

## 1. Uvod

### 1.1 Definicija tehnologije

Tehnologija je kombinacija tehničnih in ekonomskih znanj, ki ob upoštevanju družbenih okoliščin (ekologija, varstvo pri delu...), omogoča ustvariti neko novo vrednost.

Izraz pomeni:

tehnologija = gršč. tehnoj + logos → znati na razumen način (ingenirium [lat.] = tehnoj)

### 1.2 Separacijski procesi – definicija, razdelitev

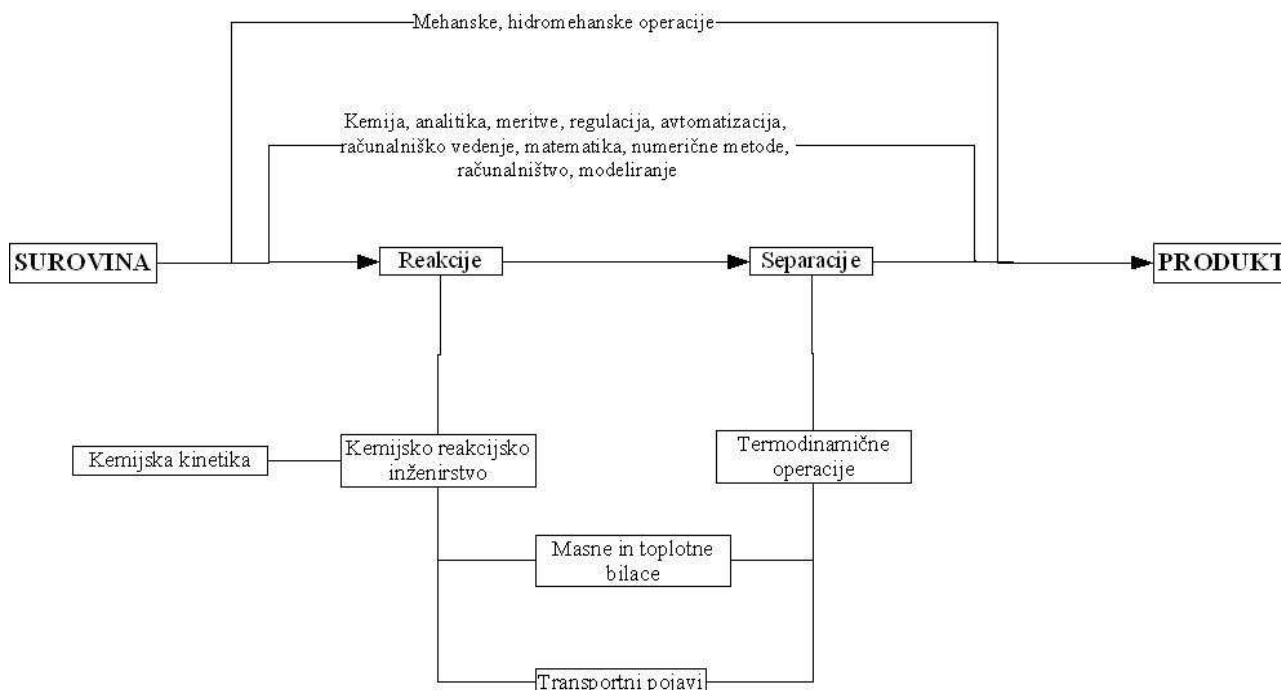
Separacijski procesi so procesi ločevanja faz. Del separacijskih procesov so tudi Termodifuzijske operacije, kjer gre za prenos snovi, toplote ali simultani prenos toplote in snovi.

Klasične operacije so:

- destilacija
- absorpcija
- ekstrakcija sušenje
- uparjanje
- kristalizacija
- adsorpcija

Poleg teh poznamo še moderne operacije, kot so membranski procesi, reverzna osmoza in superkritične ekstrakcije.

Pot, s katero pretvorimo surovine v produkt, nam prikazuje naslednja shema.



Slika 1.1. Faze za pretvorbo surovin v produkt.

Nad izvajanjem teh stopenj bedijo štirje E: ekološki problemi (Ecology), energetika (Energetics), inženiring (Engineering) in ekonomija (Economy).

Temeljne inženirske smeri so: gradbeništvo, strojništvo, elektrotehnika in kemijsko inženirstvo.

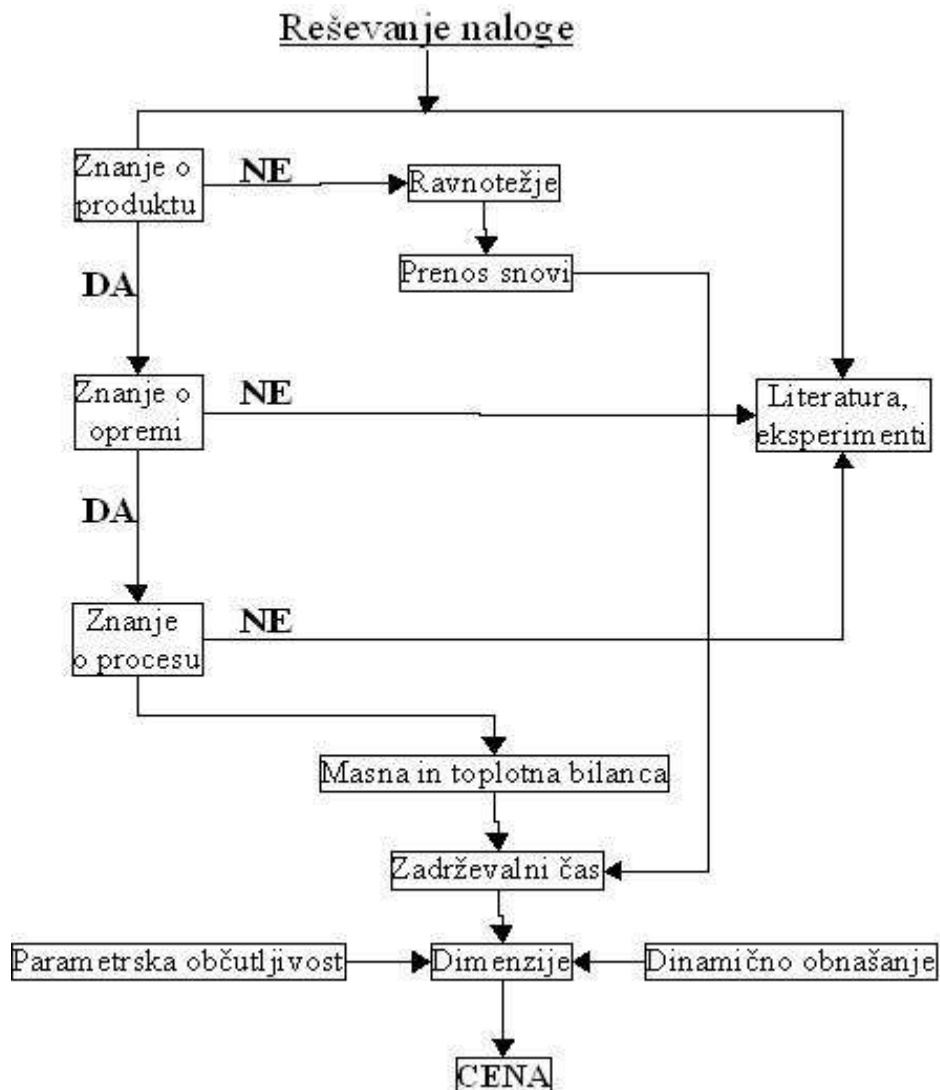
### 1.3 Pristopi za reševanje problema

Metodologija, kako pristopiti k danemu problemu, je:

- inženirska nastavitvev problema (definicija sistema)
- matematični zapis (prvi tak zapis je Rayleighov integral pri diferencialni destilaciji)
- rešitev zapisa
- verifikacija.

Za reševanja naloge moramo poleg zgoraj navedenih prvih treh točk poznati še: masno in toplotno bilanco, termodinamiko, transportne pojave in reakcijsko inženirstvo (kinetika + transport snovi).

Reševanje naloge nam prikazuje naslednja slika.



Slika 1.2. Stopnje, po katerih rešujemo nalogo oziroma zastavljen problem.

## 2. Ravnotežje v dvofaznem sistemu

V industriji nastopajo štiri (4) dvofazni sistemi, in sicer:

- tekoče – plin (destilacija, absorpcija) Henryjev zakon
- tekoče – tekoče (ekstrakcija) Nernstov zakon
- trdno – plin (sušenje, adsorpcija) Langmuirjev zakon, Freundlichov zakon
- trdno – tekoče (ekstrakcija, kristalizacija, ionske izmenjave...)

Zveze za ravnotežja v f faznih sistemih podaja Gibbs (1888): Fazi sta v ravnotežju, ko je kemijski potencial v obeh fazah enak ( $\mu_i' = \mu_i''$ ). To pomeni, da je izhodišče za fazno ravnotežje kemijski

potencial, ki ga definiramo kot:  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$ .

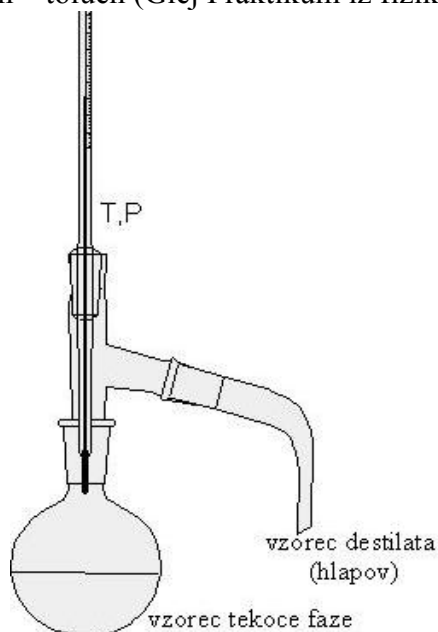
Gibbs je to enačbo predelal v uporabnejšo enačbi, to je Gibbsovo fazno pravilo:  $f + s = k + 2$ , kjer je f faza, k, komponenta, s pa število prostorskih stopenj.

Seminar 1 . Izpeljava Gibbsovega faznega pravila.

### 2.1 Prikaz uporabe Gibbsovega pravila na različnih ravnotežjih

#### Ravnotežje tekoče - plin

Vrelni diagram za sistem benzen – toluen (Glej Praktikum iz fizikalne kemije)



Slika 2.1. Shema aparature za izdelavo vrelnega diagrama.

Za risanje vrelnega diagrama smo potrebovali deleže lahkih hlapnih komponente v tekoči in parni fazi (x in y), ki smo jih dobili z jemanjem vzorcev destilata (y) in tekoče faze (x), določili pa smo jih z merjenjem lomnega količnika. Tako smo dobili podatke za risanje vrelna (a) in kondenzacijske (b) krivulje.

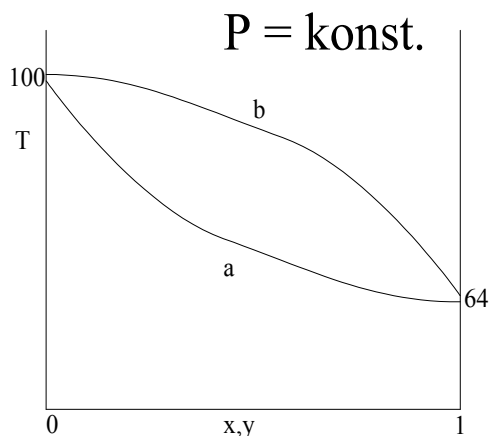
Iz Gibbsovega faznega pravila pa dobimo, da sta za določen T in P vrednosti x in y določeni:

$k = 2$  (voda, metanol oziroma benzen, toluen)

$f = 2$  (tekoča, para)

$n_{\text{tot}} = 4$  (število vseh spremenljivk – P, T, x, y)

$s = 2$  (dve neodvisni spremenljivki, drugi dve sta odvisni)



Slika 2.2. Vrelni diagram za benzen – toluen.

#### Ravnotežje trdno – plin

Po Gibbsovem pravilu dobimo:

$f = 2$  (trdno, plin)

$k = 3$  (zrak, trdna snov, vlaga)

$s = 3$

$n_{\text{tot}} = 4$  (T, P, x (sestava trdne faze – vlažnost trdnega materiala), y (sestava plina – molski delež vlage v zraku))

Sestavo plina dobimo po enačbi 2.1:

$$y = \frac{p(\text{vlage})}{P_{\text{tot}}}, \quad (2.1)$$

kjer je p parcialni tlak vodne pare v zraku.

Relativno vlažnost merimo s higrometrom. Definirana je kot:

$$\varphi = \frac{P}{p_s}, \quad (2.2)$$

kjer je  $p_s$  parni tlak vodne pare v zraku pri nasičenju in predstavlja največji tlak pri določeni temperaturi.

Če določimo parni tlak s Clausius – Clapeyronovo enačbo, lahko dobimo naslednjo tabelo:

T [°C]	P = $p_s$ [mbar]
100	1013
20	23,2
80	473
60	199
120	2000

Na vsakih 20°C se parni tlak podvoji / razpolovi!

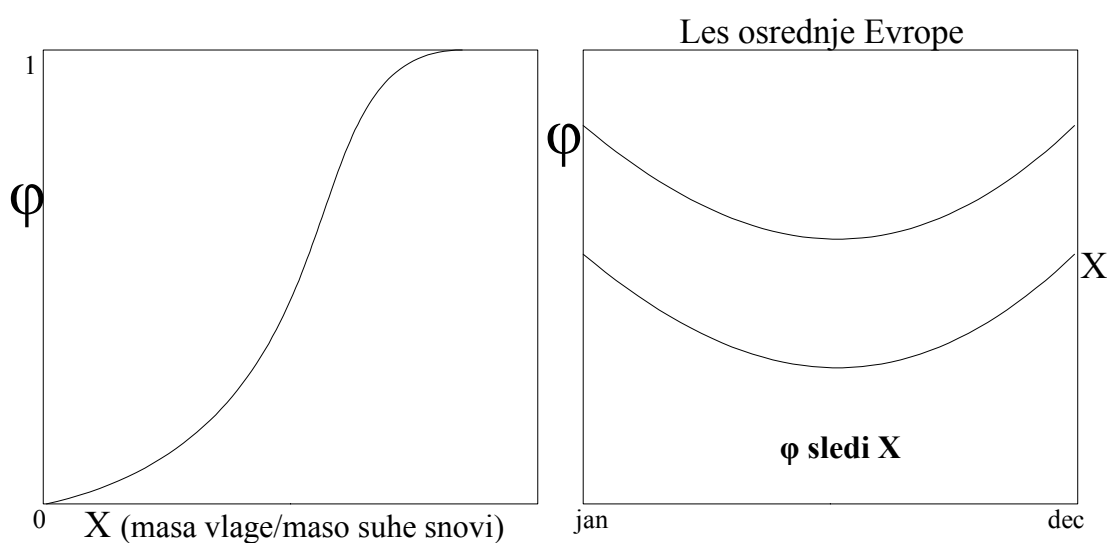
Primer:

Podani podatki:  $\phi = 60\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{TOT}} = 970$  mbar. Zanima nas stanje zraka v predavalnici.

$$y = \frac{\phi \cdot P_s}{P_{\text{TOT}}} = \frac{0,6 \cdot 23,2}{970} = 0,014$$

Za dano vlažnost lahko dobimo  $x$  iz absorpcijskih izoterm, kar so diagrami relativne vlažnosti v odvisnosti od  $X$ , kjer je  $X$  razmerje mase vlage na maso suhe snovi materiala in ga izračunamo po enačbi 2.3.

$$X = \frac{x}{1-x} \quad (2.3)$$



Slika 2.3. Absorpcijske izoterme.

Po Gibbsovem faznem pravilu, lahko določimo število prostostnih stopenj:

$f = 2$ ,  $k = 3$  iz tega sledi  $s = 3$  ( $T$ ,  $P$ ,  $\phi(y)$ ) oziroma število odvisnih spremenljivk = 1 to je  $X$ .

#### Ravnotežje plin – tekočina

Določa ga naslednja enačba:

$$p = H \cdot x \quad (2.4)$$

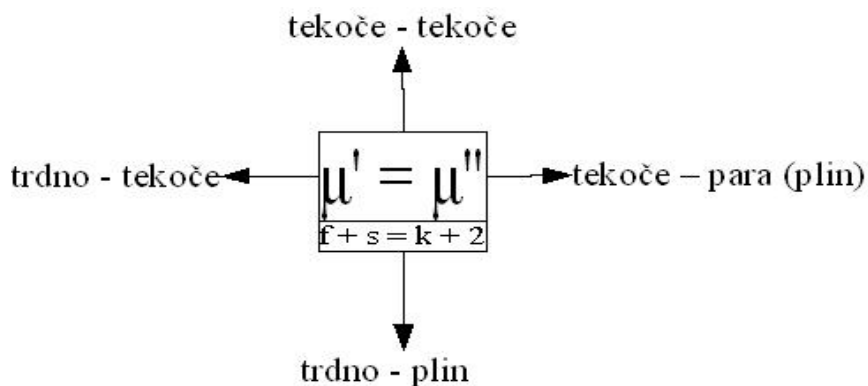
kjer je  $p$  parcialni tlak plina nad raztopino,  $H$  Henryjeva konstanta za par topilo – plin,  $x$  pa molski delež plina v raztopini. Za Henryjevo konstanto velja, da je pri večji temperaturi le ta višja.

Nekaj primerov  $H$ :

$H(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}) = 10^3$  bar,  $H(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 4 \times 10^4$  bar

Sklep

Iz zgoraj navedenih ravnotežij lahko ugotovimo, da Gibbsovo fazno pravilo velja za vsako ravnotežje.



Slika 2.4. Ravnotežja in Gibbsovo fazno pravilo.

**Računski primer:**

Izračunaj ravnotežno koncentracijo kisika v vodi, če znaša  $p_{\text{He}} = 4 \times 10^4$  bar. Delež kisika v zraku je 20%, totalni tlak pa znaša 1 bar.

$$p = p_{\text{He}} \cdot x \Rightarrow x = \frac{p}{p_{\text{He}}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol O}_2 + \text{mol H}_2\text{O}}$$

$$c = x \cdot \frac{36 \text{ kg/mol} \cdot 1000 \cdot 1000 \text{ mg}}{18 \text{ kg/mol} \cdot \text{L}} = 8,8 \text{ mg/L}$$

**Računski primer:**

Koliko je topnost kisika na višini 3000 m?

Ostali podatki:  $P_0 = 1013$  mbar,  $M = 29$  kg / kmol,  $h = 3000$  m,  $T = 20^\circ\text{C}$

$$P = P_0 \cdot \exp\left[\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}\right] = 1013 \cdot \exp\left[\frac{28 \cdot 9,81 \cdot 3000}{8,314 \cdot 293}\right] = 713,59 \text{ mba}$$

Izpeljava barometrične enačbe:  $\frac{dP}{dh} = -\rho g; \rho = \frac{PM}{RT}$

Kolikšna je koncentracija kisika?

$$p = w \cdot P = 0,2 \cdot 713,59 = 142,72 \text{ mbar} = 0,14272 \text{ bar}$$

$$p = p_{\text{He}} \cdot x \Rightarrow x = \frac{p}{p_{\text{He}}} = 0,00357 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol O}_2 + \text{mol H}_2\text{O}}$$

$$c = x \cdot \frac{36}{18} = 6,16 \text{ mg/L}$$

### 3. Prenos snovi v dvofaznih sistemih

Osnovne količine pri prenosu snovi so:

- kinematična viskoznost:  $\nu = \eta / \rho$
- termična difuzivnost:  $a$
- difuzivnost:  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

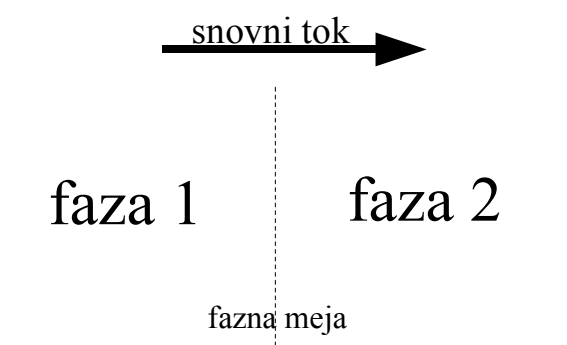
Za pline so vse tri količine okoli  $10^{-5}$  pri debelini filma med 100 in 1000  $\mu\text{m}$ ; za tekočine pa je difuzivnost  $D$  okoli  $10^{-9}$  pri debelini filma med 10 (hitra) in 100 (počasna)  $\mu\text{m}$ .

Pojav prehoda iz plina v film opisuje stacionarna difuzija.

Pri destilaciji velja Troutonovo pravilo in pojav je ekvimolarna protidifuzija.

Pri sušenju potekata stacionarna difuzija (dokler je snov mokra), nato pa difuzija v trdnem mediju oziroma nestacionarna difuzija v končnem mediju.

Pogoj za snovni tok je, da fazi nista v ravnotežju.



Slika 3.1. Fazna meja in snovni tok.

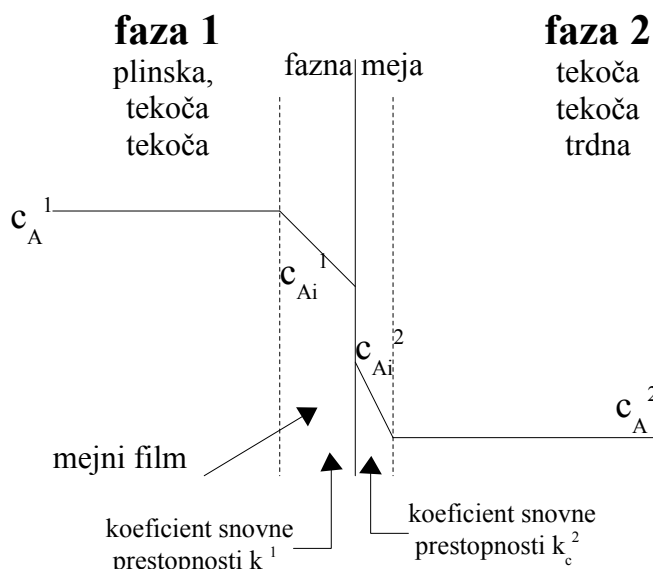
Pojavne oblike snovnega prenosa so:

- |  |             |
|--|-------------|
| - stacionarna difuzija (plin – površina tekočine)  | [faza 1, 2] |
| - ekvimolarna protidifuzija  | [faza 1, 2] |
| - nestacionarna difuzija v končnem mediju (sušenje)                                      | [faza 1]    |
| - psevdostacionarna difuzija (sušenje)   | [faza 2]    |
| - stacionarna difuzija do meje (poleg vode imamo še reaktante)                           | [faza 1]    |
| - stacionarna difuzija s kemijsko reakcijo (poleg vode imamo še reaktante)               | [faza 2]    |
| - stacionarna difuzija (kratak kontaktni čas v filmu vode prihaja $\text{O}_2$ iz zraka) | [faza 1]    |
| - nestac. difuzija v polneskončni medij (kratak kontaktni čas v filmu vode)              | [faza 2]    |

### 3.1 Snovni fluks skozi dva zaporedna upora

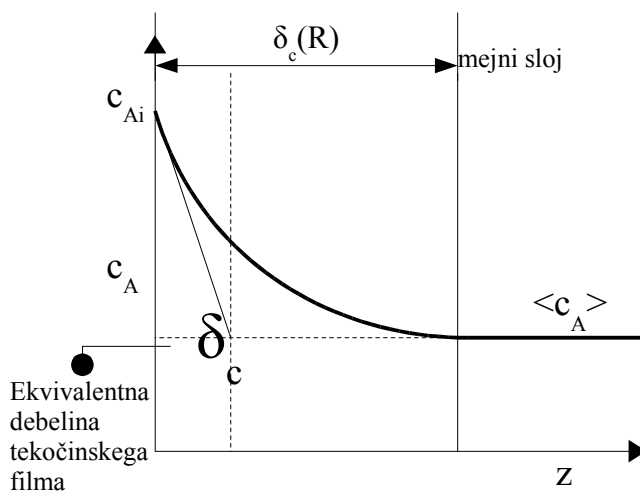
Osnove za snovni tok skozi dva zaporedna upora predstavlja filmska teorija, ki je podrobno razložena v učbeniku Prenos toplote in snovi prof. Koloinija.

Koncentracijski profil nam predstavlja naslednja slika (Slika 3.2), kjer je  $C_A^1$  koncentracija ene komponente v 1. fazi,  $C_{i,A}^1$  pa koncentracija ene komponente na mejni fazi.



Slika 3.2. Koncentracijski profil.

Koeficient snovne prestopnosti pa izračunamo oziroma določimo s pomočjo filmske teorije. Filmsko teorijo je formuliral Whitmann. Slika 3.3 prikazuje to teorijo.



Slika 3.3. Filmski model snovne prestopnosti.

Ob površini delca je koncentracija v tekoči fazi  $c_{Ai}$ . Zaradi konvekcije, ki je večji oddaljenosti od fazne meje intenzivna, je ves upor proti snovnem prenosu v tankem sloju – filmu tekočine, ki se ob delcu giblje. Zato je koncentracija zunaj filma konstantna. Čeprav je koncentracijska porazdelitev



podana z ukrivljeno črto, pa je Whitmann, predpostavil ekvimolarno protidifuzijo v hipotetičnem mirujočem sloju debeline  $\delta_c$  (linearen profil). Zato:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \Big|_{x=0} = D_{AB} \frac{(c_{Ai} - \langle C_A \rangle)}{\delta_c} = k_C (c_{Ai} - \langle C_A \rangle) \quad (3.1)$$

in

$$k_C = \frac{D_{AB}}{\delta_c} \quad (3.2)$$

Koeficient snovnega prestopa  $k_C$  je odvisen od hitrosti zraka in predstavlja člen, ki upošteva učinkovitost. Enota je m/s.

Koeficient snovnega prestopa je lahko v plinski ali tekoči fazi. Tako ločimo:

- $k_L$ : velikostni red  $10^{-5} < k_L < 10^{-4}$  [m/s], debelina sloja  $10 < \delta < 100$  [ $\mu$ m]
- $k_G$ : velikostni red  $10^{-2} < k_G < 10^{-1}$  [m/s], debelina sloja  $100 < \delta < 1000$  [ $\mu$ m]

Snovni fluks komponente A do fazne meje zapišemo kot:

$$w = k_c^1 (\bar{c}_1 - c_{1,i}) \quad (3.3)$$

Snovni fluks v dugo fazo pa je enak:

$$w = k_c^2 (c_{2,i} - \bar{c}_1) \quad (3.4)$$

Z upoštevanjem enačb za ravnotežje:

$$c_1 = K \cdot c_2^* \quad \text{in} \quad c_1^* = K \cdot c_2 \quad \text{in} \quad c_{1,i} = K \cdot c_{2,i} \quad (3.5) \text{ in } (3.6) \text{ in } (3.7)$$

Dobimo naslednji enačbi za snovni fluks:

$$w = \frac{1}{\frac{1}{k_{c,1}} + \frac{K}{k_{c,2}}} \cdot (c_1 - c_1^*) \quad \text{in} \quad w = \frac{1}{\frac{1}{K \cdot k_{c,1}} + \frac{1}{k_{c,2}}} \cdot (c_2^* - c_2) \quad (3.8) \text{ in } (3.9)$$

Uporaba enačb 3.8 in 3.9 na ravnotežju plin – tekoče:

$$w = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{K_H}{k_L}} \cdot (c_1 - c_1^*) \quad w = \frac{1}{\frac{1}{K_H \cdot k_G} + \frac{1}{k_L}} \cdot (c_2^* - c_2)$$

**Računski primer:**

Koliko je lahko maksimalni fluks kisika v vodo iz zraka, če upoštevamo maksimalno vrednost transportnih koeficientov in vrednost  $K_H$  konstante za sistem kisik – voda 40000 bar pri temperaturi 15°C. Koliko znaša  $K_H$  v tem sistemu?

$C_2 = 0$  mg/L (v vodi ni kisika)

$C_2^* = 8,8$  mg/L

$k_L$  max:  $10^{-5} < k_L < 10^{-4}$  [m/s]

$k_G$ :  $10^{-2} < k_G < 10^{-1}$  [m/s]

$$C_{sr} = c_{H_2O} (1 - x) + c_{O_2} x = \frac{\rho_{H_2O}}{M(H_2O)} = 55,5 \text{ mol/l} \quad c_G = \frac{p_{He}}{RT} \cdot \frac{c_L}{c_{sr}} = K_H \cdot c_L \quad c_G = \frac{n_{O_2}}{V} = \frac{p_{O_2}}{RT}$$

$$RT(20^{\circ}\text{C}) = 24 \text{ bar m}^3/\text{kmol} \Rightarrow K_H = \frac{He}{RT c_{sr}} = \frac{40000}{24 \cdot 55} = 30$$

$$w = \frac{1}{\frac{1}{K_H \cdot k_G} + \frac{1}{k_L}} \cdot (c_2^* - c_2)$$

$$k_L \text{ max: } 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$k_G: 10^{-1} \text{ m/s}$$

$$K_H = 30$$

$$R_G = \frac{1}{K_H \cdot k_G} = \frac{10}{30} = 1/3 \text{ s/m}$$

$$\Rightarrow w_{\text{max}} = 0.10^{-4} \cdot 8.8 \cdot 10^3 = 0.88 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$R_L = \frac{1}{k_L} = 1/10^{-4} = 10^4 \text{ s/m}$$

$$R_L \gg R_G$$

zanemarimo upor v tekočinskem filmu

Izračun koncentracij na fazni meji!

Potem ko izračunamo fluks po enačbi 3.8 ali 3.9, uporabimo zvezo za snovni fluks skozi en sam film (enačbi 3.3 in 3.4) in dobimo:

$$w = k_c^1 (c_1 - c_{1,i}) \Rightarrow \frac{w}{k c_1} = c_1 - c_{1,i} \Rightarrow c_{1,i} = c_1 - \frac{w}{k c_1}$$

$$w = k_c^2 (c_{2,i} - c_2) \Rightarrow \frac{w}{k c_2} = c_{2,i} - c_2 \Rightarrow c_{2,i} = c_2 + \frac{w}{k c_2}$$

## 4. Destilacija

### 4.1 Splošno o destilaciji

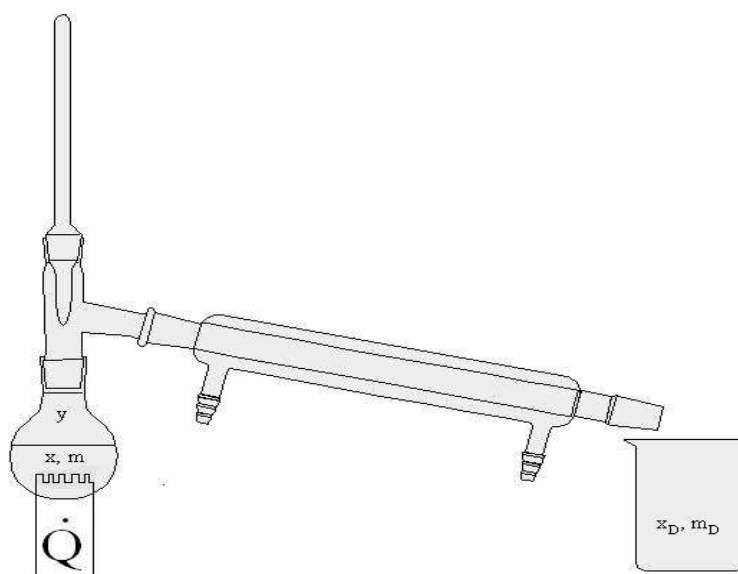
Destilacija je termodifuzijska operacija, pri kateri ločujemo komponente na osnovi njihovih različnih hlapnosti izraženimi z temperaturo vrelišč.

Skozi tehnični razvoj se je pojavilo več procesov za ločevanje komponent, tako šaržnih kot kontinuirnih, pod tlakom ali v vakuumu. Osnova za destilacijo, pri kateri želimo vršiti ostre ločitve, je v kontaktiranju parne in tekoče faze, kjer iz parne faze v večji meri kondenzira težje hlapna komponenta, iz tekoče pa uparja (izhlapeva) lažje hlapna komponenta. Ker je termodinamska podloga ob tem pojavu vezana na enako entropijsko spremembo za obe komponenti (Trouton,  $\Delta S = 88 \text{ kJ/molK}$ ) in je podlaga za ekvimolarno protidifuzijo (če so temperature dovolj blizu, so tudi entalpije dovolj skupaj).

Med tehnikami za ločevanje komponent na osnovi hlapnosti poznamo številne tehnike.

### 4.2 Diferencialna destilacija

Diferencialna destilacija se uporablja za šaržne in ne preostre ločitve. Shematsko lahko prikažemo diferencialno destilacijo na naslednji sliki.



Slika 4.1. Diferencialna destilacija.

Zapis splošne masne bilance:

$$\sum \Phi_{v,i} \pm R_{i,v} \pm \dot{W}_i - \sum \Phi_{iz,i} = \frac{dm_i}{dt} \quad (4.1)$$

Za diferencialno destilacijo lahko zapišemo totalno in komponentno bilanco:

$$-\Phi_{hlapi} = \frac{dm}{dt} \quad (4.2)$$

$$-\Phi_{hl} \cdot y = \frac{d(mx)}{dt} = m \frac{dx}{dt} + x \frac{dm}{dt} \quad (4.3)$$

Enačbi 4.2 in 4.3 preuredimo v enačbo:

$$\frac{dm}{m} = \frac{dx}{y-x} \quad (4.4)$$

in jo integriramo v mejah:

$$m = m_0, x = x_0$$

$$m = m, x = x$$

in dobimo Rayleighovo zvezo:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad (4.5)$$

Za rešitev integrala na desni strani enačbe 4.5 potrebujemo zvezo  $y = f(x)$ , to je ravnotežne koncentracije hlapnejše komponente v parni in tekoči fazi.

V primeru, ko velja ozek interval integracije ( $x \rightarrow 0$ ) lahko uporabimo Raoultov zakon, ki pravi:

$$y = K x \quad (4.6)$$

Tako se enačba 4.5 po integraciji glasi:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \frac{1}{K-1} \cdot \ln \frac{x}{x_0} \quad (4.7)$$

oziroma :

$$\frac{m}{m_0} = \left( \frac{x}{x_0} \right)^{1/(K-1)} \quad (4.8)$$

Iz bilance procesa dobimo enačbo

$$m_0 \cdot x_0 = m \cdot x + m_D \cdot x_D$$

$$m_0 = m + m_D$$

$$\frac{m}{m_0} = \frac{x_D - x_0}{x_D - x} \quad (4.9)$$

Rešitev procesa pa predstavlja presečišče enačb 4.8 in 4.9.

$$\left( \frac{x}{x_0} \right)^{1/(K-1)} - \frac{x_D - x_0}{x_D - x} = 0 \quad (4.10)$$

Enačbe 4.10 ne moremo reševati analitično, temveč jo lahko rešimo numerično oziroma s poskušanjem.

### **Računski primer:**

Z diferencialno destilacijo ločujemo zmes etanola v vodi s sestavo  $x_0 = 6$  ut.%. Začetna masa ( $m_0$ ) je 100 kg gostota etanola 0,78 g/mL. Delež hlapne komponente v destilatu želimo 30 ut.%, konstanta  $K$  (porazdelitveni koeficient EtOH med parno in tekočo fazo) pa je 7. Določi, do katerega  $x$  moramo destilirati in kolikšna bo končna masa destilacijskega ostanka ( $m$ ) in masa dobljenega destilata.

Dobljeni destilat preračunaj v volumnske odstotke.

$$\left( \frac{x}{x_0} \right)^{1/(K-1)} - \frac{x_D - x_0}{x_D - x} = 0 \Rightarrow \left( \frac{x}{0,06} \right)^{1/(7-1)} - \frac{0,3-0,06}{0,3-x} = 0 \Rightarrow x = 0,0288 \quad (\text{določeno z računanjem})$$

Če  $x$  določimo z programskim paketom Matematica, dobimo:  $x = 0,0288528$

$$m = \left( \frac{x_D - x_0}{x_D - x} \right) \cdot m_0 = \left( \frac{0,3 - 0,06}{0,3 - 0,0288} \right) \cdot 100 = 88,5; \quad m_D = m_0 - m = 11,5$$

Pretvorba iz masnih deležev v volumske:

$$x_{i,\text{vol}} = \frac{x_{m,i}/\rho_i}{\sum_{i=1}^n x_{m,i}/\rho_i} \quad x_{\text{vol}}(\text{EtOH}) = 0,35 = 35 \text{ vol}$$

Pretvorba iz masnih deležev v molske:

$$x_{i,\text{mol}} = \frac{x_i/M_i}{\sum_{i=1}^n x_{m,i}/M_i} \quad x_{\text{mol}}(\text{EtOH}) = 0,144 = 14,4 \text{ vol}$$

## 5. Ravnotežna destilacija ali "Flash" destilacija

Primer ravnotežne destilacije je ločitev stirena in butadiena pri pripravi SBR.

### Razširitev znanja o ravnotežju tekoče – para

Dosedaj smo spoznali zvezo med deležem komponente v parni fazi  $y$  in deležem komponente v tekoči fazi  $x$  v obliki  $y = k \cdot x$  in konstrukcijo vrelnega diagrama.

Sedaj pa uvedemo še nov pojem, in sicer relativna hlapnost (angl. relative volatility), ki je definirana kot:

$$\alpha = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (5.1)$$

Za binarno zmes veljajo naslednji zapisi  $x_1 + x_2 = 1$  in  $y_1 + y_2 = 1$ , kjer lahko zapišemo, da je  $x_1 = x$  in  $y_1 = y$ . Tedaj lahko prevedemo enačbo 5.1 v naslednjo enačbo:

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (5.2)$$

Poleg tega velja za idealno zmes tudi Raultov zakon:

$$p = P \cdot x \quad (5.3)$$

$$y = \frac{P}{P_{\text{TOT}}} \cdot x \quad (5.4)$$

Če upoštevamo enačbi 5.3 in 5.4, zapišemo relativno hlapnost s parnimi tlaki prve in druge komponente:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \quad (5.5)$$

Pri neidealni zmesi enačbi 5.5 dodamo še aktivnostne koeficiente:

$$\alpha = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2} \quad (5.5)$$

Z upoštevanjem Clausius-Clapeyronove enačbe in Troutonovega pravila, lahko enačbo relativne hlapnosti zapišemo tudi kot funkcijo temperature vrelišč obeh komponent:

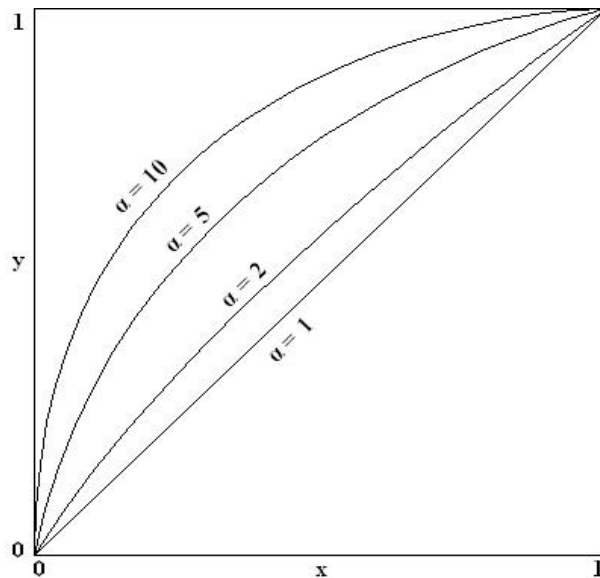
$$\log \alpha = 9,1 \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1} \quad (5.6)$$

Seminar 2. Izpeljava relativne hlapnost iz osnovnih zvez.

Na podlagi relativne hlapnosti, pridobljene iz temperatur vrelišč obeh komponent, lahko konstruiramo ravnotežne diagrame  $y = f(\alpha, x)$ :

$$y = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} = \frac{\alpha x}{x(\alpha - 1) + 1} \quad (5.7)$$

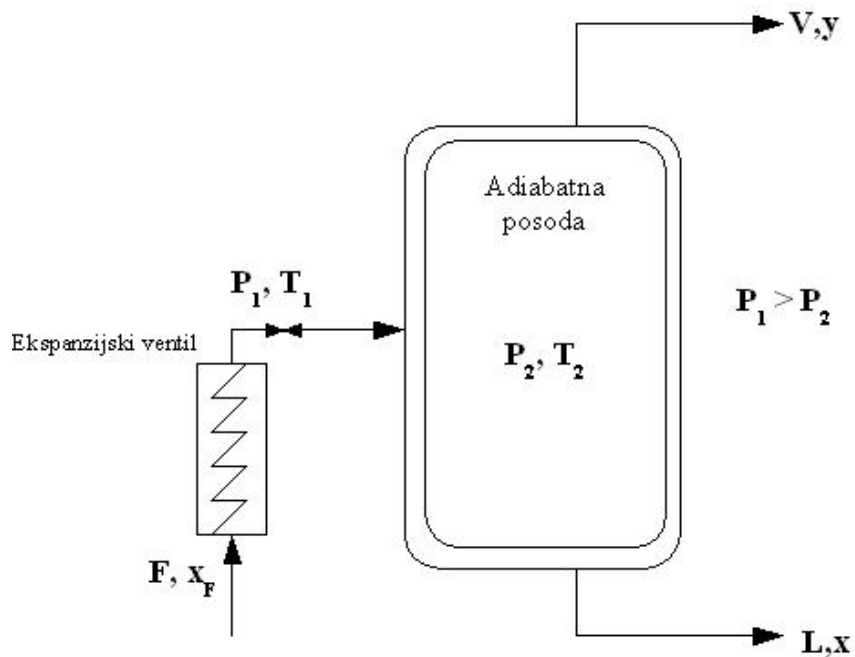
Grafičen prikaz ravnotežnih diagramov pri različnih relativnih hlapnostih prikazuje slika 5.1.



Slika 5.1. Ravnotežni diagrame za različne relativne hlapnosti.

### 5.1 Model procesa

Ravnotežna destilacija je kontinuirna, vendar je ne uporabljemo za ostre ločitve.



Slika 5.2. Shema procesa ravnotežne destilacije.

Zapišimo masno in toplotno bilanco za proces ter enačbo za ravnotežje, ki velja pri procesu.

Masna bilanca:

$$T. M. B: F=L+V \tag{5.8}$$

$$K. M. B. F x_f=L x + Vy \tag{5.9}$$

kjer F pomeni tok izhodiščne zmesi, L tok tekočine in V tok hlapov.

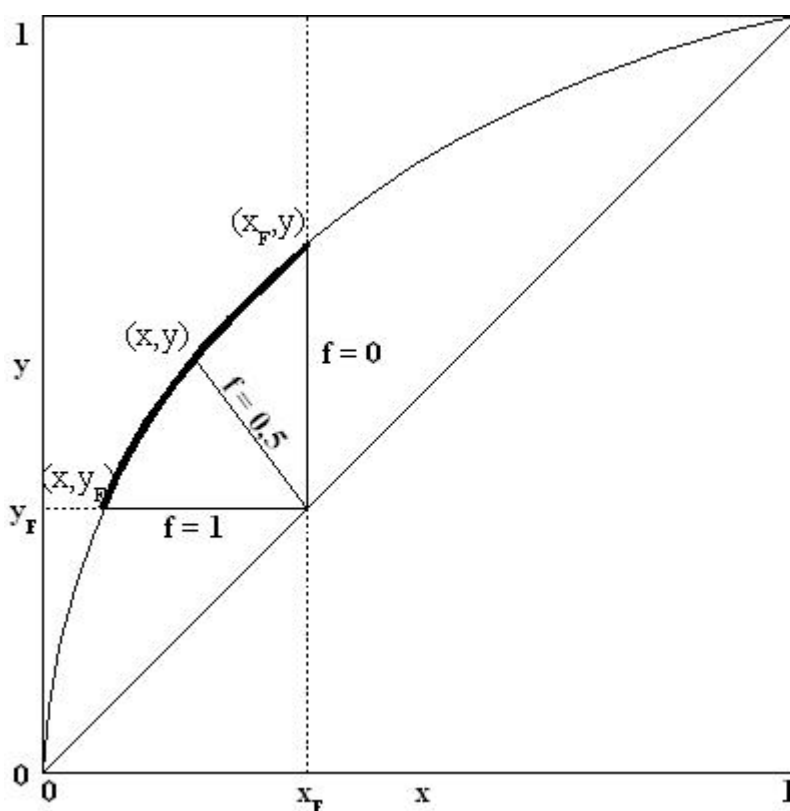
Toplotna bilanca:

$$F \cdot c_{p,F} \cdot (T_1 - T_2) = V \cdot \Delta H_{zmesi} \tag{5.10}$$

Ravnotežje:

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \tag{5.11}$$

Grafično pa lahko predstavimo proces na naslednji sliki.



Slika 5.3. Grafična predstavitev ravnotežne destilacije.

Sestavo (x,y) dobimo s simultanim reševanjem enačb obratovne in ravnotežne črte:

Enačbo obratovne črte dobimo iz enačbe komponentne masne bilance, kjer uvedemo nova pojema, in sicer frakcijo hlapov f in frakcijo tekočine (1-f), ki je definirana kot:

$$f = \frac{V}{F} \quad \text{in} \quad 1-f = \frac{L}{F} \tag{5.12} \text{ in } (5.13)$$

Enačba obratovne črte je tako enaka:

$$y = -\frac{1-f}{f} x + x_f \cdot \frac{1}{f} \tag{5.14}$$

Frakcijo  $f$  pa lahko izrazimo tudi iz toplotne bilance, kjer dobimo:

$$f = \frac{V}{F} = \frac{c_{p,F}(T_1(P_1) - T_2(P_2))}{\Delta H} \quad (5.15)$$

Frakcija nam določa, s kakšno sestavo vstopa zmes v proces:

$f = 0 \Rightarrow$  ni hlapov  $\Rightarrow$  naklon je  $\infty$

$f = 1 \Rightarrow$  samo hlapi  $\Rightarrow$  naklon je  $\zeta$

V primeru, ko je zveza na ravnotežni črti linearne oblike, lahko uporabimo zvezo  $y = kx$ . Takšna zveza je pri malih  $x$  in  $y$ .

### Računski primer:

Ekvimolarno zmes benzena in toluena ločujemo z ravnotežno destilacijo. Napajalna zmes je vrela pri tlaku 1 bar. Koliko naj bo tlak v adiabatni komori, da bomo pridobili 10 % hlapov. Koeficient  $f$  je 0,1. Kakšna bo sestava hlapov in tekoče faze? Koliko bo temperatura v adiabatni komori, da dosežemo  $f = 0,1$ ? Koliko znaša tlak  $P_2$ ?

ekvimolarna zmes  $x_F = 0,5$

$f = 0,1$

$T_{vr,2} = 273 + 110 = 383\text{K}$  (toluen)

$T_{vr,1} = 273 + 80 = 353\text{K}$  (benzen)

$T_1(P_1)$  temperatura vstopajoče zmesi  $P_1 = 1 \text{ bar} \rightarrow 80 < T_1 < 110^\circ\text{C}$

za  $f = 0,1$  sledi  $\rightarrow f = \frac{c_{p,F}(T_1 - T_2)}{\Delta H_{izp,F}} \Rightarrow T_2 = T_1 - \frac{\Delta H_{izp,F} \cdot f}{c_{p,F}}$

$\Delta H_{izp,F} = \Delta H_{izp,B} x_B + \Delta H_{izp,T} x_T$  oziroma  $\Delta H_{izp,F} = \bar{T}_{vr} \cdot \Delta S = (T_{vr,1} + T_{vr,2}) \cdot x_f \cdot \Delta S$

Koliko bo temperatura v adiabatni komori, da dosežemo  $f = 0,1$ ? Koliko znaša tlak  $P_2$ ?

Rešitev dobimo s pomočjo CC enačbe, s pomočjo katere bomo v prvem primeru za dani tlak  $P_1 = 1 \text{ bar}$  izračunali  $T_1$ , v drugem primeru pa bomo na podlagi  $T_2$  izračunali  $P_2$  v adiabatni komori.

$$1013 \text{ mbar} = P_1 = P_B \cdot x_{F,B} + P_T \cdot x_{F,T} = 1013 \cdot 0,5 \exp\left[10,5 \left(1 - \frac{353}{T_1}\right)\right] + 1013 \cdot 0,5 \exp\left[10,5 \left(1 - \frac{383}{T_1}\right)\right]$$

Reševanje z ugibanjem:

95	1107
93	1046
92	1017
91,5	1002
91,8	1011
91,9	1014
91,85	1013,76
91,86	1013,05

Upoštevamo  $93^\circ\text{C} = 366\text{K}$



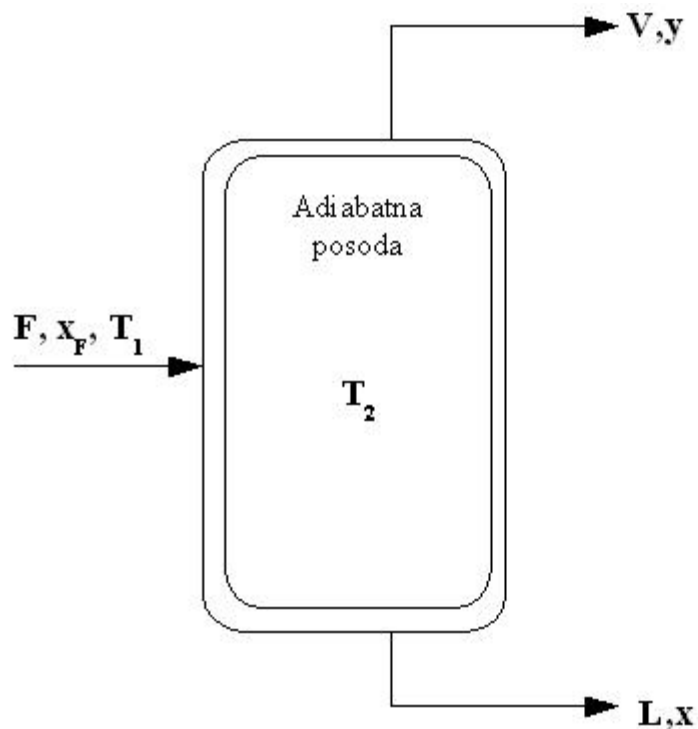
$$T_2 = T_1 - \frac{\Delta H_{izp,F} \cdot f}{c_{p,F}} = 366 - \frac{\Delta H_{izp,F} \cdot f}{c_{p,F}} = 348 \text{ K} = 75^\circ \text{C (odhlapi 10\%)}$$

$$P_2 = 1013 \cdot 0,5 \exp\left[10,5 \left(1 - \frac{353}{348}\right)\right] + 1013 \cdot 0,5 \exp\left[10,5 \left(1 - \frac{383}{348}\right)\right] = 612 \text{ mbar}$$

Sestava tekoče (x) faze in parne faze (y):

$$\text{naklon obratovne črte: } \frac{-1-f}{f} = -9 \Rightarrow \arctg(-9) = -84^\circ (180^\circ - 84^\circ) = 96^\circ$$

analitična rešitev:  $\frac{\alpha x}{x(\alpha-1)+1} = -\frac{1-f}{f}x + \frac{x_F}{f}$  rešitev kvadratne enačbe da:  $x = 0,48$  in  $y = 0,67$ .



Slika 5.4. Shema procesa.

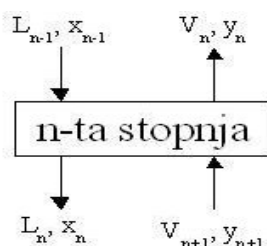
## 6. Desorbpcija ali "Stripping"

Z desorbpcijo odstranjujemo manjše količine hlapnejših komponent iz tekoče zmesi, kjer so razredčene komponente. Za odstranjevanje služi nosilni medij, ki je lahko zrak, dušik, vodna para, vakuum...

### Ravnotežna stopnja

Pojem ravnotežne stopnje:

- teoretična stopnja je tista, ko sta  $y_n$  in  $x_n$  ravnotežni
- praktična stopnja je tista, kjer se izvrši snovna izmenjava določene kvalitete, izstopajoči tokovi oziroma njihove sestave niso v ravnotežju, so pa ravnotežju mnogo bližje kot sestave tokov  $L_{n-1}$  ( $x_{n-1}$ ),  $V_{n+1}$ ,  $y_{n+1}$ , ki na ravnotežno stopnjo vstopajo.



Slika 6.1. Prekat n-te stopnje s vstopnimi in izstopnimi tokovi.

### Zapis masne bilance, ravnotežja in prenos snovi

Masna bilanca:

$$L(x_{n-1} - x_n) = V(y_{n+1} - y_n) \quad (6.1)$$

kjer je  $L_{n-1} = L_n = L_{n+1}$  in  $V_{n-1} = V_n = V_{n+1}$

Smer toka L faze določa štetje stopenj, faza L je vedno gostejša, le v primeru ekstrakcije tekoč-tekoče je to rafinantna faza (tista, ki je čistimo) ne glede na gostoto.

Ravnotežje:

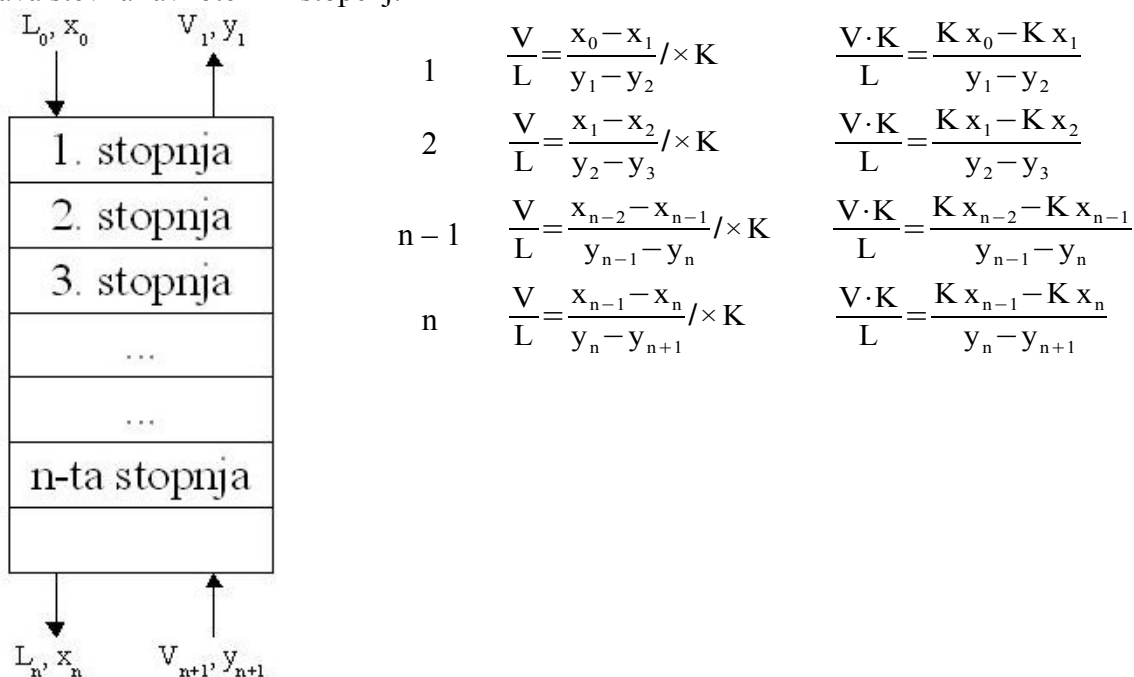
$$p = P \cdot x \Rightarrow y P x / P_{\text{tot}} \Rightarrow y = \frac{y}{P_{\text{TOT}}} \cdot x \Rightarrow y = k \cdot x \quad (6.2)$$

kjer k določa parni tlak komponente, ki jo izganjamo.

Učinkovitost:

$$E = \frac{\text{teoretično število stopenj}}{\text{praktično število stopenj}} = \frac{n_t}{n_p} \quad (6.3)$$

Izpeljava števila ravnotežnih stopenj:



Slika 6.2. Kolona s  $n_t$  stopenj.

Za  $n_t$  stopenj:

$$\left(\frac{V \cdot K}{L}\right)^{n_t} = \frac{K x_0 - y_1}{K x_n - y_{n+1}} \Rightarrow n_t \log\left(\frac{V \cdot K}{L}\right) = \log \frac{K x_0 - y_1}{K x_n - y_{n+1}}$$

Končna enačba po izpeljavi:

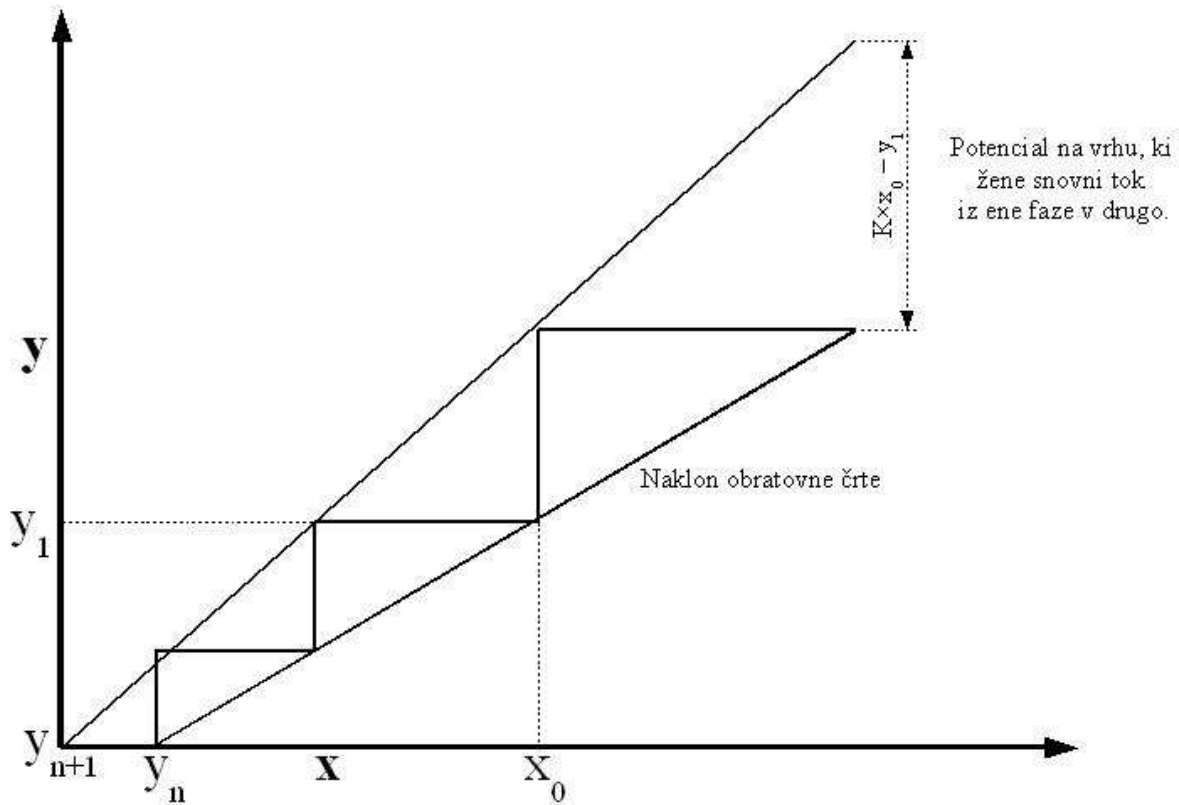
$$n_t = \frac{\log \frac{K x_0 - y_1}{K x_n - y_{n+1}}}{\log\left(\frac{V \cdot K}{L}\right)} \tag{6.4}$$

V enačbi 6.4 števec predstavlja logaritem kvocienta potencial, imenovalc pa logaritem kvocienta naklonov ravnotežne in obratovne črte.

Določimo lahko tudi stripping faktor  $S$ , ki je definiran kot kvocient naklonov ravnotežne in obratovne črte :

$$S = \frac{K}{L/V} \tag{6.5}$$

Grafični prikaz obratovne in ravnotežne črte ter teoretično število ravnotežnih stopenj nam prikazuje slika 6.3.



Slika 6.3. Obratovna in ravnotežna črta.

**Računski primer:**

Zmes 2mol% etanola v vodi obdelujemo na koloni s prekati do sestilacijskega ostanka, ki naj vsebuje le 0,01 % etanola. Za desorbicijo rabimo svežo paro s pretokom 0,2 mol pare/mol tekočine ( $L/V = 5$ ). Ravnotežna konstanta v tako razredčeni zmesi je 9. Koliko stopenj potrebujemo teoretično in koliko praktično, če je učinkovitost praktične stopnje 0,75?

$$y_1 = \frac{L}{V}(x_0 - x_n) = 5 \cdot (0,02 - 0,0001) = 0,0995$$

$$n_t = \frac{\log \frac{Kx_0 - y_1}{Kx_n - y_{n+1}}}{\log \left( \frac{V \cdot K}{L} \right)} = \frac{\log \frac{9 \cdot 0,02 - 0,0995}{9 \cdot 0,0001}}{\log \left( \frac{9}{5} \right)} = 7,6$$

$$n_p = \frac{n_t}{E} = 10$$

## 7. Destilacija z vodno paro

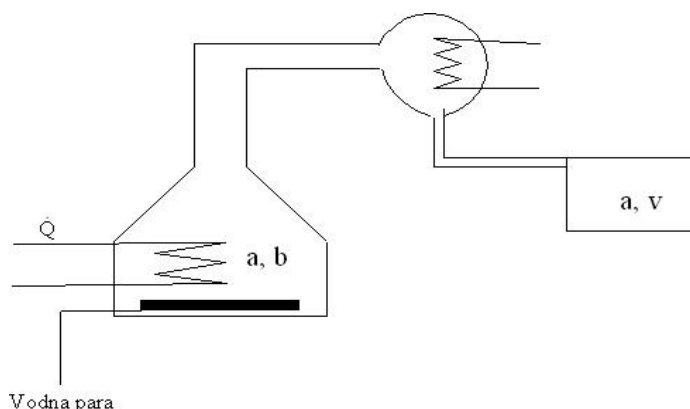
Destilacija z vodno paro se uporablja za ločevanje hlapnih komponent iz zmesi s težkohlavno komponento ob pomoči vodne pare kot nosilnega medija. V sistemu nastopajo:

- težkohlavna komponenta TH (b mol)
- lahkohlavna komponenta LH (a mol)
- vodna para VP (n mol).

Delež a v tekoči fazi: 
$$x_a = \frac{a}{a+b} \quad (7.1)$$

Delež a v parni fazi: 
$$y_a = \frac{a}{a+n} \quad (7.2)$$

Shema aparature prikazuje slika 7.1.



Slika 7.1. Shema aparature za destilacijo z vodno paro.

Pri proizvodnji oziroma pri proizvodnjih sistemih nastopajo naslednji pomembni aspekti, ki vplivajo na uporabo postopka v industriji:

- produkt: izražen z dodano vrednostjo, zaželjena čim višja cena;
- proces: čim manjši proizvodnji stroški
- oprema
- ekologija
- energetika.

Proces je nestacionaren, saj se sestava spreminja. Poleg tega je proces šaržen, glede na polnitev reaktorja, in kontinuiran, glede na pretok vodne pare.

### Masna bilanca

Parna faza: n,a

$$\frac{a}{n} = \frac{p_a}{P_{TOT} - p_a} \quad (7.3)$$

Razmerje molov je razmerje parcialnih tlakov. (Daltonov zakon)

Destilacija z vodno paro temelji na destvu, da je vrelišče zmesi vode in z vodo nemešljive tekočine

nižje od vrelišča vode same, zavre pa takrat, ko doseže vsota parnih tlakov obeh komponent tlak v destilacijski posodi.

### Termodinamika (fazno ravnotežje)

Za idealni sistem lahko uporabimo Raultov zakon:

$$p_a = P_a \cdot x_a = P_a \cdot \frac{a}{a+b} \quad (7.4)$$

V primeru realnega primera (neidealna zmes) dodamo še aktivnostni koeficient, ki upošteva interakcije med komponentami:

$$p_a = \gamma_a \cdot P_a \cdot x_a = \gamma_a \cdot P_a \cdot \frac{a}{a+b} \quad (7.5)$$

Poleg tega aktivnostni koeficient upošteva tudi prenos snovi.

Pri enačbi 7.2 lahko dodamo še uparjalno učinkovitost  $E$ , ki določa kvaliteto kontakta med vodno paro in lažjehlapno komponento  $a$ . Uparjalna učinkovitost je funkcija opreme, fizikalno-kemijskih lastnosti sistema in procesa. Končno zapis enačbe:

$$p_a = \gamma_a \cdot E \cdot P_a \cdot x_a = \gamma_a \cdot E \cdot P_a \cdot \frac{a}{a+b} \quad (7.6)$$

### Izračun potrebne količine pare

Izračun potrebne količine vodne pare za spremljavo  $a$  molov LH komponente, ki jo je potrebno izgnati iz zmesi  $a, b$ .

$$\frac{da}{dn} < 0 \Rightarrow -\frac{da}{dn} = \frac{\gamma_a \cdot E \cdot P_a \cdot \frac{a}{a+b}}{P_{TOT} - \gamma_a \cdot E \cdot P_a \cdot \frac{a}{a+b}} \Rightarrow \int_0^n dn = -\int_{a_0}^{a_1} \frac{P_{TOT} \cdot (a+b)}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a \cdot a} - 1 da \quad (7.7)$$

Po integraciji enačbe 7.7 dobimo:

$$n = (a_1 - a_0) + (a_0 - a_1) \frac{P_{TOT}}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a} + \frac{P_{TOT} \cdot b}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a} \cdot \ln\left(\frac{a_0}{a_1}\right) \quad (7.8)$$

Enačbo 7.8 pa lahko zapišemo še:

$$n = (a_0 - a_1) \left( \frac{P_{TOT}}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a} - 1 \right) + \frac{P_{TOT} \cdot b}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a} \cdot \ln\left(\frac{a_0}{a_1}\right) \quad (7.9)$$

Posebni primeri:

Ko je  $b = 0$ , lahko enačbo 7.9 zapišemo kot:

$$\frac{n}{(a_0 - a_1)} = \frac{P_{TOT} - P_A}{P_a} \quad (7.10)$$

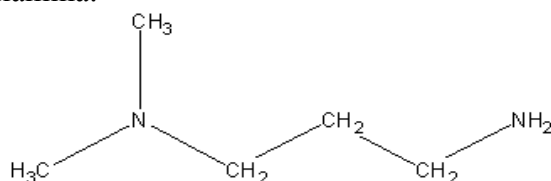
Enačbo 7.10 uporabimo za določevanje molse mase organske komponente s pomočjo destilacije z vodno paro. To je tako imenovana Vidor-Mayer tehnika.

Tako lahko  $n$  (voda) izračunamo po enačbi  $n = m_v/18$ , molsko maso organske komponente pa izračunamo iz  $(a_0 - a_1)$ , v kombinaciji z enačbo 7.10.

**Računski primer:**

Izračunaj potrebno množino vodne pare za spremljavo dimetilamino propilamina, ki je ostal kot prebitek v zmesi s produktom, nastalim po reakciji med maščobno kislino in dimetilamino propilaminom. Po reakciji ga je v zmesi ostalo 3 ut.%, ki pa go moramo iznati do potrebe trga, ki je 0,1 ut%.

Formula dimetilamino propilamina:



Podatki:

$$T(\text{vr, TH}) = 400^\circ\text{C}; \quad M(\text{TH}) = 300 \text{ kg/kmol}$$

$$T(\text{vr, LH}) = 140^\circ\text{C}; \quad M(\text{LH}) = 102 \text{ kg/kmol}$$

$$P(\text{TOT}) = 1,013 \text{ mbar}; \quad T = 140^\circ\text{C}; \quad m(\text{a+b}) = 1000 \text{ kg}$$

$$x_A(\text{ut, zac}) = 0,03 \left( \frac{m(\text{LH})}{m(\text{TH}) + m(\text{LH})} = \frac{30}{970 + 30} \right)$$

$$x_A(\text{ut, trg}) = 0,001$$

Predpostavke:

E in  $\gamma_A$  dobimo iz literature ali s poskusom na pilotni napravi, ki je v našem primeru  $E_{\text{cel}} = 0,5$ , kjer je  $E_{\text{cel}} = E \times \gamma_A$ .

$$\text{Vodna para za spremljavo: } n = (a_0 - a_1) \left( \frac{P_{\text{TOT}}}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a} - 1 \right) + \frac{P_{\text{TOT}} \cdot b}{\gamma_a \cdot E \cdot P_a} \cdot \ln \left( \frac{a_0}{a_1} \right) = 22,16 \text{ kmol}$$

masa vodne pare = 400kg

$$a_0 = 30 \frac{\text{kg}}{102} \text{ kg/kmol} = 0,29 \text{ kmol}$$

$$a_1 = 1 \frac{\text{kg}}{102} \text{ kg/kmol} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ kmol}$$

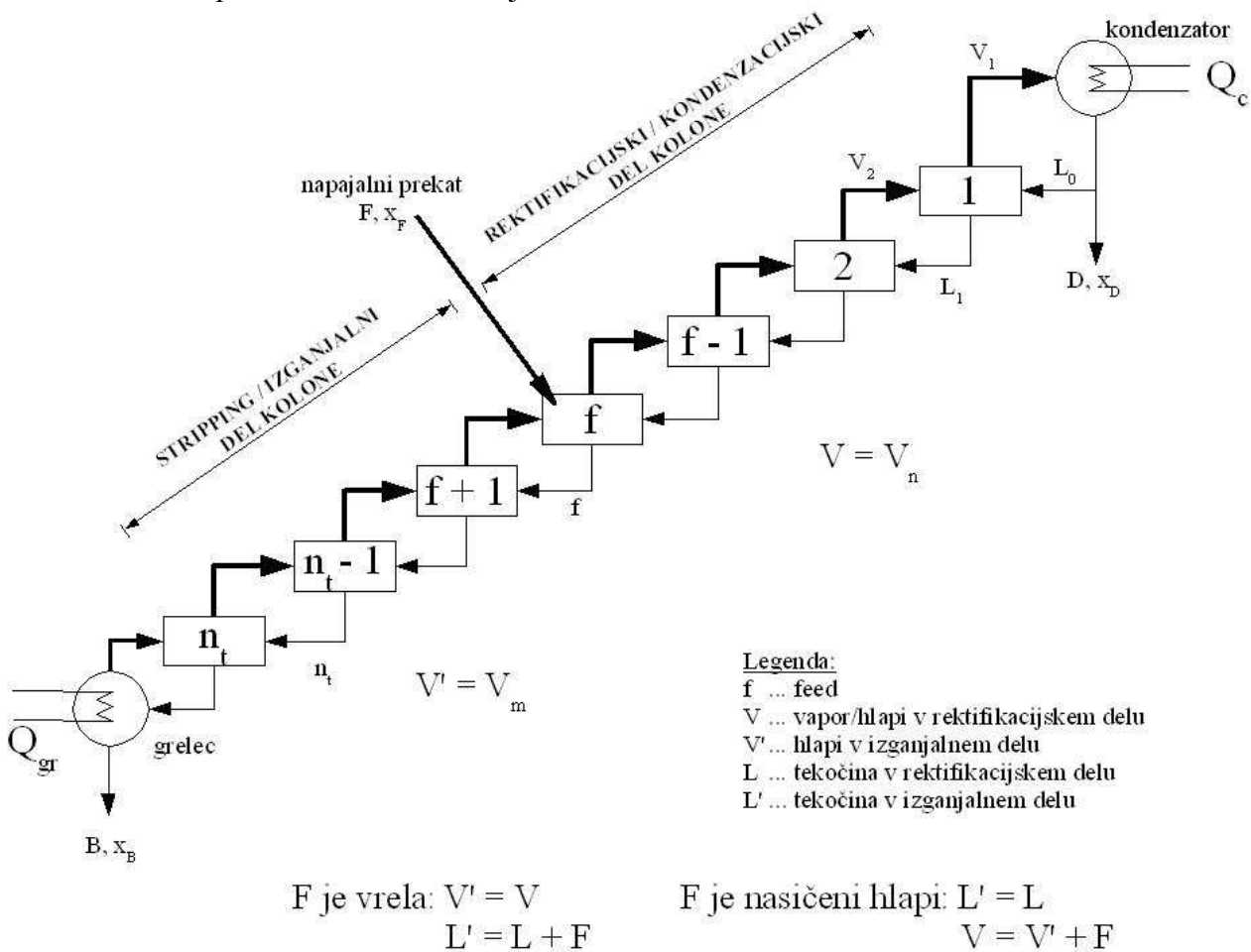
$$b = 970 \frac{\text{kg}}{300} \text{ kg/kmol} = 0,29 \text{ kmol}$$

$P(\text{tot})$  in  $P(\text{a})$  se v enačbi okrajšata, ker proces poteka pri tlaku 1,013 mbar in temperaturi 140°C. To pa je ravno pri temperaturi vrelišča komponente a.

### 8. Rektifikacija

Rektifikacijo uporabljamo v primerih, ko z diferencialno ali ravnotežno destilacijo ne moremo doseči zadovoljive ločitve. Gre za kontinuirno separacijsko tehniko za ostre ločitve. Zmes  $F$  s sestavo  $x_F$  ločujemo do destilata  $D$  s sestavo  $x_D$  in ostanka  $B$  s sestavo  $x_B$ . Pri tem lahko nastajajo tudi stranski tokovi s sestavo  $x_S$ .

Shematsko lahko predstavimo rektifikacijo na sliki 8.1.



Slika 8.1. Shema rektifikacijske naprave.

Prekate zapuščajo ravnotežni hlapi, vanj pa prihaja neravnotežna tekočina. Pri rektifikaciji za bogatenje hlapnejše komponente hlapne kontaktiramo z refluxom, ki mora imeti večji delež hlapnejše komponente kot tekočina, ki bi bila v ravnotežju s hlapi. Kontaktiranje poteka v protitoku, in sicer hlapi pridejo po koloni od spodaj in se dvigajo, reflux pa dovajamo na vrhu.

Del rektifikacijske kolone, ki leži nad napajalnim prekatom oziroma nad priključkom za napajalno tekočino, imenujemo koncentracijski, tistega pod vključno z napajalnim prekatom, pa izganjalni del. Če bi vodili napajalno tekočino v destilacijski kotel, bi lahko dobili poljubno čisto le hlapnejšo komponento v destilatu, ne pa tudi manj hlapne v destilacijskem ostanku. Če pa bi jo vodili na vrh kolone, bi bilo obratno. Da bi dobili čisti obe, napajamo kolono nekje na sredi in si predstavljamo, da v spodnjem delu izganjamo hlapnejšo komponento iz tekočine, v zgornjem pa jo v hlapih koncentriramo.



Predpostavke, ki jih uporabimo pri obravnavanju rektifikacije:

- molske izparilne entalpije so enake po celotni koloni ( $\Delta H_i = \Delta H_{i+1}$ )
- ni izgub v okolico, kar lahko zapišemo kot  $\dot{Q}_{izg} = 0$ .

## 8.1 Kvantitativne osnove rektifikacije

### 8.1.1 Masna in toplotna bilanca

#### Masna bilanca

Celotno masno bilanco za rektifikacijsko napravo zapišemo:

$$F = D + B (+S) \quad (8.1)$$

Komponentna bilanca za napravo pa se glasi:

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B (+S \cdot x_S) \quad (8.2)$$

Opomba: Včasih se namesto  $B$  (bottoms) uporablja tudi  $W$  (waste).

#### Toplotna bilanca

Za sistem pa lahko zapišemo toplotno bilanco:

$$\dot{Q}_{gr} + F \cdot \hat{h}_F = D \cdot \hat{h}_D + B \cdot \hat{h}_B + S \cdot \hat{h}_S + \dot{Q}_{izgub} + \dot{Q}_{kond} \quad (8.3)$$

Opomba: V nadaljevanju zanemarimo stranske tokove  $S$  in prepostavljamo, da sistem deluje brez izgub.

Pri tem nam " $h_i$ " predstavljajo entalpije posameznih tokov in jih izračunamo po naslednji enačbi:

$$\hat{h}_i = c_{p,i} (T_i - T_{ref}); T_{ref} = 0^\circ\text{C} \quad (8.4)$$

$$\text{Tako dobimo: } \hat{h}_F = c_{p,F} (T_F - T_{ref}) \quad \hat{h}_B = c_{p,B} (T_B - T_{ref}) \quad \hat{h}_D = c_{p,D} (T_D - T_{ref}).$$

Toplotna tokova kondenzatorja in grelnika (bojlerja) pa določimo po enačbah 8.5 in 8.6:

$$\dot{Q}_{gr} = V' \cdot \Delta H_{izp} \quad \text{in} \quad \dot{Q}_{kond} = V \cdot \Delta H_{kond} \quad (8.5) \text{ in } (8.6)$$

#### Refluksno razmerje

Refluksno razmerje  $R$  definiramo kot kvocient med količino refluksa  $L$  in količino destilata  $D$ :

$$R = \frac{L_0}{D} \quad (8.7)$$

Z refluksnim razmerjem določimo kolikšen del kondenzata  $V_1$  se vrača nazaj v kolono kot refluks. V koloni pa imajo na vsakem mestu hlapi in refluks temperaturo vrelišča oziroma kondenzacije.

Meje refluksnega razmerja:

- $\infty \geq R$  Ko je  $R$  enak  $\infty$ , je naklon obratovalne črte enak 1. V tem primeru se bosta obe obratovni premici skladali z diagonalo, število teoretičnih prekatov bo minimalno, kapaciteta kolone bo enaka nič, ker ne bo dajala destilata.  $R \leq \infty \Rightarrow n_t \geq n_{t,\min}$  (uporaba pri testiranju ali zagonu naprave)
- $R \geq R_{\min}$  Z zmanjševanjem refluksnega razmerja se bo potrebno število teoretičnih prekatov povečevalo. Vendar pa  $R$  ne moremo zmanjševati poljubno daleč, saj nobena od obratovalnih premic ne sme čez ravnotežno krivuljo. Skrajna možnost je minimalno refluksno razmerje, ki zahteva neskončno število teoretičnih prekatov in pri katerem se obratovna črta dotakne ravnotežne.  $R \geq R_{\min} \Rightarrow n_t \leq \infty$

Z upoštevanjem naslednjih trditev dobimo idealni prekat:

- refluks na napajalnem prekatu ima sestavo kot napajalni tok
- če je napajalni tok F vrel
- če so entalpije enake.

### 8.1.2 Določitev števila prekatov v koloni

Za določitev oziroma izračun števila prekatov v rektifikacijski koloni se uporabljajo:

- grafična metoda po McCabe-Thieleju,
- izračun od prekata do prekata in
- hitra oz. Shortcut metoda.

Pri vseh metodah predpostavimo, da se na vsakem prekatu vzpostavi ravnotežje med refluksom in hlapi. Število prekatov, izračunano po tej metodi, imenujemo teoretično število prekatov. Med obratovanjem največkrat na prekatih ne dosežemo ravnotežja, temveč se mu le bolj ali manj približamo. Iz tega razloga moramo rezultate metod popraviti in tako dobimo večje število praktičnih prekatov.

#### 8.1.2.1 Izračun od prekata do prekata

##### Masna bilanca gornjega dela kolone (koncentracijski del)

Za gornji del kolone lahko zapišemo naslednjo masno bilanco:

$$V = L + D \quad (8.8)$$

Masna bilanca za hlapnejšo komponento v koncentracijskem delu pa se glasi:

$$V \cdot y_{i,n+1} = L \cdot x_{i,n} + D \cdot x_{i,D} \quad (8.9)$$

Z  $V$  in  $L$  označimo konstanten pretok hlapov in refluksa,  $D$  odtok destilata.

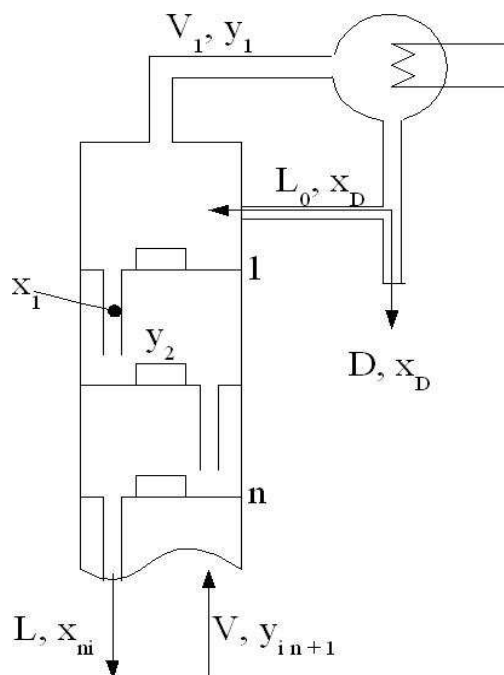
S preureditvijo enačbe 8.9 dobimo enačbo zgornje obratovne črte:

$$y_{i,n+1} = \frac{L}{L+D} \cdot x_{i,n} + \frac{D}{L+D} \cdot x_{i,D} \quad (8.10)$$

Z uvedbo refluksnega razmerja, pa lahko enačbo (8.10) predelamo v naslednjo enačbo:

$$y_{i,n+1} = \frac{R}{R+1} \cdot x_{i,n} + \frac{x_{i,D}}{R+1} \quad (8.11)$$

Slednja premica ima naklon  $\frac{R}{R+1}$ , seka diagonalo diagrama v točki ( $x = y = x_D$ ), ordinato pa v točki  $x=0; y = \frac{x_D}{R+1}$ .



Slika 8.2. Shema zgornjega dela rektifikacijske kolone.

Algoritem za izračun števila teoretičnih prekatov v zgornjem delu kolone:

- izhajamo iz točke  $(x_D, x_D)$  oziroma iz  $y_1 = x_D$
- to vstavimo v enačbo ravnotežja in dobimo ustrezen  $x_1$
- nato ta  $x_1$  vstavimo v enačbo zgornje obratovne črte in izračunamo  $y_2$
- postopek ponavljamo do napajalnega prekata z sestavo  $x_F$ .

### Masna bilanca spodnjega dela kolone (izganjalni del)

V izganjalnem delu kolone enačba gornje obratovne črte ne velja več, ker se zaradi dotoka napajalne raztopine spremeni pretok hlapov ali pretok refluxa.

Snovo bilanco za spodni del pišemo:

$$L' = V' + B \quad (8.12)$$

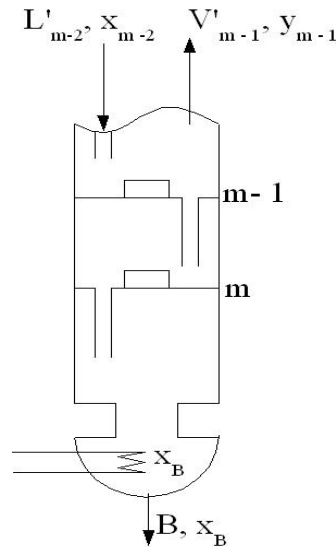
Komponentna bilanca je naslednja:

$$L' \cdot x_{m-1} = V' \cdot y_m + B \cdot x_B \quad (8.13)$$

kjer je  $V'$  konstantni pretok hlapov,  $L'$  je konstantni pretok refluxa in  $B$  konstantni odtok destilacijskega ostanka iz kotla.

Z uporabo snovnih bilanc smo dobili tako enačbo spodnje obratovne črte, ki pa je ne moremo skonstruirati, ker ne poznamo  $L'$ :

$$y_m = \frac{L'}{V'} \cdot x_{m-1} - \frac{B}{V'} \cdot x_B \quad (8.14)$$



Slika 8.3. Shema spodnjega dela rektifikacijske kolone.

Algoritem za izračun števila teoretičnih prekatov v spodnjem delu kolone:

- izhajamo iz točke  $(x_B, x_B)$  oziroma  $x_1 = x_B$
- to vstavimo v enačbo ravnotežja, da dobimo pripadajoči  $y_1$
- nato  $y_1$  vstavimo v enačbo spodnje obratovne črte, da dobimo  $x_2$
- postopek ponavljamo dokler ne pridemo do sestave  $x_F$  oziroma dokler vrednost  $x$  ne doseže vrednost  $x_F$  izkazano s toleranco  $|x - x_F| \leq \varepsilon$ .

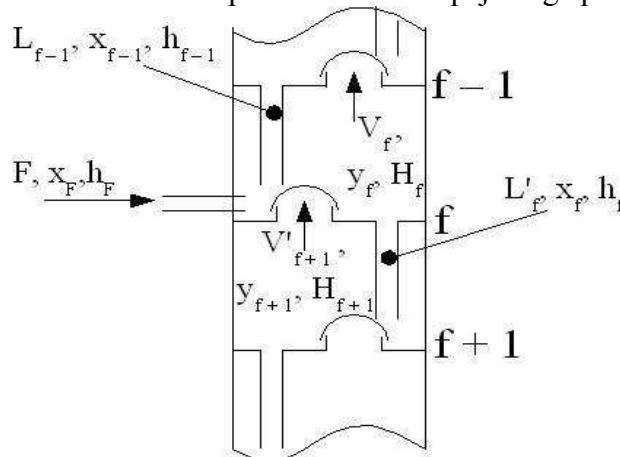
Število vseh potrebnih korakov izračunamo kot vsoto stopenj v zgornjem in spodnjem delu:  
 $n + m = n_t$ .

**Entalpija "e" in e-črta**

Razmerje tokov ureja entalpija napajalne zmesi, ki jo označimo z "e" (enthalpy). Napajalna zmes je lahko hladna, vrela, zmes nasičenih hlapov in vrele tekočine, nasičeni hlapi ali pregrete hlapi. Poleg tega nam e predstavlja spremembo v pretoku refluxa, ki jo povzroči v izganjalnem delu kolone vsak kg mol/h napajalne tekočine F:

$$L' - L = e \cdot F \text{ in } V - V' = (1 - e) \cdot F \tag{8.15} \text{ in } (8.16)$$

Vrednost števila "e" dobimo s snovno in toplotno bilanco napajalnega prekata.



Slika 8.4. Shema napajalnega prekata.

Masna bilanca:

$$F + L + V' = V + L' \quad (8.17)$$

$$F \cdot x_F + L \cdot x_{f-1} + V' \cdot y_{f+1} = V \cdot y_f + L' \cdot x \quad (8.18)$$

Toplotna bilanca:

$$F \cdot h_F + L \cdot h_{f-1} + V' \cdot H_{f+1} = V \cdot H_f + L' \cdot h \quad (8.19)$$

Predpostavke:

- za pare velja:  $H_{f-1} = H_f = H_{f+1}$
- za tekočino velja:  $h_{f-1} = h_f = h_{f+1}$ .

Po preureditvi, upoštevanju predpostavk in upoštevanju enačb 8.15 in 8.16 končno enačbo:

$$e = \frac{H_f - h_F}{H_f - h_f} \quad (8.20)$$

kjer se  $H$  nanaša na hlapce,  $h$  na tekočino (refluks),  $f$  na napajalni prekat in  $F$  na napajalni tok. Pri tem definiramo naslednje količine:

- $H_F$  ... entalpija hlapov na napajalnem prekatu
- $h_f$  ... entalpija refluxa na napajalnem prekatu
- $h_F$  ... entalpija napajalne zmesi

V enačbo komponentne masne bilance pa lahko vstavimo enačbi 8.15 in 8.16 ter dobimo enačbo e-črte:

$$y = \frac{e}{e-1} x - \frac{x_F}{e-1} \quad (8.21)$$

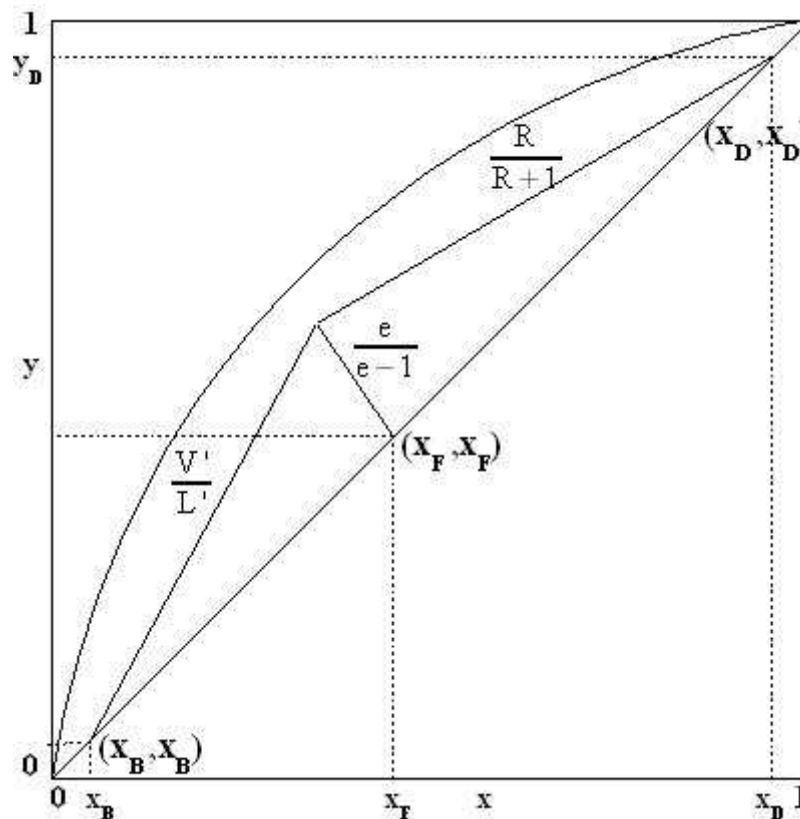
Enačba e-črte predstavlja presečišče zgornje in spodnje obratovne črte pri raznih refleksnih razmerjih  $R$ .

Strmine e-črte so odvisne od napajalne raztopine:

Ločimo naslednje primere:

- napajalna zmes  $F$  je vreča:  $e = 1$ ;  $h_F = h_f$ ; naklon e-črte  $\rightarrow \infty$
- napajalna zmes  $F$  so nasičeni hlapi:  $e = 0$ ;  $h_F = H_f$ ; naklon e-črte  $\rightarrow 0$
- napajalna zmes  $F$  je hladna:  $e > 1$
- napajalna zmes  $F$  so pregreti hlapi:  $e < 0$ .

## 8.1.2.2 Grafična metoda po McCabe-Thieleju



Slika 8.5. McCabe-Thielejeva grafična metoda.

Grafično določimo število prekatov takole:

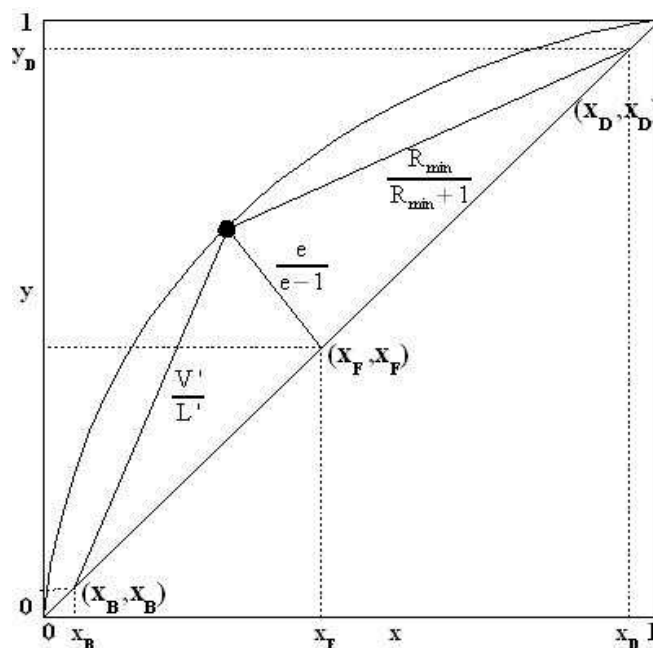
- narišemo ravnotežni diagram binarne zmesi za dani tlak
- vrišemo  $e$ -črto iz točke  $(x_F, x_F)$  na diagonalni s strmino  $\frac{e}{e-1}$  za dano entalpijo napajalne raztopine
- vrišemo gornjo obratovno premico iz točke  $(x_D, x_D)$  na diagonalni do presečišča  $x=0; y=\frac{x_D}{R+1}$  z ordinato diagrama za dano refluksno razmerje  $R$
- iz presečišča gornje obratovne črte z  $e$ -črto potegnemo spodnjo obratovno črto do točke  $(x_B, x_B)$  na diagonalni
- nato rišemo pravokotne stopnice med ravnotežno črto in obema obratovnicama, kjer začnemo iz točke  $(x_D, x_D)$
- tisti prekat, pri katerem preidemo iz zgornje v spodnjo obratovno črto, predstavlja napajalni prekat, zadnji prekat pa je kotel, kjer se stopnica konča pod točko  $(x_B, x_B)$ .

V primeru, ko je sečišče obratovnih črt in e-črte na ravnotežni krivulji, je refluksno razmerje minimalno. Določimo ga z naklonom zgornje obratovne črte v primeru, ko je  $e=1$ , ki znaša:

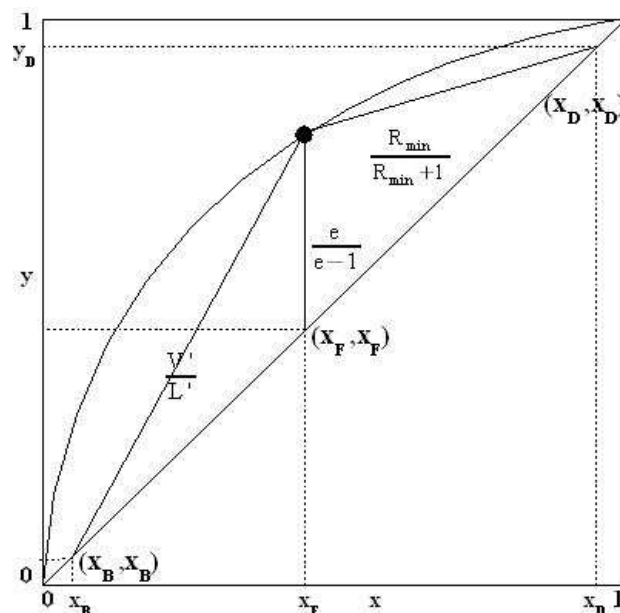
$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{-\frac{\alpha x_F}{x_F(\alpha - 1) + 1} + x_D}{x_D - x_F} \quad (8.22)$$

Minimalno refluksno razmerje pa je:

$$R_{\min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \frac{x_D}{x_F} - \frac{\alpha(1 - x_D)}{1 - x_F} \right] \quad (8.23)$$

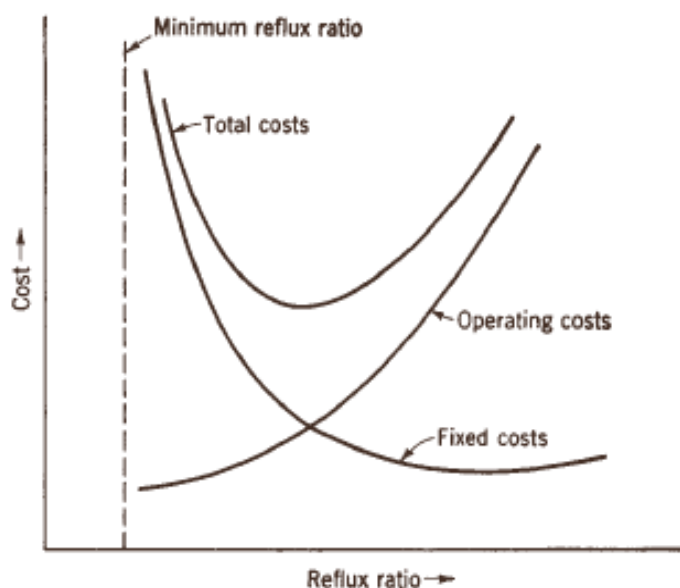


Slika 8.6. Grafična predstavitev minimalnega refluksnega razmerja ( $e < 1$ ).



Slika 8.7. Grafična predstavitev minimalnega refluksnega razmerja ( $e = 1$ ).

Optimalno refluksno razmerje je tako med 1,3 in 1,5 minimalnega:  $1,3 R_{\min} < R_{\text{opt}} < 1,5 R_{\min}$ . Lokacijo optimalnega refluksnega razmerja lahko odčitamo na naslednjem diagramu.



Slika 8.8. Lokacija optimalnega refluksnega razmerja glede na obratovalne in investicijske stroške. (Perrys' CEH, str. 13-34, slika 13-39)

Drugi posebni primer pa je, ko s povečevanjem refluksnega razmerja dosežemo, da je  $R$  neskončen in da je strmina premice zgornje obratovne črte enaka 1. Tedaj se bosta obe obratovni premici skladali z diagonalo, število teoretičnih prekatov bo minimalno, kapaciteta kolone bo enaka nič, ker ne bo dajala destilata.

### 8.1.2.3 Shortcut ali hitra metoda

Nekateri aproksimativni izračuni za reševanje večkomponentnih in večstopenjskih separacijskih problemov podajajo zelo natančne podatke, ki jih je možno rešiti s sodobno računalniško tehniko. Kljub natančnosti teh metod, pa so relativno nenatančni ravnotežni in entalpijski podatki, kar pomeni nesmiselnost v uporabi tako natančnih in dolgih metod. Poleg tega pa lahko z uporabo aproksimativnih metod hitro obdelamo večje število podatkov oziroma primerov, ki jih nato natančneje določimo z bolj natančnimi metodami.

Taka metoda je Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) metoda, ki združuje enačbo totalnega refluksa podano od Fenske-ja, Underwood-ovo enačbo minimalnega refluksa in Gillilandovo grafično korelacijo, ki povezuje učinek kolone z minimalnim in totalnim refluksom za specifično separacijo med dvema komponentama.

### Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) metoda

Izhodišče za izpeljavo Fenske-Underwoodove enačbe je zapis ravnotežja za posamezne prekate, kjer izrazimo relativno hlapnost.



Za 1 prekat lahko zapišemo:

$$\alpha_1 = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} = \frac{x_D(1-x_1)}{x_1(1-x_D)} \quad (8.24)$$

Za 2 prekat zapišemo:

$$\alpha_2 = \frac{y_2(1-x_2)}{x_2(1-y_2)} \quad (8.25)$$

Za  $n_t$  -ti prekat pa:

$$\alpha_{n_t} = \frac{y_{n_t}(1-x_{n_t})}{x_{n_t}(1-y_{n_t})} = \frac{x_{n_t-1}(1-x_B)}{x_B(1-x_{n_t-1})} \quad (8.26)$$

Če predpostavimo, da so relativne hlapnosti enake in pomnožimo enačbe 8.24-26 (vključno z vsemi ostalimi prekat) in logimiramo dobimo:

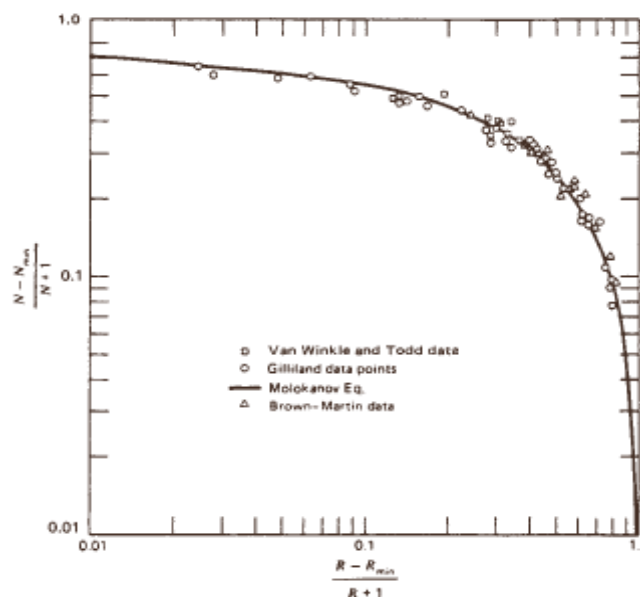
$$n_t \cdot \log \alpha = \log \frac{x_D(1-x_B)}{(1-x_D)x_B} \quad (8.27)$$

Z upoštevanjem kotla (+ 1) pa enačbo 8.27 preuredimo v Fenske-Underwoodovo enačbo:

$$n_t + 1 = \frac{\log \frac{x_D(1-x_B)}{(1-x_D)x_B}}{\log \alpha} \quad (8.28)$$

Z uporabo enačb 8.28 za izračun minimalnega števila prekatov, enačbo 8.23 za izračun minimalnega refluksnega razmerja in  $R$  ( $R = K \times R_{\min}$ ) poznamo vse podatke, ki jih rabimo za uporabo Robinson-Gillilandovega diagrama, s katerim določimo  $n_t$ .

Robinson-Gillilandovega diagram prikazuje odvisnost  $\frac{n_t - n_{t,\min}}{n_t + 1}$  od  $\frac{R - R_{\min}}{R + 1}$ .



Slika 8.9. Grafična predstavitev Robinson-Gillilandove zveze.

Lokacijo napajalnega prekata pa določimo s aproksimacijsko zvezo po Kirkbridge-ju:

$$\log \frac{n}{m} = 0,2 \log \left[ \frac{1-x_F}{x_F} \cdot \frac{B}{D} \cdot \left( \frac{x_B}{1-x_D} \right)^2 \right] \quad (8.29)$$

kjer je  $n + m = n_t$ .

Seminar 3. Rektifikacija – izračun števila prekatov po treh metodah.