

Metode destilacijskog razdvajanja azeotropnih smjesa

Kopić, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:004192>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Kopic

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Kopic

METODE DESTILACIJSKOG RAZDVAJANJA
AZEOTROPNIH SMJESA
METHODS OF SEPARATION OF AZEOTROPE
MIXTURES BY DISTILLATION

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Marko Rogošić
prof. dr. sc. Aleksandra Sander
dr. sc. Anamarija Rogina, zn. sur.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću na vođenju, podršci, susretljivosti i strpljenju.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Igoru Dejanoviću na pomoći pri izradi računskog dijela rada.

SAŽETAK RADA

Ovaj se rad bavi metodama destilacijskog razdvajanja azeotropnih smjesa. Kod azeotropnih smjesa, jednostavnom kolonskom destilacijom ne mogu se dobiti obje čiste komponente bez određenih modifikacija destilacijskog postupka, npr. promjenom tlaka ili dodatkom treće komponente. Rad opisuje teorijsku podlogu destilacije zeotropnih i azeotropnih smjesa, načine opisa neidealnosti kapljevutih otopina (Soave-Redlich-Kwong, Wilson i NRTL), te opis McCabe-Thieleove metode za proračun destilacijske kolone.

Računski dio sastoji se od proračuna ekstraktivnog destilacijskog razdvajanja azeotropne smjese aceton – metanol na čiste komponente, uz dodatak izopropanola kao pomoćne komponente. Za modeliranje neidealnosti kapljevite faze korišteni su Wilsonov model koeficijenta aktivnosti te NRTL. Proračuni su provedeni u programskom sustavu CHEMCAD.

Ključne riječi: razdvajanje azeotropa, ekstraktivna destilacija, sustav aceton – metanol – izopropanol

ABSTRACT

Methods of separation of azeotrope mixtures by distillation

This work is dealing with the methods of distillation separation of azeotrope mixtures. With azeotrope mixtures, two pure components cannot be obtained by a simple column distillation unless some modifications of the distillation procedure are introduced, e.g. by pressure swing or by adding third component. This work describes the theoretical background of distillation of zeotrope and azeotrope mixtures, ways of describing non-ideality of solutions (Soave-Redlich-Kwong, Wilson and NRTL), as well as the description of McCabe-Thiele method for calculations of distillation columns.

The computation part is composed of the calculation of the extractive distillation separation of the azeotropic mixture of acetone – methanol into pure components, with the addition of isopropanol as an entrainer. Wilson and NRTL activity coefficient models were used for modeling non-ideality of the liquid phase. Calculations are performed within the CHEMCAD software.

Key words: azeotrope separation, extractive distillation, acetone – methanol – isopropanol system

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. RAVNOTEŽA PARA-KAPLJEVINA	2
2.1.1. K -vrijednost i relativna hlapivost	2
2.1.2. Idealni i neidealni sustavi.....	2
2.1.3. Utjecaj temperature na K -vrijednosti i relativnu hlapivost	3
2.1.4. Utjecaj tlaka na K -vrijednosti i relativnu hlapivost.....	4
2.1.5. Utjecaj sastava.....	4
2.1.6. Fazni dijagrami.....	5
2.1.6.1. Zeotropni sustavi.....	5
2.1.6.2. Azeotropni sustavi	6
2.1.7. Postupci za procjenu konstanti ravnoteže	8
2.1.7.1. Jednadžbe stanja.....	8
2.1.7.2. Koeficijenti aktivnosti.....	10
2.1.7.3. Korelacije za tlak para	11
2.2. TEMELJNI KONCEPTI DESTILACIJE.....	13
2.2.1. Stripiranje, rektifikacija, fracioniranje	13
2.2.2. Teorijski stupanj	13
2.2.3. McCabe-Thieleov postupak	14
2.2.4. Rigorozna metoda za proračun kolone i ravnotežnog stupnja	17
2.3. SPECIJALNE VRSTE DESTILACIJE.....	19
2.3.1. Mapa krivulja destilacije i dijagram područja destilacije.....	19
2.3.2. Razdvajanje azeotropa.....	19
3. RAČUNSKI DIO S REZULTATIMA I RASPRAVOM	23
3.1. SEPARACIJSKI ZADATAK.....	23
3.2. PRORAČUN FAZNE RAVNOTEŽE.....	23

3.2.1.	NRTL	23
3.2.2.	Wilsonov model	26
3.3.	PRORAČUN EKSTRAKTIVNE DESTILACIJE	28
3.4.	PRORAČUN REGENERACIJE IZOPROPANOLA	31
3.5.	PRORAČUN RECIRKULACIJE IZOPROPANOLA	33
4.	ZAKLJUČAK	37
5.	POPIS SIMBOLA	38
6.	LITERATURA	41
	ŽIVOTOPIS	42

1. UVOD

Po definiciji, destilacija je proces fizičkog razdvajanja smjese u dva ili više proizvoda različitih vrelišta. Temelji se na činjenici da, kada se kapljevita smjesa dviju hlapivih komponenti različitog vrelišta zagrije i djelomično ispari, para u ravnoteži s kapljevinom sadrži više lakše hlapive komponente (komponenta s nižim vrelištem) od kapljevine. Destilacija se zasniva na razlici vrelišta, stoga je veća razlika vrelišta pogodnija za razdvajanje.^[1]

Smjese za razdvajanje mogu biti zeotropne ili azeotropne. Zeotropne smjese nisu toliko problematične za razdvajanje, dok je kod razdvajanja azeotropne dvokomponentne smjese jedan od produkata azeotropna smjesa sastava koji odgovara azeotropnoj točki. Tri su glavna pristupa rješavanju problema razdvajanja azeotropa pri destilaciji:

1. dodatak pomoćne komponente koja će imati različitu interakciju s komponentama izvorne smjese i tako promijeniti njihovu relativnu hlapljivost i olakšati separaciju,
2. dodatak pomoćne komponente koja će stvoriti heterogeni azeotrop s ostalim komponentama smjese.
3. promjena sastava azeotropa s promjenom tlaka sustava.^[1]

Rješenje problema razdvajanja azeotropa može se dakle naći u promjeni tlaka ili u dodatku treće komponente. U računskom dijelu rada provest će proračun razdvajanja azeotropne smjese (aceton – metanol) u čiste komponente destilacijom uz dodatak pomoćne komponente (izopropanol) bez nastanka heterogenog azeotropa, dakle tzv. ekstraktivnom destilacijom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. RAVNOTEŽA PARA-KAPLJEVINA

2.1.1. *K*-vrijednost i relativna hlapivost

Destilacija se temelji na ravnoteži para-kapljevina. *K*-vrijednost ili koeficijent raspodjele u sustavu para-kapljevina definiran je kao omjer množinskoga udjela komponente *i* u pari, y_i , i množinskoga udjela komponente *i* u kapljevini, x_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}. \quad (1)$$

K-vrijednost je mjera težnje komponente u smjesi da ispari. Relativna hlapivost između komponenata *i* i *j* definirana je jednadžbom:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j}. \quad (2)$$

Kao što je *K*-vrijednost mjera isparljivosti, tako je relativna hlapivost mjera lakoće (ili teškoće) separacije. Ako je relativna hlapivost velika, tada je razdvajanje komponenti destilacijom lako. Ako je pak hlapivost jedne komponente bliska hlapivosti druge, relativna hlapivost se približava jedinici i tada će biti veoma teško razdvojiti te dvije komponente destilacijom.^[1]

2.1.2. Idealni i neidealni sustavi

Za dvofazni sustav para-kapljevina kaže se da se ponaša idealno ako se para ponaša u skladu s Daltonovim zakonom:

$$p_i = y_i * p, \quad (3)$$

a kapljevina u skladu s Raoultovim zakonom:

$$p_i = x_i * p_i^0, \quad (4)$$

gdje je p_i parcijalni tlak komponente *i*, p_i^0 je ravnotežni tlak para čiste komponente *i* na temperaturi sustava, a p je tlak sustava. U idealnim se sustavima, dakle, koeficijent raspodjele može izračunati prema:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{p} \quad (5)$$

Neidealni sustavi pokazuju odstupanje od Raoultova zakona zbog razlike u veličini molekula i međumolekulskih sila. To posebno vrijedi za kapljevitu fazu, dok parna faza kod niskih tlakova najčešće ima ponašanje blisko idealnom sustavu. Kod neidealnih sustava umjesto parcijalnog tlaka i tlaka pare računa se s fugacitivnošću komponente u pari:

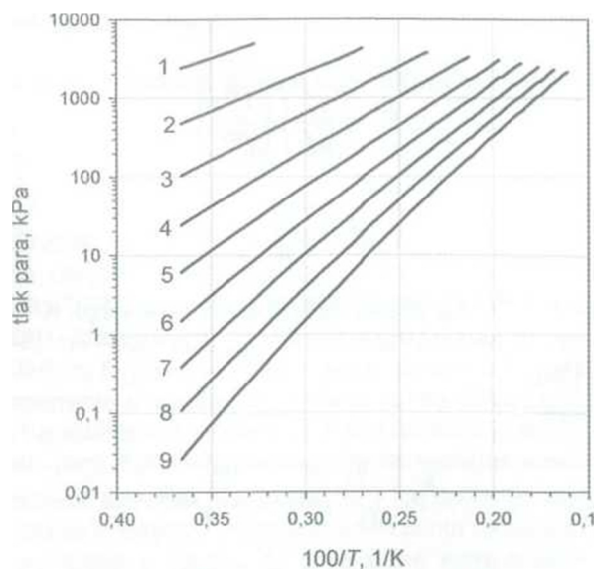
$$f_i^V = \varphi_i^V * y_i * p \quad (6)$$

Slično tome, fugacitivnost komponente u kapljevitini promatra se kao korigirani tlak para:

$$f_i^L = \varphi_i^L * \gamma_i * \Psi_i * x_i * p, \quad (7)$$

gdje je: φ_i^V koeficijent fugacivnosti komponente i u pari, φ_i^L koeficijent fugacitivnosti komponente i u kapljevitini, γ_i koeficijent aktivnosti komponente i u kapljevitini, a Ψ_i je Poyntingov faktor. U ravnoteži su fugacitivnost komponente u pari i fugacitivnost komponente u kapljevitini jednake.^[1]

2.1.3. Utjecaj temperature na K -vrijednosti i relativnu hlapivost

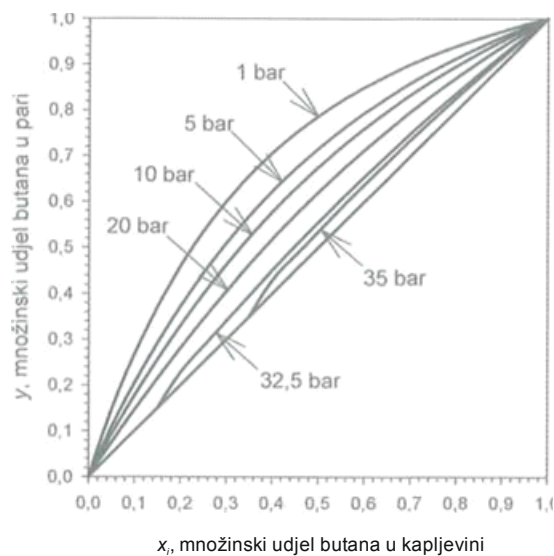


Slika 1. Tlak para homolognog niza alkana od etana (1) do dekana (9)^[1]

Na slici 1 prikazana je ovisnost tlaka para o temperaturi za homologni niz alkana od etana do dekana. Iz grafa se dobro vidi strmi porast tlaka para s temperaturom, što ima za posljedicu da i K -vrijednosti rastu strmo sa porastom temperature. Iz grafa je također vidljivo

da tlak para teže hlapivih ugljikovodika u nizu raste brže s temperaturom od tlaka para lakše hlapivih ugljikovodika. Posljedica je smanjenje omjera tlaka para dviju komponenti, p_r^0 , s porastom temperature koji se s približavanjem kritičnoj temperaturi približava jedinici. Na taj način i relativna hlapivost pada s porastom temperature dok pri kritičnoj temperaturi ne dostigne vrijednost 1. To vrijedi za homologne nizove. Za smjese čije komponente ne pripadaju homolognom nizu može doći do suprotne pojave, tj. u ograničenom temperaturnom području relativna hlapivost može rasti s porastom temperature. Međutim, daljnjim porastom temperature relativna hlapivost pada i dostiže graničnu vrijednost u pseudokritičnoj točki.

2.1.4. Utjecaj tlaka na K -vrijednosti i relativnu hlapivost



Slika 2. Ravnotežne krivulje smjese n -butan – n -pentan kod tlakova od 1 do 35 bar^[1]

Na slici 2 prikazane su ravnotežne krivulje para-kapljevina za binarnu smjesu propan – n -butan kod različitih tlakova. Kako se vidi, relativna hlapivost pada s porastom tlaka te na tlaku od 32,5 bara vrelište smjese sastava $x_1 = 0,15$, dostiže kritičnu temperaturu i relativna hlapivost je jednaka 1,0. Daljnjim porastom tlaka na 35 bara vrelište smjese sastava $x_1 = 0,45$ jednako je pseudokritičnoj temperaturi smjese i relativna hlapivost poprima vrijednost 1,0.

2.1.5. Utjecaj sastava

Glavni utjecaj sastava na relativnu hlapivost proizlazi iz utjecaja na koeficijente aktivnosti u kapljevinu. Iako sastav utječe i na koeficijente fugacitivnosti, taj je utjecaj, općenito, mali kod niskih tlakova. Ovisno o odstupanju od Raoultova zakona razlikuju se

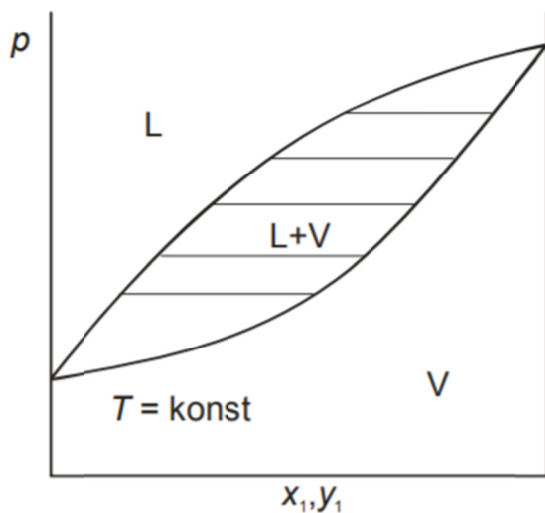
smjese s pozitivnim odstupanjem i smjese s negativnim odstupanjem. Pozitivna odstupanja pokazuju smjese gdje je miješanje endotermni proces. Kod pozitivnih odstupanja koeficijenti aktivnosti su veći od 1. Za smjese kod kojih je miješanje egzotermno, odstupanja od Raoultova zakona su negativna, tj. koeficijenti aktivnosti su manji od 1.

2.1.6. Fazni dijagrami

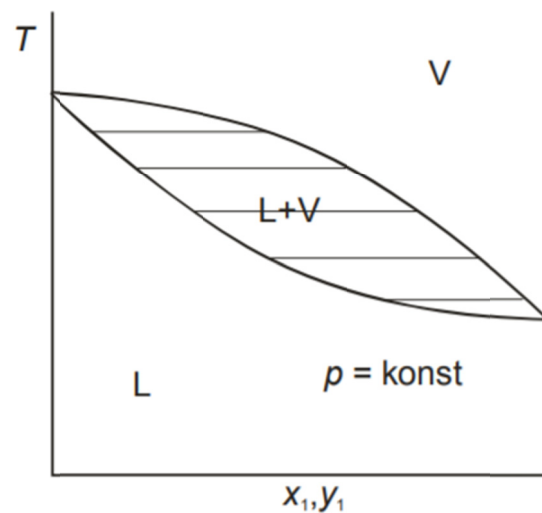
Fazni su dijagrami grafički prikaz međusobne ovisnosti dvije od tri varijable binarnih sustava: sastava, temperature i tlaka, uz konstantnu treću varijablu. Najčešće su to x - y i T - x - y -dijagrami.

2.1.6.1. Zeotropni sustavi

Na dijagramima p - x - y uz stalnu temperaturu (slika 3), te T - x - y uz stalan tlak (slika 4) označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju krivulje *vaporus* i *liquidus*, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži.^[2]

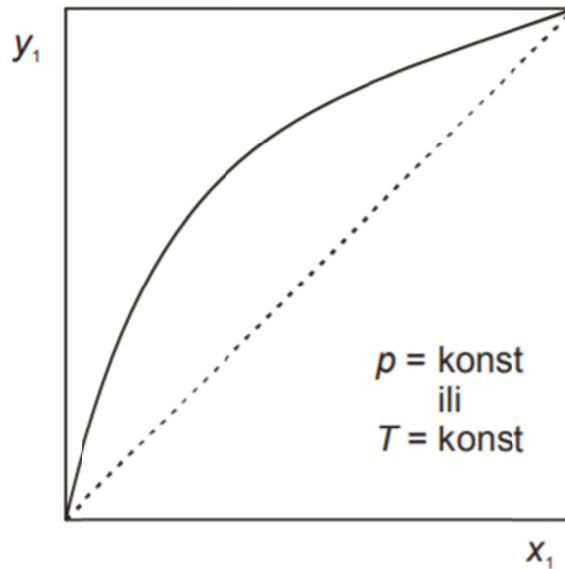


Slika 3. p - x - y -dijagram zeotropne smjese^[2]



Slika 4. T - x - y dijagram zeotropne smjese^[2]

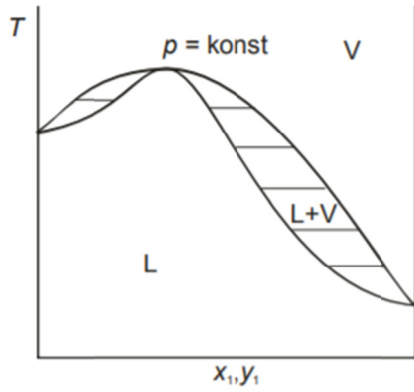
x - y -dijagram za zeotropni sustav (slika 5) prikazuje sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži, prikazane kao točke na ravnotežnoj krivulji. Ravnotežna se krivulja može odnositi na stalni tlak ili stalnu temperaturu. Mnogo se češće priređuju dijagrami pri stalnom tlaku, jer mogu poslužiti kao osnova za grafičku analizu destilacijskog procesa u dvokomponentnim sustavima, McCabe-Thieleovim postupkom (više o postupku u 2.2.5.).



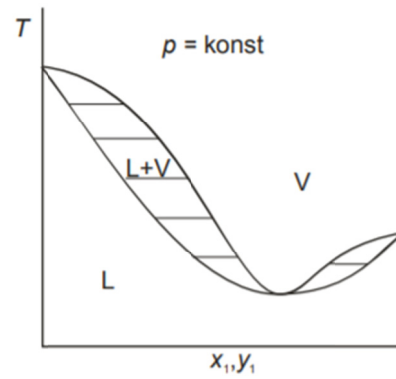
Slika 5.: x - y dijagram zeotropne smjese^[2]

2.1.6.2. Azeotropni sustavi

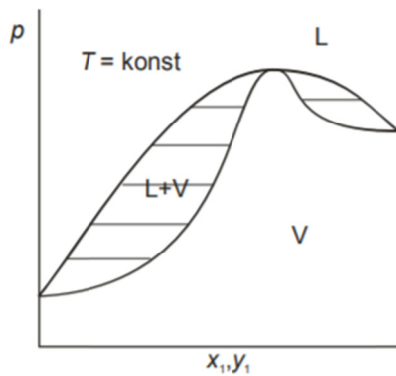
Na prvim T - x - y (slika 6 i slika 7) i p - x - y -dijagramima (slika 8 i slika 9) označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju krivulje *vaporus* i *liquidus*, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži. Na x - y -dijagramu (slika 10 i slika 11) ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u azeotropnoj točki.



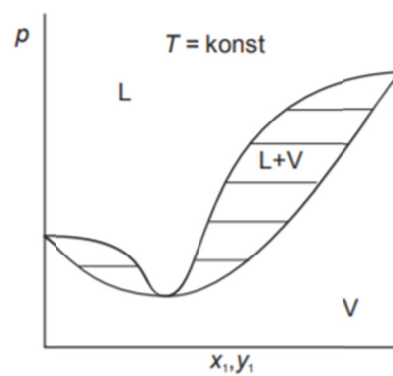
Slika 6. T - x - y -dijagram azeotropa s maksimumom vrelišta^[2]



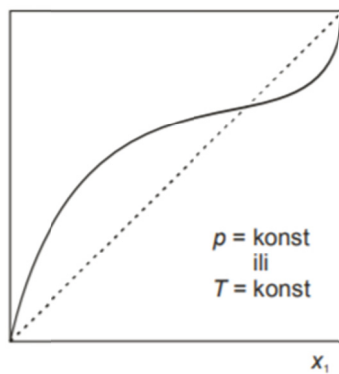
Slika 7. T - x - y -dijagram azeotropa s minimumom vrelišta^[2]



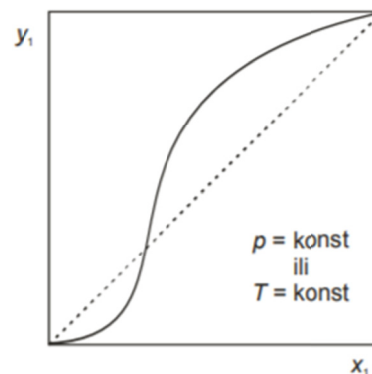
Slika 8. p - x - y -dijagram azeotropa s minimumom vrelišta^[2]



Slika 9. p - x - y -dijagram azeotropa s maksimumom vrelišta^[2]



Slika 10. x - y -dijagram azeotropa s minimumom vrelišta^[2]



Slika 11. x - y -dijagram azeotropa s maksimumom vrelišta^[2]

Neidealnost, odnosno odstupanje od Raoultova zakona često se manifestira u nastajanju azeotropa, posebno kod smjesa s komponentama bliskog vrelišta i različitog kemijskog tipa. Kod neidealnih sustava, kod kojih komponente pokazuju jake fizičke i

kemijske interakcije, ravnotežna krivulja u x - y -dijagramu presijeca dijagonalu. U toj točki sastavi pare i kapljevine su isti. Ta se točka naziva azeotropna točka, a smjesa tog sastava azeotrop. Azeotropi mogu biti s minimalnim vrelištem, tj. vrelište azeotropa je niže od oba vrelišta čistih komponenti (pozitivno odstupanje od Raoultova zakona) i azeotropi s maksimalnim vrelištem kada je vrelište azeotropa više od oba vrelišta čistih komponenti (negativno odstupanje od Raoultova zakona). Pri destilaciji azeotropa s minimalnim vrelištem, kada je množinski udjel hlapivije komponente u pojnoj smjesi mali, destilat je azeotropna smjesa, a proizvod dna komponenta s nižim vrelištem. Kada je množinski udjel teže hlapive komponente u pojnoj smjesi mali, proizvod dna je lakše hlapiva komponenta. U slučaju destilacije azeotropa s maksimalnim vrelištem, azeotrop je uvijek proizvod dna. Destilat je komponenta s višim vrelištem ako je množinski udjel komponente s nižim vrelištem mali. Ako je množinski udjel komponente s višim vrelištem mali, destilat je komponenta s višim vrelištem.^[2]

2.1.7. Postupci za procjenu konstanti ravnoteže

2.1.7.1. *Jednadžbe stanja*

Proračun parametara i dimenzioniranje opreme zahtijeva procjenu koeficijenta raspodjele, gustoće i entalpije faza. Tako se npr. koeficijent raspodjele u nizu sustava može procijeniti formalno jednostavnim izrazom:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V}, \quad (8)$$

gdje se koeficijenti fugacitivnosti u kapljevine, φ_i^L , i pari, φ_i^V , računaju iz jednadžbe stanja, Među najčešće primjenjivanim jednadžbama stanja je ona Soavea, Redlicha i Kwonga.^[3] Potrebni parametri su kritični tlakovi i temperature komponenta, p_{ci} i T_{ci} . Slijedi izračunavanje parametara jednadžbe stanja za čiste komponente, a_{ci} i b_{ci} :

$$a_{ci} = \frac{0,42747R^2 * T_{ci}^2}{p_{ci}}, \quad (9)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{R * T_{ci}}{p_{ci}}. \quad (10)$$

R je opća plinska konstanta. Za čiste komponente potrebno je poznavati i Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω_i . Slijedi izračunavanje niza pomoćnih varijabli:

$$m_i = 0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2, \quad (11)$$

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i(1 - T_{ri}^{0,5}), \quad (12)$$

gdje je T_{ri} reducirana temperatura:

$$T_{ri} = \frac{T_i}{T_{ci}}. \quad (13)$$

Slijedi:

$$a_i = a_{ci}\alpha_i. \quad (14)$$

Za plinske smjese vrijede zatim pravila miješanja:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j * (a_i a_j)^{0,5} * (1 - k_{ij}) \quad (15)$$

$$b = \sum_i^n x_i b_i. \quad (16)$$

k_{ij} je empirijski parametar za binarne smjese, čija je vrijednost vrlo često nula, ili bliska njoj.

Nove pomoćne varijable računaju se prema:

$$A = \frac{ap}{(RT)^2}, \quad (17)$$

$$B = \frac{bp}{RT}. \quad (18)$$

Ovo omogućuje definiranje polinoma trećega stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$Z^3 + Z^2 + (A - B - B^2) * Z - AB = 0. \quad (19)$$

Rješenja polinoma daju koeficijente kompresibilnosti parne ili kapljevite faze u ravnoteži.

Koeficijent fugacitivnosti komponente i u parnoj i kapljevitoj fazi računa se iz sastava parne, odnosno kapljevite faze, prema:

$$\ln\phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B}(A_i - B_i) * \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right), \quad (20)$$

uz:

$$A_i = \left(\frac{1}{a} \right) \left[2 * a_i^{0,5} * \sum_j x_j * a_j^2 * (1 - k_{ij}) \right], \quad (21)$$

$$B_i = \frac{b_i}{b}. \quad (22)$$

Gustoće faza zatim se lako izračunavaju iz koeficijenta kompresibilnosti. Izračunavanje entalpija iz jednadžbi stanja provodi se preko funkcija odstupanja, ali je potrebno poznavati još i ovisnost toplinskog kapaciteta idealnog plina o temperaturi. Alternativno, a često i točnije, mogu se koristiti različite empirijske korelacije za entalpiju.^[2]

2.1.7.2. Koeficijenti aktivnosti

U jednostavnijim slučajevima idealne parne faze (pri niskim tlakovima) te kod neidealne kapljevite faze, koeficijent raspodjele može se izračunati prema:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^0}{p} \Psi_i, \quad (23)$$

Poyntingov faktor je:

$$\Psi_i = \exp\left(\frac{v_i^L(p - p_i^0)}{RT}\right), \quad (24)$$

gdje je v_i^L molarni volumen kapljevite komponente i .

Koeficijent aktivnosti komponente, γ_i , izračunava se putem nekoga od modela koeficijenta aktivnosti. Često se koristi Wilsonov model.^[4] Wilsonova jednadžba ima primjenu kod proračuna za jako neidealne kapljevite smjese, no ne može se primijeniti na sustave s dvije nemješljive kapljevine. Jednadžba za višekomponentne smjese ima oblik:

$$\ln \gamma_k = 1,0 - \ln\left(\sum_{j=1}^C (x_j * \Lambda_{kj})\right) - \sum_{i=1}^C \frac{x_k * \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^C x_j * \Lambda_{ij}}, \quad (25)$$

Uz:

$$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = \Lambda_{kk} = 1,0. \quad (26)$$

Λ_{ij} su interakcijski parametri dobiveni korelacijom ravnoteže para-kapljevina u dvokomponentnim sustavima.

NRTL-jednadžba (*NonRandom Two-Liquids*) Renona i Prausnitza^[5] je proširenje Wilsonova koncepta lokalnog sastava. Jednadžbe za dvokomponentni sustav su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (27)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (28)$$

Za višekomponentni sustav izraz je:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right], \quad (29)$$

gdje je:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (30)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad (31)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}, \quad (32)$$

$$\tau_{ji} = A_{ji} + \frac{B_{ji}}{T}, \quad (33)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}. \quad (34)$$

τ_{ij} su interakcijski parametri dobiveni korelacijom ravnoteže para-kapljevina u dvokomponentnim sustavima (njihova temperaturna ovisnost ponekad se opisuje parametrima A_{ij} i B_{ij}). α_{ij} su parametri neslučajnosti koji se obično postavljaju na empirijske vrijednosti određene na osnovi mjerenja u nizu sustava.^[1]

2.1.7.3. *Korelacije za tlak para*

Već je spomenuto u jednadžbi (5) da za idealne sustave vrijedi:

$$K_i = \frac{p_i^0}{p}. \quad (35)$$

Prema tome, bilo koja korelacija za procjenu tlaka para čistih komponenata prikladna je za proračun K -vrijednosti. Primjer je Antoineova korelacija^[6]:

$$\ln(p^0) = A + \frac{B}{T + C}, \quad (36)$$

ili bilo koja druga korelacija dobivena regresijom iz eksperimentalnih podataka. Njihova uporaba pretpostavlja poznavanje specifičnih konstanti za svaku pojedinu promatranu komponentu. U slučaju da tih podataka nema, tada se tlak para može procijeniti iz Pitzerove korelacije:

$$\ln(p^0) = f^{(0)}(T_r) + \omega * f^{(1)}(T_r). \quad (37)$$

ω je već spomenuti Pitzerov koeficijent acentričnosti, a analitički oblik funkcija $f^{(0)}$ i $f^{(1)}$ u ovisnosti o reduciranoj temperaturi T_r izveli su Lee i Kesler^[7]:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 - \ln(T_r) + 0,169347 T_r^6, \quad (38)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 - \ln(T_r) + 0,43577 T_r^6. \quad (39)$$

2.2. TEMELJNI KONCEPTI DESTILACIJE

2.2.1. Stripiranje, rektifikacija, frakcioniranje

Para koja odlazi s teorijskog stupnja bogatija je na lakše hlapivoj komponenti, a kapljevina je, suprotno, bogatija na teže hlapivoj komponenti. Koncentriranje teže hlapive komponente u kapljevinu naziva se stripiranje, a stupnjeve na kojima se to provodi stupnjevi stripiranja. Para koja dolazi na stupanj isparava (stripira) hlapiviju komponentu iz kapljevine. Para za stripiranje dobiva se dovođenjem topline ili isparavanjem dijela kapljevine s ravnotežnog stupnja na dnu kolone.

Rektifikacijski stupnjevi koncentriraju lakše hlapivu komponentu u pari. Kapljevina koja dolazi na pojedini stupanj, pretok, izdvaja kondenzacijom teže hlapivu komponentu iz pare. Da bi se dobilo pretok kapljevine, dio pare vršnog stupnja kondenzira se odvođenjem topline.

Stupnjevi rektifikacije i stripiranja međusobno se povezuju u zajednički proces separacije s unutarnjim pretokom (refluksom), u frakcioniranje. Stupnjevi iznad mjesta uvođenja pojenja u kolonu nazivaju se rektifikacijski stupnjevi, a oni ispod uvođenja pojenja su stupnjevi stripiranja.^[1]

2.2.2. Teorijski stupanj

Teorijski stupanj u destilacijskoj koloni treba ispunjavati sljedeće uvjete:

- radi u stacionarnom stanju i ima dva produkta, paru i kapljevinu
- para i kapljevina na teorijskom stupnju su u međusobnom kontaktu i idealno pomiješani
- ukupna para koja napušta teorijski stupanj u ravnoteži je s ukupnom kapljevinom koja napušta teorijski stupanj.^[1]

Za teorijski stupanj kolone vrijede sljedeće korelacije. Ukupna bilanca tvari iskazuje se kao:

$$F_n + V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n. \quad (40)$$

Bilanca po komponentama glasi:

$$F_n * z_n + V_{n+1} * y_{n+1} + L_{n-1} * x_{n-1} = V_n * y_n + L_n * x_n. \quad (41)$$

Bilanca topline prikazuje se izrazom:

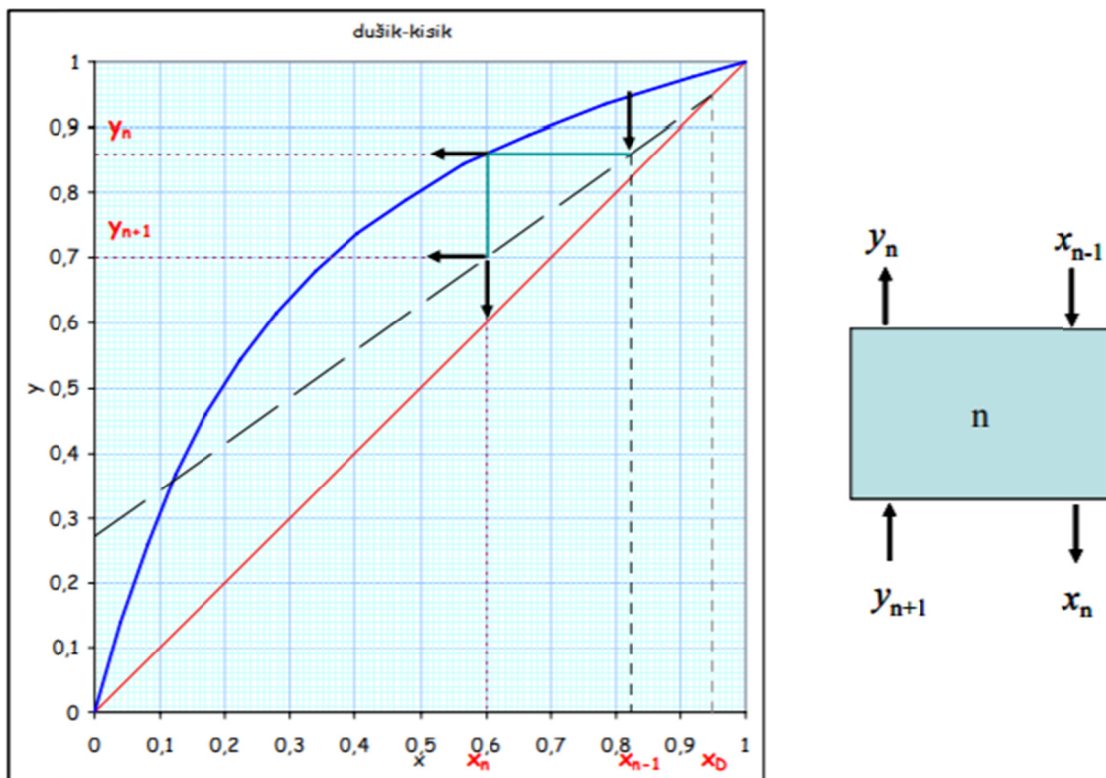
$$\Delta H_n + F_n * H_{F,n} + V_{n+1} * H_{V,n+1} + L_{n-1} * H_{L,n-1} = V_n * H_{V,n} + L_n * H_{L,n}. \quad (42)$$

U prethodnim izrazima F_n je količina pojne smjese u n -tom stupnju, z_n je množinski udio komponente u pojnoj smjesi na n -tom stupnju, V_n i V_{n+1} su molarni protoci pare iz n -tog, odnosno $n+1$ -tog stupnja, L_n i L_{n-1} su molarni protok kapljevine iz n -tog, odnosno $n-1$ -tog stupnja, y_n i y_{n+1} su množinski udjeli komponente u pari na n -tom, odnosno $n+1$ -tom stupnju, x_n i x_{n-1} su množinski udjeli komponente u kapljevine na n -tom, odnosno $n-1$ -tom stupnju, $H_{F,n}$, $H_{V,n}$ i $H_{L,n}$ su molarne entalpije pojne smjese, pare, odnosno kapljevine na n -tom stupnju, $H_{V,n+1}$ i $H_{L,n-1}$ su molarne entalpije pare na $n+1$ -tom stupnju, odnosno kapljevine na ΔH_n je toplina dovedena ili odvedena bočnim izmjenjivačima na n -tom stupnju.

2.2.3. McCabe-Thieleov postupak

Najjednostavniji postupak za grubi proračun destilacijske kolone je grafički McCabe-Thieleov postupak koji se provodi u izobarnom x - y -dijagramu.^[1] Koristi se za određivanje teorijskog broja ravnotežnih separacijskih stupnjeva dvokomponentnih sustava. Osnovna pretpostavka postupka je da je omjer molarnih protoka kapljevine i pare kroz kolonu stalan kako u rektifikacijskoj zoni, tako i u zoni stripiranja. Primjer primjene McCabe-Thieleova postupka prikazan je na slici 12. U ravnotežni se dijagram prvo ucrtaju sastavi, odnosno množinski udjeli lakše hlapive komponente u pojnoj smjesi, x_F , destilatu (vršnom proizvodu), x_D , i proizvodu dna kolone, x_B , slika 12 a). Nakon toga se, ovisno o toplinskom stanju pojne smjese ucrtava na mjestu ulaska pojne smjese u kolonu (sastav x_F) tzv. q -linija, slika 12 b). Uz odabrani omjer pretoka, R (refluksni omjer – omjer molarnoga protoka kapljevine koji se iz kondenzatora vraća u kolonu, L , i molarnoga protoka proizvoda vrha kolone, D) izračuna se nagib gornjega radnoga pravca kao $x_D/(R+1)$ i označi na y -osi, te se kroz tu točku i mjesto gdje sastav destilata, x_D , siječe dijagonalu provuče pravac, slika 12 c). Budući da gornji radni pravac opisuje dio kolone iznad mjesta pojenja, njemu odgovara dio ucrtanog pravca od točke $x_D = y_D$ do sjecišta s q -linijom (podebljani dio ucrtanog pravca), slika 12 d). Donji se radni pravac jednostavno dobiva spajanjem točke gdje gornji radni pravac siječe q -liniju i točke gdje sastav proizvoda dna, x_B , siječe dijagonalu, slika 12 e). Broj teorijskih koncentracijskih stupnjeva dobiva se ucrtavanjem pravokutnih trokuta između radnih pravaca i ravnotežne krivulje, počevši od vrha kolone, odnosno mjesta gdje sastav destilata siječe dijagonalu, slika 12 f). Prema slici 12 pojna smjesa ulazi u kolonu na trećem koncentracijskom stupnju. Ukoliko se radi o koloni s pliticama, dobiveni se broj stupnjeva mora zaokružiti na prvi veći

Na slici 13. prikazani su ulazni i izlazni sastavi tokova na odabranom n -tom stupnju destilacijske kolone. Na taj se stupanj sa stupnja iznad slijeva kapljevina sastava $x_{n-1} = 0,825$, a s plitice ispod dolazi para sastava $y_{n+1} = 0,7$. Između faza na n -toj plitici dolazi do izmjene topline i tvari. Budući da se pretpostavlja postizanje ravnoteže na teorijskom koncentracijskom stupnju, izlazne sastavi s n -tog stupnja $x_n = 0,6$ i $y_n = 0,86$ su u ravnoteži. Na opisani se način mogu odrediti sastavi na svakom koncentracijskom stupnju, nakon što se McCabe-Thileovom metodom odredi potreban broj teoretskih koncentracijskih stupnjeva.^[9]



Slika 13. Sastavi pare i kapljevina koji ulaze i izlaze iz jednog koncentracijskog stupnja^[9]

Ukupna bilanca tvari za prikazani dio destilacijske kolone je:

$$V_{n+1} = L_n + D. \quad (43)$$

Bilanca po komponentama glasi:

$$V_{n+1} * y_{n+1} = L_n * x_n + D * x_D. \quad (44)$$

D je molarni protok vršnoga proizvoda kolone, a x_D njegova sastav, iskazan množinskim udjelom lakše hlapive komponente.

2.2.4. Rigorozna metoda za proračun kolone i ravnotežnog stupnja

Rigorozna metoda opisuje cijelu kolonu kao skup jednažbi i rješava te jednažbe za izračunavanje radnih uvjeta kolone. Svi se protoci se obično izražavaju u mol h⁻¹. Također, kada se provodi proračun, obično se navodi sljedeće:

- protok, sastav i stanje svakog dotoka
- broj ravnotežnih stupnjeva u koloni
- ravnotežni stupanj za svako pojenje, sporedni (bočni) proizvod kolone, optok (*pumparound*) i bočni izmjenjivač topline
- specifikacije razdvajanja
- profil tlaka kolone

Jednažbe za projektiranje (proračun) kolone predaju kolonu u stacionarnom stanju, odnosno ono što u kolonu ulazi odgovara onome što iz nje izlazi. Tako npr. molarni protok na ulazu mora odgovarati onome na izlazu, množina komponente *i* na ulazu mora odgovarati množini iste komponente na izlazu, zbroj entalpija pojne smjese ili pojnih smjesa te dovedene topline mora odgovarati zbroju entalpija proizvoda i odvedene topline.

Jednažbe za rigorozni proračun kolone često se nazivaju MESH-jednažbama i obuhvaćaju:

- jednažbe bilance tvari, ukupne i po komponentama (*Material, Mass*)
- jednažbe fazne ravnoteže (*Equilibrium*), uključujući jednažbe za proračun rosišta (*dew point*) i vrelišta (*bubble point*)
- sumarne ili stehiometrijske jednažbe po fazama (*Summation*)
- jednažbe toplinske bilance (*Heat*)

Rigorozna metoda je matematička metoda rješavanja MESH-jednažbi. Rješenje je dostignuto kada su zadovoljene sve jednažbe. MESH-jednažbe mogu se primijeniti na proračunavanje:

- jednostavnog ravnotežnog stupnja koji ne sadrži nikakva pojenja, bočne proizvode ili izmjenjivače topline
- jednostavne kolone s jednim pojenjem, donjim i gornjim proizvodom, bez bočnih proizvoda, s gornjim kondenzatorom i donjim isparivačem
- kompleksne kolone s više pojenja ili s jednom ili više sljedećih značajki: bočni proizvodi, međuisparivači, međukondenzatori, optoci, sporedni stripéri.^[8]

Sumarna ili stehiometrijska jednadžba je zapravo način pisanja bilance tvari za svaku pojedinu fazu. Tako se za kapljevину piše:

$$\sum_{i=1}^C x_{ij} - 1 = 0, \quad (45)$$

a za parnu fazu:

$$\sum_{i=1}^C y_{ij} - 1 = 0. \quad (46)$$

Ravnotežna jednadžba obično se zapisuje u obliku:

$$y_{ij} = K_{ij}x_{ij}. \quad (47)$$

Djelotvornost (učinkovitost) plitice se definira prema:

$$E_{MVij} = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{y_{ij}^* - y_{ij+1}}. \quad (48)$$

U prethodnim su izrazima x_{ij} i y_{ij} udjeli kapljevite, odnosno parne faze i -te komponente na j -tom ravnotežnom stupnju, K_{ij} je koeficijent raspodjele koji ovisi o x_{ij} , y_{ij} , temperaturi i tlaku, E_{MVij} je djelotvornost j -te plitice s obzirom na i -tu komponentu, a y_{ij}^* je udio pare kada bi odlazeća para bila u stvarnoj ravnoteži s kapljevinom.

2.3. SPECIJALNE VRSTE DESTILACIJE

2.3.1. Mapa krivulja destilacije i dijagram područja destilacije

Najjednostavniji oblik destilacije je jednostavno isparavanje. U bilo kojem vremenu para nastala isparavanjem u ravnoteži je s neisparenom kapljevino. Kako je para bogatija na hlapivijim komponentama, sastav i vrelište preostale kapljevine s vremenom se mijenjaju, tj. kapljevina se obogaćuje na teže hlapivim komponentama, a vrelište raste. Za neke smjese konačni sastav kapljevine je čista komponenta s najvišim vrelištem, za druge azeotrop s maksimalnim vrelištem.

Mapa krivulja destilacije (MKD) dobiva se promjenom početnog sastava i ekstrapolacijom jednadžbe:

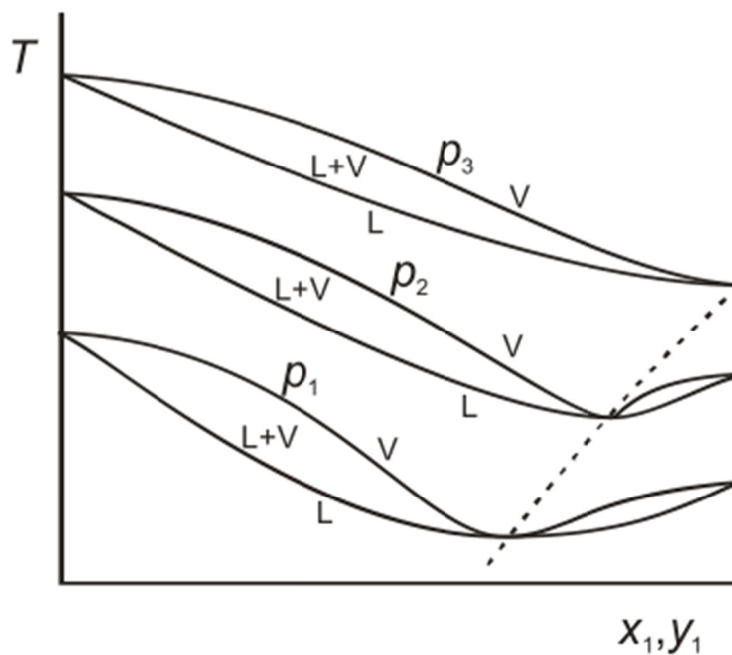
$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad \text{za } i = 1, \dots, C - 1. \quad (49)$$

x_i i y_i su sastavi kapljevite i parne faze u ravnoteži, C je broj komponenata u smjesi i ξ je bezdimenzijsko vrijeme. Za razliku od binarnog x - y -dijagrama MKD ne sadrži podatke o relativnoj hlapivosti, tako da je iz nje teško odrediti „težinu” separacije. MKD se može izračunati za smjesu bilo kojeg broja komponenata, ali se grafički mogu prikazati samo za smjesu s najviše četiri komponente.^[1]

2.3.2. Razdvajanje azeotropa

U kemijskoj procesnoj industriji i petrokemiji često je potrebno razdvojiti smjese s uskim rasponom vrelišta ili azeotropne sustave. Kod azeotropnih smjesa prisutnost dodane komponente dovodi do stvaranja azeotropa povoljnijih za željenu separaciju. Kod smjesa s uskim rasponom vrelišta dodana komponenta mijenja ponašanje sustava tako da omogućava separaciju uz povoljniji omjer relativne hlapivosti ili s manjim *pinch*-područjem.

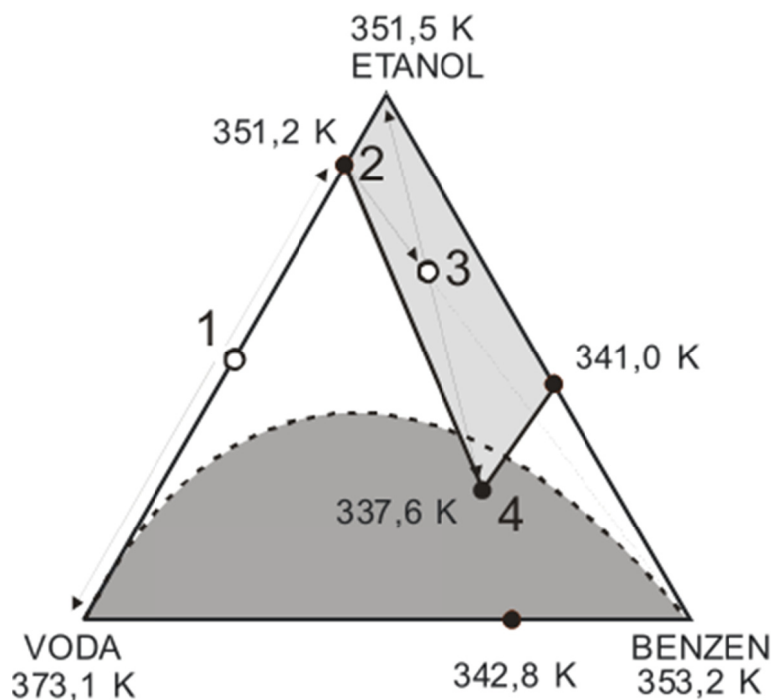
Razdvajanju azeotropa može se pristupiti na nekoliko načina. Jedan način je provedba destilacije pod drugačijim, najčešće višim tlakom, jer se azeotropni sastav mijenja s tlakom. „Istiskivanje“ azeotropa iz sustava povišenjem tlaka shematski je prikazano na slici 14.^[2]



Slika . „Istiskivanje“ azeotropa iz dvokomponentnog sustava promjenom tlaka^[2]

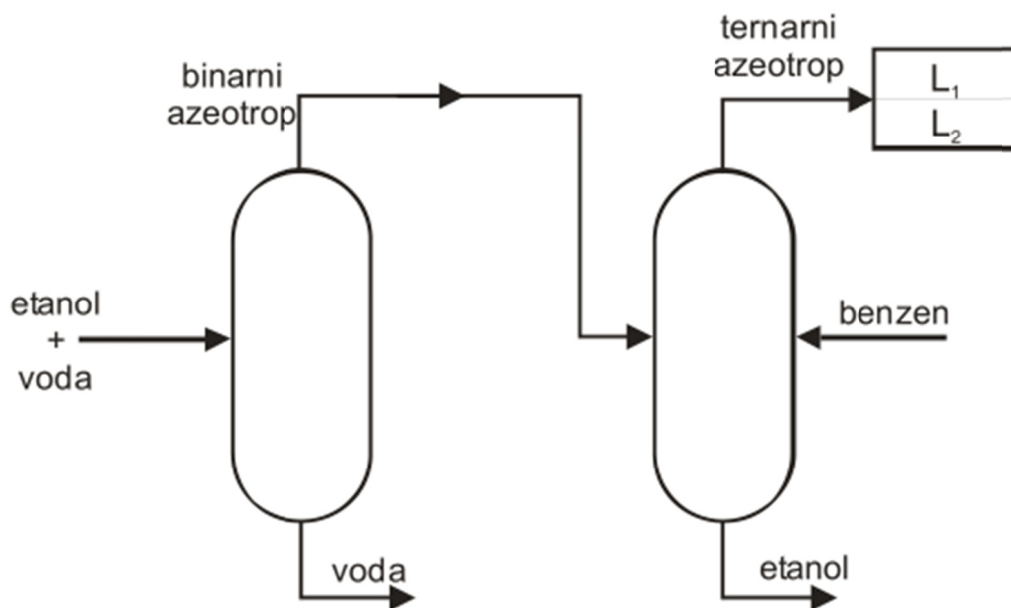
S povećanjem tlaka, azeotropni sastav pomiče se prema većim udjelima komponente 1 i doseže, pri tlaku p_3 , granicu područja $x_1 = y_1 = 1$.

Povećanje tlaka ima za posljedicu i povišenje vrelišta, pa se metoda ne može primijeniti za razdvajanje termolabilnih komponenata (komponenta koje degradiraju pri povišenim temperaturama). Stoga je potrebno primijeniti drugačiju metodu razdvajanja azeotropa, dodavanjem treće komponente koja u (sada trokomponentnom) sustavu može tvoriti ternarni, heterogeni azeotrop. Učinak dodatka treće komponente u sustav prikazan je na primjeru razdvajanja vode i etanola uz benzen, slika 15. Na slici 16. shematski je prikazan destilacijski postupak u takvom sustavu.^[2]



Slika 15. Razdvajanje azeotropa vode i etanola uz dodatak benzena pri atmosferskom tlaku^[2]

Voda i etanol tvore azeotrop (točka 2) s minimumom vrelišta (molarni udio etanola od oko 96 %). Destilacijom smjese vode i etanola (točka 1), kao produkt dna kolone dobiva se voda, a kao produkt vrha kolone azeotrop. Azeotropu se dodaje benzen, u takvoj količini da ukupni sastav smjese (točka 3) padne u svijetlo osjenčano područje. Destilacijom trokomponentne smjese sada se kao produkt dna kolone dobiva čisti etanol (najviše vrelište), a kao produkt vrha kolone ternarni azeotrop (točka 4) s minimumom vrelišta (337,6 K). Kondenzacijom takvog produkta dobiva se dvofazna kapljevita smjesa, jer sastav leži u nestabilnom području (tamno osjenčano područje) s obzirom na ravnotežu kapljevina–kapljevina.^[2]



Slika 16. Shematski prikaz razdvajanja smjese etanola i vode dvostupanjskom atmosferskom destilacijom uz dodatak benzena^[2]

Radi jednostavnosti, na slici 16 nisu prikazane struje pretoka (refluksa) iz kondenzatora, odnosno pare iz isparivača. Kod druge destilacijske kolone, kao pretok se koristi dvofazna kapljevita smjesa, što upućuje na potrebu proračunavanja fazne ravnoteže para-kapljevina-kapljevina na nekoliko vršnih plitica.^[2]

3. RAČUNSKI DIO S REZULTATIMA I RASPRAVOM

3.1. SEPARACIJSKI ZADATAK

Primjenom ekstraktivne destilacije, uz izopropanol kao separacijsko sredstvo, treba provesti separaciju 1 kmol/h ekvimolarne smjese acetona i metanola na aceton i metanol čistoće 99,5 mol. %, uz iscrpak acetona veći od 98 %. Regenerirani izopropanol potrebno je recirkulirati.

3.2. PRORAČUN FAZNE RAVNOTEŽE

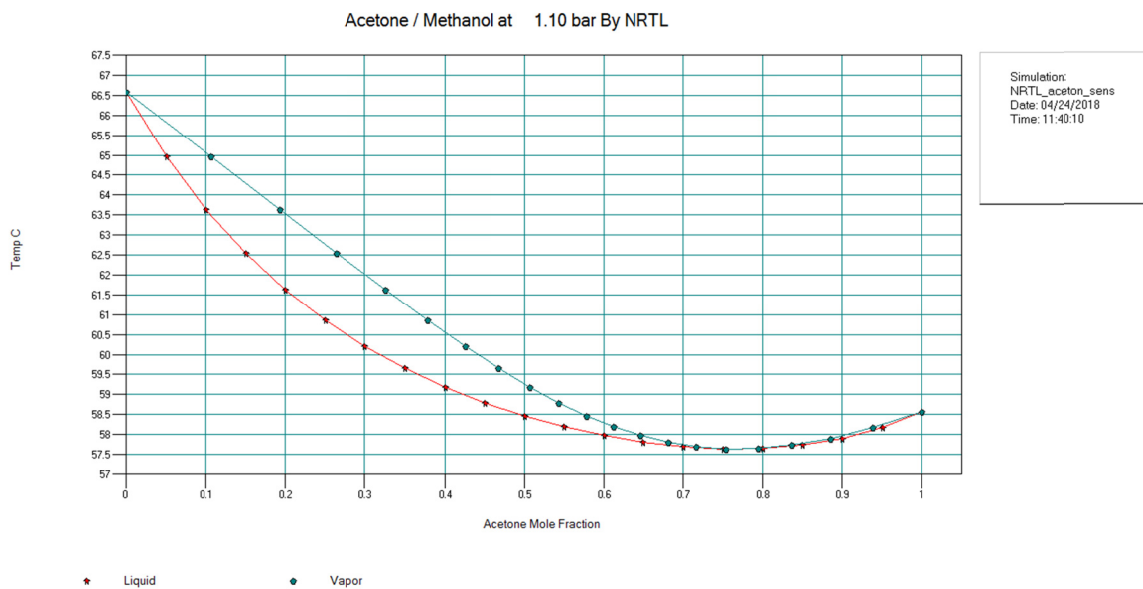
Ekstraktivna destilacija acetona i destilacija smjese metanol – izopropanol provode se pri atmosferskom tlaku (tlak kondenzatora). Proračun je napravljen u programskom sustavu CHEMCAD, koristeći model destilacije SCDS, u kojem se MESH-sustav jednadžbi rješava tzv. metodom simultane korekcije (*Simultaneous Correction Distillation System*). Ravnoteža kapljevina-para modelirana je u jednom slučaju modelom koeficijenata aktivnosti NRTL, a u drugom Wilsonovim modelom.

3.2.1. NRTL

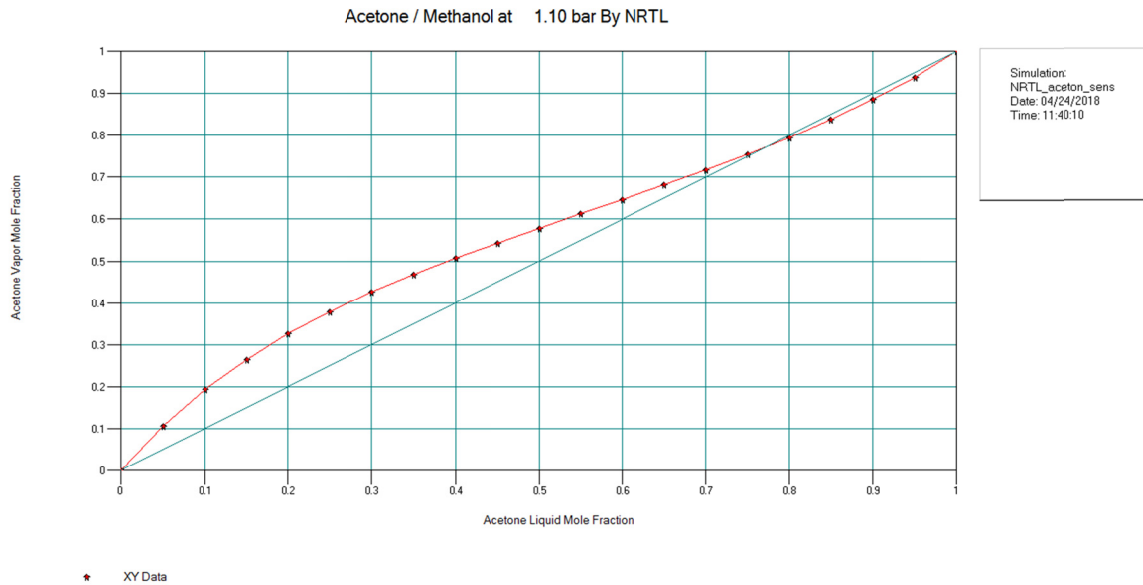
U tablici 1 prikazan je ispis podataka za proračun ravnoteže para-kapljevina za sustav aceton – metanol. Slike 17 i 18 prikazuju T - x - y -dijagram, odnosno x - y -dijagram za isti sustav, a slika 19 mapu krivulja destilacije (MKD) za trokomponentni sustav aceton – metanol – izopropanol. Svi su podaci izračunati uz parametre NRTL-modela iz CHEMCAD-ove baze podataka. I tablica i slike dobivene su kao ispisi iz CHEMCAD-a i nisu dodatno uređivani. Slike 17 i 18 jasno pokazuju da aceton i metanol tvore binarni azeotrop, a slika 19 da uvođenjem izopropanola u sustavu ne nastaju novi azeotropi, binarni ili ternarni.

Tablica 1. Podaci za smjesu aceton – metanol za model NRTL

XY data for Acetone / Methanol									
NRTL	B_{ij}	B_{ji}	α	A_{ij}	A_{ji}	C_{ij}	C_{ji}	D_{ij}	D_{ji}
	87.85	123.66	0.301	0	0	0	0	0	0
Mole Fractions									
T Deg C	P/bar	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	ϕ_1	ϕ_2		
66.582	1.1	0	0	1.828	1	1	1		
64.974	1.1	0.05	0.10643	1.724	1.002	1	1		
63.647	1.1	0.1	0.19283	1.631	1.006	1	1		
62.545	1.1	0.15	0.26461	1.546	1.014	1	1		
61.626	1.1	0.2	0.32556	1.471	1.025	1	1		
60.854	1.1	0.25	0.37843	1.403	1.04	1	1		
60.203	1.1	0.3	0.42524	1.342	1.058	1	1		
59.653	1.1	0.35	0.46753	1.289	1.079	1	1		
59.187	1.1	0.4	0.5065	1.241	1.104	1	1		
58.794	1.1	0.45	0.54312	1.198	1.133	1	1		
58.464	1.1	0.5	0.5782	1.161	1.166	1	1		
58.192	1.1	0.55	0.61246	1.128	1.204	1	1		
57.974	1.1	0.6	0.64654	1.1	1.247	1	1		
57.809	1.1	0.65	0.68106	1.075	1.294	1	1		
57.697	1.1	0.7	0.71666	1.055	1.348	1	1		
57.643	1.1	0.75	0.75401	1.038	1.407	1	1		
57.653	1.1	0.8	0.79387	1.024	1.473	1	1		
57.735	1.1	0.85	0.83714	1.013	1.547	1	1		
57.904	1.1	0.9	0.88491	1.006	1.629	1	1		
58.177	1.1	0.95	0.93858	1.001	1.719	1	1		
58.579	1.1	1	1	1	1.819	1	1		

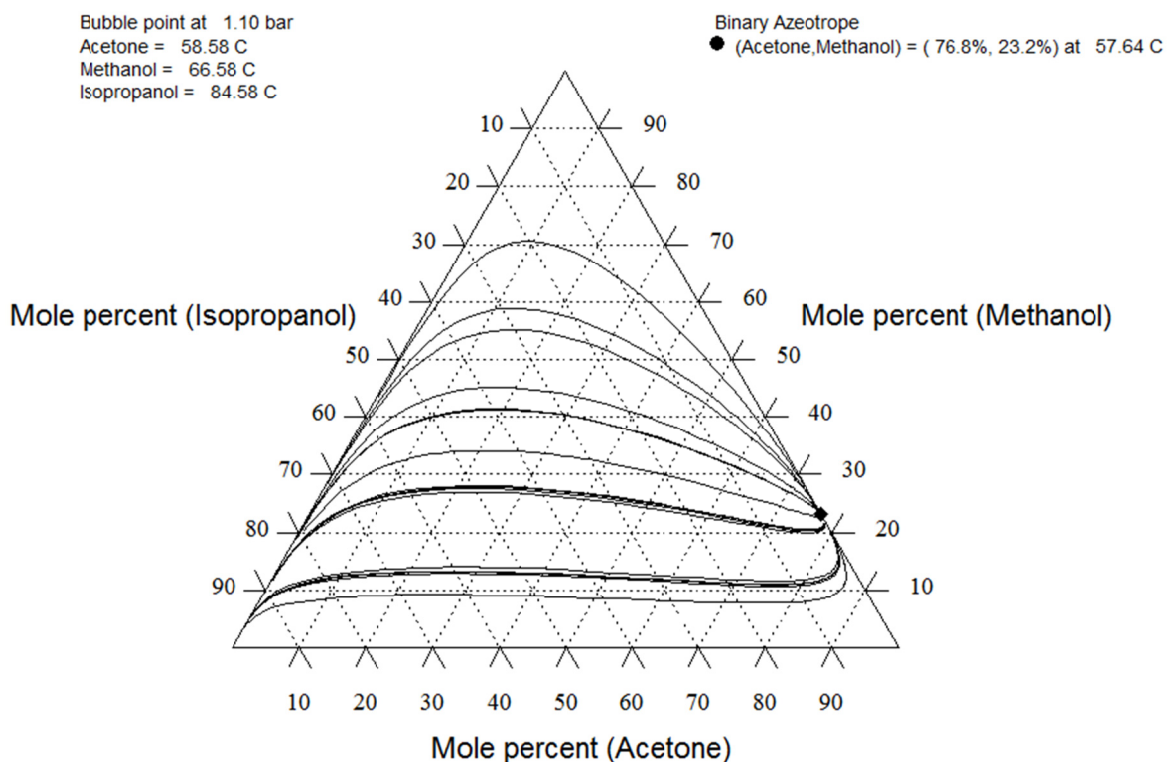


Slika 17. T-x-y-dijagram azeotropne smjese aceton – metanol na tlaku 1,10 bar za model NRTL



Slika 18. x-y-dijagram azeotropne smjese aceton – metanol na tlaku 1,10 bar za model NRTL

Residue Curve Map: Acetone / Methanol / Isopropanol by NRTL



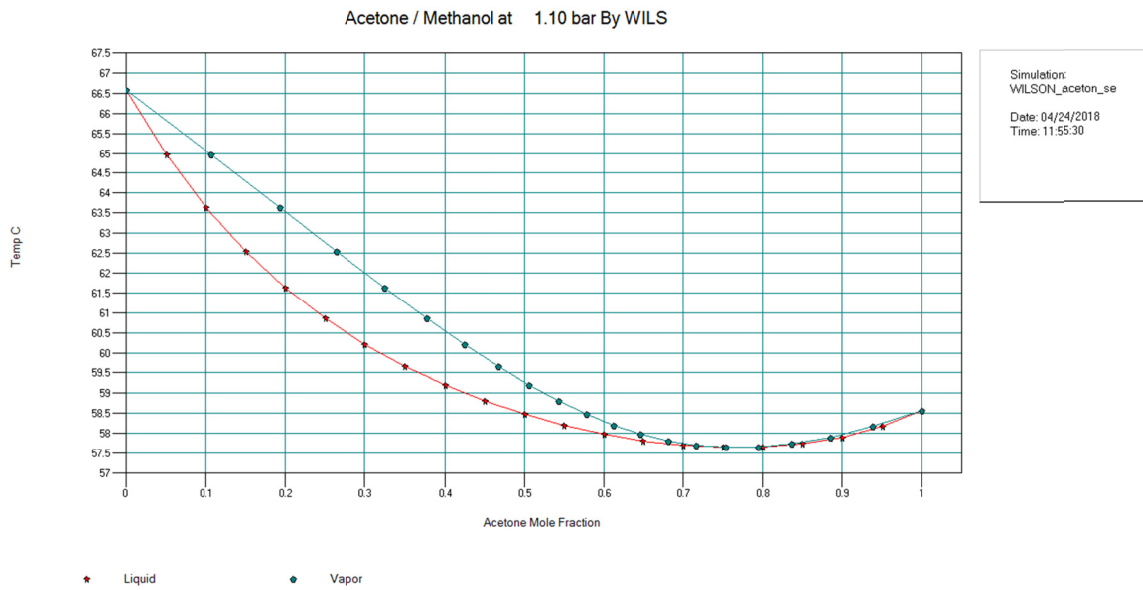
Slika 19. Mapa krivulja destilacije trokomponentnog sustava aceton – metanol – izopropanol prema modelu NRTL na tlaku 1,1 bar

3.2.2. Wilsonov model

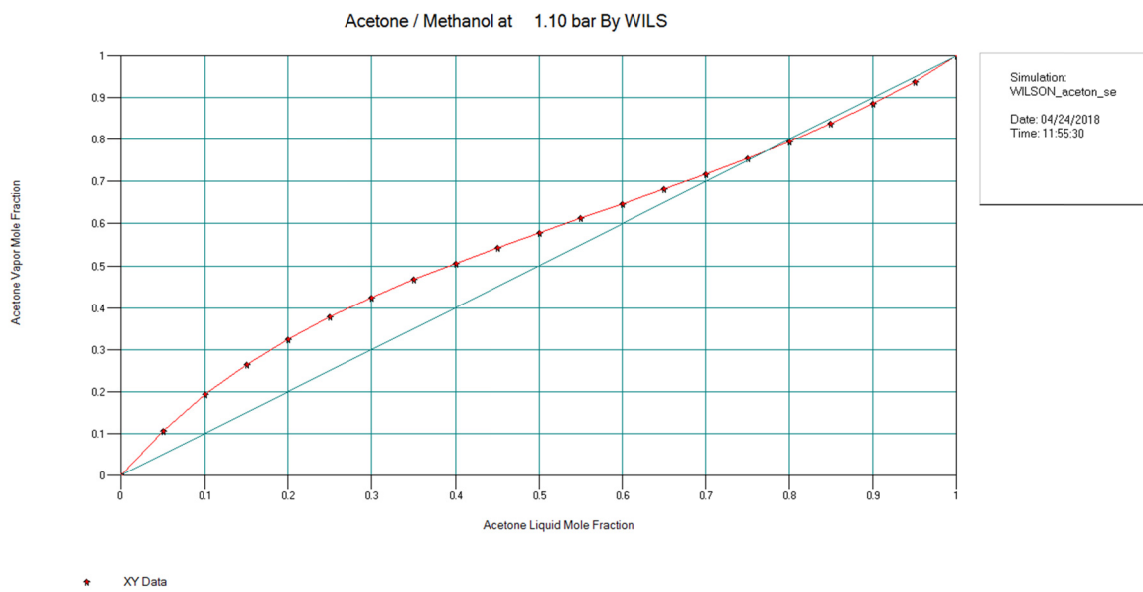
U tablici 2 prikazan je ispis podataka za proračun ravnoteže para-kapljevina za sustav aceton – metanol. Slike 20 i 21 prikazuju T - x - y -dijagram, odnosno x - y -dijagram za isti sustav, a slika 19 mapa krivulja destilacije (MKD) za trokomponentni sustav aceton – metanol – izopropanol. Svi su podaci izračunati uz parametre Wilsonova modela iz CHEMCAD-ove baze podataka. Rezultati su slični kao za model NRTL. S obzirom na to da nema bitne razlike između rezultata dobivenih NRTL-om i Wilsonovim modelom, za daljnji proračun korišten je jedino NRTL.

Tablica 2.: Podaci za smjesu aceton – metanol za Wilsonov model

XY data for Acetone / Methanol							
Wilson parameters: $\ln \tau_{12} = -157.981$ $\ln \tau_{21} = 592.638$							
Mole Fractions							
T Deg C	P bar	X_1	Y_1	γ_1	γ_2	Φ_1	Φ_2
66.582	1.1	0	0	1.843	1	1	1
64.96	1.1	0.05	0.10684	1.732	1.002	1	1
63.633	1.1	0.1	0.19307	1.633	1.007	1	1
62.537	1.1	0.15	0.26453	1.546	1.015	1	1
61.624	1.1	0.2	0.32521	1.469	1.026	1	1
60.858	1.1	0.25	0.37791	1.401	1.04	1	1
60.211	1.1	0.3	0.42465	1.34	1.058	1	1
59.664	1.1	0.35	0.46696	1.286	1.08	1	1
59.2	1.1	0.4	0.50603	1.239	1.105	1	1
58.807	1.1	0.45	0.54279	1.197	1.133	1	1
58.477	1.1	0.5	0.57803	1.16	1.166	1	1
58.204	1.1	0.55	0.61245	1.128	1.204	1	1
57.984	1.1	0.6	0.64666	1.1	1.246	1	1
57.818	1.1	0.65	0.68129	1.075	1.293	1	1
57.705	1.1	0.7	0.71695	1.055	1.346	1	1
57.649	1.1	0.75	0.75431	1.038	1.405	1	1
57.657	1.1	0.8	0.79413	1.024	1.471	1	1
57.737	1.1	0.85	0.83732	1.013	1.545	1	1
57.904	1.1	0.9	0.885	1.006	1.627	1	1
58.176	1.1	0.95	0.93859	1.001	1.719	1	1
58.579	1.1	1	1	1	1.82	1	1

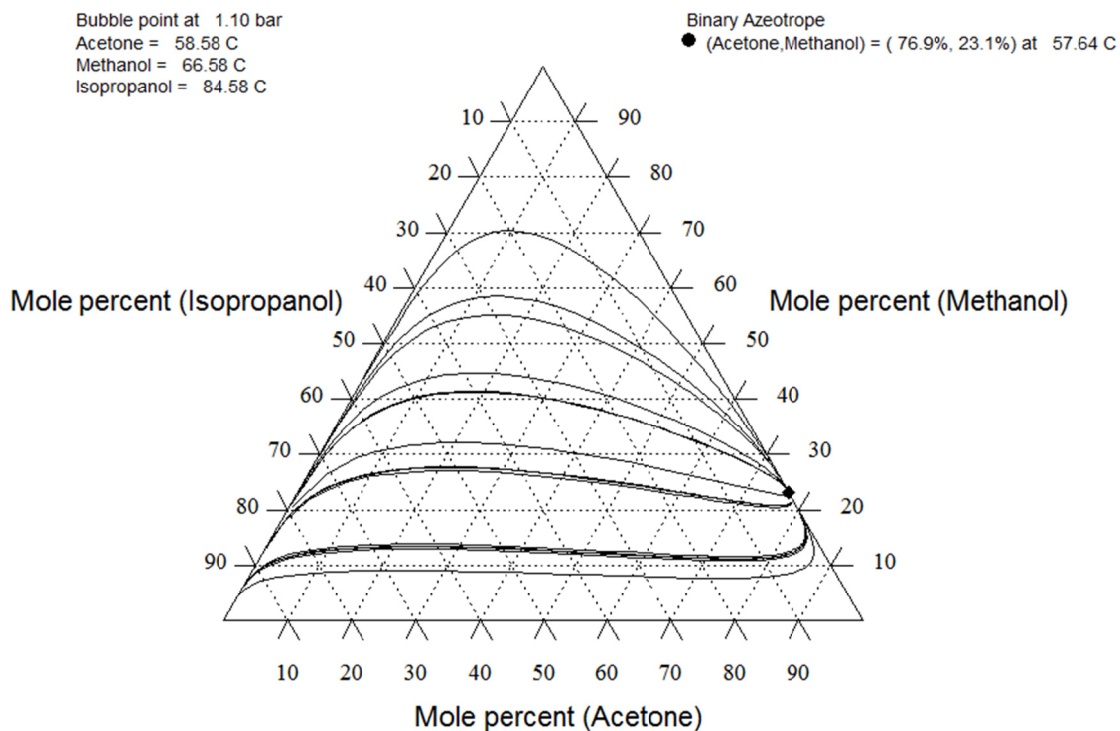


Slika 20. T - x - y -dijagram azeotropne smjese acetona – metanola na tlaku 1,10 bar za Wilsonov model



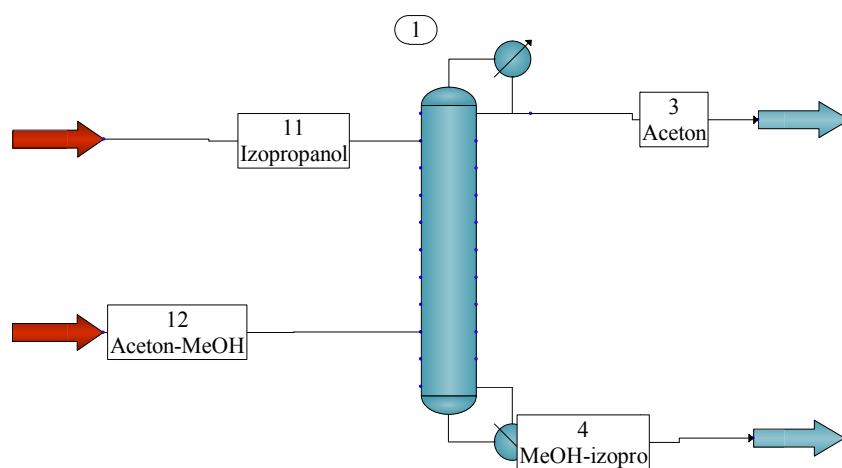
Slika 21. x - y -dijagram azeotropne smjese acetona – metanola na tlaku 1,10 bar za Wilsonov model

Residue Curve Map: Acetone / Methanol / Isopropanol by WILS

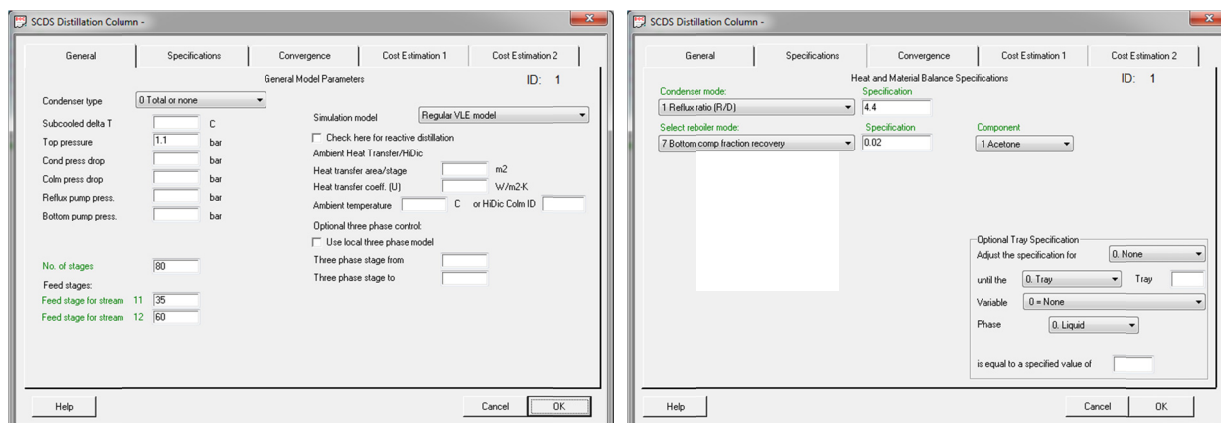


Slika 22. Mapa krivulja destilacije trokomponentnog sustava aceton – metanol – izopropanol prema Wilsonovu modelu na tlaku 1,1 bar

3.3. PRORAČUN EKSTRAKTIVNE DESTILACIJE



Slika 23. Model ekstraktivne destilacije u CHEMCAD-u

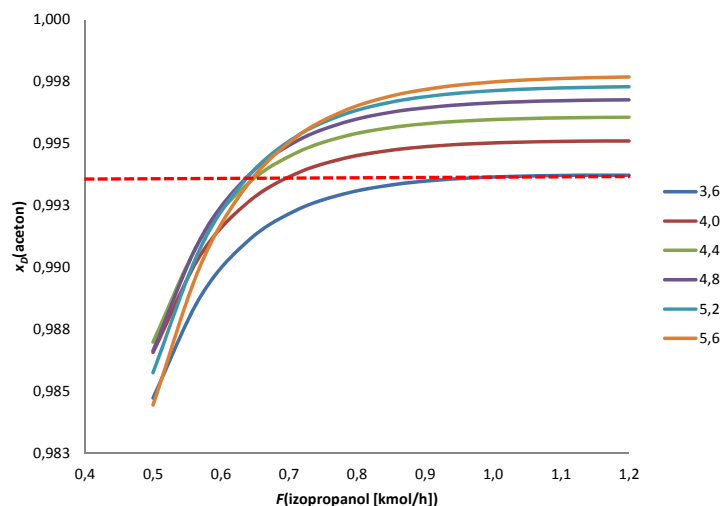


Slika 24. Sučelje CHEMCAD-a za unos parametara i nezavisnih varijabli procesa

U kondenzatoru je postavljen tlak malo veći od atmosferskog (1,1 bar). Broj ravnotežnih stupnjeva te stupnjevi na kojem se uvodi smjesa acetona i metanola, odnosno separacijsko sredstvo (izopropanol) odabrani su na način da u svakoj sekciji broj stupnjeva bude dovoljno velik da ne predstavlja ograničenje oštini separacije, odnosno da se oko svakog pojnog stupnja te na krajevima kolone formira *pinch*-zona.

Procesom ekstraktivne destilacije potrebno je kao destilat dobiti aceton čistoće 98,5 mol. %. Međutim, vrijednost iscrpka acetona u destilatu iznosi znatno viših 99,8 %, a odabrana je tako da se u postupku regeneracije izopropanola može kao destilat dobiti metanol čistoće 99,5 mol. %. S obzirom na to da je veće relativne hlapljivosti od metanola, sav aceton koji se prenese u postupak regeneracije izopropanola završit će u destilatu te predstavlja ključnu nečistoću u tom proizvodu. Iscrpak acetona u destilatu 99,8 % osiguran je na način da se dotok topline u isparivač automatski namješta kako bi bio održan iscrpak acetona u proizvodu dna kolone na niskih 0,2 %. Analizom osjetljivosti bilo je potrebno naći odgovarajući protok izopropanola, te refluksni omjer.

Ovisnost udjela acetona u destilatu o protoku izopropanola i omjeru pretoka prikazan je na slici 25.



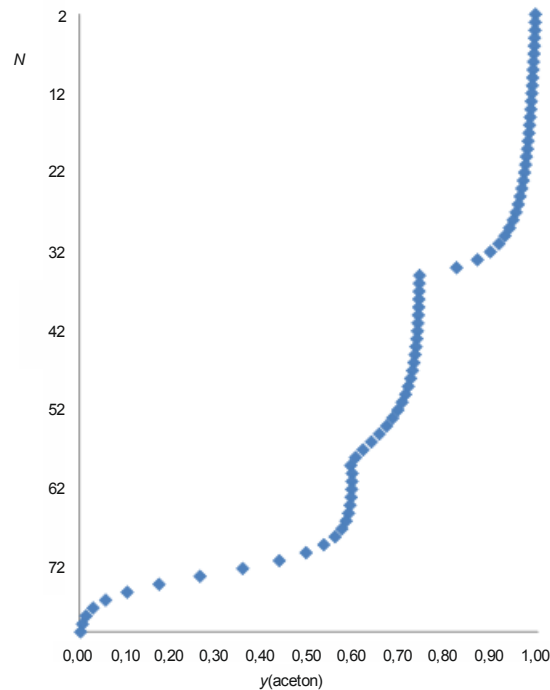
Slika 25. Ovisnost udjela acetona u destilatu o protoku izopropanola, F , i omjeru pretoka (krivulje na dijagramu), dobiven modelom *SCDS* uz *NRTL*, pri 1,1 bar.

Crvenom isprekidanom linijom prikazana je donja granica potrebne čistoće acetona. Proces treba raditi pri najmanjem mogućem omjeru pretoka te najmanjem mogućem protoku izopropanola, kako bi se na najmanju mjeru sveli troškovi ekstraktivne destilacije, ali i procesa regeneracije izopropanola. Vidljivo je da povećanje omjera pretoka na vrijednosti veće od 4,4 ne dovodi do znatnijeg smanjenja potrošnje izopropanola. Kao radni uvjeti procesa odabrani su stoga omjer pretoka od 4,4 te protok izopropanola 0,78 kmol/h.

Na slici 26 prikazan je koncentracijski profil kolone za ekstraktivnu destilaciju. Vidljivo je da su *pinch*-zone lijepo oblikovane, odnosno da je oština razdvajanja ograničena jedino faznom ravnotežom pri zadanim uvjetima. Parametri i nezavisne varijable modela, te rezultati proračuna prikazani su u tablici 3.

Tablica 3.: Parametri, nezavisne te izračunate varijable modela

Zadano			
Broj ravnotežnih stupnjeva	N	-	80
Mjesto pojenja izopropanola	$N(\text{izopropanol})$	-	35
Mjesto pojenja smjese aceton – metanol	N_F	-	60
Molarni protok pojenja	$F(\text{izopropanol})$	kmol/h	0,78
Omjer pretoka (refluksni omjer)	R	-	4,4
Sastav proizvoda dna	$x_B(\text{aceton})$	-	0,02
Izračunato			
Toplinska dužnost isparivača	Q_R	kW	-22,4
Toplinska dužnost kondenzatora	Q_C	kW	25,3
Molarni protok vršnoga proizvoda	D	kmol/h	0,505
Sastav vršnoga proizvoda	$x_D(\text{aceton})$	-	0,995
Molarni protok proizvoda dna	B	kmol/h	1,28

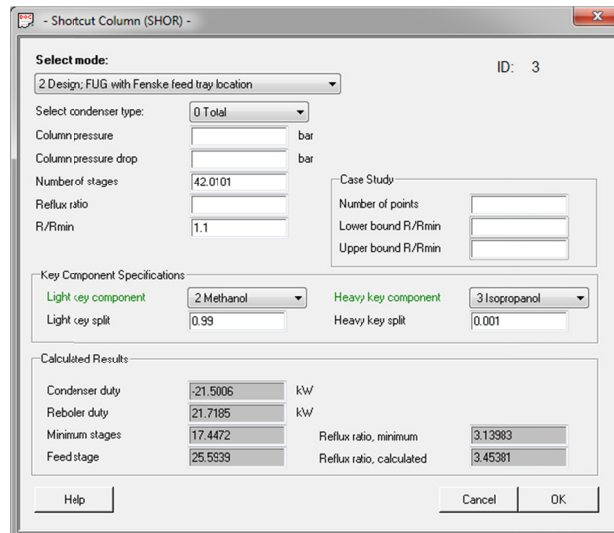


Slika 26. Udio acetona u pari na pojedinim ravnotežnim stupnjevima u koloni.

Potrebno je napomenuti da je temperatura obiju pojnih struja 30 °C, te da će pri projektiranju cjelovitog procesa trebati uzeti u obzir i njihovo hlađenje.

3.4. PRORAČUN REGENERACIJE IZOPROPANOLA

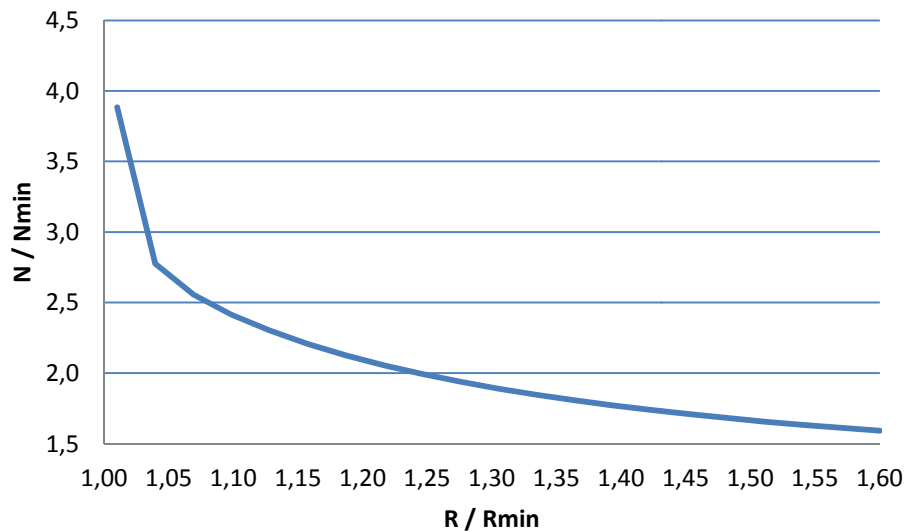
Nakon ekstraktivne destilacije i odvajanja acetona, smjesa metanola i izopropanola razdvaja se destilacijom pri atmosferskom tlaku. Cilj je separacije dobiti metanol i izopropanol čistoće od barem 98,5 mol. %, kako bi se izopropanol mogao ponovo koristiti kao separacijsko sredstvo u ekstraktivnoj destilaciji. S obzirom na to da je riječ o zeotropnoj smjesi, za preliminarni proračun moguće je primijeniti Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbrideov (FUGK) model. Sučelje za unos parametara i nezavisnih varijabli modela, koji se u CHEMCAD-u naziva *Shortcut*, prikazano je na slici 27.



Slika 27. Sučelje *Shortcut*-modela

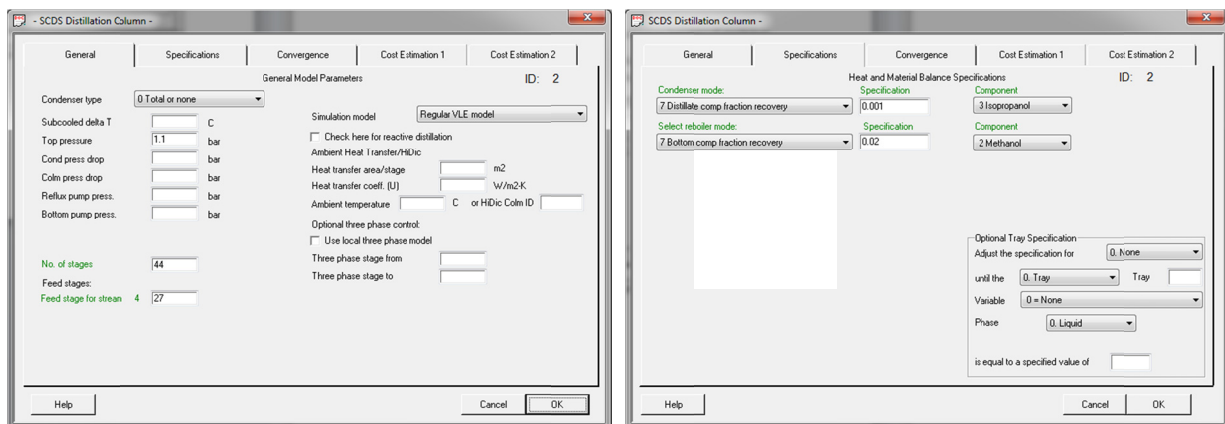
Za razliku od *SCDS*-modela, u tzv. *Shortcut*-modelu, temeljenom na FUGK-jednadžbama, potrebno je definirati radni omjer pretoka, R/R_{\min} , te iscrpke ključnih komponenata u destilatu. Na temelju Underwoodovih jednadžbi izračuna se minimalni refleksni omjer, R_{\min} , koji predstavlja teorijski minimalnu potrošnju energije za zadanu separaciju. Na temelju Fenskeova izraza računa se minimalan broj ravnotežnih stupnjeva, N_{\min} , a broj ravnotežnih stupnjeva pri zadanom radnom omjeru refleksa, N , Gillilandovim izrazom. Mjesto pojnoga stupnja, N_F , računa se temeljem Kirkbrideove jednadžbe.

Radni omjer refleksa može se odrediti iskustvenim pravilima, a najčešće se primjenjuje ono prema kojem vrijednost te varijable treba odabrati tako da proračunati broj ravnotežnih stupnjeva bude 2,5 puta veći od minimalnog. Analizom osjetljivosti, čiji su rezultati prikazani na slici 28, određeno je da je potrebna vrijednost radnog omjera refleksa 1,1.



Slika 28. Ovisnost omjera N/N_{\min} o radnom omjeru refleksa R/R_{\min} dobivena *Shortcut*-modelom

Rezultati dobiveni *Shortcut*-modelom iskorišteni su za inicijaciju rigoroznog proračuna SCDS-modelom, a specifikacije kolone za regeneraciju izopropanola prikazane su na CHEMCAD-ovom sučelju na slici 29.

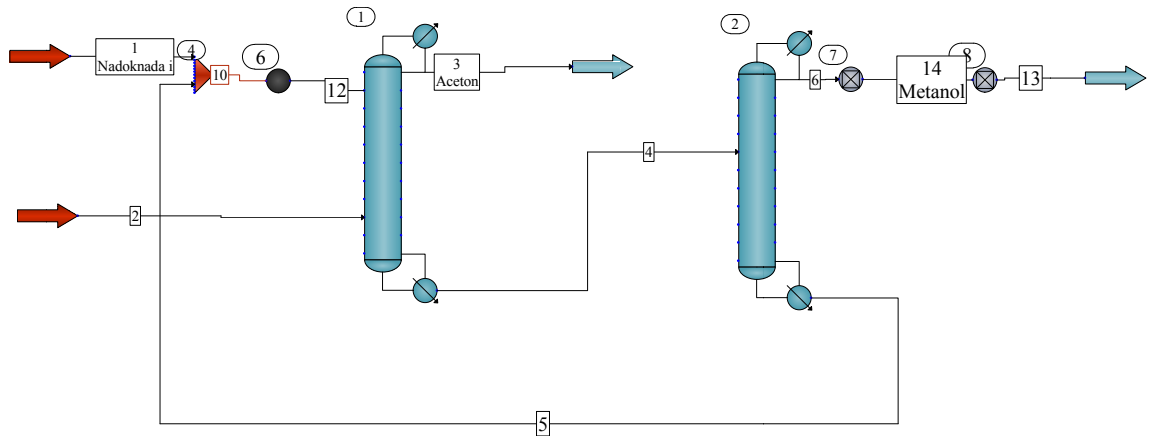


Slika 29. Sučelje s parametrima i nezavisnim varijablama modela procesa regeneracije izopropanola

3.5. PRORAČUN RECIRKULACIJE IZOPROPANOLA

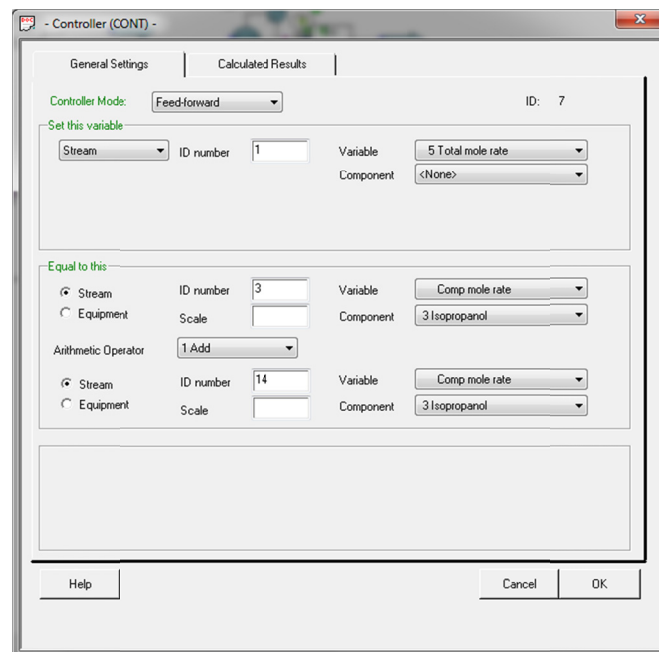
Kako bi se istražilo je li s tako proračunatim parametrima dviju kolona moguće ostvariti stacionarno stanje, potrebno je napraviti cjeloviti model procesa zajedno s recirkulacijom regeneriranog izopropanola. Izopropanol se dobiva kao destilat kolone za regeneraciju i recirkulira kao separacijsko sredstvo spajajući se s gornjim pojenjem kolone za ekstraktivnu destilaciju. Jedan dio izopropanola neizbježno se gubi kroz tokove acetona i

metanola. Tu je količinu potrebno nadoknaditi svježim otapalom, kako bi se mogao ostvariti stacionaran rad procesa. Model procesa s recirkulacijom prikazan je na slici 30.



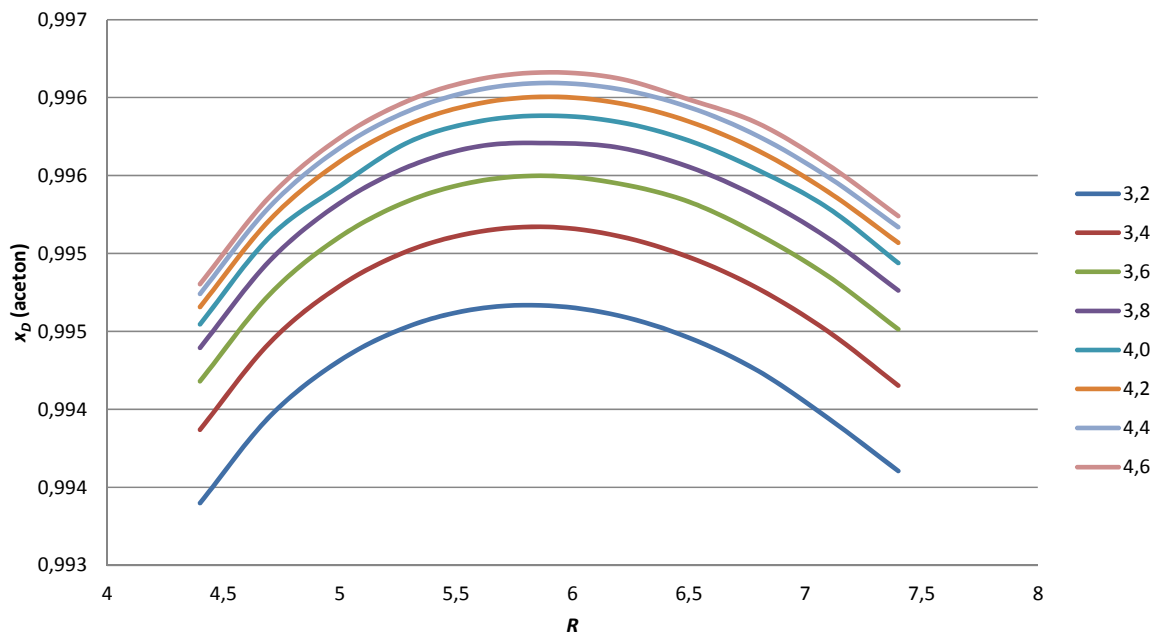
Slika 30. Model cjelovitoga procesa ekstraktivne destilacije acetona

Kako bi se osigurala konvergencija, potrebno je u svakoj iteraciji namjestiti protok nadoknade izopropanola na vrijednost koja odgovara zbroju molarnih protoka izopropanola u struji acetona i metanola. U CHEMCAD-u se to može napraviti korištenjem jedinice *Controller*, čije je sučelje prikazano na slici 31. Dodatno, recirkulacijski je tok potrebno je ohladiti na 30 °C što pogoduje procesu ekstraktivne destilacije.



Slika 31. Sučelje jedinične operacije *Controller*

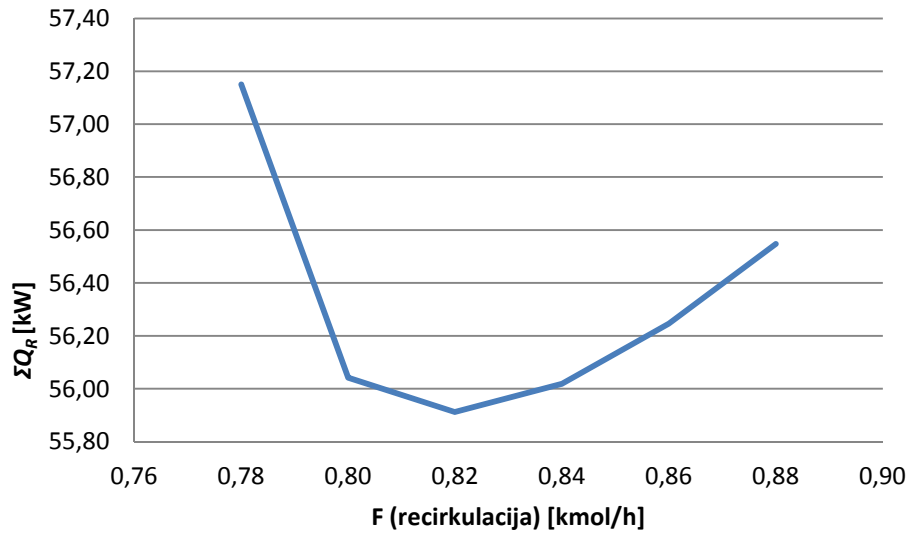
Uvidom u sastav dobivenih proizvoda, utvrđeno je da s tako postavljenim specifikacijama nije ostvarena zadana čistoća acetona, s obzirom na to da u recirkulacijskoj petlji nije čisti izopropanol. Kako bi se izračunali novi uvjeti pri kojima se dobiva čistoća acetona od 99,5 mol. %, provedena je analiza osjetljivosti kojom se ispitaio utjecaj omjera pretoka kolone za ekstraktivnu destilaciju te omjera isparavanja (V/B) kolone za regeneraciju na čistoću acetona. Rezultati analize prikazani su na slici 32.



Slika 32. Utjecaj omjera pretoka kolone za ekstraktivnu destilaciju, R , te omjera isparavanja (V/B) kolone za regeneraciju (pojedine krivulje) na čistoću acetona (udio acetona u destilatu), x_D

Za svaki par vrijednosti $R - (V/B)$ izračunat je zbroj toplinskih dužnosti obiju kolona, te su odabrane one vrijednosti kod kojih se zadana čistoća ostvaruje uz minimalan utrošak toplinske energije, a to su $R = 5,6$ i $(V/B) = 3,4$, čemu odgovara ukupna toplinska dužnost potrebna za isparivače od 57,2 kW odnosno 1,97 kW po kilogramu acetona.

U sljedećem koraku istražen je utjecaj protoka separacijskog sredstva u recirkulacijskoj petlji na potrošnju energije u procesu, uz automatsko održavanje čistoća proizvoda u modelu. Pri istraživanju, ukupni pogonski troškovi procesa aproksimirani su zbrojem toplinskih dužnosti isparivača obiju kolona. Rezultati su prikazani na slici 33. Vidljivo je da se minimum pogonskih troškova ostvaruje pri protoku izopropanola u recirkulaciji od 0,82 kmol/h. Konačni parametri i nezavisne varijable procesa prikazani su u tablici 4.



Slika 33. Ovisnost zbroja toplinskih dužnosti isparivača o protoku izopropanola

Tablica 4. Parametri, nezavisne te izračunate varijable modela

Zadano					
			Ekstrakcija	Regeneracija	Ukupno
Broj ravnotežnih stupnjeva	N	-	80	44	
Mjesto pojenja izopropanola	$N(\text{izopropanol})$	-	35	-	
Mjesto pojenja smjese aceton – metanol	N_F	-	60	27	
Omjer pretoka (refluksni omjer)	R	-	5,09	5,09	
Omjer isparavanja	V/B	-	1,88	3,32	
Izračunato					
Toplinska dužnost isparivača	Q_R	kW	-22,4	-29,7	52,1
Toplinska dužnost kondenzatora	Q_C	kW	25,3	29,9	55,2
Molarni protok vršnoga proizvoda	D	kmol/h	0,505	0,501	
Sastav vršnoga proizvoda	x_D	-	0,995	0,996	
Molarni protok proizvoda dna	B	kmol/h	1,32	0,82	

4. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme većinu destilacijskih problema nije potrebno istraživati eksperimentom, već se njihovo rješavanje uglavnom svodi na proračun. U radu je proveden proračun za razdvajanje binarnog azeotropnog sustava aceton – metanol ekstraktivnom destilacijom uz izopropanol kao separacijsko sredstvo. Model koeficijenta aktivnosti NRTL i Wilsonov model na praktički jednak način opisali su neidealnost u kapljevitim sustavima aceton – metanol odnosno aceton – metanol – izopropanol. Iz rezultata proračuna ekstraktivne destilacijske kolone vidljivo je da čistoća gornjeg produkta (acetona) raste s omjerom pretoka i protokom separacijskog sredstva (izopropanola), no iznad omjera pretoka od 4,4 ne dolazi do daljnjeg znatnog povećanja čistoće. Budući da je smjesa izopropanol – metanol koja se razdvaja u drugoj koloni zeotropna, njeno razdvajanje nije toliko komplicirano, te se nakon separacije izopropanol može recirkulirati kao separacijsko sredstvo. Konačni rezultati proračuna daju specifikacije za stacionarni rad dviju kolona uz minimalne pogonske troškove.

5. POPIS SIMBOLA

A – parametar Antoineove jednađbe

A – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

A_i – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

A_{ij} – parametar temperaturne ovisnosti interakcijskog parametra modela NRTL

a – parametar Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja za plinske smjese

a_{ci} – parametar Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

a_i – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

B – molarni protok proizvoda dna

B – parametar Antoineove jednađbe

B – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

B_i – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

B_{ij} – interakcijski parametri modela NRTL (CHEMCAD)

B_{ij} – parametar temperaturne ovisnosti interakcijskog parametra modela NRTL

b – parametar Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja za plinske smjese

b_{ci} – parametar Soave-Redlich-Kwongove jednađbe stanja

C – parametar Antoineove jednađbe

C – broj komponenata u smjesi

D – molarni protok vršnoga proizvoda

E_{MVij} – djelotvornost plitice s obzirom na i -tu komponente na j -tom ravnotežnom stupnju

F – molarni protok pojenja

F_n – molarni protok pojne smjese na n -tom ravnotežnom stupnju

$f^{(0)}$ – funkcija Lee-Keslerove korelacije za ravnotežni tlak para

$f^{(1)}$ – funkcija Lee-Keslerove korelacije za ravnotežni tlak para

f_i – fugacitivnost komponente i

G_{ij} – pomoćni parametar modela NRTL
 $H_{F,n}$ – entalpija pojne smjese na n -tom stupnju
 $H_{L,n}$ – entalpija kapljevine na n -tom stupnju
 $H_{V,n}$ – entalpija pare na n -tom stupnju
 K_i – koeficijent raspodjele
 k_{ij} – empirijski parametar za binarne smjese Soave-Redlich-Kwongove jednačbe stanja
 L – molarni protok kapljevine
 L_n – molarni protok kapljevine na n -tom ravnotežnom stupnju
 m_i – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednačbe stanja
 N – broj ravnotežnih stupnjeva; oznaka svakog pojedinog ravnotežnog stupnja
 N_{\min} – minimalni broj ravnotežnih stupnjeva
 p – tlak
 p_{ci} – kritični tlak komponente i
 p_i – parcijalni tlak komponente i
 p_i^0 – ravnotežni tlak para čiste komponente i
 Q_C – toplinska dužnost kondenzatora
 Q_R – toplinska dužnost isparivača
 R – opća plinska konstanta
 R – omjer pretoka (refluksni omjer)
 R_{\min} – minimalni omjer pretoka
 T – termodinamička temperatura
 T_{ci} – kritična temperatura komponente i
 T_r – reducirana temperatura
 T_{ri} – reducirana temperatura komponente i
 V – molarni protok pare
 V_n – molarni protok pare na n -tom ravnotežnom stupnju

v_i^L – molarni volumen kapljevite komponente i
 x_B – sastav proizvoda dna (molarni udio lakše hlapive komponente)
 x_D – sastav vršnoga proizvoda (molarni udio lakše hlapive komponente)
 x_i – udio komponente i u kapljevini
 x_n – udio (lakše hlapive) komponente u kapljevini na n -tom stupnju,
 y_i – udio komponente i u pari
 y_{ij}^* – ravnotežni udio komponente i u pari
 y_n – udio (lakše hlapive) komponente u pari na n -tom stupnju,
 Z – koeficijent kompresibilnosti
 z_n – udio (lakše hlapive) komponente u pojnoj smjesi na n -tom stupnju
 α_i – pomoćna varijabla Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja
 $\alpha_{i,j}$ – relativna hlapivost komponenata i i j
 α_{ij} – parametri neslučajnosti modela NRTL
 γ_i – koeficijent aktivnosti komponente i
 ΔH_n – izmijenjena toplina na n -tom separacijskom stupnju
 Λ_{ij} – interakcijski parametri Wilsonova modela
 ζ – bezdimenzijsko vrijeme
 τ_{ij} – interakcijski parametri modela NRTL
 φ_i – koeficijent fugacitivnosti komponente i
 Ψ_i – Poyntingov faktor
 ω – Pitzerov koeficijent acentričnosti

6. LITERATURA

- [1] E. Beer, Destilacija, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2006.
- [2] M. Rogošić, Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
- [3] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197-1203
- [4] G. M. Wilson, C. H. Deal, Activity coefficients and molecular structure, Ind. Eng. Chem. Fund. 1 (1962) 20-23.
- [5] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, AIChE J., 14 (1968) 135-144.
- [6] C. Antoine, Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures, Compt. Rend. Séanc. Acad. Sci. 107 (1888) 681-684, 778-780, 836-837.
- [7] B. I. Lee, M. G. Kesler, A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states, AIChE J. 21 (1975) 510-527.
- [8] H. Z. Kister, Distillation Design, McGraw-Hill Education, New York, 1992.
- [9] A. Sander, Odabrani toplinski separacijski procesi za procese prijenosa i separacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.

ŽIVOTOPIS

 Hrvoje Kopic [REDACTED] Završio je opću gimnaziju u Srednjoj školi Ivana Trnskoga u Hrvatskoj Kostajnici. Godine 2013. upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo.