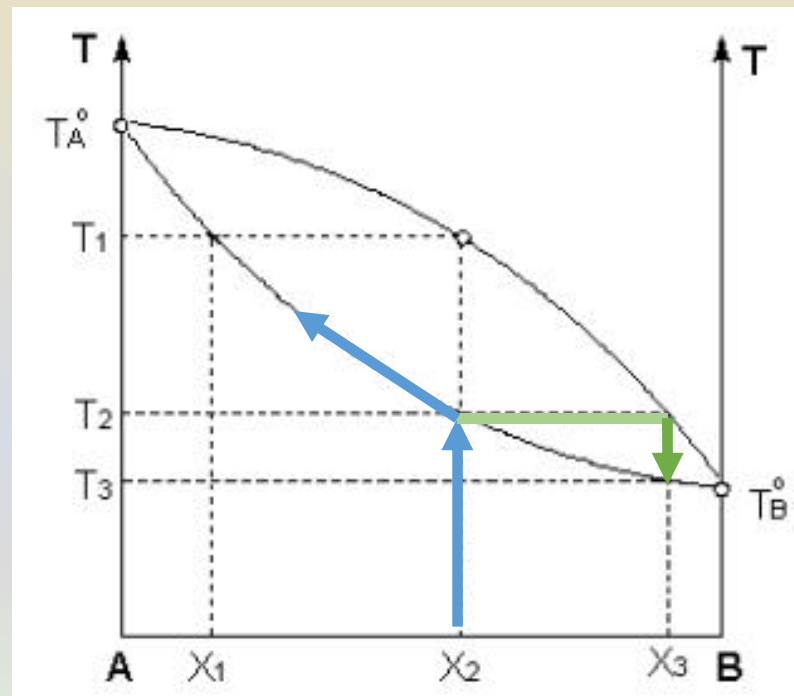
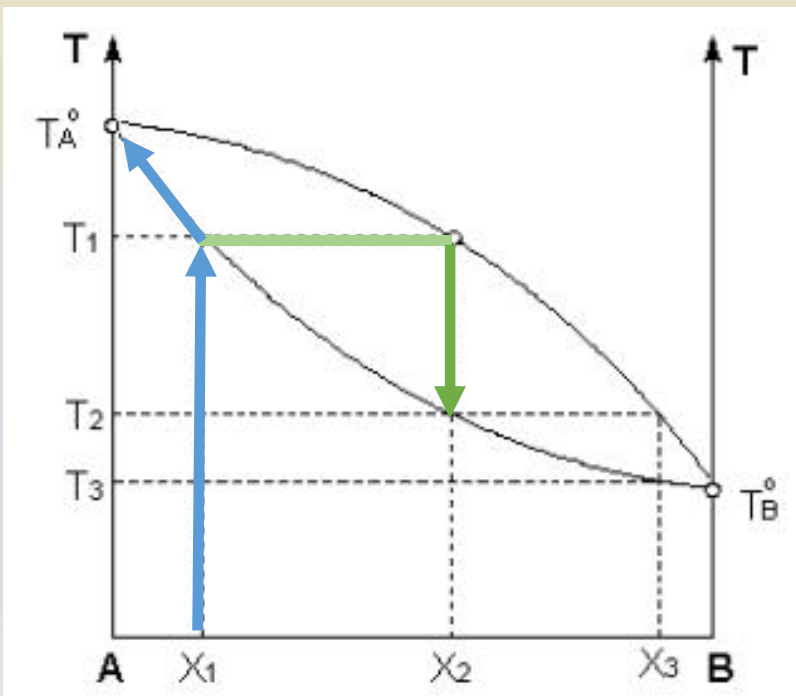
Пар по сравнению с жидкостью обогащен легколетучим компонентом. Соответственно, оставшаяся жидкость оказывается обогащенной труднолетучим компонентом, поэтому ее температура кипения возрастает. При кипении этой жидкости образуется пар, тоже обогащенный легколетучим компонентом, а оставшаяся жидкость еще более обогащается труднолетучим компонентом и т.д. Иными словами, при простой перегонке происходит постепенное изменение состава и температуры кипения жидкой фазы.

Таким образом, проводя процесс непрерывного кипения жидкости (при постепенном повышении температуры) и удаления пара (конденсата), можно получить **почти чистый труднолетучий компонент**. Простой перегонкой получить чистый легколетучий компонент невозможно.



Фракционная перегонка осуществляется при непрерывном повторении процессов испарения, конденсации и опять испарения.

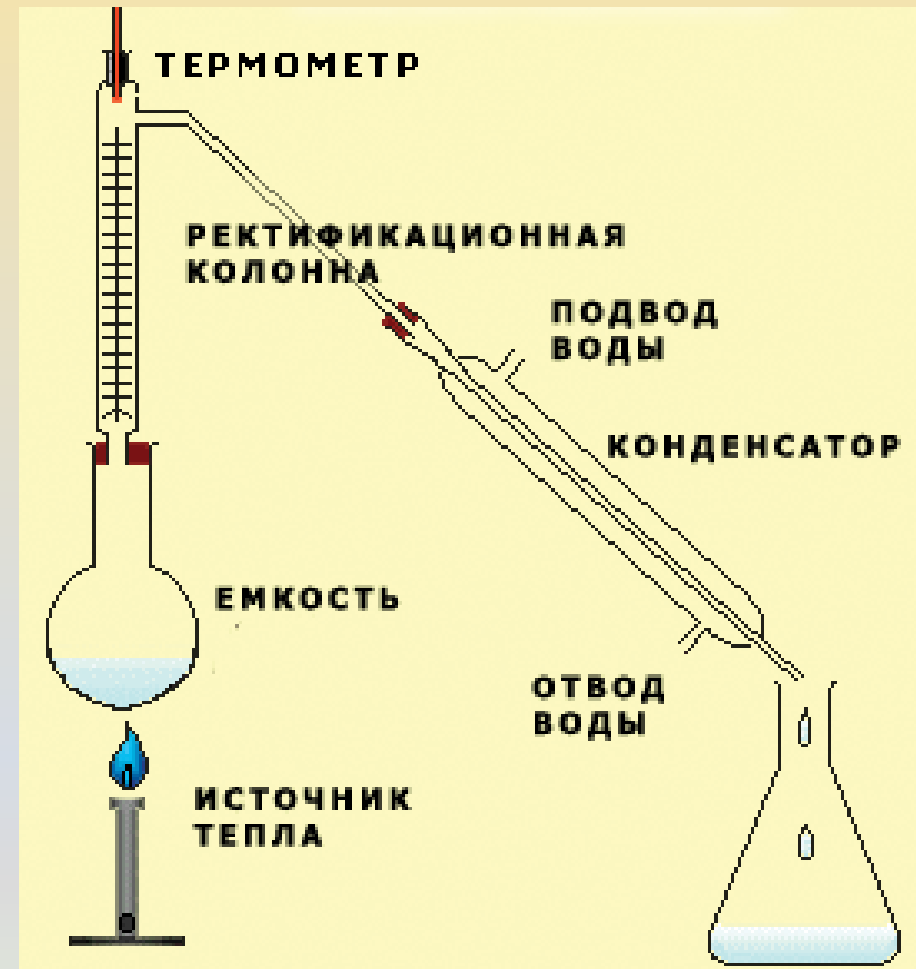
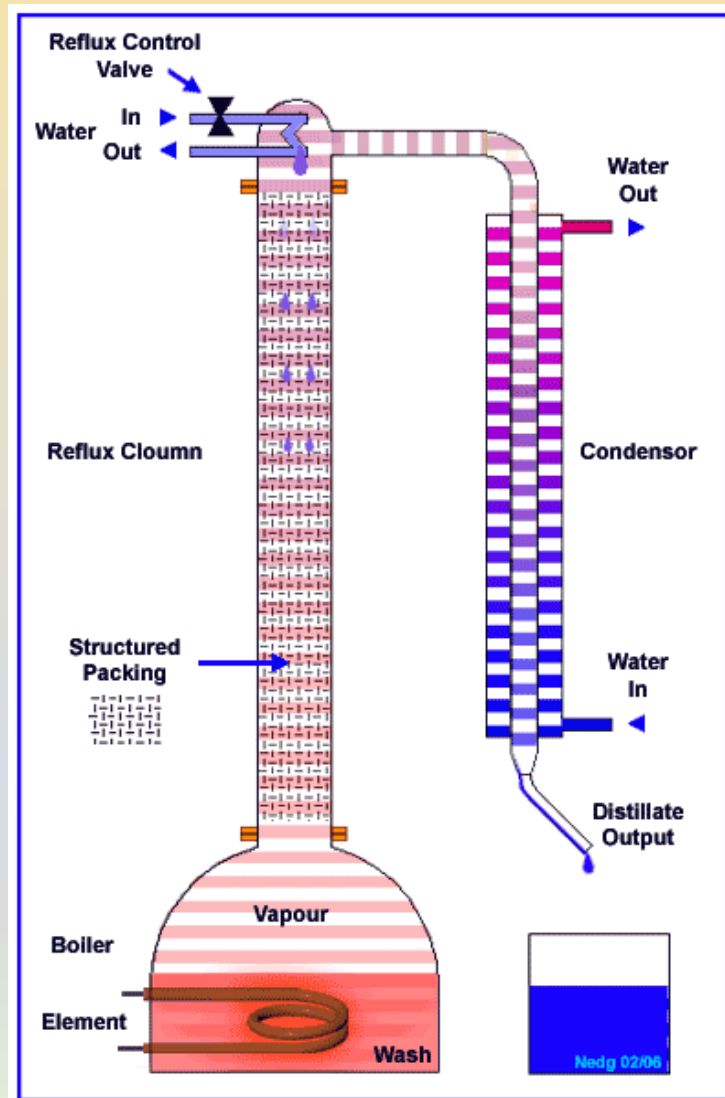
Если нагревать раствор состава X_1 , то при температуре, отвечающей точке T_1 , он закипит. Первая порция пара имеет состав X_2 . Если эту часть пара сконденсировать и жидкость затем опять кипятить, получится новая порция пара, еще более богатая летучим компонентом B . Поскольку в паровую фазу переходит преимущественно более летучий компонент B , жидкая фаза постепенно обогащается менее летучим компонентом A .

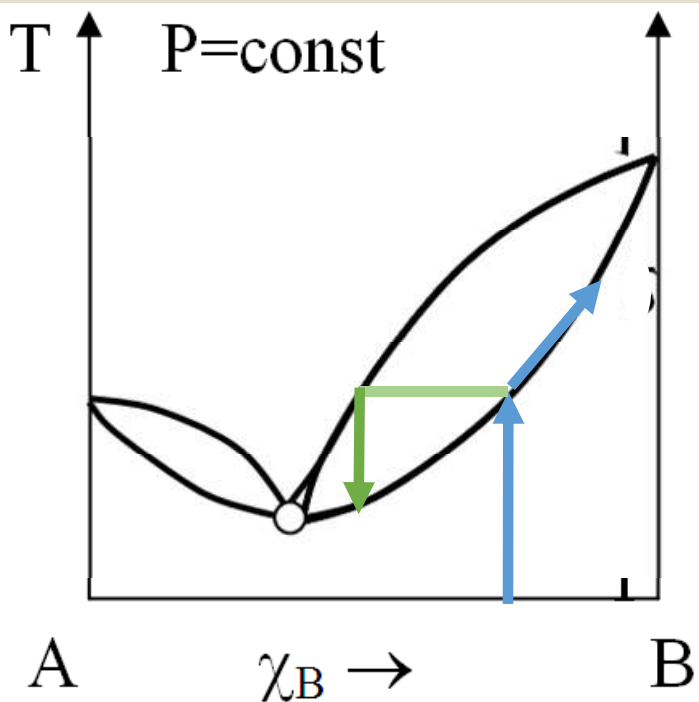
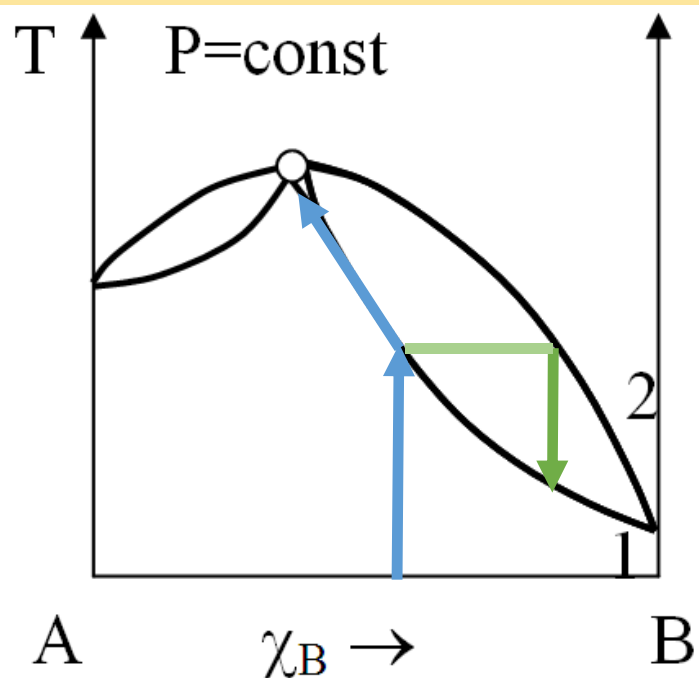


Продолжая многократно процессы испарения и конденсации, можно достигнуть того, что пар будет представлять собой практически чистый компонент В, а жидкость – чистый компонент А. В промышленности и в лабораторной практике обычно используется процесс, в котором многократные стадии испарения и конденсации совмещены в одном аппарате, называемом **ректификационной колонной**. Этот процесс разделения жидких смесей называется **ректификацией**. В процессе ректификации жидкий раствор, стекающий вниз по тарелкам ректификационной колонны, встречается с паром, поднимающимся вверх. При этом часть менее летучего компонента конденсируется из пара в жидкость, а за счет выделившейся теплоты конденсации часть более летучего компонента из жидкости переходит в пар.

Итак, если жидкая смесь обладает **малыми положительными отклонениями** от закона Рауля, она может быть путем ректификации полностью разделена на компоненты.

Ректификация





Если система обладает **значительными отклонениями** от закона Рауля, то полное разделение на чистые компоненты невозможно, т.к. в азеотропной смеси составы жидкости и пара становятся одинаковыми и дальнейшего обогащения пара одним из компонентов происходить не будет. Каждый из таких растворов путем ректификации можно разделить на один из компонентов и азеотропную смесь.

В чистом виде выделяется тот компонент, содержание которого в разделяемой смеси больше, чем в азеотропном растворе.

**Взаимонерастворимые
жидкости.**

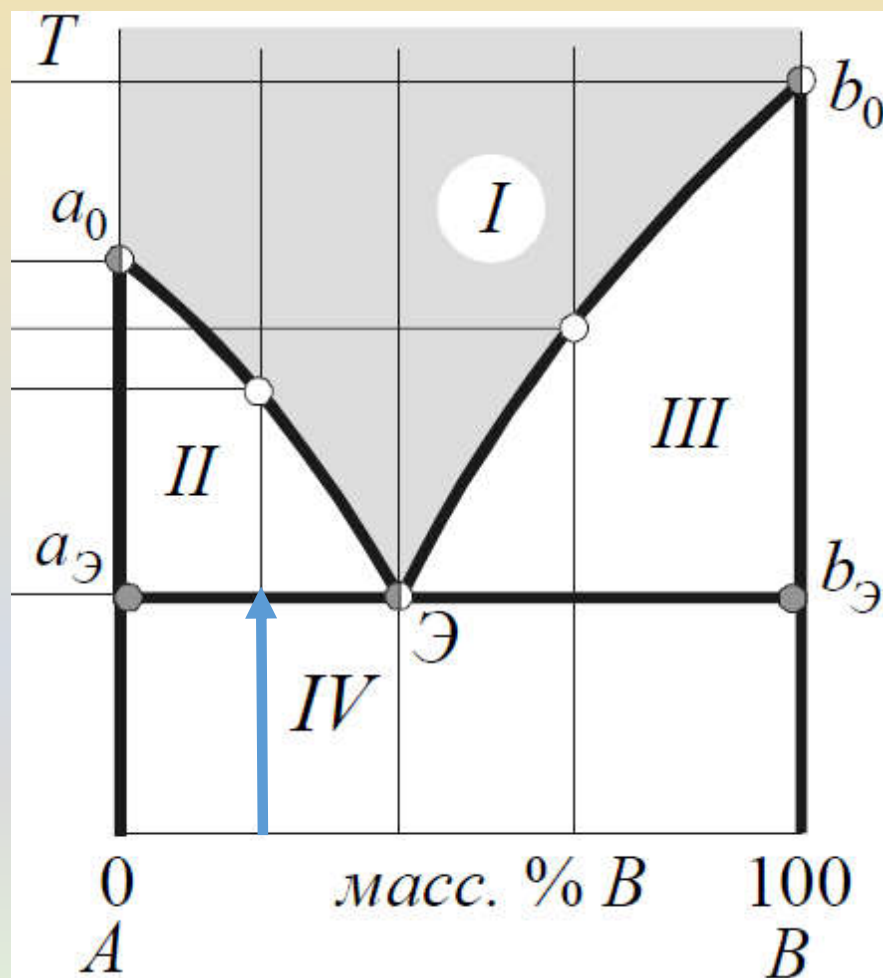
**Теоретические основы
перегонки с водяным паром.**

Существуют двухкомпонентные жидкие системы, компоненты которых (А и В) практически полностью нерастворимы друг в друге, например, эфирные масла – вода, хлороформ – вода и т.д. В таких системах парциальное давление пара каждой из них (P_A или P_B) остается равным давлению пара в чистом состоянии, **независимо от состава жидкой смеси**. Общее давление пара над смесью двух взаимонерастворимых жидкостей равно сумме давлений пара над чистыми жидкостями: $P = P_A + P_B$. Смесь закипит, когда $P_A + P_B = 1$ атм.

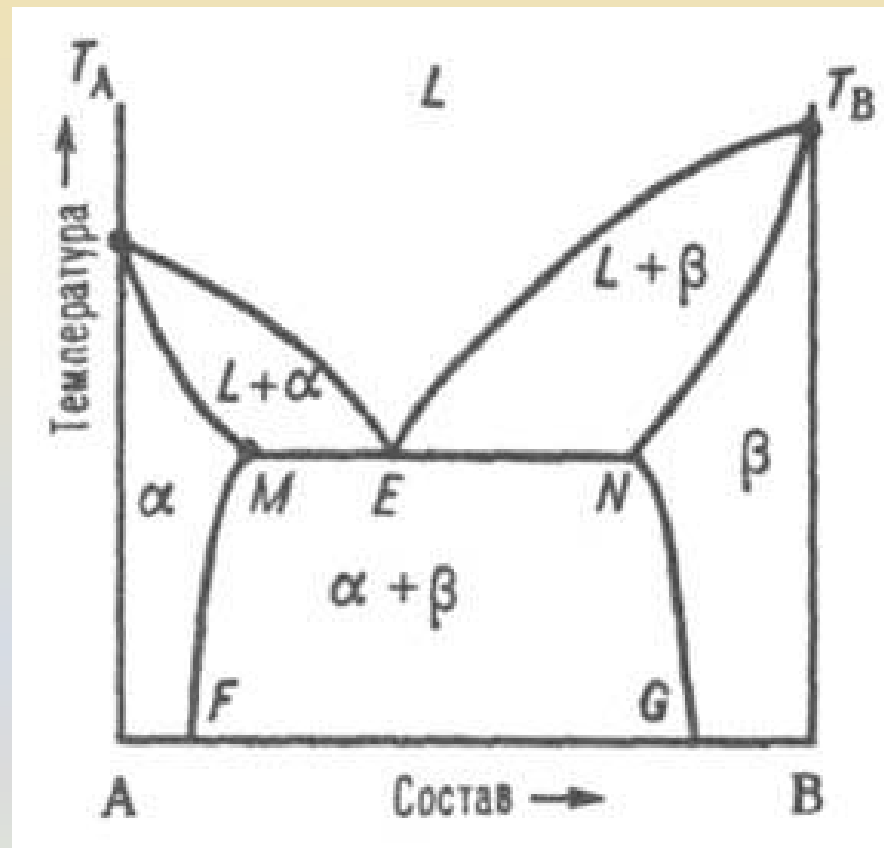
Очевидно, что температура кипения смеси взаимонерастворимых жидкостей всегда ниже температур кипения каждого из чистых компонентов. Это свойство используется для перегонки многих органических веществ, которые не выдерживают нагревание, разлагаясь при более низкой температуре. Для понижения температуры их кипения перегонку вещества осуществляют совместно с жидкостью в которой оно нерастворимо. Обычно для этой цели осуществляют **перегонку с водяным паром.**

На практике перегоняемую жидкость кипятят с водой. В приемнике конденсат, содержащий оба компонента, расслаивается на воду и органическую жидкость (практически чистую). Далее органический слой отделяют и высушивают.

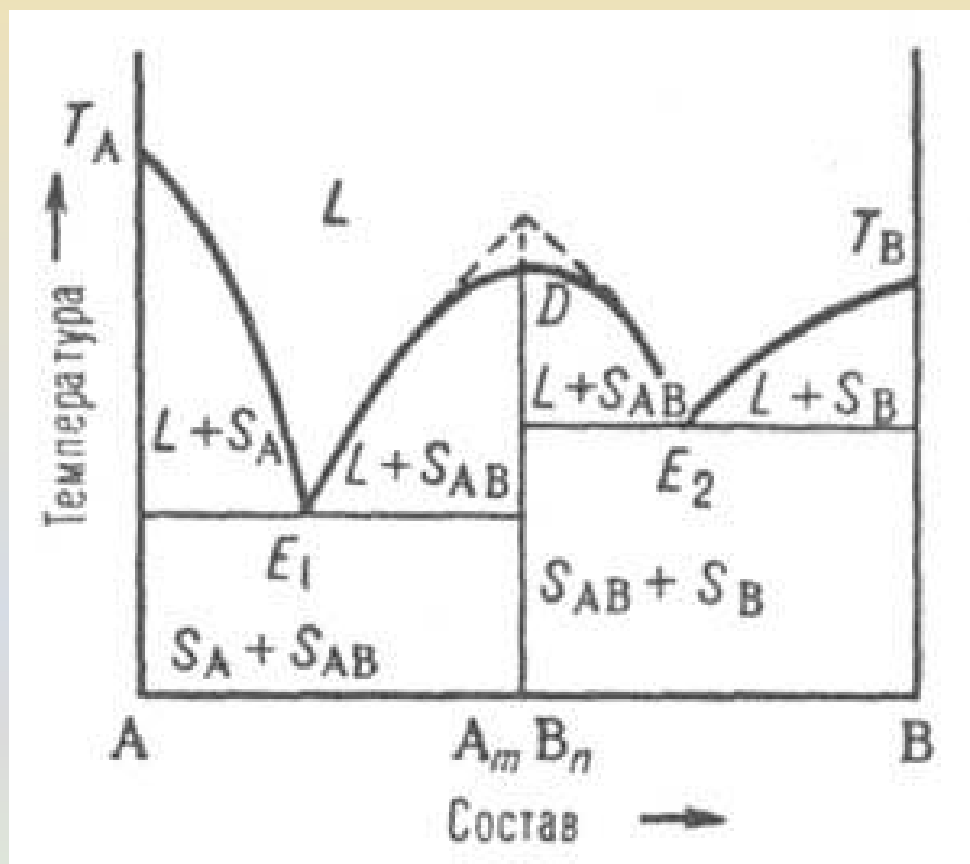
ТХ диаграмма для взаимонерастворимых жидкостей



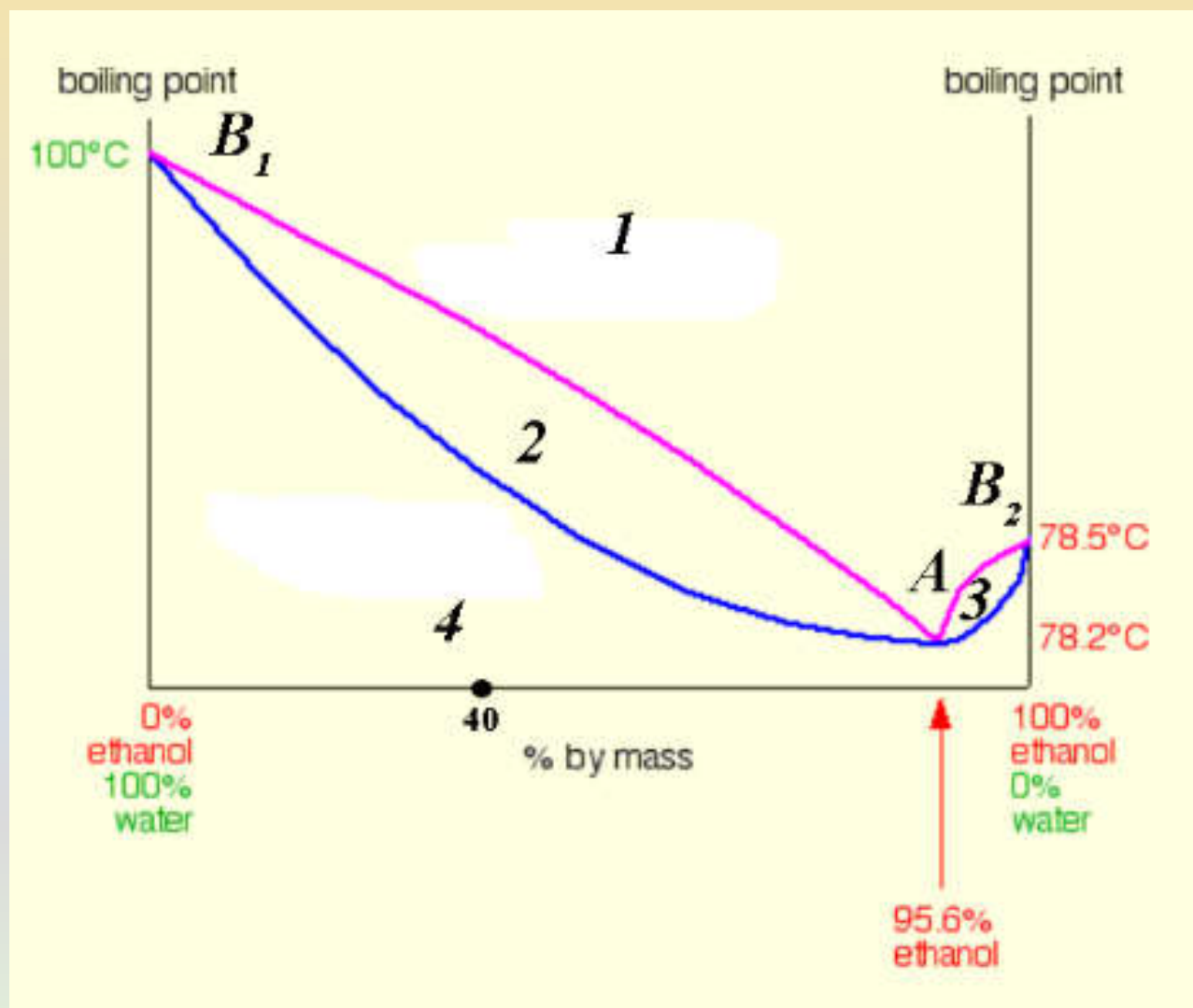
Частичная растворимость в твёрдом состоянии



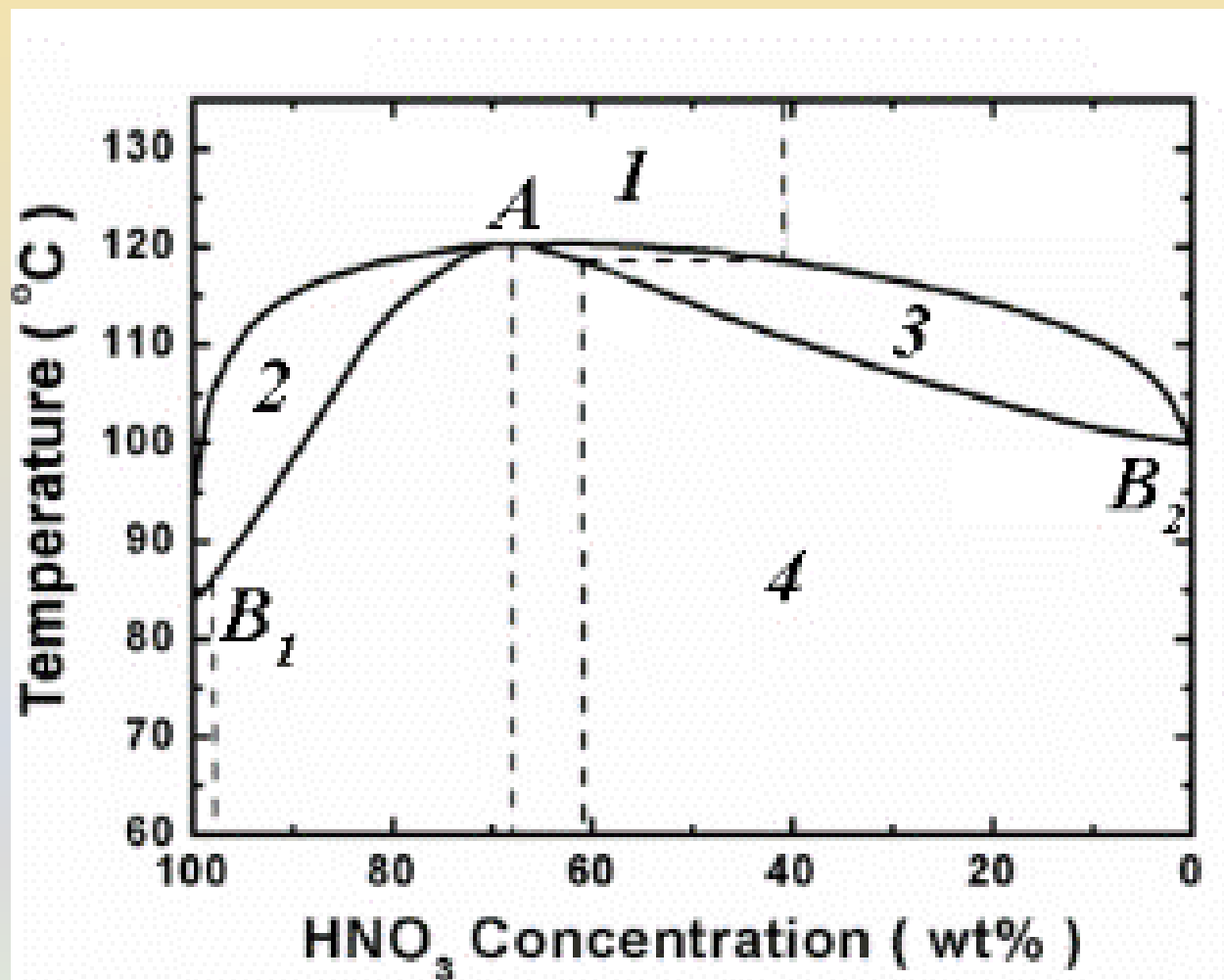
Нерастворимые друг в друге в твёрдом состоянии реагенты и продукт их химической реакции



ТХ диаграмма для воды и этанола



ТХ диаграмма для воды и азотной кислоты



Трехкомпонентные СИСТЕМЫ

Если к двум взаимно нерастворимым или ограниченно растворимым жидкостям добавить третий компонент, способный в них растворяться, то третий компонент распределится между двумя жидкими слоями.

При равновесии химический потенциал третьего компонента в обоих жидких слоях будет одинаковым ($\mu_3^I = \mu_3^{II}$). Так как $\mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln a_3$ (a_3 – активность третьего компонента в растворе), то при равновесии

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II} \quad (1)$$

Откуда

$$\ln \left(\frac{a_3^I}{a_3^{II}} \right) = \left(\frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} \right) \quad (2)$$

При постоянной температуре все члены, входящие в правую часть уравнения (2), постоянны. Следовательно

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = K^0 \quad (3)$$

где K^0 – **термодинамическая константа распределения**. Уравнение (3) является выражением закона распределения Нернста: **«Третий компонент, добавленный к системе, состоящей из двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, распределяется между обоими жидкими слоями в определенном, постоянном при данной температуре отношении».**

Уравнение закона распределения можно записать и в иной форме:

$$K^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \frac{C_3^I}{C_3^{II}} \cdot \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}} = D \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}}, \quad (4)$$

где D – **коэффициент распределения**. $D = \frac{C_3^I}{C_3^{II}}$.

Коэффициентом распределения называется отношение концентрации вещества в одной жидкой фазе к его концентрации во второй жидкой фазе в условиях равновесия. Если растворы третьего вещества в обеих жидкостях идеальны и предельно разбавлены, то активности можно заменить соответствующими концентрациями данного вещества в этих фазах.

При $C_3^I \rightarrow 0$ и $C_3^{II} \rightarrow 0$ коэффициенты активности $\gamma_3^I \rightarrow 1$ и $\gamma_3^{II} \rightarrow 1$. Тогда $K^0 = D = \frac{C_3^I}{C_3^{II}}$. (5)

Коэффициент извлечения

Для того чтобы понять, какая часть вещества перешла в органическую фазу, следует пользоваться коэффициентом извлечения (α), который является долей вещества, перешедшего в органическую фазу. Существует связь между коэффициентом распределения и коэффициентом извлечения:

$$\alpha = 1 / (1 + V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}})),$$
$$\alpha = 1 / (1 + (V_{\text{водн}} \cdot C_{\text{водн}}) / (C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}})),$$
$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{водн}}$$

где

$V_{\text{водн}}$ - объем водной фазы;

$V_{\text{орг}}$ - объем органической фазы.

Чем больше объем органической фазы, тем больше коэффициент извлечения, тем больше вещества переходит в органическую фазу.

$$\alpha = n_{\text{орг}} / (n_{\text{водн}} + n_{\text{орг}})$$

Экстракция

Закон распределения широко применяется при расчетах экстракционных процессов – процессов **переноса растворенного вещества из водной фазы в несмешивающуюся с ней органическую фазу.**

Экстракция – метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (**экстрагента**). Для извлечения из раствора применяются растворители, не смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе. Экстракция может быть однократной или многократной – однократная или многократная промывка экстрагентом в делительной воронке.

Для увеличения полноты извлечения вещества из водного слоя органическим растворителем экстракцию следует проводить последовательно небольшими порциями экстрагента (V), при этом чем больше число последовательных стадий извлечения (n), тем больше полнота извлечения при одном и том же количестве взятого экстрагента:

$$m_n = m_0 \left(\frac{DV_0}{DV_0 + V} \right)^n, \quad D = C_{\text{водн}}/C_{\text{орг}}$$

где m_0 – количество экстрагируемого вещества в исходном водном растворе; m_n – количество неизвлеченного вещества после n -й стадии экстрагирования; V_0 – объем водной фазы, из которого проводится экстракция. Общее количество вещества, извлеченное при экстрагировании из водного слоя, равно:

$$m = m_0 - m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{DV_0}{DV_0 + V} \right)^n \right]$$

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{водн}}$$

Расчёты...

$$\alpha = 1 / ((D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}) / D \cdot V_{\text{орг}}) = D \cdot V_{\text{орг}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})$$

$$1 - \alpha = 1 - (D \cdot V_{\text{орг}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}))$$

$$1 - \alpha = (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}} - D \cdot V_{\text{орг}}) / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})$$

$$1 - \alpha = V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})$$

$$n_{\text{водн}} = n^0 \cdot (1 - \alpha)^z = n^0 \cdot [V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})]^z$$

$$n_{\text{орг}} = n^0 - n_{\text{водн}} = n^0 (1 - [V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})]^z)$$

Сам процесс

- В пробирку (делительную воронку) наливают отмеренную анализируемую пробу и раствор экстрагента. Пробирку закрывают пробкой и начинают перемешивать содержимое осторожным встряхиванием. Время от времени пробирку на время открывают. Это делают для того, чтобы газы органического растворителя, образующиеся при встряхивании, не выбили пробку из пробирки.
- Слишком интенсивно перемешивать не стоит, так как это приведет к образованию устойчивой эмульсии, которая будет разрушаться несколько дней. Если эмульсия все-таки образовалась, то смесь можно центрифугировать для лучшего расслаивания фаз.

Смешать, но не взбалтывать

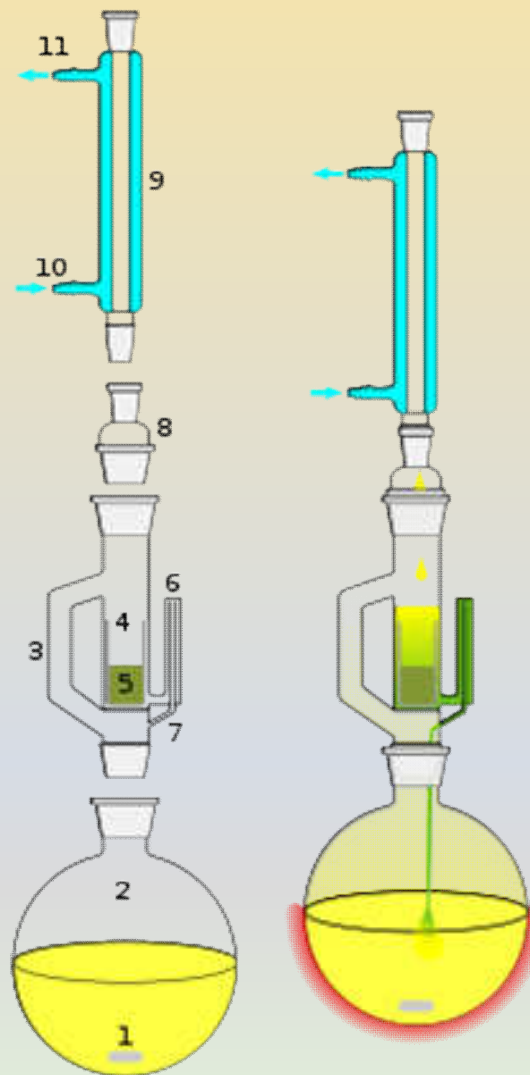
Сам процесс

- После перемешивания пробирку оставляют на несколько минут в покое до полного разделения фаз. Перед тем, как приступить к отбору нужной для последующего анализа фазы, надо выяснить, какая из 2-х фаз является органической - нижняя или верхняя. Обычно поверхность раздела фаз всегда выгнута в сторону водной фазы.
- После того, как положение нужной фазы определено, отбирают пробу на анализ. Однако отобранная проба может быть мутной или содержать капли инородной фазы. Для устранения этих нежелательных явлений пробу фильтруют через бумажный фильтр.

Делительная воронка



Экстрактор Сокслета



Природа коэффициента распределения

Коэффициент распределения постоянен только в том случае, если концентрация экстрагента существенно превосходит концентрацию экстрагируемого вещества.

Коэффициент распределения является частным случаем общеизвестной термодинамической константы равновесия.

Если исследуемое вещество А образует связи с несколькими молекулами экстрагента (S) в органической фазе:



Константа равновесия для разрушения комплекса имеет вид:

$$K = [A][S]^m / [AS_m]$$

Если пользоваться понятием коэффициента распределения, то

$$K = [S]^m / D, \text{ так как } D = [AS_m] / [A]$$

при $V_{\text{экстрагента}} \gg V_{\text{вещества}}$

$$[S] = n_{\text{экстрагента}} / V_{\text{раствора}}$$
$$[S] \approx n_{\text{экстрагента}} / V_{\text{экстрагента}} = \text{const}$$

Экстракция – как способ определения координационного числа

На основании данных о коэффициенте распределения можно получить сведения о координации экстрагирующегося вещества с молекулами экстрагента. Для этого определяют коэффициенты распределения при различных концентрациях экстрагента.

График экспериментальных результатов в координатах $\lg D$ от $\lg[S]$ будет прямой, наклон которой равен числу молекул экстрагента на одну молекулу экстрагируемого вещества.

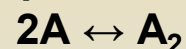
$$D = [S]^m \cdot (1/K)$$

$$\lg D = m \cdot \lg[S] + \lg(1/K)$$

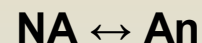
Экстракция – как способ определения порядка ассоциатов

В реальных условиях при растворении веществ происходят процессы ассоциации и диссоциации молекул растворённого вещества.

Вещество может быть ассоциировано в одном из растворителей за счет образования водородных связей с возникновением димеров:



Или полимеров



Закон распределения в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$K = C_1^N / C_2$$

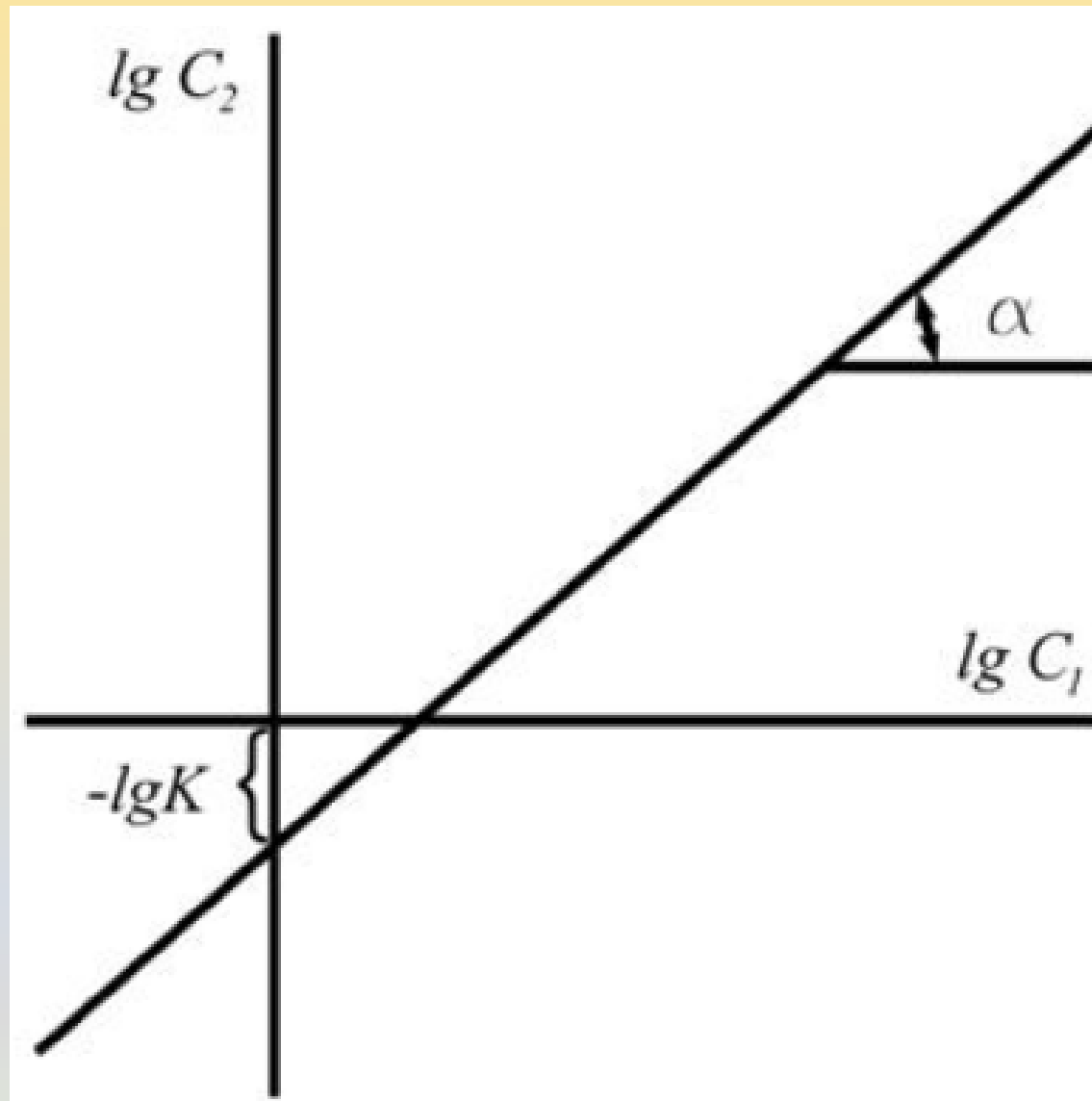
Здесь $N = M_1 / M_2$ – отношение средних молекулярных масс вещества в одном и другом растворителях.

Если прологарифмировать это уравнение, получим

$$\lg K = N \cdot \lg C_1 - \lg C_2 \text{ или}$$

$$\lg C_2 = N \cdot \lg C_1 - \lg K$$

Уравнение позволяет графически определять N и K из экспериментальных данных.



Принципы получения настоев и отваров

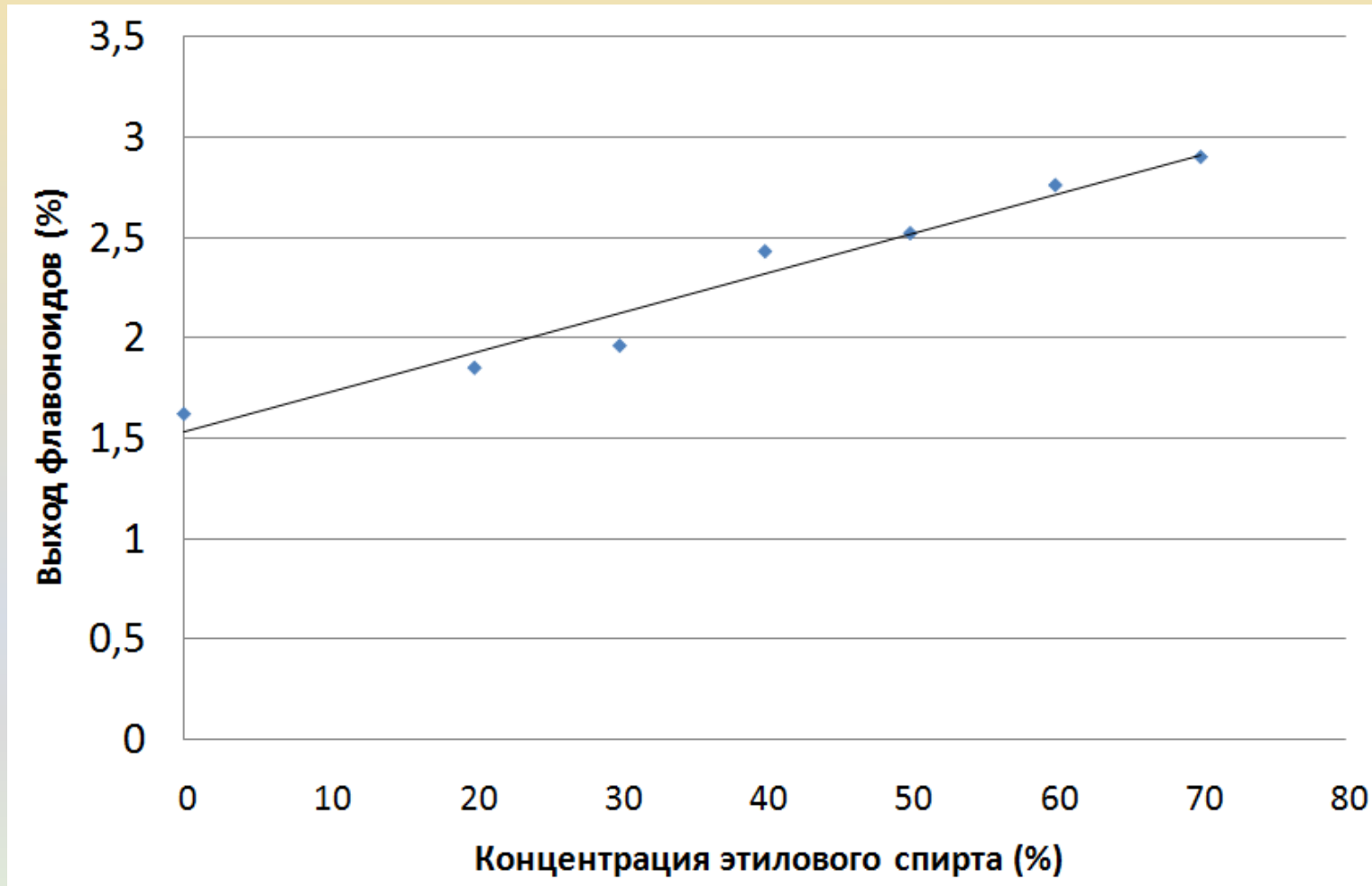
Настои и отвары – официальная лекарственная форма, представляющая собой водные экстракты из лекарственного растительного сырья. В качестве экстрагента используют дистиллированную воду. Она хорошо извлекает большинство действующих веществ из лекарственного растительного сырья (кроме алкалоидов).

Все водные экстракты (за некоторыми исключениями) получают путем нагревания на кипящей водяной бане, причем настои в течение 15 минут, отвары – 30 минут. После экстрагирования на кипящей водяной бане продолжают экстрагирование при комнатной температуре в течение 10 – 45 минут. Затем раствор процеживают в мерный цилиндр, отжимая растительное сырье и добавляют воду до требуемого объема в прописи.

Технологическая схема производства густых и сухих экстрактов

1. Подготовка растительного сырья (измельчение, просеивание, взвешивание);
2. Подготовка экстрагента (водно-спиртовые смеси, хлороформная вода, вода с добавками кислот или аммиака);
- 3. Получение первичной вытяжки;**
- 4. Очистка вытяжки от балластных веществ (отстаивание, фильтрация, спиртоочистка и др.);**
5. Выпаривание;
6. Высушивание (для сухих экстрактов);
7. Стандартизация (анализ, доведение до кондиции);
8. Фасовка и упаковка.

Экстракция флавоноидов спиртовым раствором



Спасибо за внимание!