

# DESTILACIJA

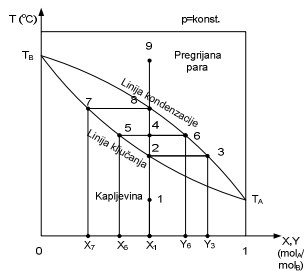
Inženjerstvo 3  
Dr.sc.Branko Tripalo, red.prof.

## Definicija

- Destilacija je tehnološka operacija kojom se kapljevita smjesa hlapivih komponenata isparavanjem i naknadnim ukapljivanjem para razdvaja na relativno čiste komponente
- Zasniva se na različitoj hlapivosti komponenata smjese kod iste temperature
- Tijekom postupka u parnoj fazi se nalaze sve komponente kapljevite smjese
- Udio lakše hlapive komponente u parnoj fazi je uvijek veći nego u kapljevitoj smjesi

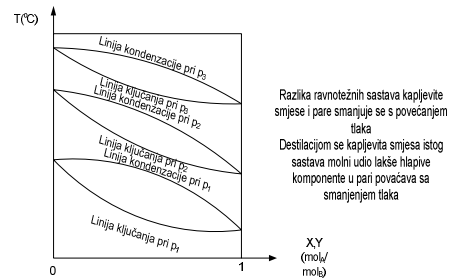
2

## T,XY - dijagram



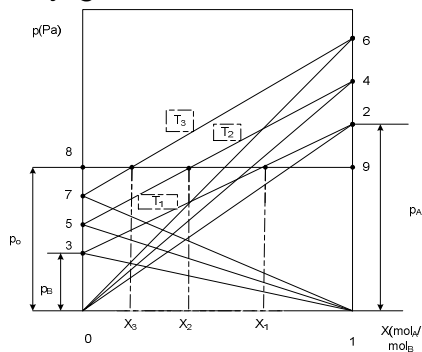
3

## T,X,Y-dijagram za različite tlakove



4

## pX-dijagram



5

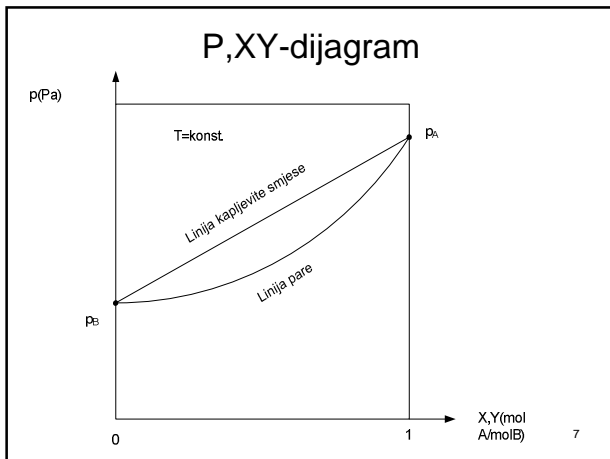
02 i 13; 04 i 15, 06 i 17 prikazuju ovisnost parcijalnog tlaka  $p_{pA}$  i  $p_{pB}$  komponenta A i B o molnom udjelu komponenata u kapljevitoj smjesi  $X_A$  i  $X_B$  kod temperatura  $T_1$ ,  $T_2$  i  $T_3$ .

Linije 23,45 i 67 prikazuju ovisnost tlaka pare o sastavu dvojne kapljevite smjese.

Linija 89 odgovara vanjskom tlaku.

Točke u kojima linija 89 siječe linije 23,45 i 67 odgovaraju sastavima  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$  i temperaturama  $T_1$ ,  $T_2$  i  $T_3$  kod kojih kapljevita smjesa ključa.

6

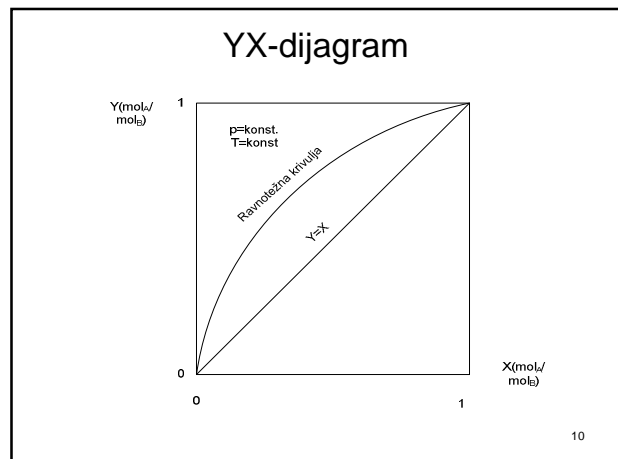


- U crtavaju se linije ukupnog tlaka pare (linija kapljevite smjese)
- Ovisnost tlaka pare kapljevite smjese o sastavu kapljevite smjese pri temperaturi ključanja ( $T = \text{konst.}$ )
- Linija pare daje ovisnost sastava pare nad kapljevitom smjesom o sastavu kapljevite smjese

8

- Iz dijagrama se odrađuje sastav kapljevite smjese i pare kod određenog tlaka i konstantne temperature
- Dijagram za različite tlakove pokazuje da se razlika sastava kapljevite smjese i pare povećava sa smanjenjem temperature

9



10

- Ordinata-molni udio lakše hlapive komponente u pari Y
- Apscisa molni udio lakše hlapive komponente u u kapljevitoj smjesi pri  $p = \text{konst}$  i temperatura ključanja se mijenja ovisno o sastavu kapljevite smjese
- Ravnotežna krivulja prikazuje ovisnost sastava para o sastavu kapljevite smjese kod određenog tlaka
- Ravnotežna krivulja i dijagonala kvadrata na YX dijagramu omeđuju područje postojanja dviju faza

11

- Ispupčenost ravnotežne krivulje u odnosu na dijagonalu kvadrata kod određenog tlaka ovisi o omjeru toplina isparavanja komponenti  $r_A : r_B$
- $r_A : r_B < 1$  se povećanjem tlaka amanjuje ispučenost krivulje

12

- Ravnotežni sastav para kod crtanja ravnotežne krivulja u YX-dijagramu može se odrediti iz:

$$Y_A = \frac{\alpha_{AB} X_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) X_A}$$

$$X_A = \frac{Y_A}{\alpha_{AB} - (\alpha_{AB} - 1) Y_A}$$

$\alpha_{AB}$  – relativna hlapivost komponenta a

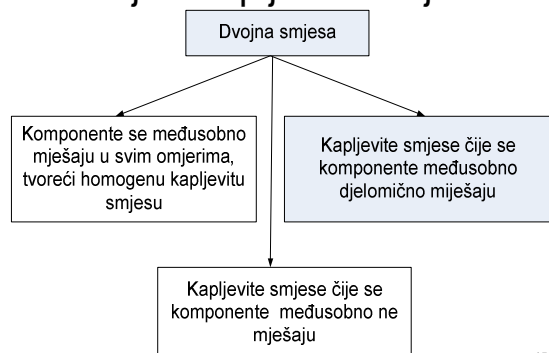
13

Omjer između tlaka pare čistih komponenta  $p_A$  i  $p_B$  kod iste temperatura je relativna hlapivost

$$\alpha_{AB} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{Y_A / X_A}{Y_B / X_B}$$

14

## Podjela kapljevitih smjesa



15

Komponente se međusobno mješaju u svim omjerima, tvoreći homogenu kapljevitu smjesu

idealne

realne

16

## Realne kapljevite smjese

S pozitivnim odstupanjem od Raoultovog zakona

S negativnim odstupanjem od Raoultovog zakona

17

Pri miješanju u bilo kojem omjeru komponente koje tvore idealnu smjesu moraju zadovoljiti da:

- Srednja je veličina međumolekularnih sila komponenta jednaka
- Volumen je idealne smjese jednak sumi volumena komponenta koje tvore idealnu smjesu
- Nema toplinskih efekata
- Tlak para smjese je linearna funkcija molnog udjela komponenta

18

- Većina smjesa nije idealna
- Komponente čije su molekule po građi, dimenzijama i kemijskim svojstvima slične tvore smjese koje sesvojim svojstvima približavaju idealnim
- Optički izomeri i tvari bliske u homolognom redu čine idealne smjese

19

- Većina se kapljevine međusobno miješa u bilo kojem omjeru tvoreći homogenu kapljevitu smjesu
- Miješanje vode i etanola u bilo kojem omjeru daje homogenu kapljevitu smjesu
- Međusobna topivost benzena i vode je vrlo mala

20

- 25°C voda otapa 0,00113 masena udjela benzena, a benzen otapa 0,00013 nasena udjela vode
- Miješanjem jednake količine benzena i vode nastaje heterogena smjesa od dva zasićena kapljevita sloja-vode (veće gustoće) i benzena
- Promjenom temperature smjese mijenja se maseni udio otopljene tvari u slojevima

21

- Količina kapljevine koja ishlapi s 1m<sup>2</sup> površine kapljevine pri tlaku para kapljevine  $p$  i apsolutnoj temperaturi  $T$  prema Knudsen- Langmyovoj jednadžbi

$$m' = 764 \times 10^{-5} \times p \times \left(\frac{M}{T}\right)^{0,5}$$

- Specifični učin industrijskog postrojenja cca  $5 \times 10^{-4}$  kgm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>
- Jednadžbom se dobiva maksimalni učin pod uvjetom da se niti jedna molekula pare ne vraća u kapljevinu i niti jedna molekula pare ne pređe na površinu kapljevine

22

- Tako nizak tlak nije moguće ostvariti
- Molni udio komponente u destilatu proporcionalan je tlaku para komponente dok kod molekularne destilacije proporcionalan je omjeru parcijalnih tlakova i kvadratnog korijena iz molne mase komponente

23

- slijedi da je moguće komponentu izdvojiti iz azeotropa što jednostavnom destilacijom nije moguće
- Stvarni specifični učin postrojenja za molekularnu destilaciju je:

$$m' = \frac{Dp}{xRT p_M} (p_1 - p_2) = k_{pp} (p_1 - p_2)$$

24

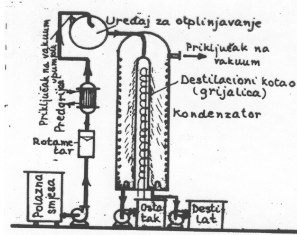
- D-koeficijent difuzije
- p-ukupni tlak
- X-debljina uvjetnog graničnog sloja nad površinom kapljevite smjese
- R-plinska konstanta
- T-temperatura
- $p_1$ -tlak pare kapljevite smjese kod temperature kapljevite smjese
- $p_2$ -tlak pare kapljevite smjese kod temperature destilata

25

- $p_{pM}$ - srednji parcijalni tlak pare inertne komponente
- $k_{pp}$ -koeficijent prijenosa mase ( $\text{mol m}^{-2}(\text{sN})^{-1}\text{m}^2$ )

26

### Postrojenje za molekularnu destilaciju



Sl. 18-45. Postrojenje za molekularnu destilaciju s padajućim filmom.

27

### Postrojenja za molekularnu destilaciju

Padajućim filmom ili slojem

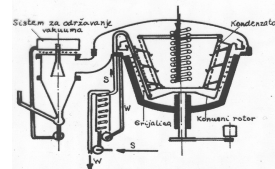
Postrojenja s rotirajućim filmom ili slojem

28

### Glavni dijelovi postrojenja :

- Uređaj za otplinjavanja (klanjaju se otoljeni plinovi grijanjem)
- Destilacioni kotao ( $d=0,5\text{ m}$ , visina 2-10m i učin  $3 \times 10^{-7}$ -  $17 \times 10^{-7}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$ )
- Uređaj za održavanje niskog tlaka (vakuum pumpa)

29



Sastoji se iz konusnog prostora po kome se uslijed centrifugalne sile inercije kapljevita smjesa se giba prema gore u tankom sloju. Grije se električnom strujom. Para se ukapljuje na površini nepokretnog kondenzatora. Destilat preko žlijeba se izvodi van postrojenja.

30

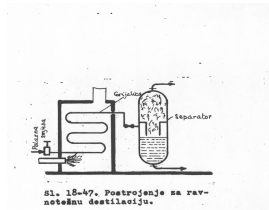
- Kroz izmjenjivač topline se istovremeno propušta polazna kapljevita smjesa pri čemu preuzima dio topline od ostatka u destilacionom kotlu
- Niski tlak se održava seriski spojenim vakuum pumpama
- Langmyrova difuziono-kondenzacijska pumpa u seriji spojena s rotacijskom uljnom pumpom

31

## Ravnotežna destilacija

- Koristi se u industriji nafte za razdvajanje polazne kapljevite smjese
- Polazna smjesa provodi se i grije kroz cijevnu grijalicu pri čemu su kapljevina i para u stalnom kontaktu
- Nakon dostizanja potrebne konačne temperature smjesa pare i kapljevite smjese odvodi se u separator u kojemu se razdvaja para od kapljevine
- Produkt se odvodi u rektifikacionu kolonu

32



Sl. 18-47. Postrojenje za ravnotežnu destilaciju.

33

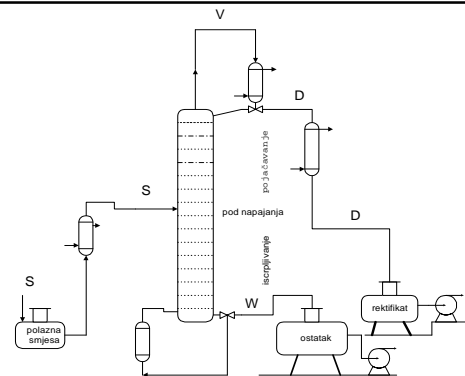
## REKTIFIKACIJA

- je tehnološka operacija kojom se kapljevita smjesa više puta djelomično isparava i pri tome dobivene pare kondenziraju
- Višekratni kontakt pare i kapljevite smjese
- Pri svakom kontaktu dio uglavnom teže hlapive komponente iz pare kondenzira a iz kapljevite smjese isparava uglavnom dio lakše hlapive komponente
- Tako se povećava molni udio lako hlapive komponente u pari i nakon dovoljnog broja kontakata pare i kapljevite smjese dobije se traženi udio lakše hlapive komponente ili komponenti u pari koja se na vrhu kolone odvodi u **deflegmator**

34

- iz deflegmatora se dio kondenzata kao **flegma – refluks** L vraća u kolonu za škropljenje (kontakt s parom) a drugi dio se odvodi kao rektifikat – destilat D.
- **Ostatak** u rektifikacijskom kotlu W – uglavnom teže hlapive komponente ili komponenta
- Kontinuirano i diskontinuirano
- Rektifikacione kolone, grijalice polazne kapljevite smjese, kotla, deflegmatora i izmjenjivača topline za pothlađivanje kondenzata
- Pod napajanja
- Iznad poda napajanja – kontinuirana – **pojačavanje**
- Ispod poda napajanja – kontinuirana – **iscrpljivanja**
- **Spojna kolona**

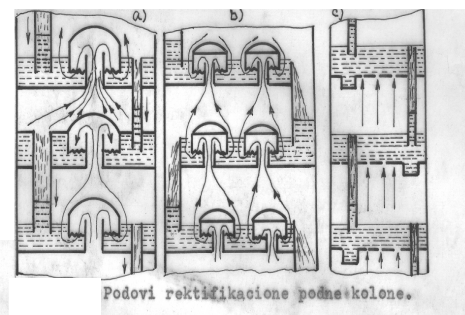
35



36

- Svaki pod kolone vrši ulogu destilacionog kotla i kondenzatora.
- Podovi s otvorima na podu – para u obliku malih mjehurića prolazi kroz otvore na podu i sloj flegme na podu
- Tlak pare je dovoljno velik da sprečava prolaz flegme kroz otvore na podu tako da se i kod ovih kolona flegma preljeva kroz prelivne cijevčice ugrađene u podu
- Radi pojednostavljenja regulacije kolone deflegmator se postavlja bliže dnu kolone a flegma se pumpom vraća u kolonu
- Rektifikacioni kotao može biti ispod ili pored kolone
- Izimno se koriste diskontinuirani rektifikacijski uređaji samo kada treba rektificirati male količine smjesa

37



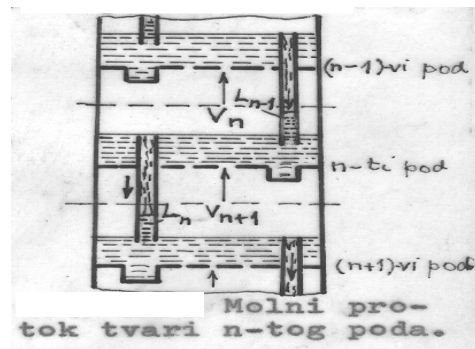
Podovi rektifikacione podne kolone.

38

### Jednadžbe pravaca pojačavanja i iscrpljivanja

- molni protok sirovine  $S$  (mol/s) je:  
 $S = D + W$
- $X_s, X_d, X_w$  (mol<sub>A</sub>/mol<sub>s</sub>)  
 $X_s S = D X_d + W X_w$
- Bilanca n-tog poda kad na pod ulazi  $V_{n+1}$  (mol/s) pare s (n+1) poda, odlaženje  $V_n$  pare, dolaženje na pod  $L_{n-1}$  flegme s (n-1) poda i odlaženje  $L_n$  flegme može se prikazati:  
 $V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n$

39



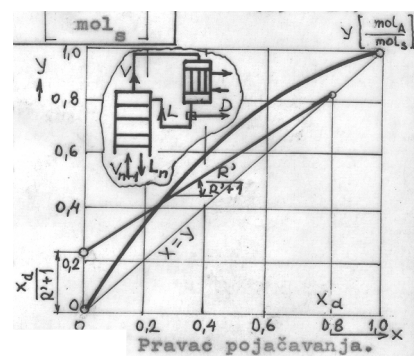
40

- Bilanca topline n-tog poda može se prikazati.

$$V_{n+1} i''_{m(n+1)} + L_{n-1} i''_{m(n-1)} = V_n i''_{mn} + L_n i''_{mn}$$

- $i''_m, i_m$  molna entalpija pare i flegme
- Objedinjavanjem gornjih jednadžbi:
- $V_n (i''_{m(n+1)} - i''_{mn}) + L_n (i''_{m(n+1)} - i''_{m(n-1)}) = L_{n-1} (i''_{m(n+1)} - i''_{m(n-1)})$
- Komponente u smjesi koje se malo razlikuju po kemijskim svojstvima imaju približno jednaku molnu toplinu isparavanja pa netalpija smjese ne ovisi o sastavu smjese:
- $i''_{m(n+1)} \approx i''_{mn}$        $i''_{mn} \approx i''_{m(n-1)}$
- Pa je:
- $L_n = L_{n-1}$

41



42

Flegmovni broj:

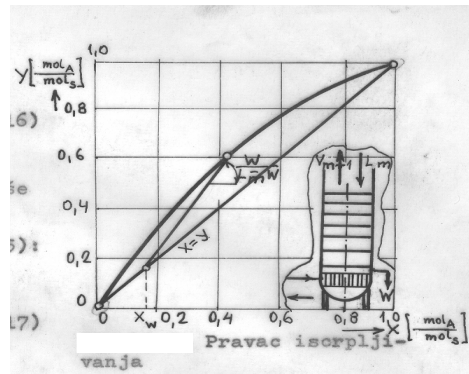
$$R' = \frac{L}{D}$$

L- molni protok flegme  
D- molni protok destilata

Jednadžba pravca iscrpljivanja:

$$y_n = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - W} X_{m+1} - \frac{X_d}{L_m - W} X_w \left[ \frac{\text{mol}_A}{\text{mol}_S} \right]$$

43

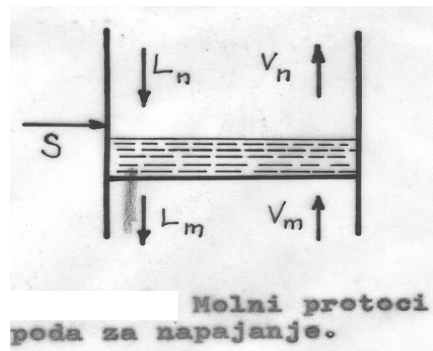


44

Jednadžba pravca pojačavanja:

$$Y_{n+1} = \frac{R'}{R'+1} X_n + \frac{1}{R'+1} X_d \left[ \frac{\text{mol}_A}{\text{mol}_S} \right]$$

45



46

MOLNI PROTOK FLEGE U KOLONI

| Polarna smjesa                | $i_{ns}$       | $e$          | Flegma          | Para            | $\frac{e}{e+1}$ |
|-------------------------------|----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temperature manje od vrelišta | $i_{ns} < i_n$ | $e < -1$     | $L_n > L_n + S$ | $V_n < V_n$     | $> 1$           |
| Ključajuća smjesa             | $i_{ns} = i_n$ | $e = -1$     | $L_n = L_n + S$ | $V_n = V_n$     | $\infty$        |
| Smjesa tekućine i pare        | $i_{ns} > i_n$ | $-1 < e < 0$ | $L_n < L_n + S$ | $V_n < V_n + S$ | $< 0$           |
| Subvazična para               | $i_{ns} = i_n$ | $e = 0$      | $L_n = L_n$     | $V_n = V_n + S$ | $0$             |
| Pregrijana para               | $i_{ns} > i_n$ | $e > 0$      | $L_n < L_n$     | $V_n > V_n + S$ | $< 1$           |

47

- Ako je razlika molnih protoka flegme pojačavajućeg  $L_n$  i iscrpljujućeg  $L_m$  dijela kolone na 1 mol kapljevite smjese S označen sa  $e$ , dobiva se:

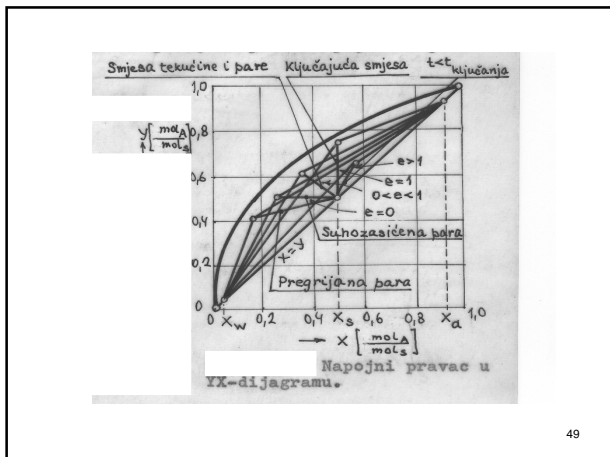
$$\frac{L_n - L_m}{S} = e$$

Razlika molnih protoka pare pojačavajućeg  $V_n$  i iscrpljujućeg  $V_m$  dijela kolone na 1 mol kapljevite smjese S je:

$$\frac{V_n - V_m}{S} = e + 1$$

48





49

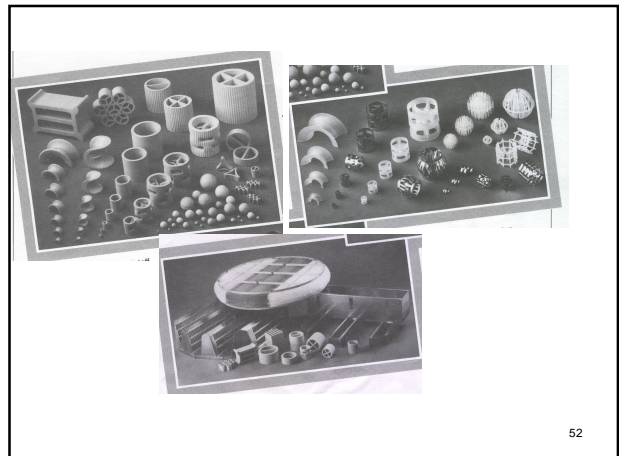
Jednadžba napojnog pravca:

$$Y = \frac{e}{e+1} X + \frac{X_S}{e+1} \left[ \frac{\text{mol}_A}{\text{mol}_S} \right]$$

50



51



52

Umeci koji se umjesto podova stavljaju u rektifikacione kolone trebaju imati veliku površinu po jedinici volumena ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ), veliki slobodni volumen, malu gustoću i veliku mehaničku čvrstoću, pružati mali hidraulički otpor kod strujanja pare i u njima se ne smije zadržavati kapljevita smjesa.

Kao umeci služe:

- Kugle po Ilgen-u iz kamenine;
- Rashigovi prstenovi iz kamenine i porculana
- sedla po Berlu iz porculana i sl.

53