



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije



# DESTILACIJA

Prof. A. Sander

## DEFINICIJA

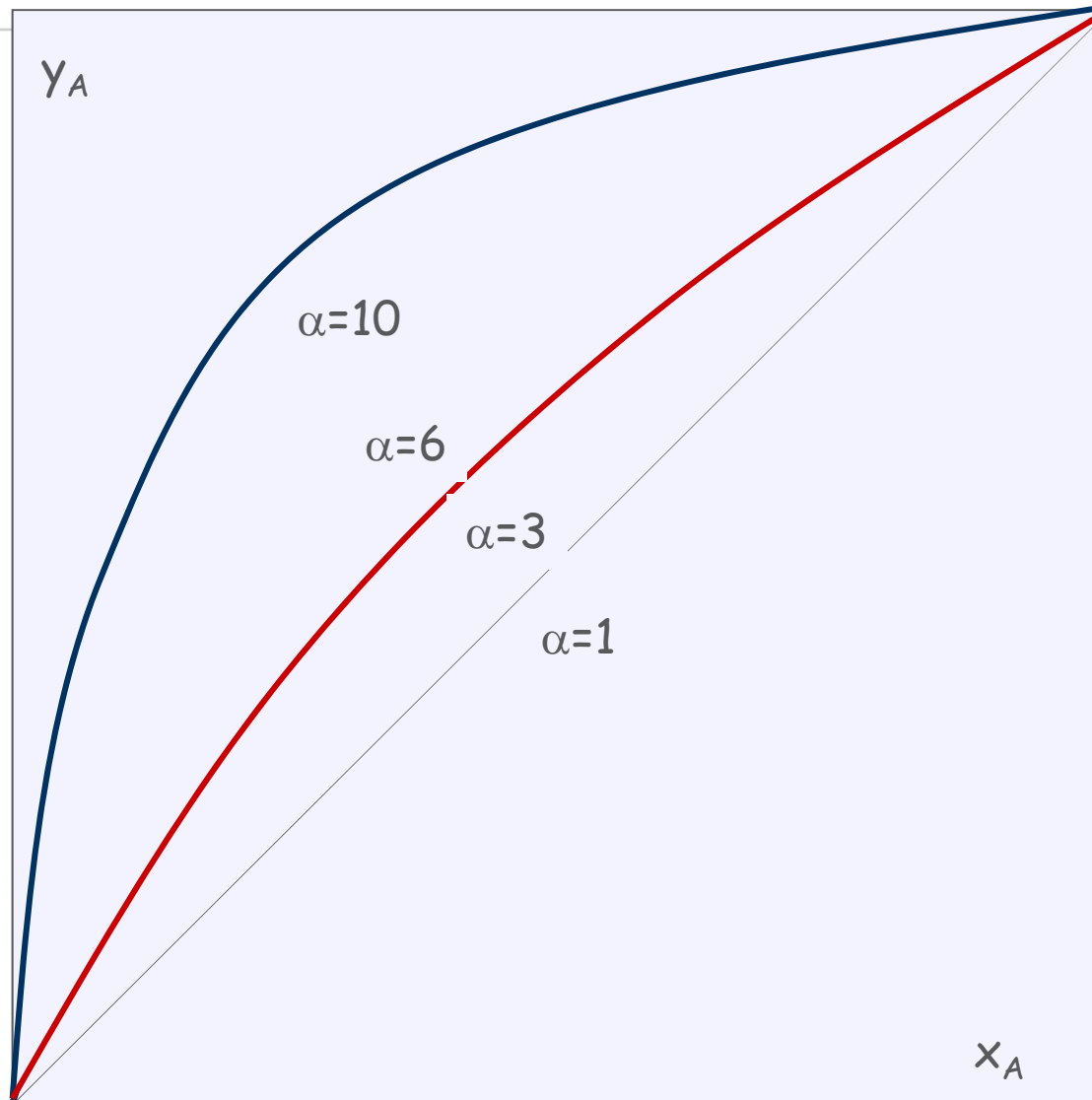
---

- Toplinski separacijski proces razdvajanja dvo- ili višekomponentnih smjesa na temelju njihovih različitih hlapivosti, odnosno temperatura vrelišta
- kada se para hladi i kondenzira, kondenzat će se sadržati više lakše hlapive komponente, a originalna će se smjesa obogaćivati teže hlapivom komponentom
- ovisno o koncentracijama prisutnih komponenti kapljevita će smjesa imati različita vrelišta
- destilacija je najčešći separacijski proces koji troši velike količine energije i za grijanje i za hlađenje

## relativna hlapivost

- relativna hlapivost je mjera razlike hlapivosti između dvije komponente, odnosno njihovih temperatura vrelišta
- naznačava koliko je lagano ili teško provesti određenu separaciju
- relativna se hlapivost komponente  $i$  u odnosu na komponentu  $j$  definira na sljedeći način:
- $x_i$  – udio komponente  $i$  u kapljevini
- $y_i$  – udio komponente  $i$  u pari
- ako je  $\alpha$  bliska 1 onda komponente imaju slične karakteristike tlaka para, odnosno bliske temperature vrelišta, pa će ih biti teško separirati destilacijom

$$\alpha_{ij} = \frac{\left( \frac{y_i}{x_i} \right)}{\left( \frac{y_j}{x_j} \right)}$$



## SEPARACIJA KAPLJEVITIH SMJESA

### DESTILACIJA (ESA)

$$\alpha > 1,2$$

Toplinski stabilni produkti  
Kapacitet proizvodnje: 2-5 t/dan  
Bez korozije, eksplozije, taloženja

### MSA

#### AZEOTROPNA ILI EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA

Azeotropne smjese  
MSA toplinski stabilna  
Mogućnost regeneracije  
Ekonomski povoljno

### EKSTRAKCIJA

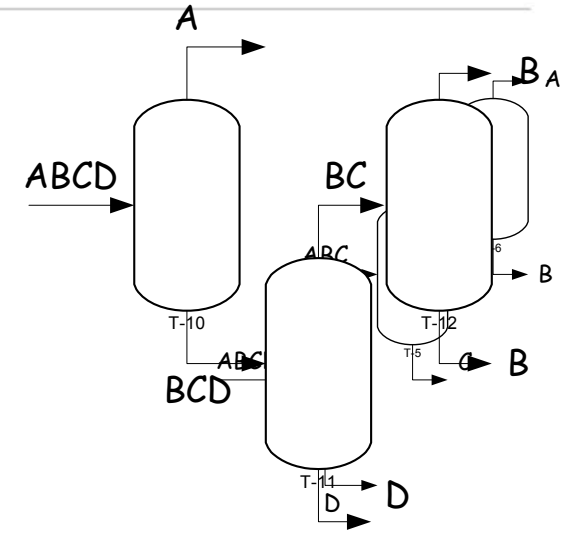
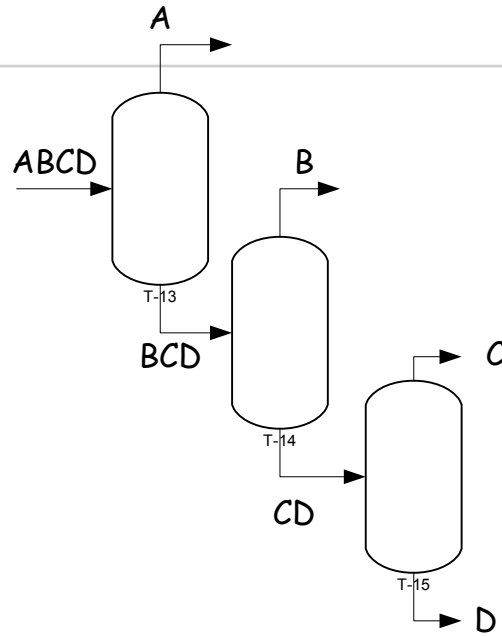
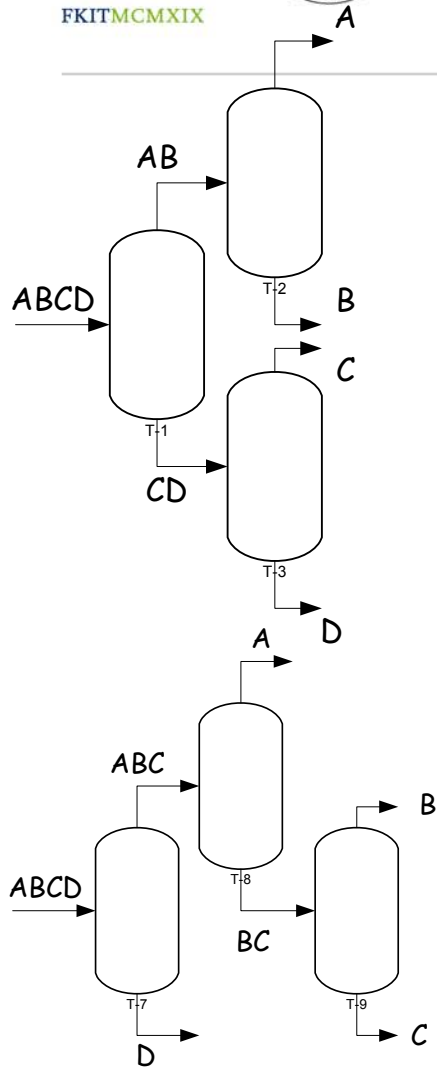
$$\alpha < 1,2$$

Selektivno otapalo  
Regeneracija  
Ekološki i ekonomski  
povoljno

### ADSORPCIJA

### MEMBRANSKI PROCESI

# Višekomponentne smjese



- ravnoteža para kapljevina dvokomponentnih sustava grafički se opisuje pomoću:
- *dijagrama tlaka*
  - parcijalni tlakovi obje komponente i ukupni tlak u ovisnosti o molnom udjelu u kapljevini pri stalnoj temperaturi ( $p=f(x)$ )
- *dijagrama vrenja*
  - krivulje rosišta i krivulje vrelišta u funkciji sastava kapljevine pri stalnom tlaku ( $T=f(x)$ )
- *ravnotežnim dijagramom*
  - sastav pare u ravnoteži sa kapljevinom ( $y=f(x)$ )

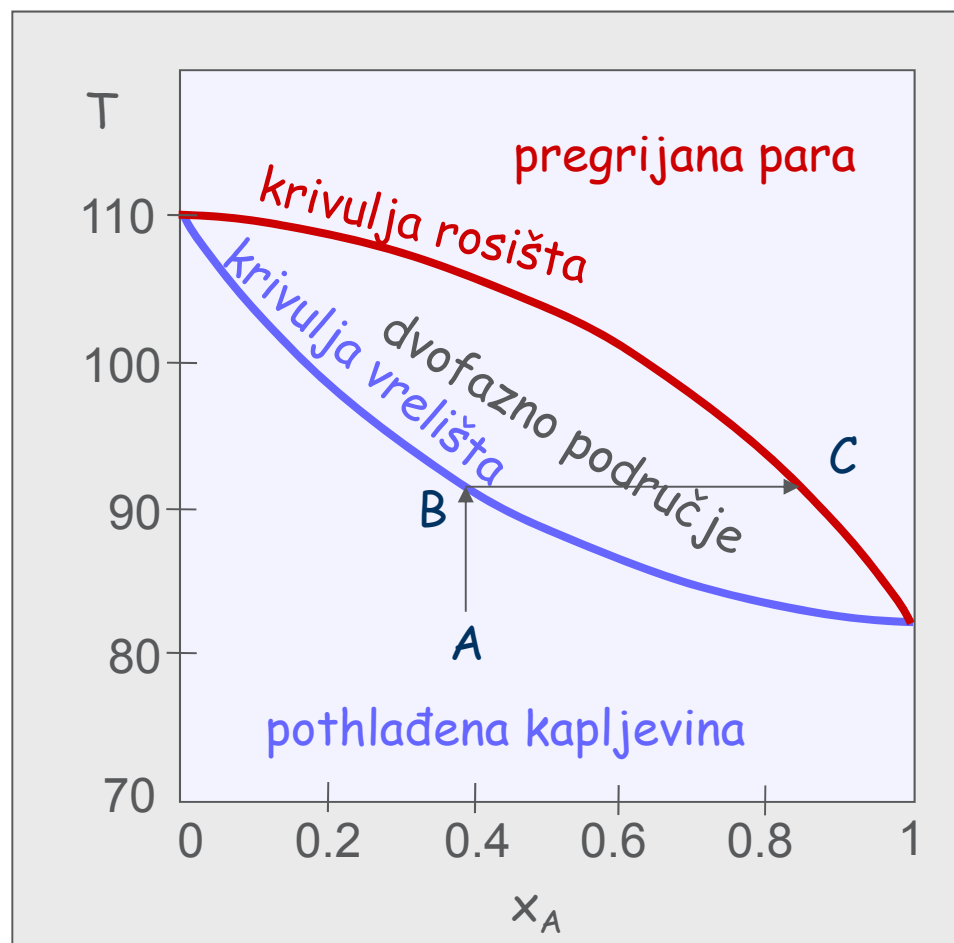
## idealne i realne smjese

- ovisno o mješljivosti i rezultata miješanja (volumen, toplina) postoje idealne i realne smjese
- u idealnim se smjesama komponente miješaju u bilo kojem molnom omjeru, a tijekom miješanja ne razvija se toplina
- vrijedi Raoultov zakon
- parcijani tlak komponente  $i$  ( $p_i$ ) u parnoj fazi u ravnoteži proporcionalan je molnom udjelu te komponente u kapljevini,  $x_i$

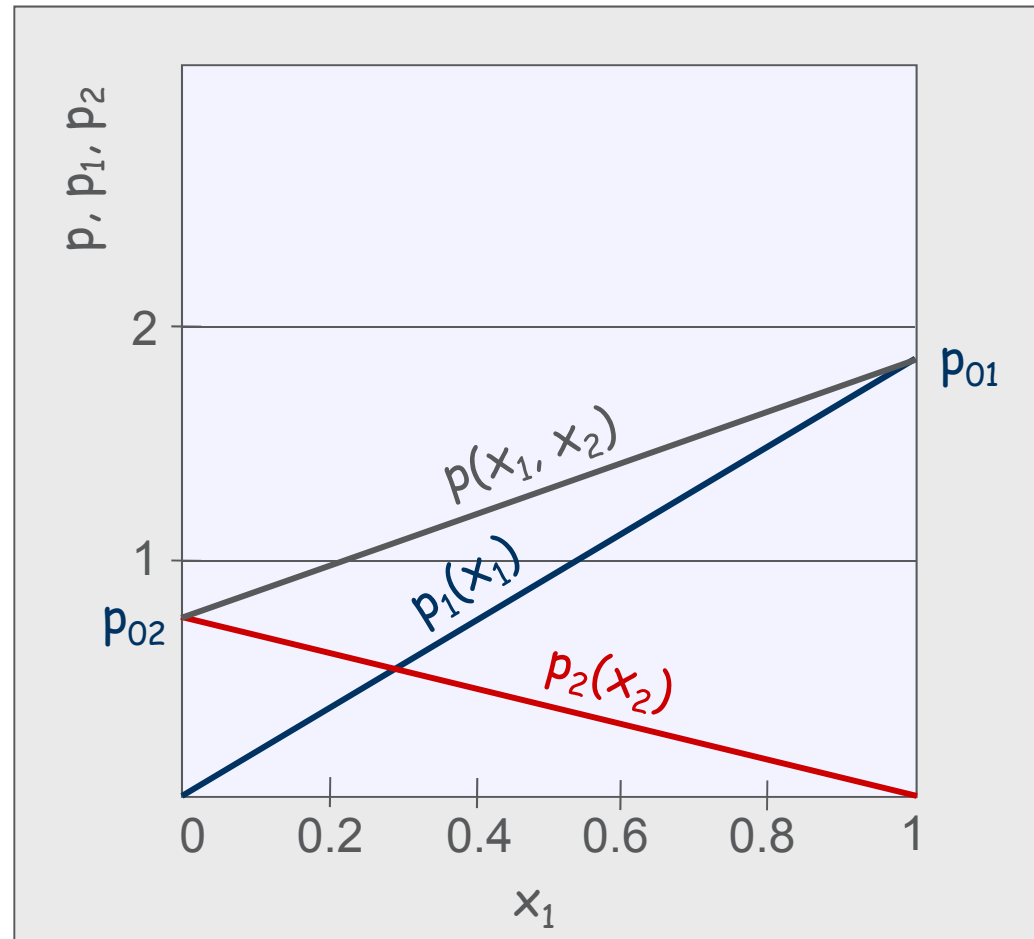
$$y_i \cdot p = p_i = p_{0,i} \cdot x_i$$



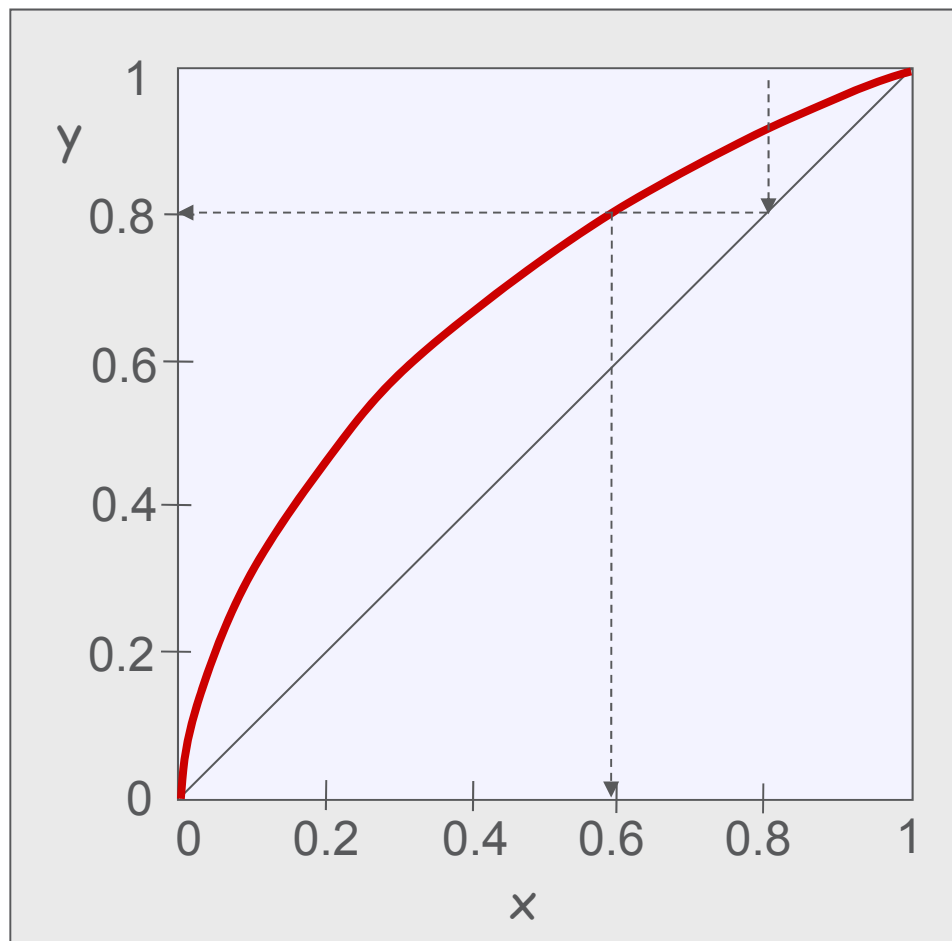
## dijagram vrelišta



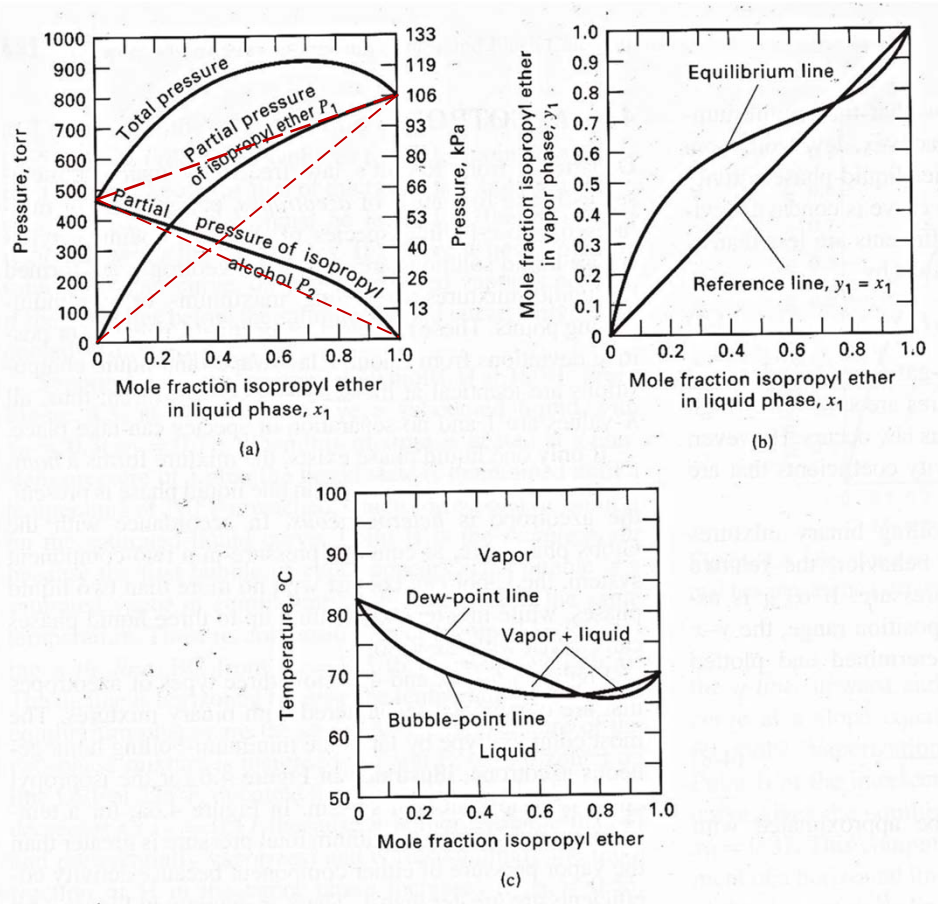
## dijagram tlaka



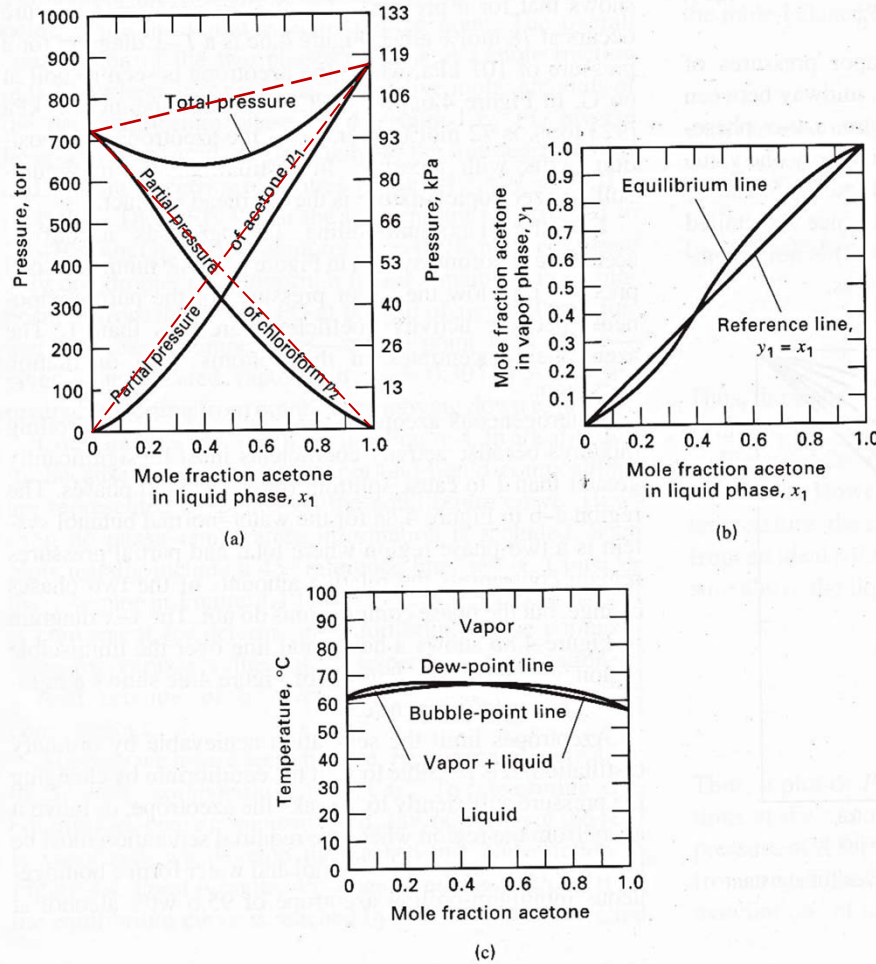
## ravnotežni dijagram – idealne smjese



- u realnim smjesama privlačne sile između različitih vrsta molekula su različite
- ako su privlačne sile između različitih vrsta molekula manje od privlačnih sila između sličnih molekula, molekule se u smjesi drži zajedno slabijim silama od onih za čistu kapljevину, pa tijekom miješanja dolazi do endotermne ekspanzije volumena i povišenja tlaka para → pozitivna devijacija od Raoultovog zakona (max tlak para i minimalno vrelište)
- ako su privlačne sile između različitih vrsta molekula veće od privlačnih sila između sličnih molekula, molekule se u smjesi drži zajedno jačim silama od onih za čistu kapljevину, pa tijekom miješanja dolazi do egzotermne kontrakcije volumena i povišenja temperature vrelišta → negativna devijacija od Raoultovog zakona (min tlak i max vrelište)
- kod destilacije je radni tlak 0,05-5 bar, pa se kapljevina promatra kao realna a plin kao idealni



- Pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona
- Minimalno vrelište i maksimalni tlak para



- Negativno odstupanje od Raoultovog zakona
- Maksimalno vrelište i minimalni tlak para



FKIT MCMXIX



## Ravnoteža para-kapljevina

- veličina destilacijskih kolona, promjer i visina, definirane su ravnotežom para – kapljevina smjese koja se separira
- na temelju ravnotežne krivulje odrediti će se broj potrebnih koncentracijskih stupnjeva → McCabe-Thiele
- definira se položaj uvođenja pojne smjese
- toplina
- unutrašnjost kolona

## azeotropi

- azeotropna je točka karakterizirana:
  - ravnotežni je sastav jednaki za parnu i kapljevitu fazu

$$x_{1,az} = y_{1,az} \qquad x_{2,az} = y_{2,az}$$

- relativna hlapivost azeotropne smjese je 1,  $\alpha_{az} = 1$

$$\alpha_{az} = \left( \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1} \right) = 1$$

$$\ln(\alpha_{az}) = \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{az} + \ln \left( \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}} \right)$$

- krivulje promjene parcijalnih tlakova, temperatura sa koncentracijom i ravnotežni dijagram pokazuju postojanje maksimuma ili minimuma



- azeotropne smjese nije moguće separirati potpuno jednostavnom destilacijom
- mora se prilagoditi položaj azeotropa:
  - ako je vezana uz određene uvjete ( $p$ ,  $T$ ) njihovom promjenom azeotrop može nestati
  - dodatkom treće komponente (ekstraktivna destilacija) koja ne tvori azeotrop sa niti jednom komponentom, mora imati znatno veće vrelište i mora biti mješljiva sa smjesom
  - dodatkom treće komponente koja sa jednom komponentom tvori azeotropnu smjesu nižeg vrelišta (azeotropna destilacija); vrelište dodane komponente blisko vrelištima osnovne smjese

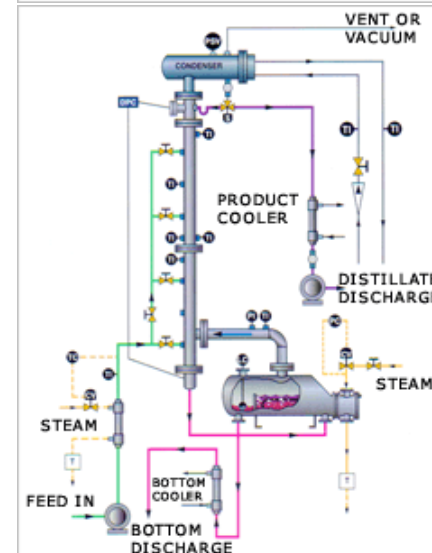
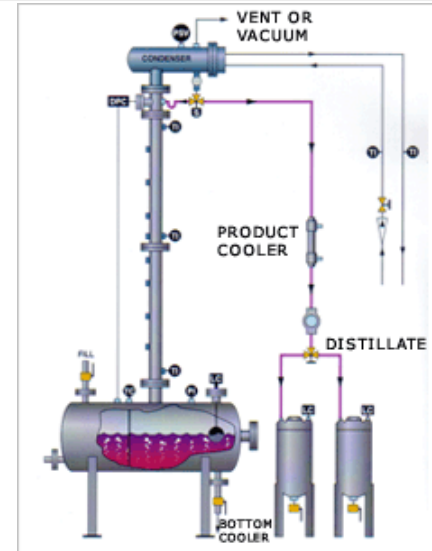
## Vrste destilacijskih kolona

---

- postoji mnogo različitih izvedbi destilacijskih kolona od kojih je svaka projektirana za specifičnu separaciju (različita složenost)
- Jedan od načina podjele kolona je način na koji rade. Tako postoje:
  - šaržne kolone
  - kontinuirane kolone



- ŠARŽNE KOLONE
- pojenje se unese u kolonu a zatim se provede destilacija
- nakon željene separacije u kolonu se unosi nova količina pojne smjese
- KONTINUIRANE KOLONE
- u kontinuiranim se kolonama razdvaja kontinuirana struja pojenja bez prekida rada osim ako nema problema u radu kolone
- mogu raditi sa velikim protocima



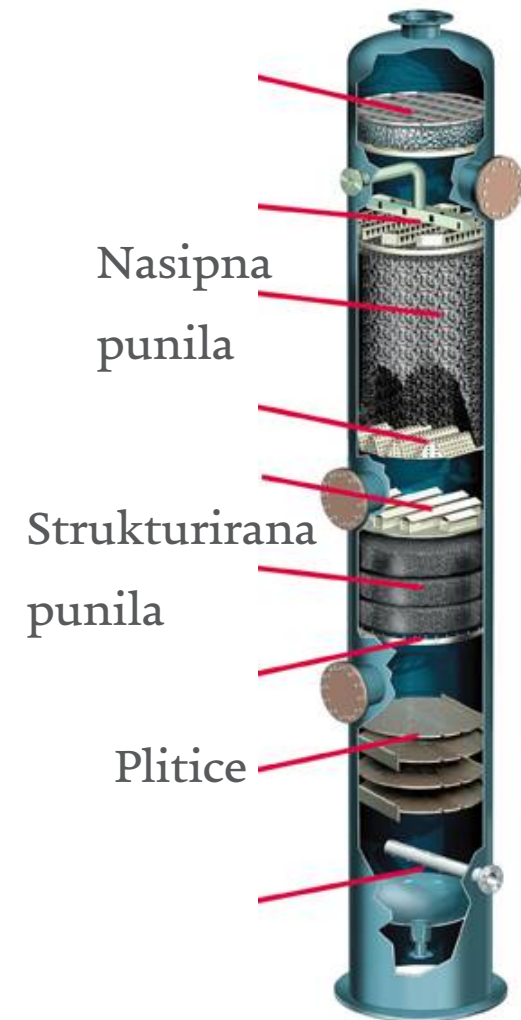
## ▪ OBZIROM NA IZVEDBU UNUTRAŠNOSTI KOLONE

### – kolone s pliticama

- plitice različitih izvedbi služe za zadržavanje kapljevine kako bi se osigurao bolji kontakt između pare i kapljevine, odnosno bolja separacija

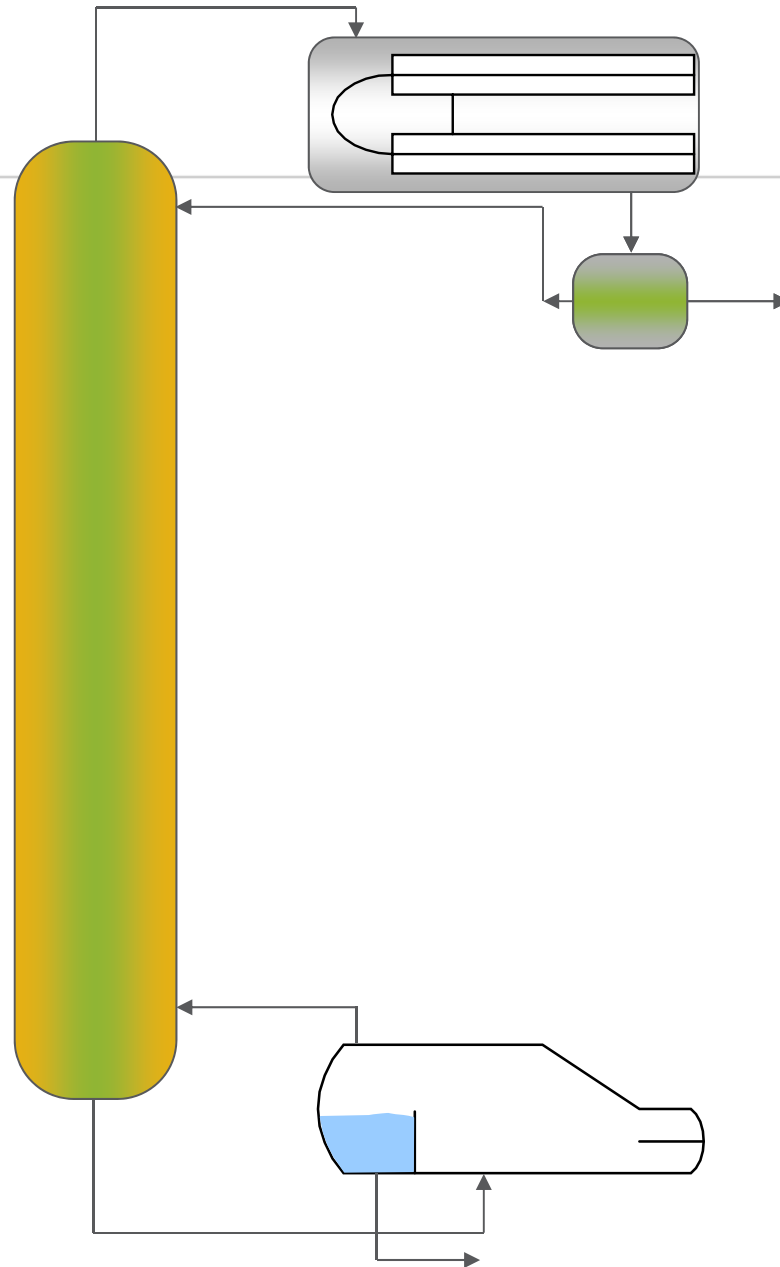
### – kolone s punilima

- punila (pakovanja) poboljšavaju međufazni kontakt
  - nasipna i strukturirana punila

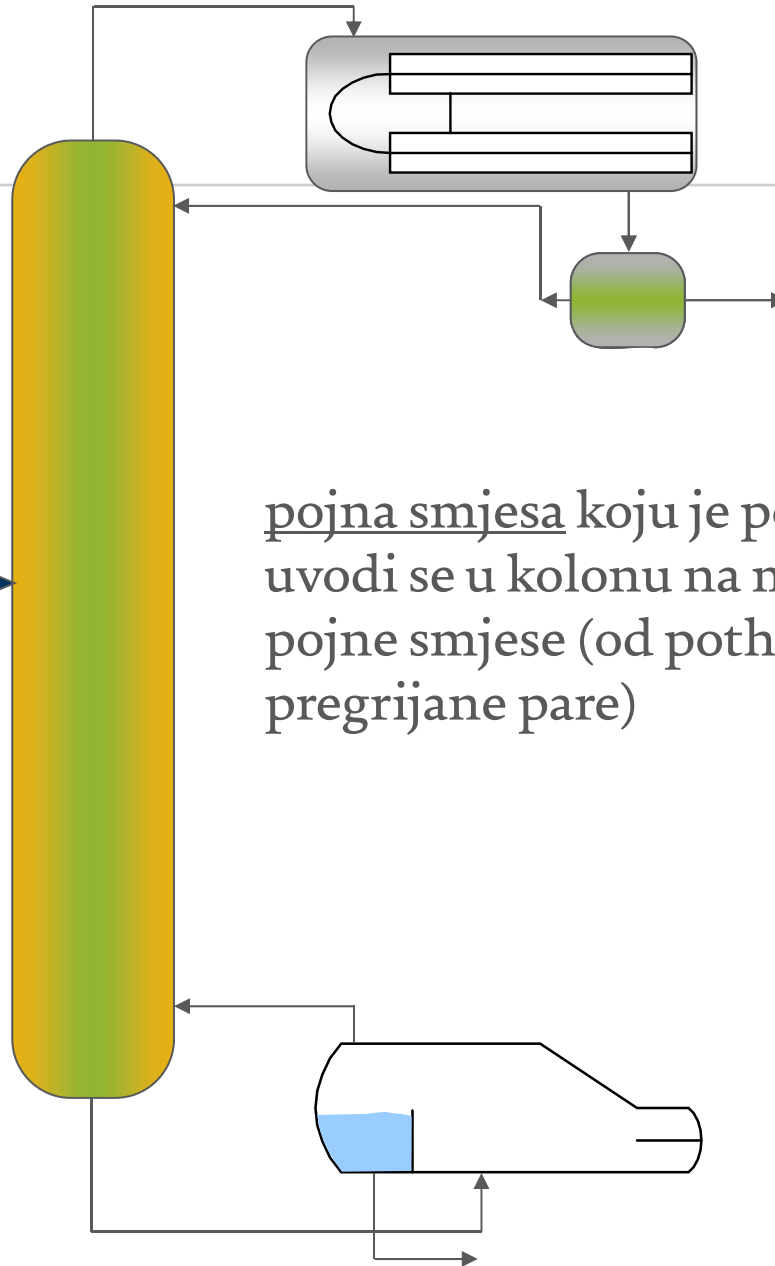


## Destilacijske kolone

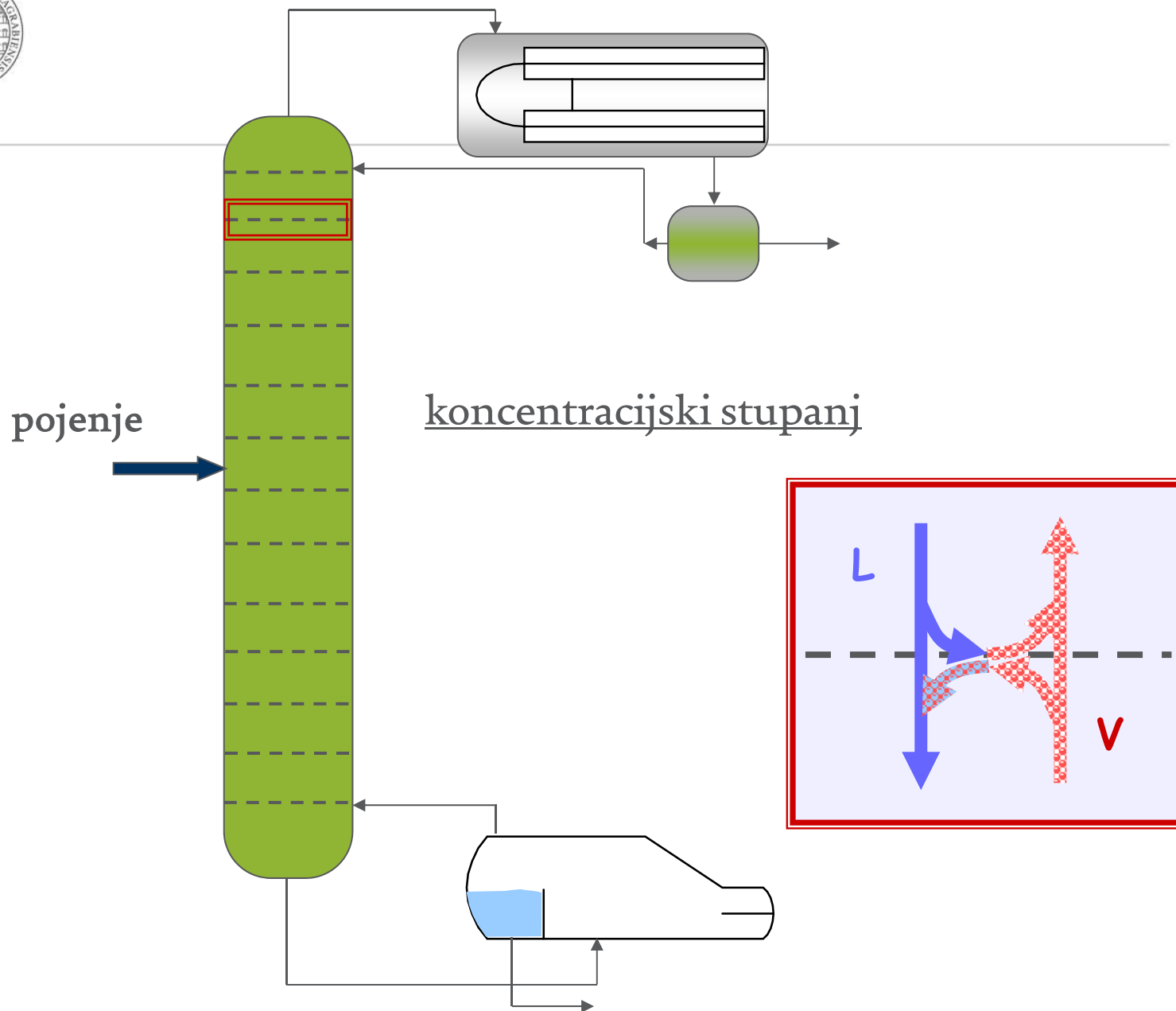
- destilacijske se kolone sastoje od nekoliko dijelova koje služe za prijenos topline ili poboljšanje procesa prijenosa tvari
- osnovne komponente:
  - vertikalno cilindrično tijelo u kojem se odvija separacija komponenti
  - unutrašnjih dijelova (plitice/tavani ili punila) koji poboljšavaju proces separacije komponenti
  - isparivač koji osigurava isparavanje kapljevine
  - kondenzator za kondenzaciju gornjeg produkta
  - posuda u kojoj se zadržava kondenzirana para sa vrha kolone kako bi se dio mogao vraćati natrag u kolonu kao refluks



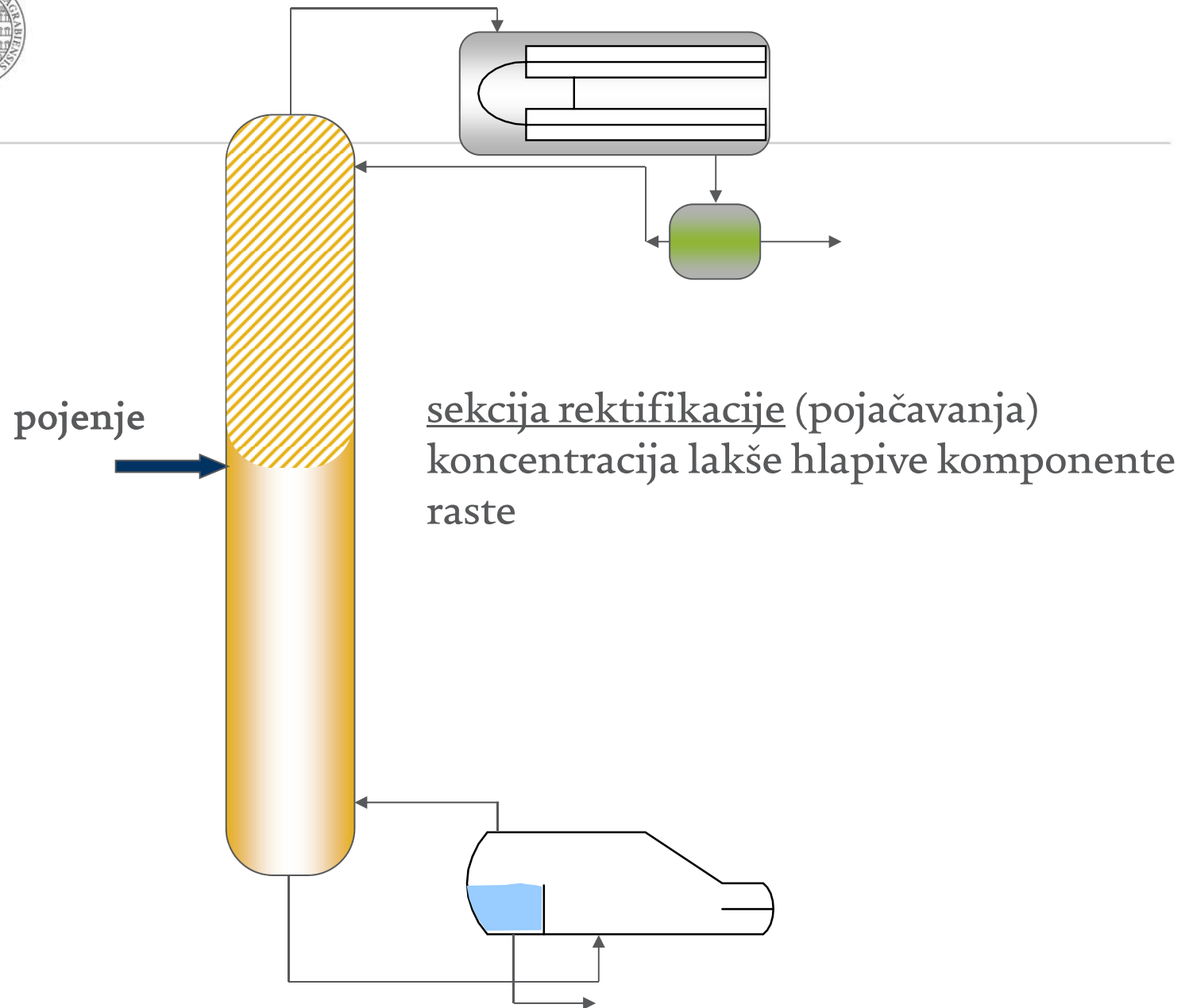
pojenje

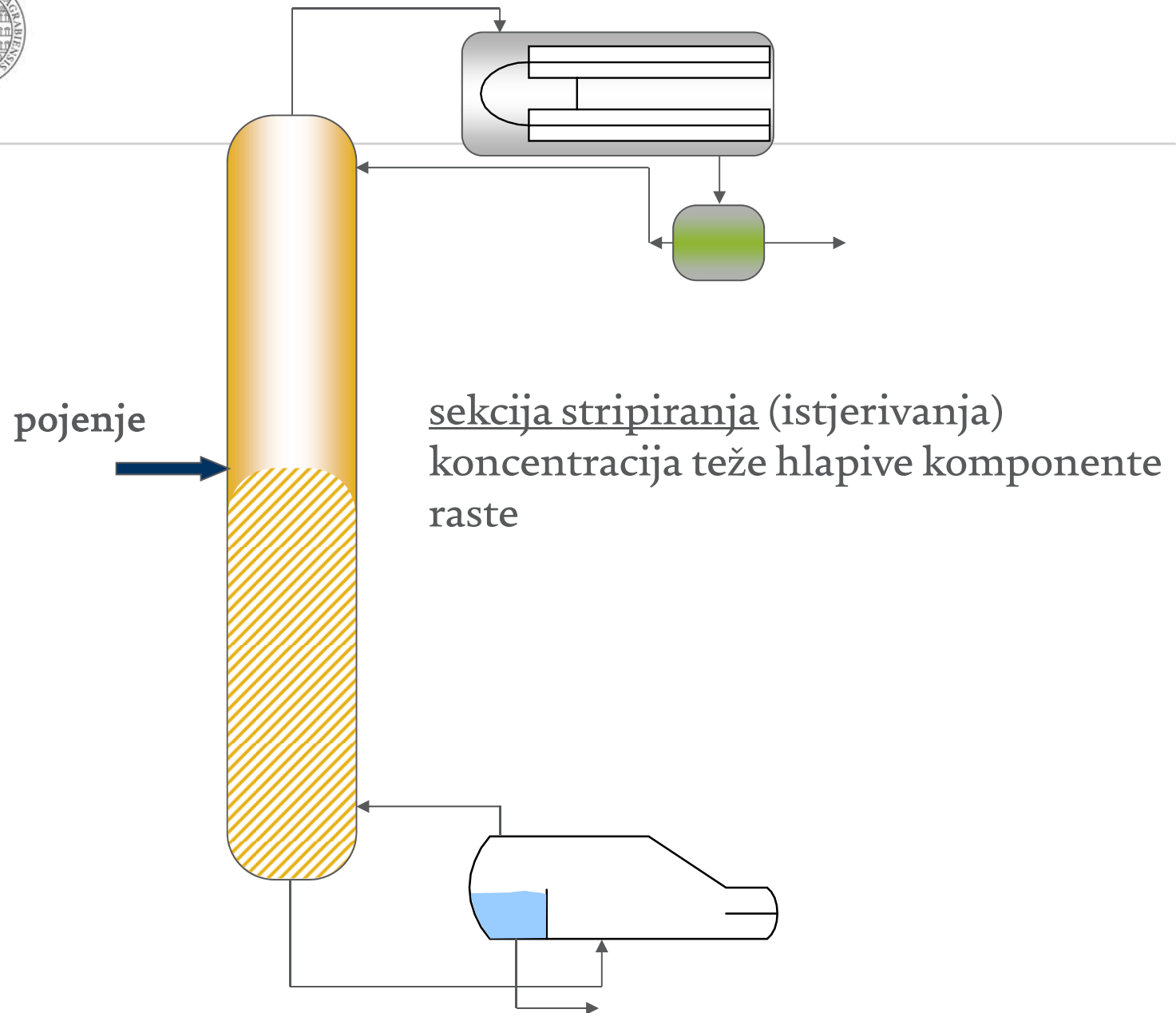


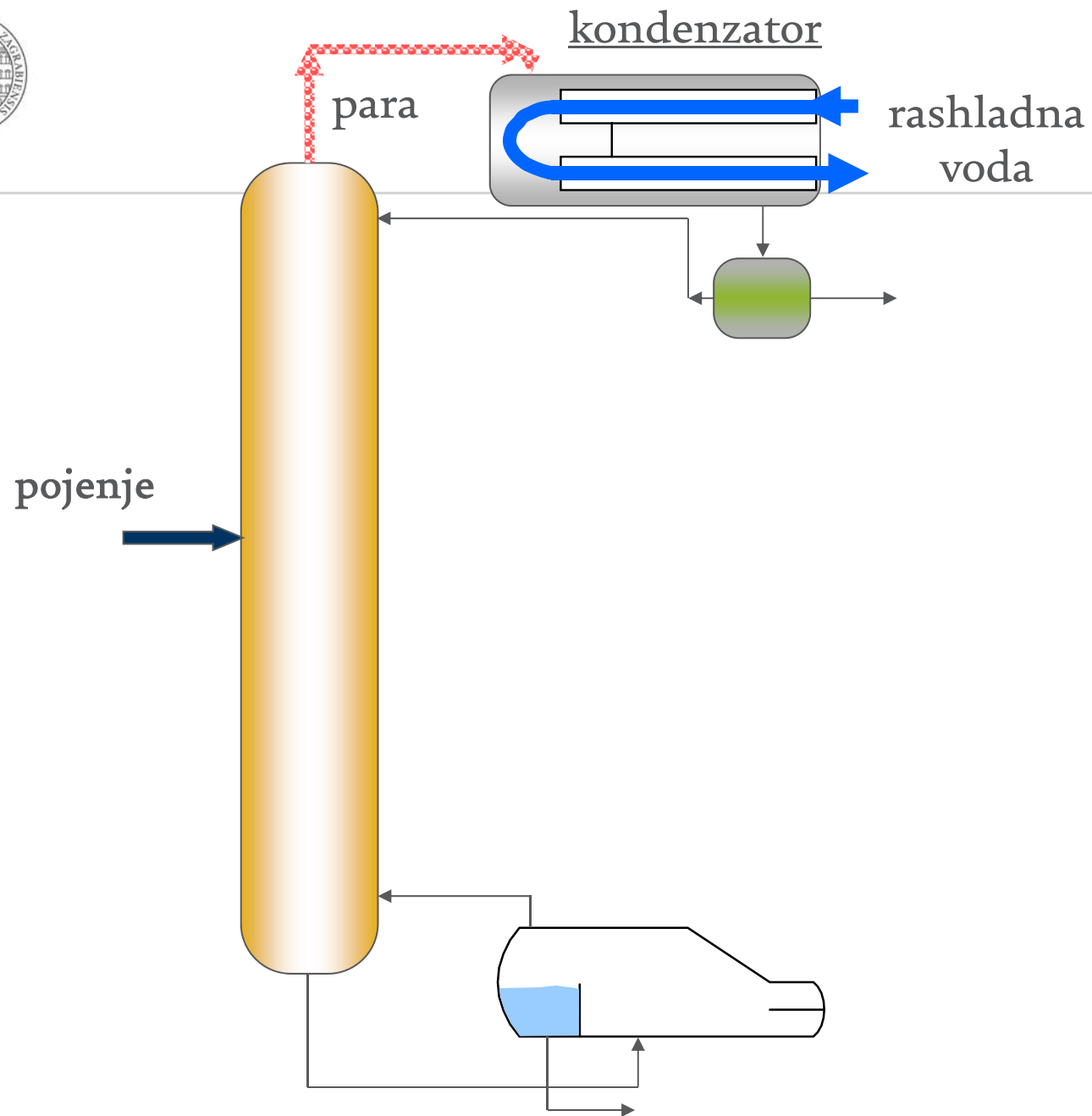
pojna smjesa koju je potrebno separirati  
uvodi se u kolonu na mjestu ovisnom o stanju  
pojne smjese (od pothlađene kapljevine do  
pregrijane pare)

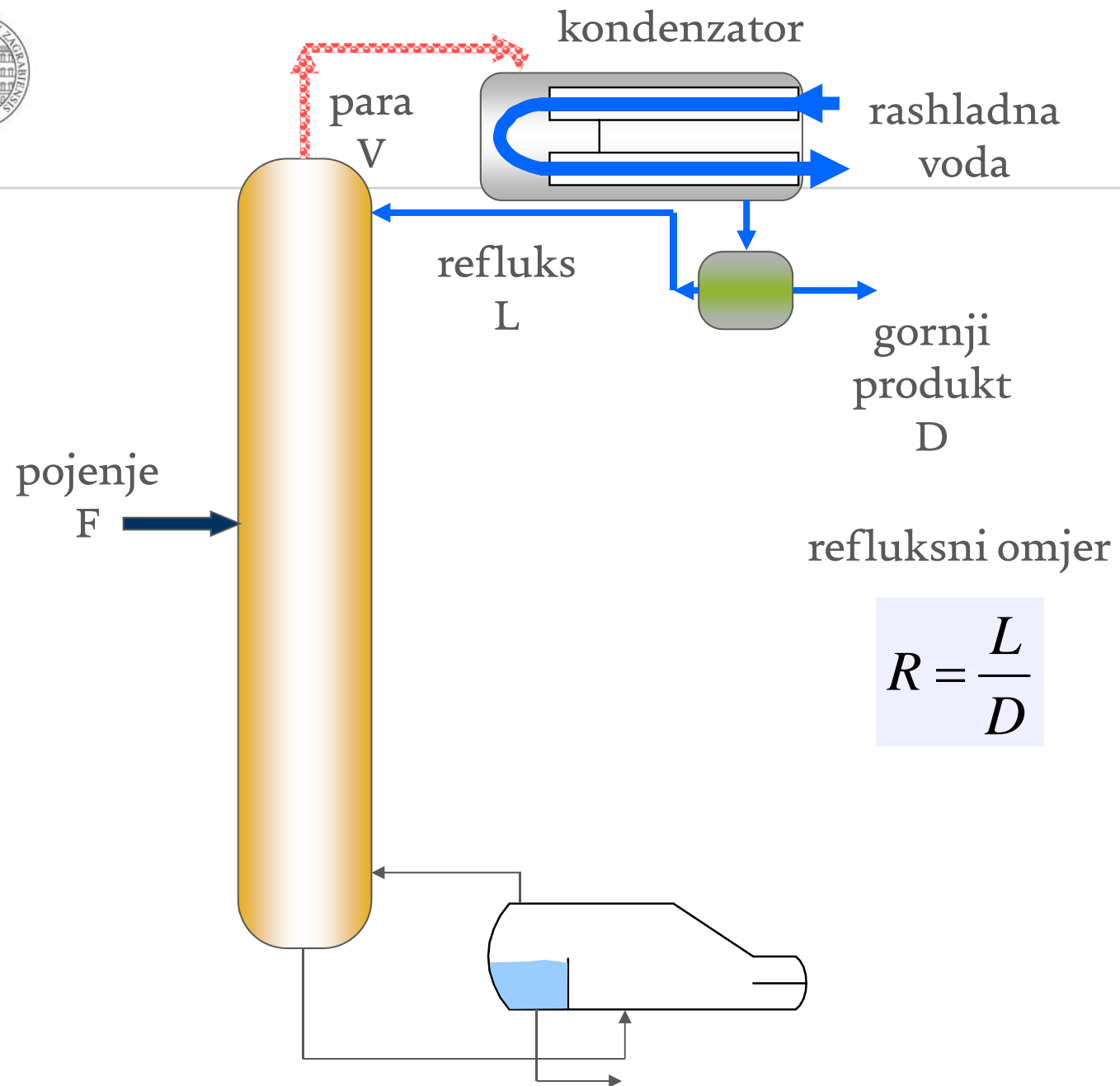


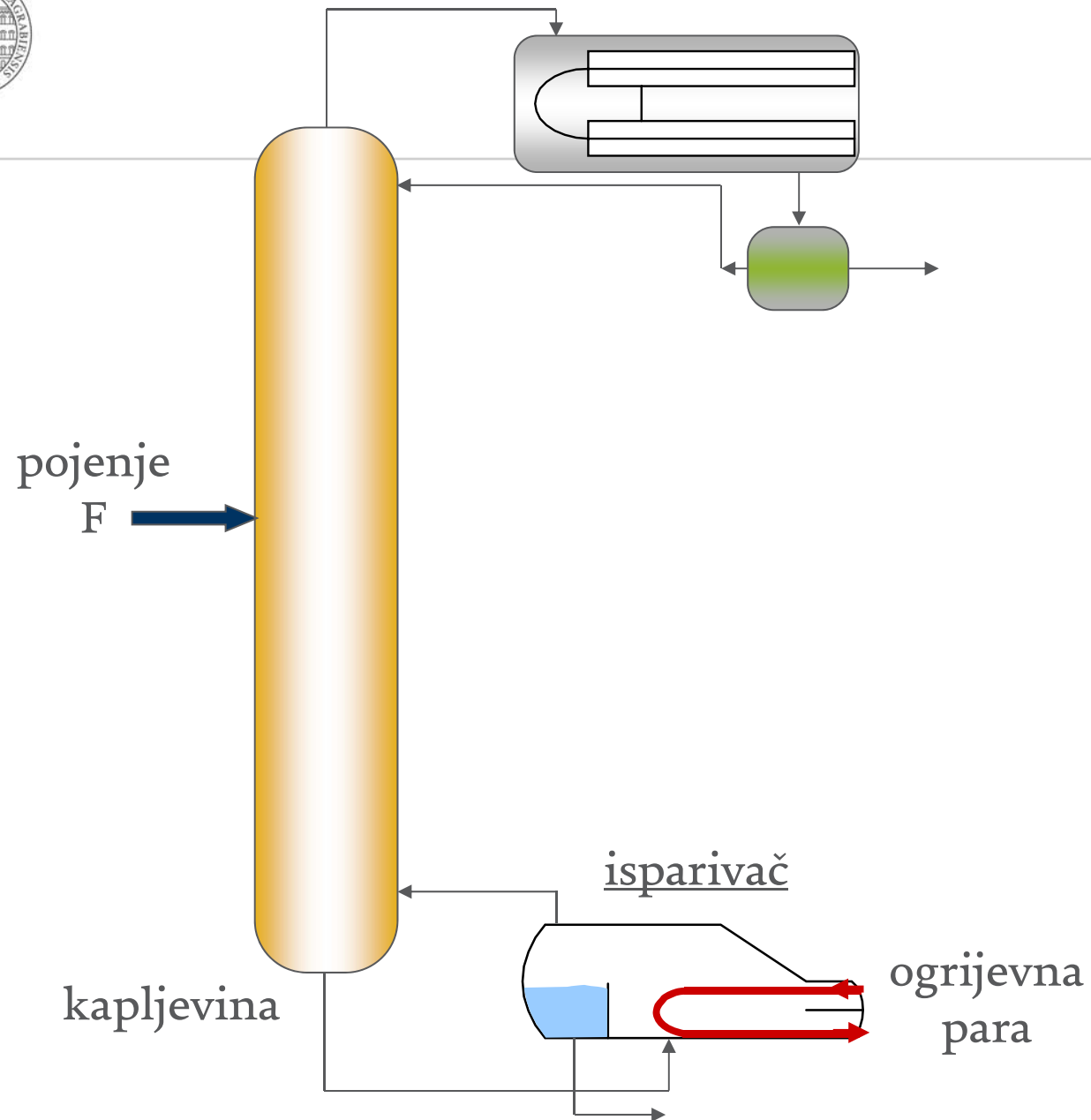


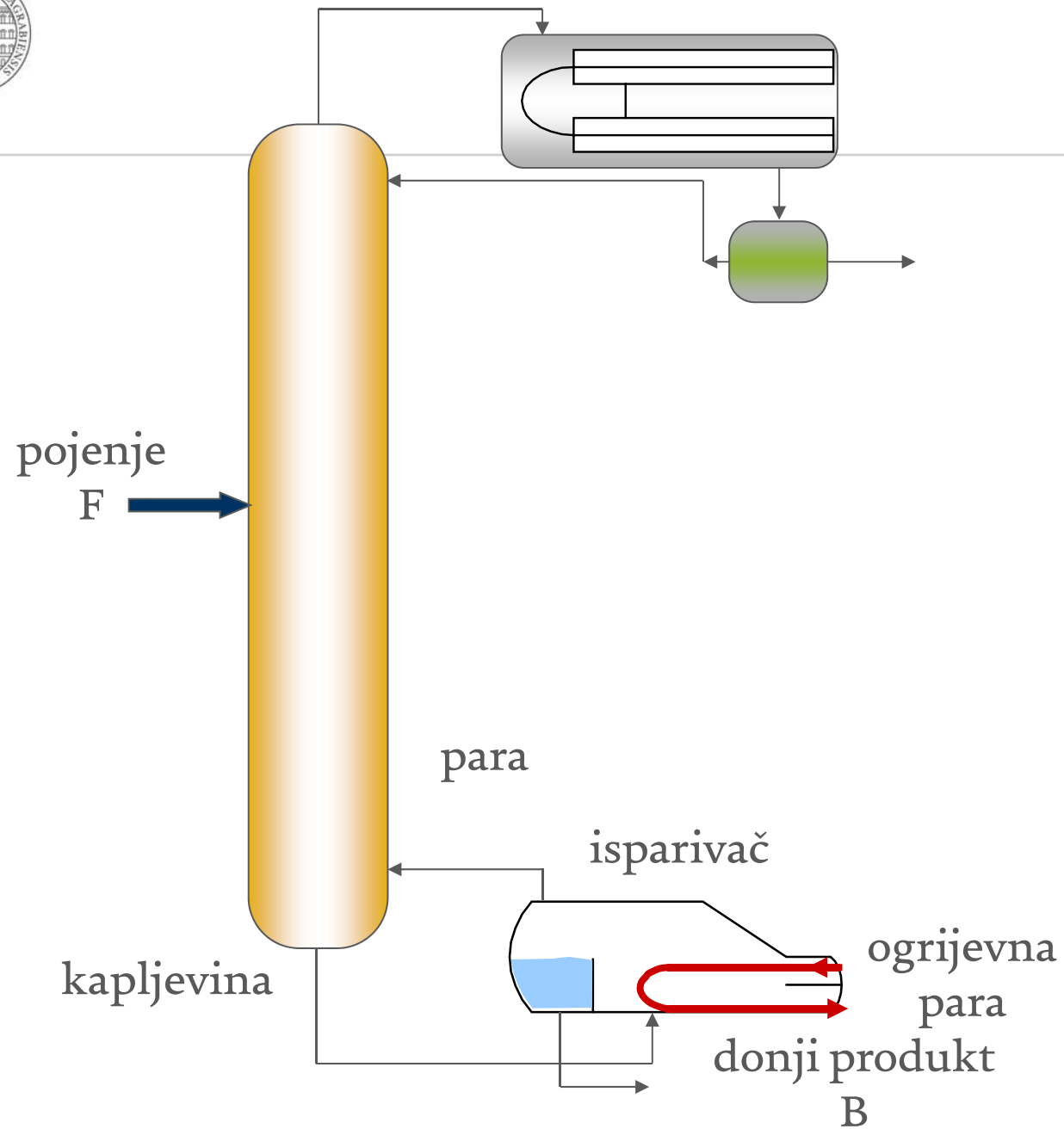












- kapljevina (refluks) struji prema dolje, dok para struji prema gore → osiguran dobar kontakt između faza
- postoji velik broj razvijenih procesa i prilagođenih određenoj separaciji
- svojstva smjese i toplinsko ponašanje, način rada, potrebni radni uvjeti, ekonomska efikasnost, fleksibilnost, sigurnost
- za dvokomponentnu neazeotropnu smjesu – moguća potpuna separacija u jednoj koloni

## Kontinuirana adijabatska rektifikacija

- kapljevita smjesa se kontinuirano uvodi u kolonu a dobiveni se produkti također kontinuirano odvode
- radni uvjeti i dimenzije odabrani tako da osiguravaju željenu kvalitetu i čistoću produkata
- F – pojna smjesa
- D – destilat (gornji produkt)
- B – donji produkt
- $x_F$  – molni udio LHK u pojenju
- $x_D$  – molni udio LHK u destilatu
- $x_B$  – molni udio LHK u donjem produktu
- 32 ▪  $h_F, h_D, h_B$  – molarne entalpije pojedinih struja



## Bilanca tvari

- Ukupna

$$F = D + B$$

- za LHK

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B$$

- količina destilata

$$D = \frac{F \cdot (x_F - x_B)}{(x_D - x_B)}$$

- količina donjeg produkta

$$B = \frac{F \cdot (x_D - x_F)}{(x_D - x_B)}$$

## Potrebna toplina

- potrebnu toplinu osigurava isparivač:

$$Q_{isp} + F \cdot h_F = Q_{kond} + D \cdot h_D + B \cdot h_B + Q_{gubitaka}$$

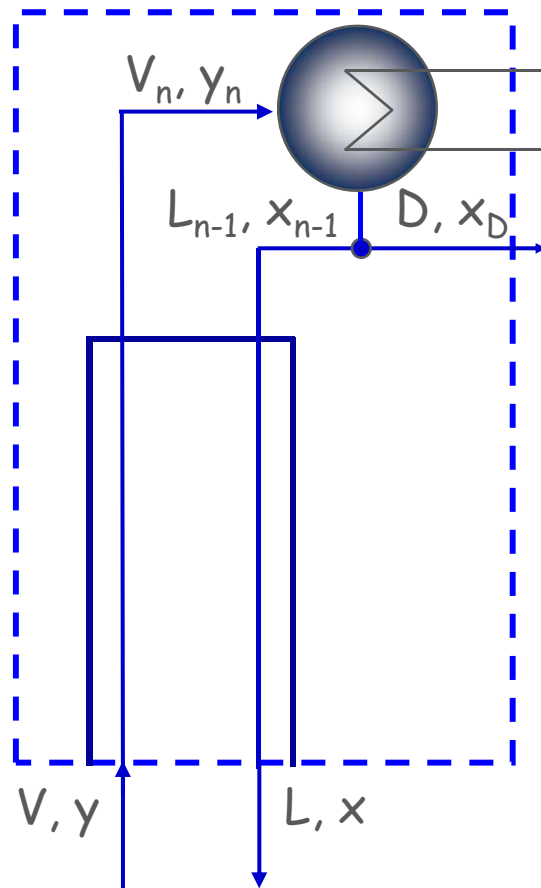
$$Q_{isp} = Q_{kond} - F \cdot c_F \cdot T_F + D \cdot c_D \cdot T_D + B \cdot c_B \cdot T_B + Q_{gubitaka}$$

- uz poznati refleksni omjer:  $R = \frac{L}{D}$

- toplina odvedena u kondenzatoru:

$$Q_{kond} = D \cdot (1 + R) \cdot \lambda$$

## Radni pravac gornje sekcije



- ukupna bilanca  $V_n = L_{n-1} + D$

- za LHK

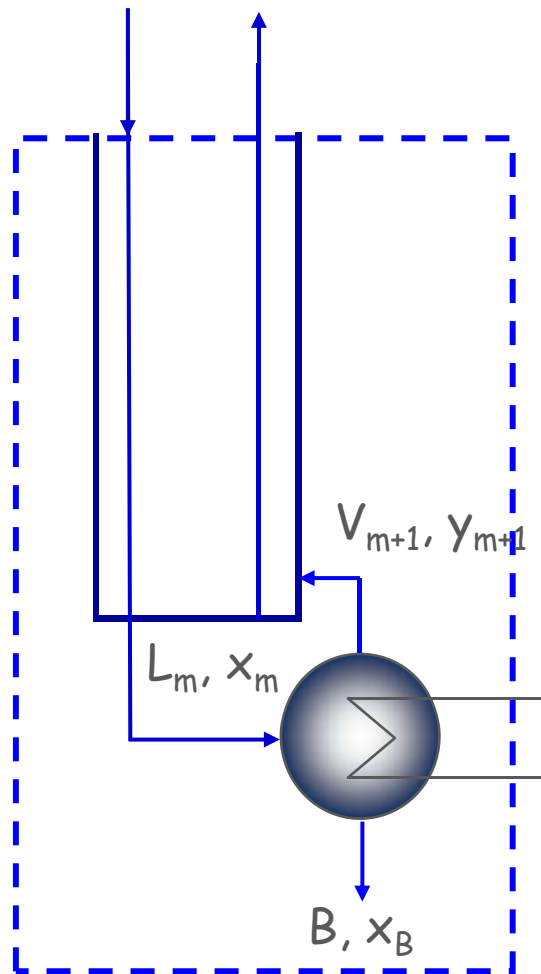
$$V_n \cdot y_n = L_{n-1} \cdot x_{n-1} + D \cdot x_D$$

$$y_n = \frac{L_{n-1}}{V_n} \cdot x_{n-1} + \frac{D}{V_n} \cdot x_D$$

- jednačba gornjeg radnog pravca:

$$y_n = \frac{R}{R+1} \cdot x_{n-1} + \frac{x_D}{R+1}$$

## Jednadžba radnog pravca donje sekcije



- ukupna bilanca  $L_m = V_{m+1} + B$

- za LHK

$$L_m \cdot x_m = V_{m+1} \cdot y_{m+1} + B \cdot x_B$$

- jednadžba donjeg radnog pravca:

$$y_m = \frac{R}{R-1} \cdot x_{m+1} - \frac{x_B}{R-1}$$

## Određivanje broja koncentracijskih (separacijskih) stupnjeva i visine kolone

- visina kolone: 
$$Z = NTU_{st\ var\ ni} \cdot \Delta z = \frac{NTU_{teoretski}}{\varepsilon} \cdot \Delta z$$

$\Delta z$  – razmak između plitica

$\varepsilon$  – efikasnost plitice

- kolona sa punilima: 
$$Z = NTU_{teoretski} \cdot HTU = \frac{NTU_{teoretski}}{NTU_{st\ var\ ni}}$$

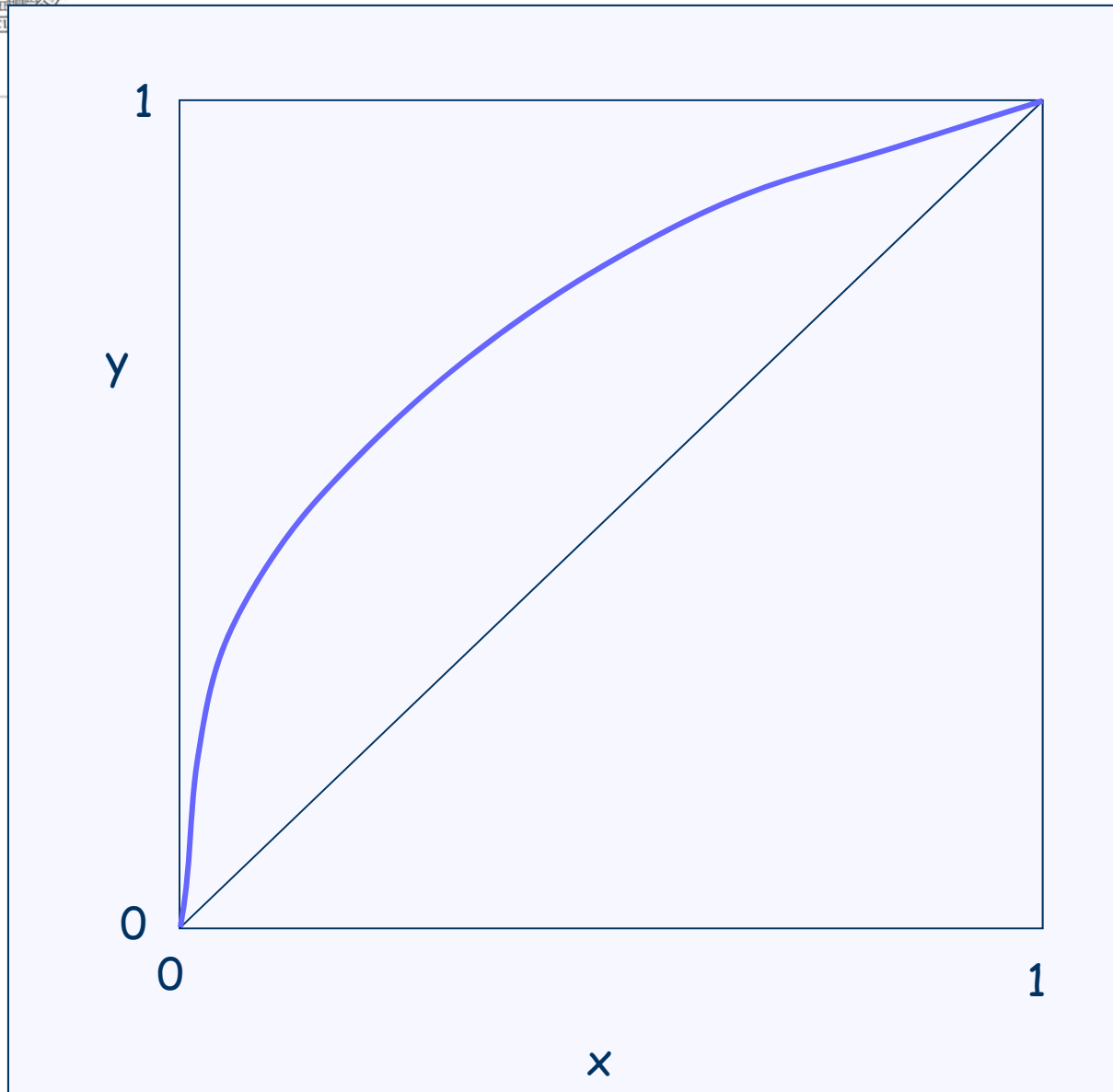
- 
- Broj teoretskih jedinica prijenosa može se odrediti:
    - Grafički
      - McCabe-Thieleovom metodom
      - Ponchon-Savaritovom metodom
    - računski
      - Fenske-Underwood metoda
      - Gillilandova metoda



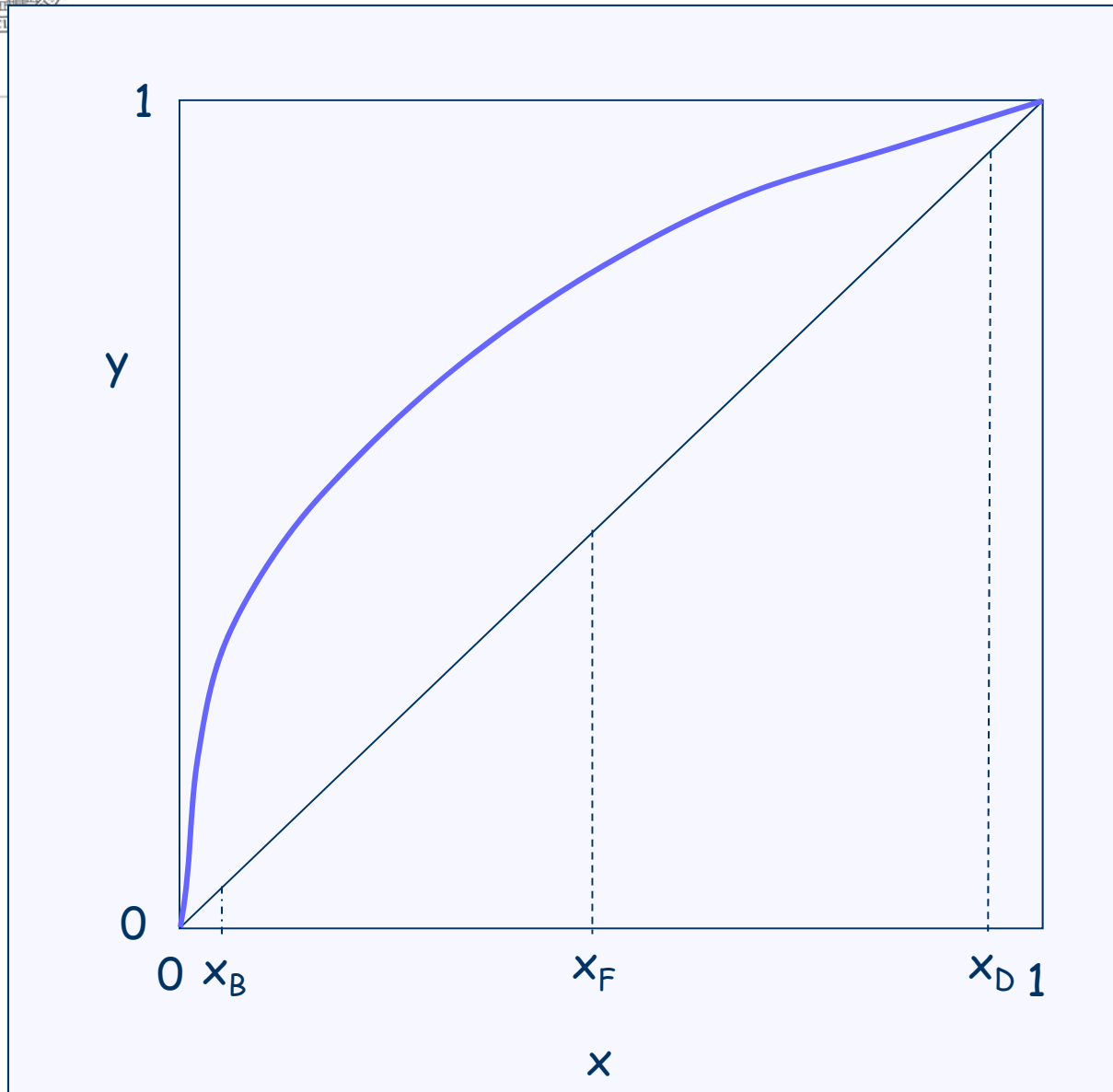
## McCabe-Thieleova metoda određivanja broja koncentracijskih stupnjeva grafička metoda

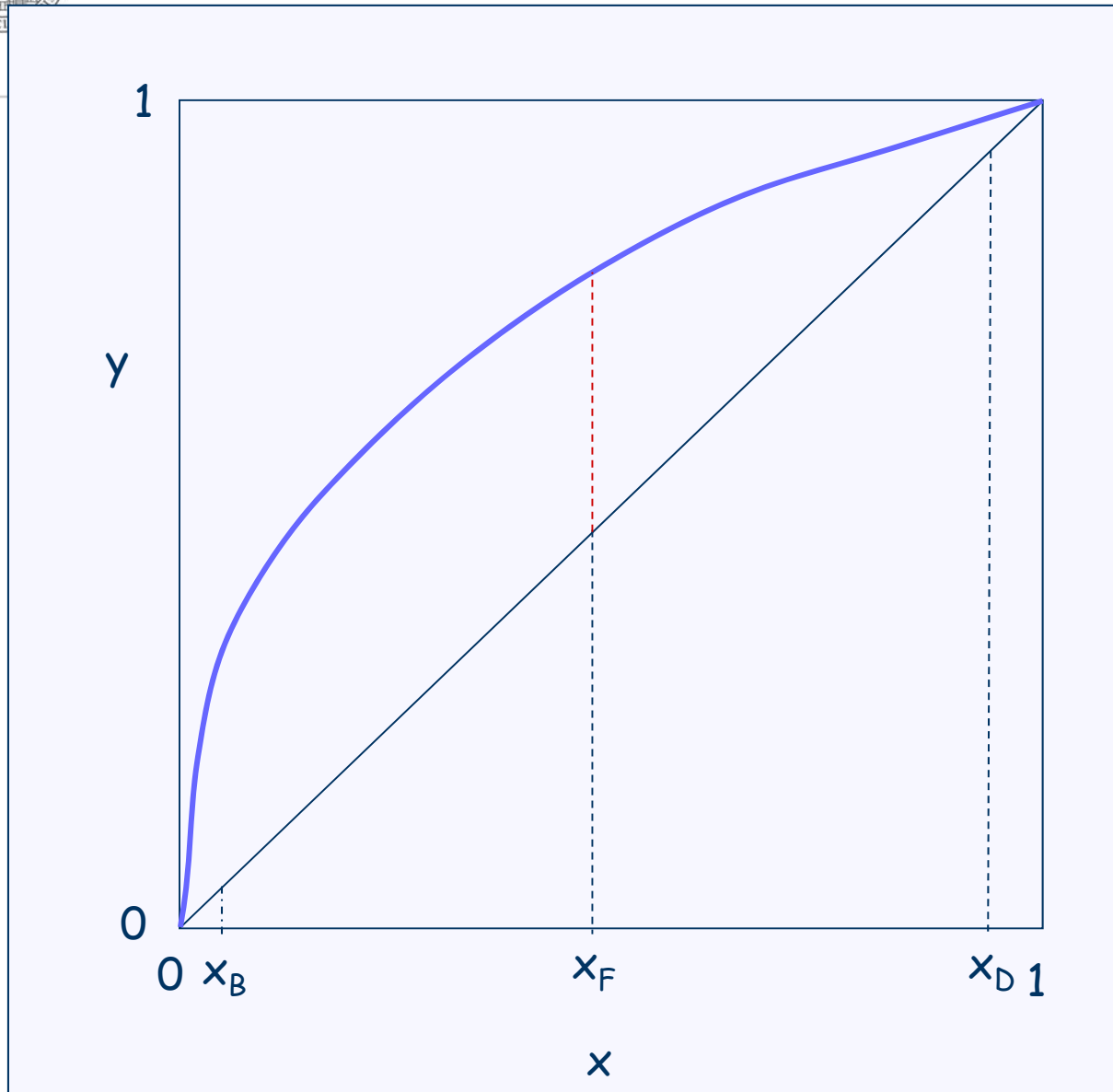
---

- koristi se za dvokomponentne sustave
- PP: omjer protoka kapljevine i pare kroz kolonu je stalan u obje sekcije kolone → slične topline isparavanja obje prisutne komponente (za svaki mol teže hlapive komponente koja se iskondenzira, 1 mol lakše hlapive komponente ispari)
- jednostavan način testiranja različitih procesnih parametara na broj koncentracijskih stupnjeva potrebnih za željenu separaciju



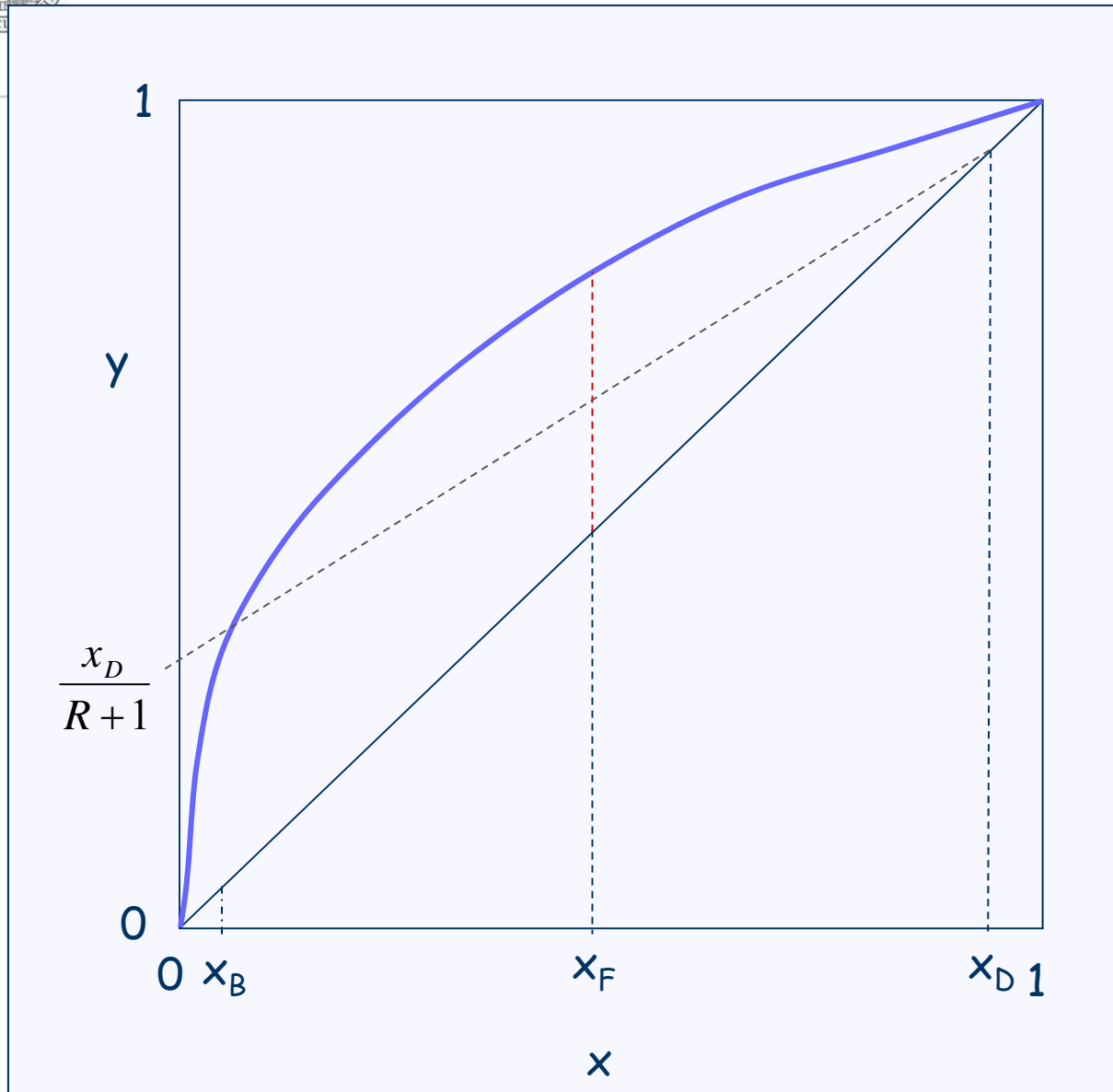


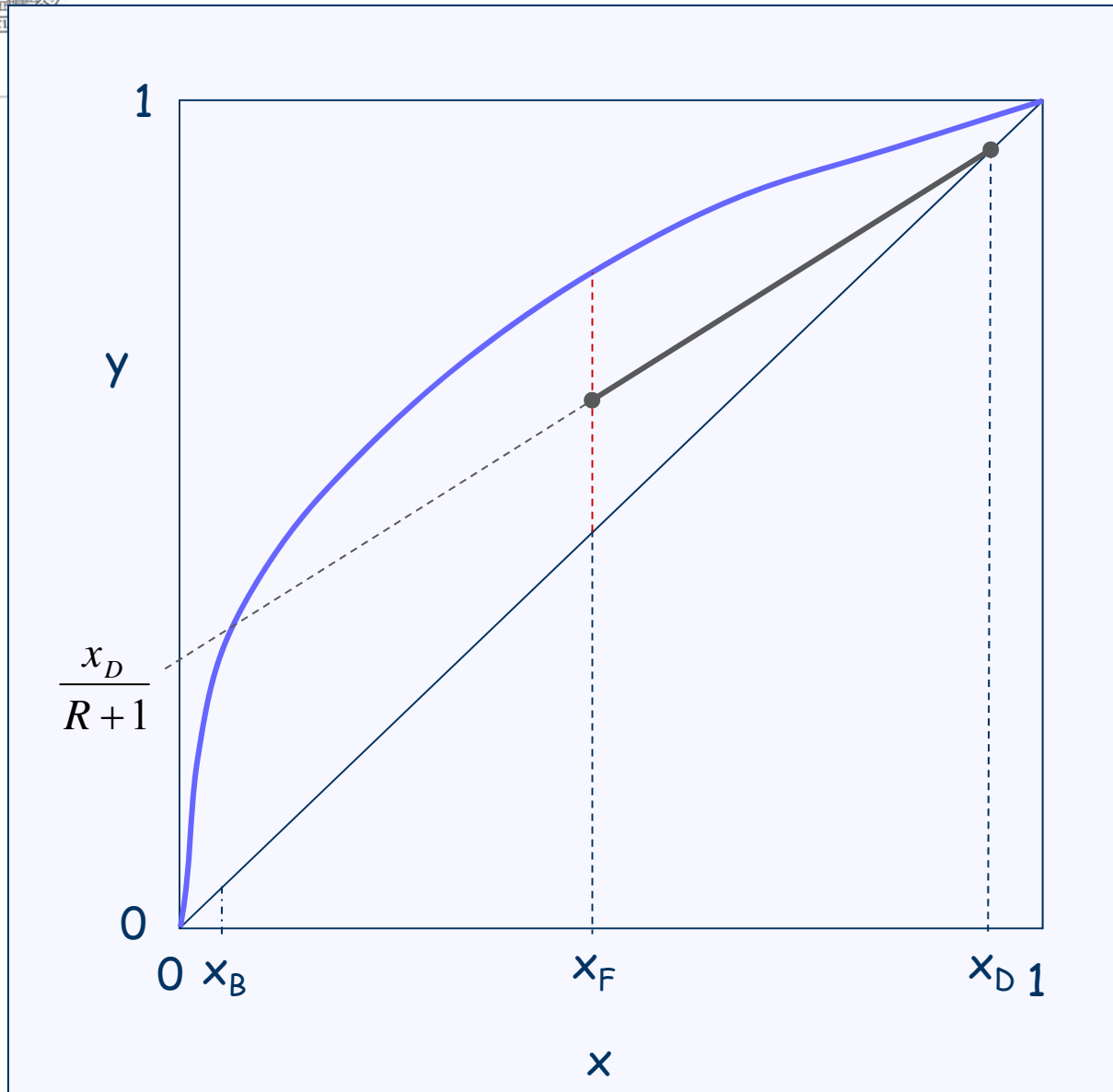


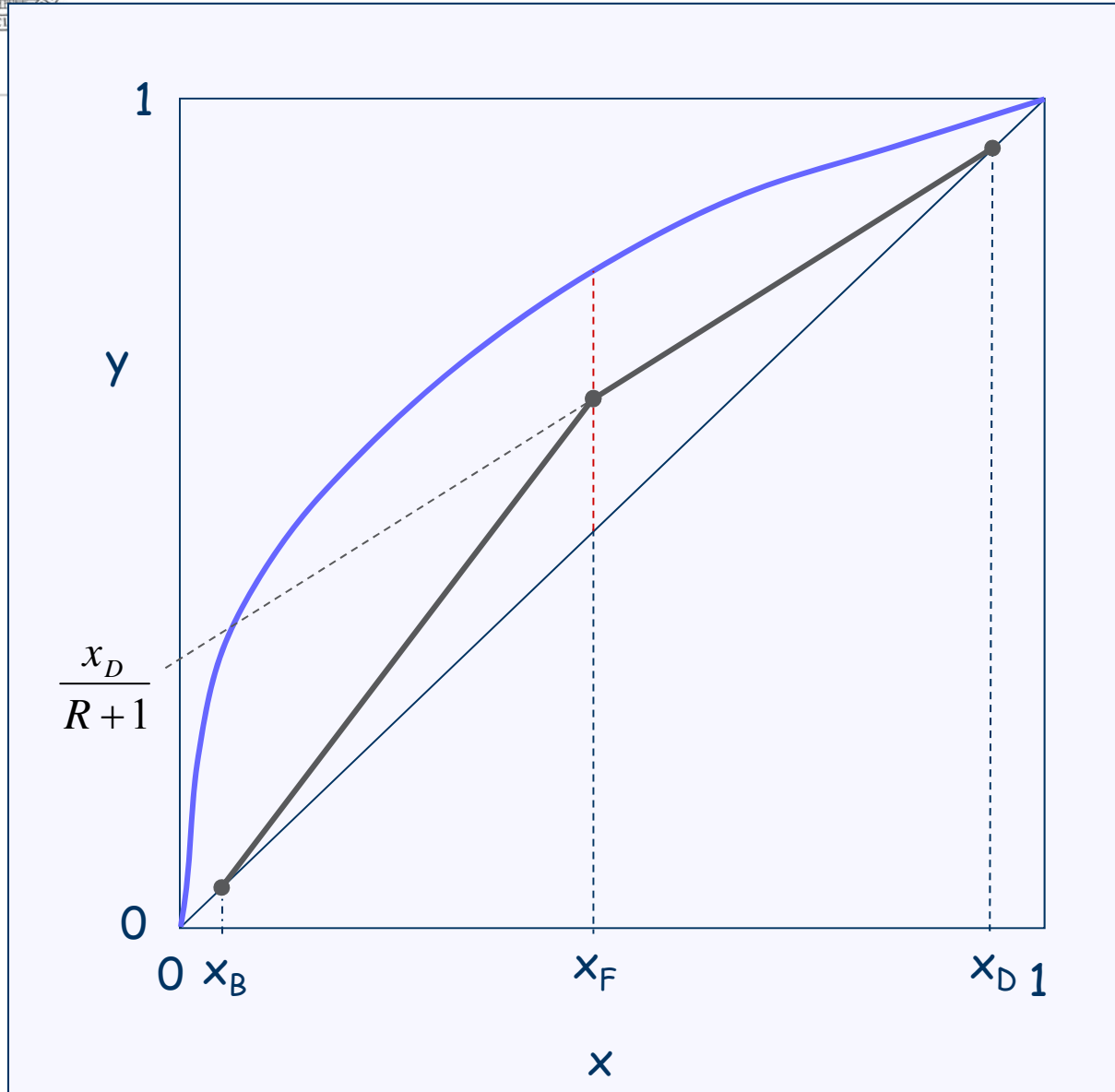


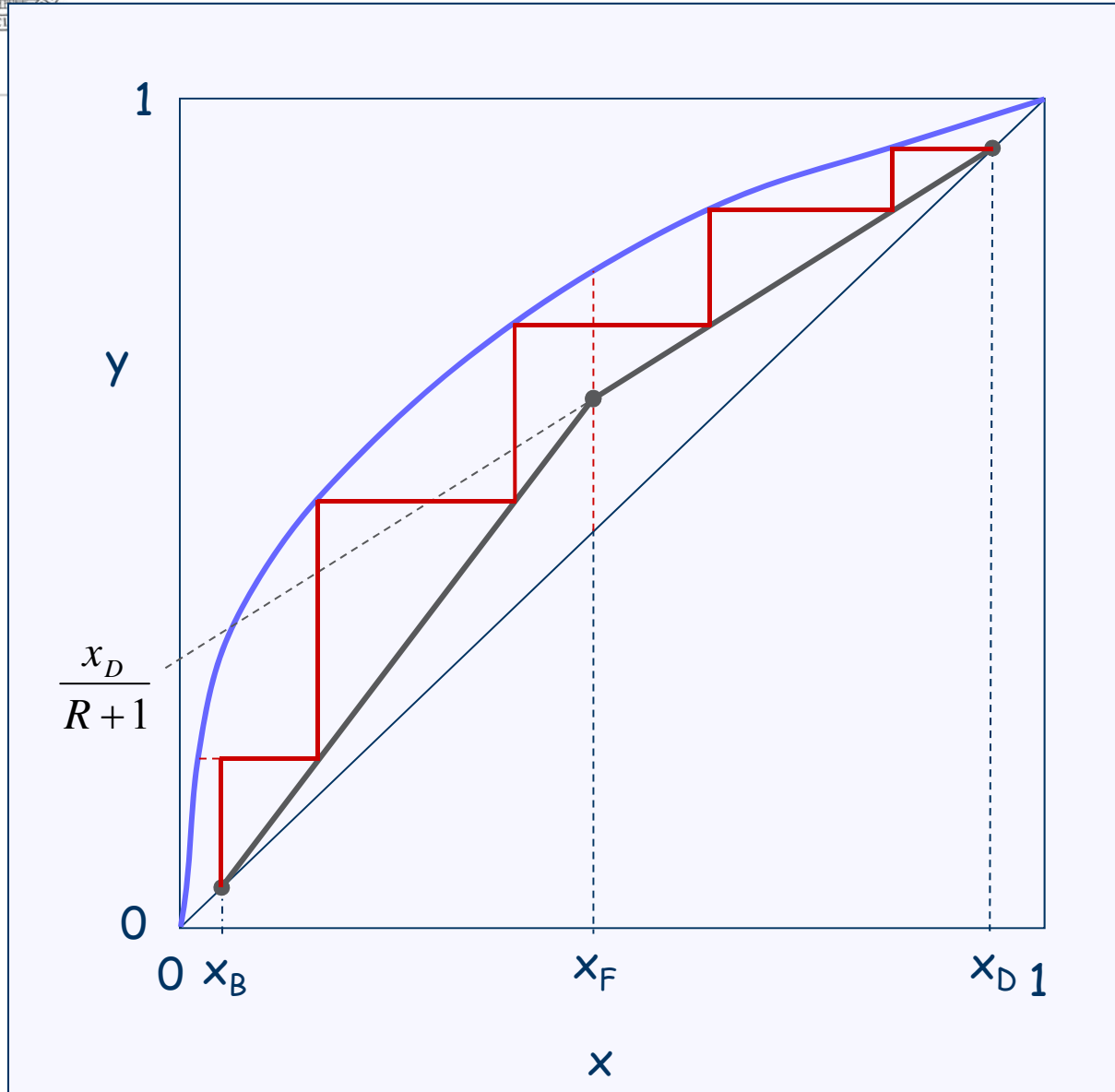
- 
- uz poznati refleksni omjer ( $R$ ) izračuna se odsječak na  $y$ -osi:

$$\frac{x_D}{R + 1}$$



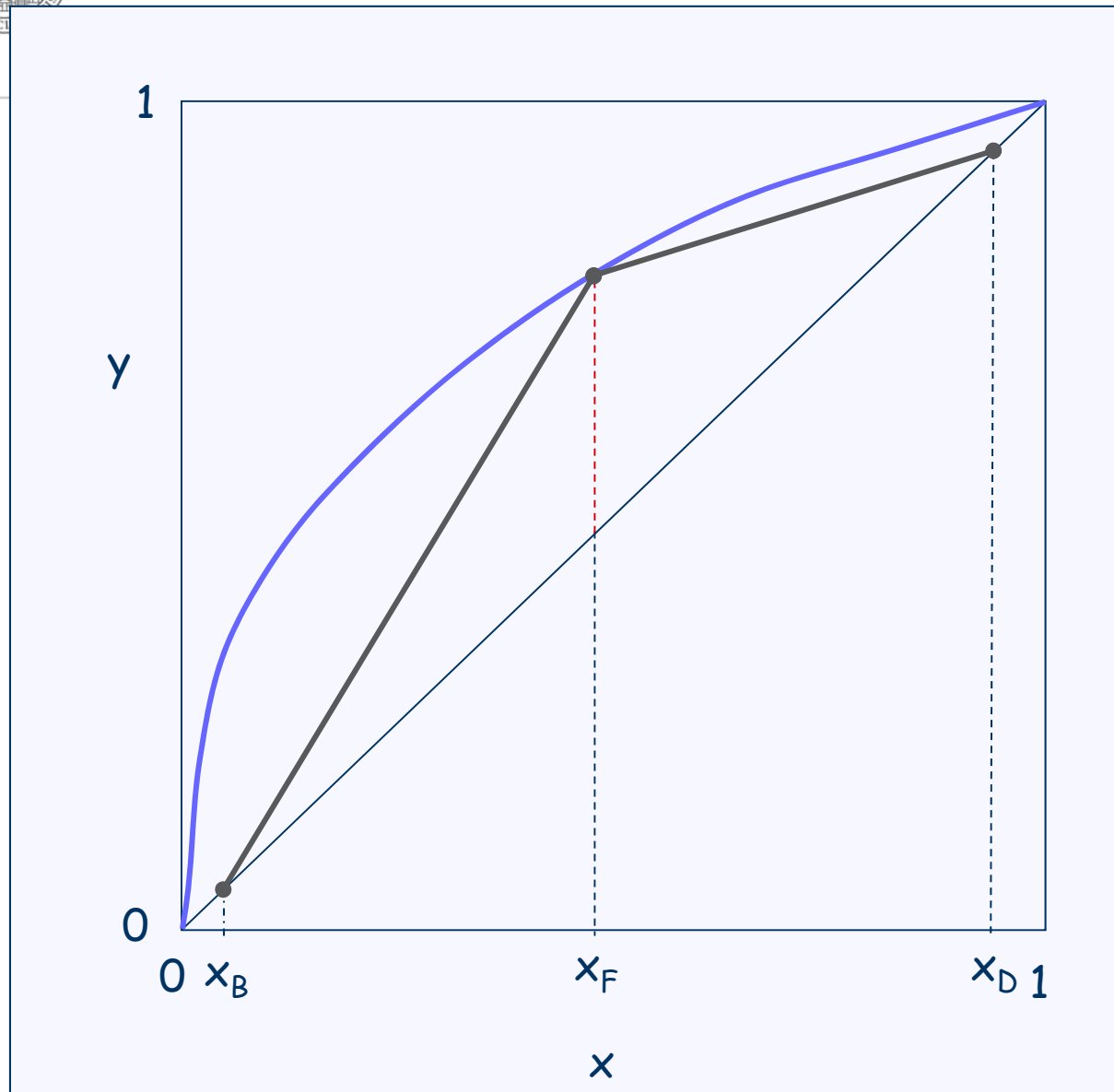






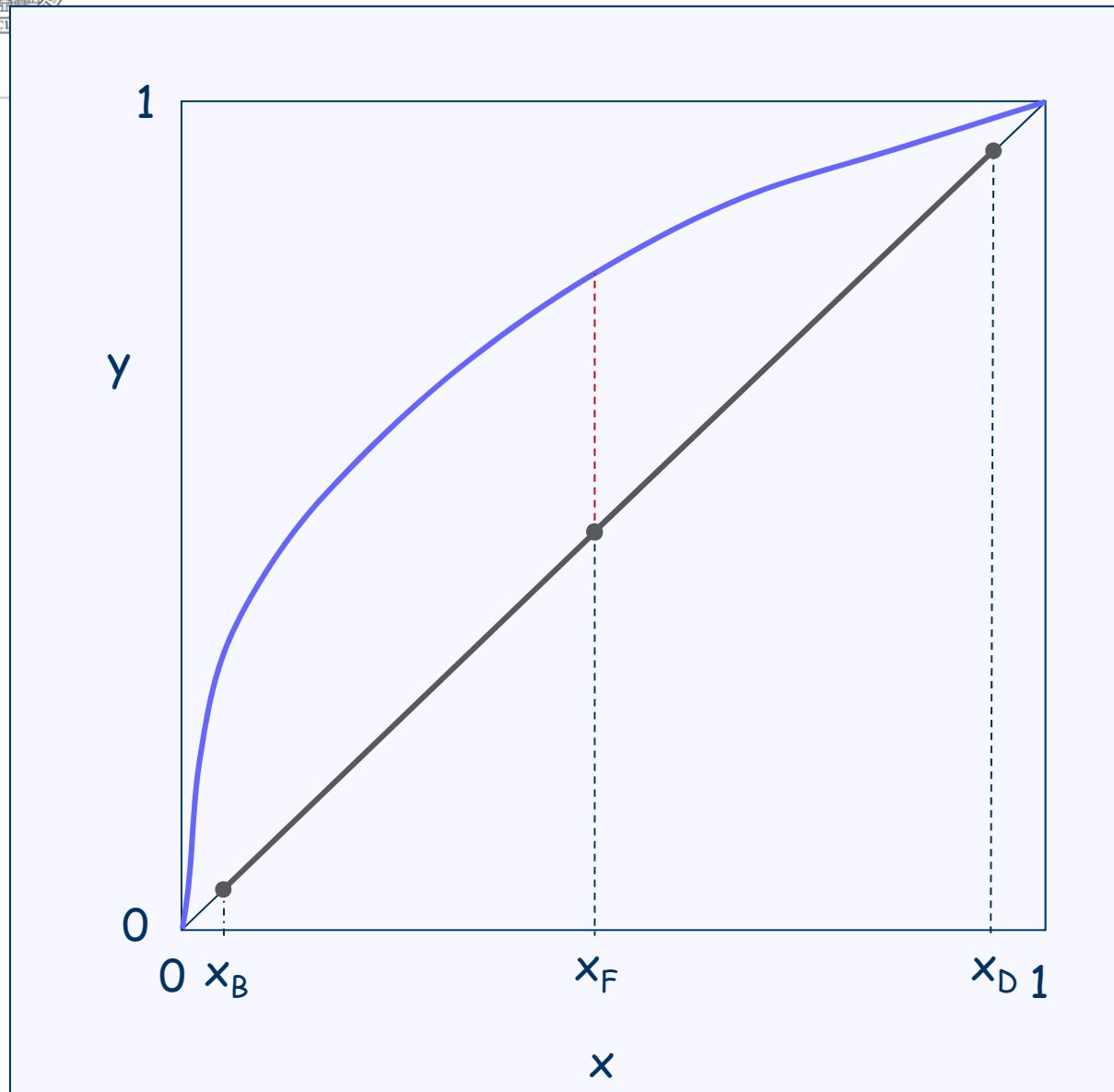


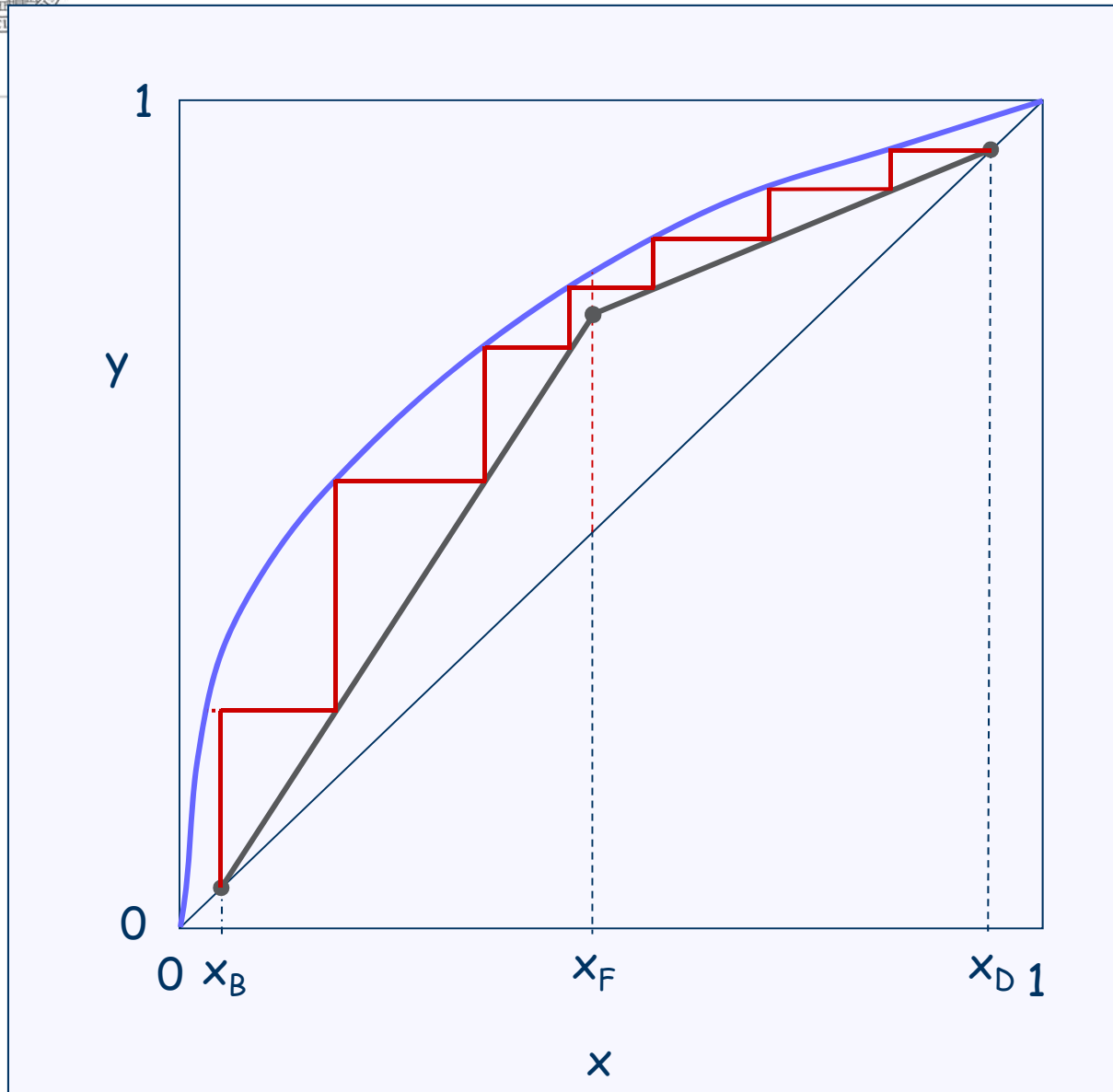
$R = R_{\min} \rightarrow \text{MINIMALNI REFLUKS} \rightarrow \text{NTU} \rightarrow \infty$



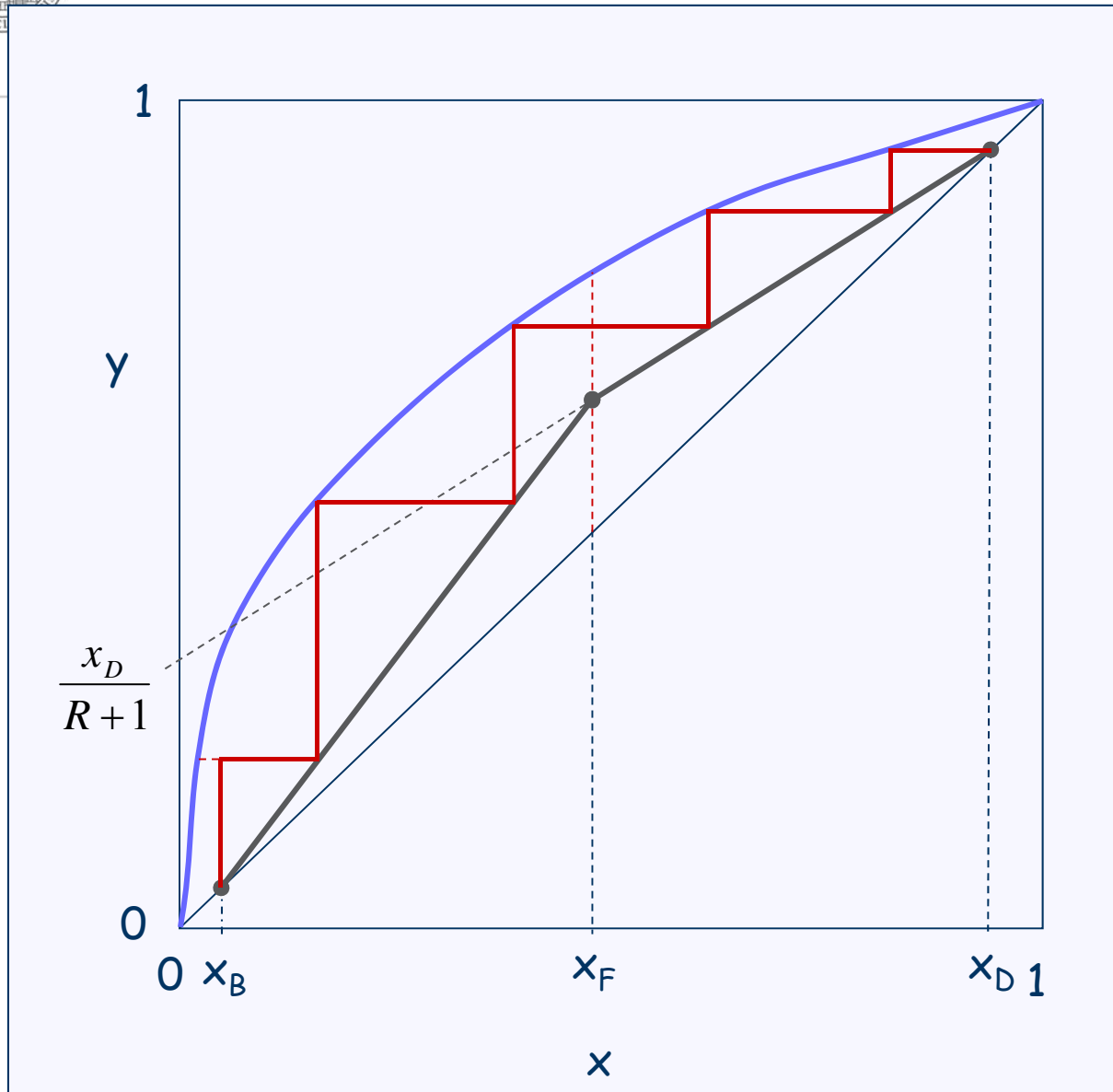


$R=R_{\max} \rightarrow \text{TOTALNI REFLUKS} \rightarrow \text{NTU} \rightarrow \text{NTU}_{\min}$

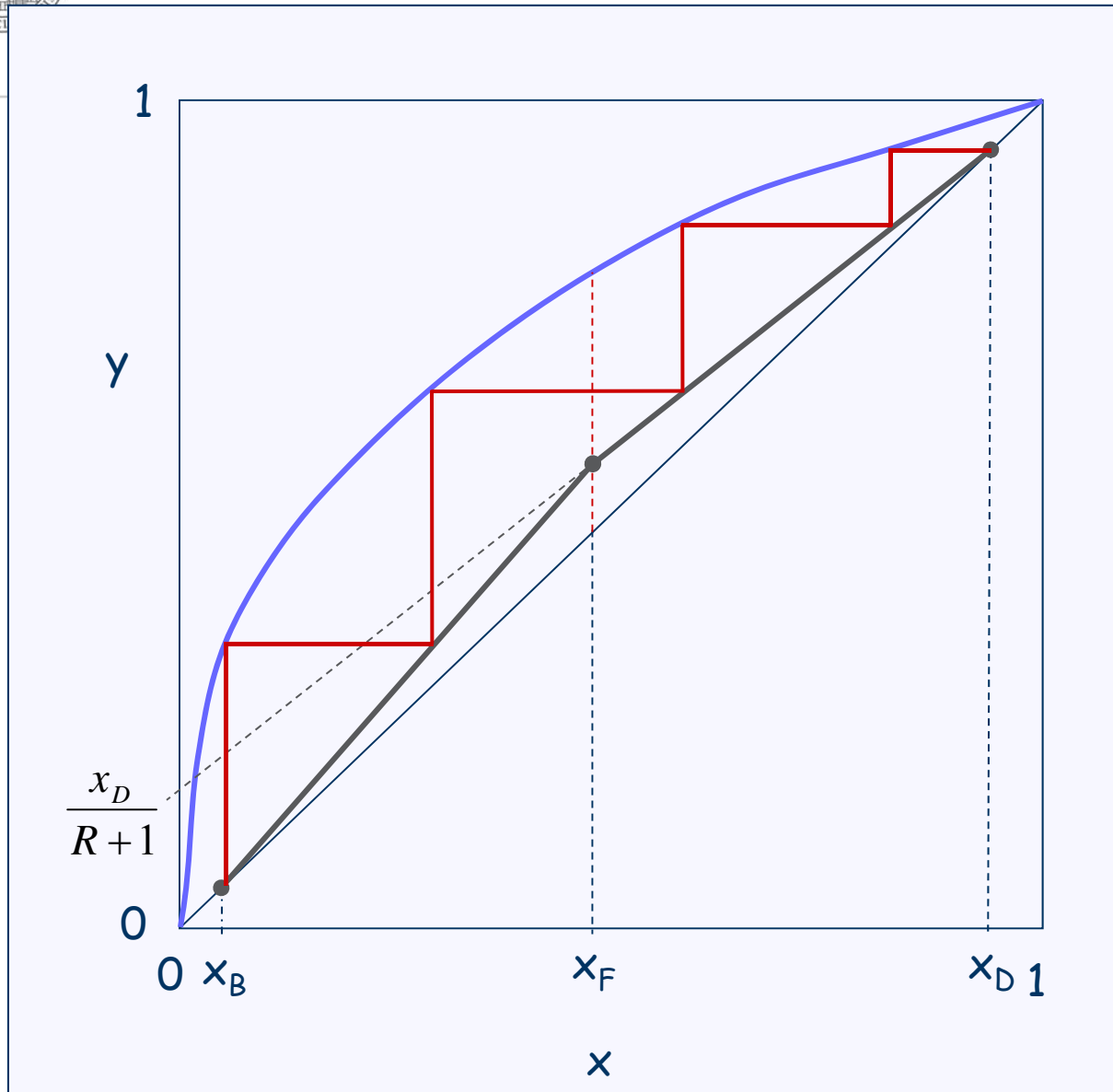




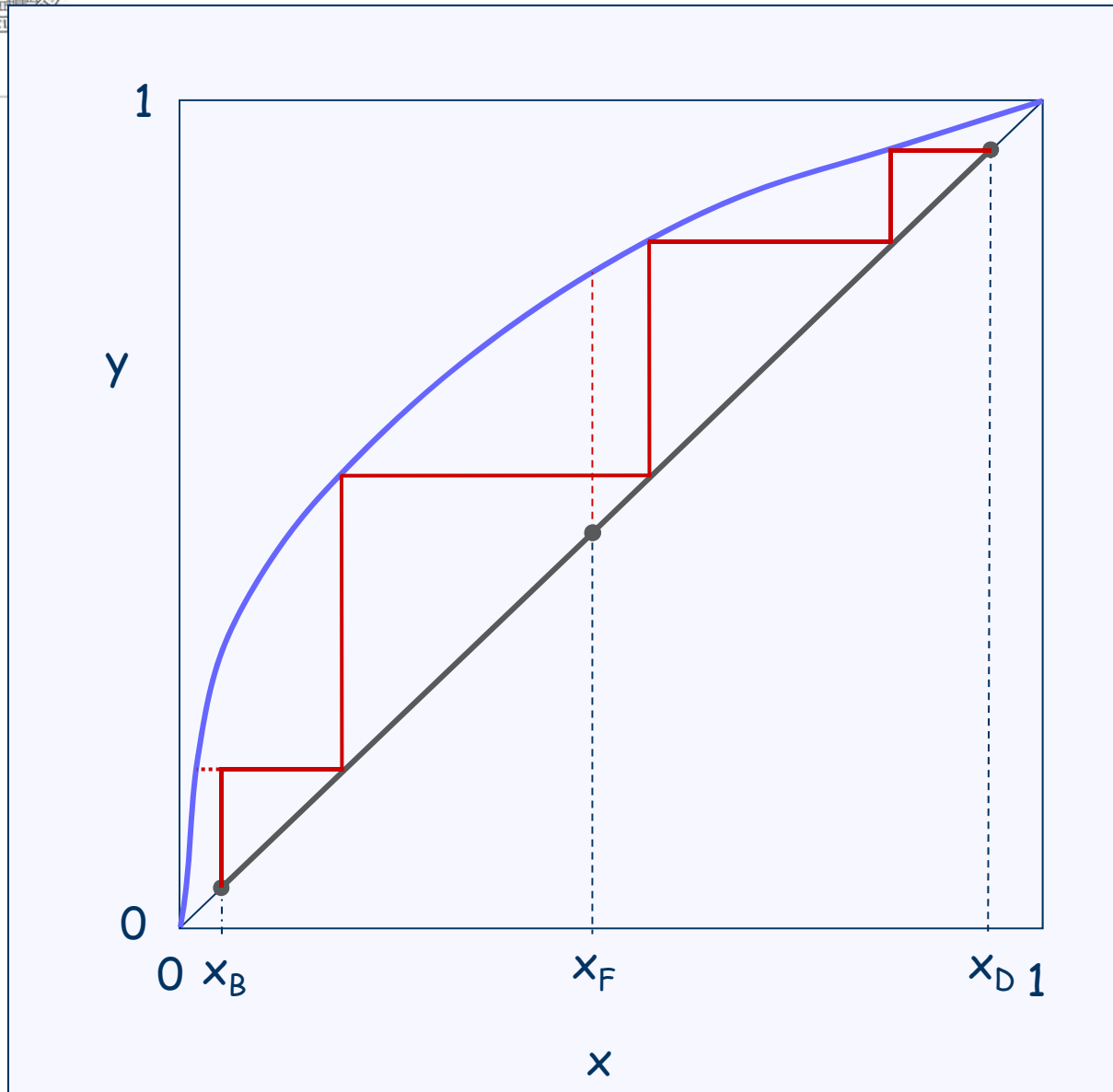
$$\frac{R_1}{NTU_1} = 7$$



$$\frac{R_2}{NTU_2} = 4,8$$



$$\frac{R_3}{NTU_3} = 4$$



$$R = R_{\max}$$
$$NTU_{\min} = 3,8$$

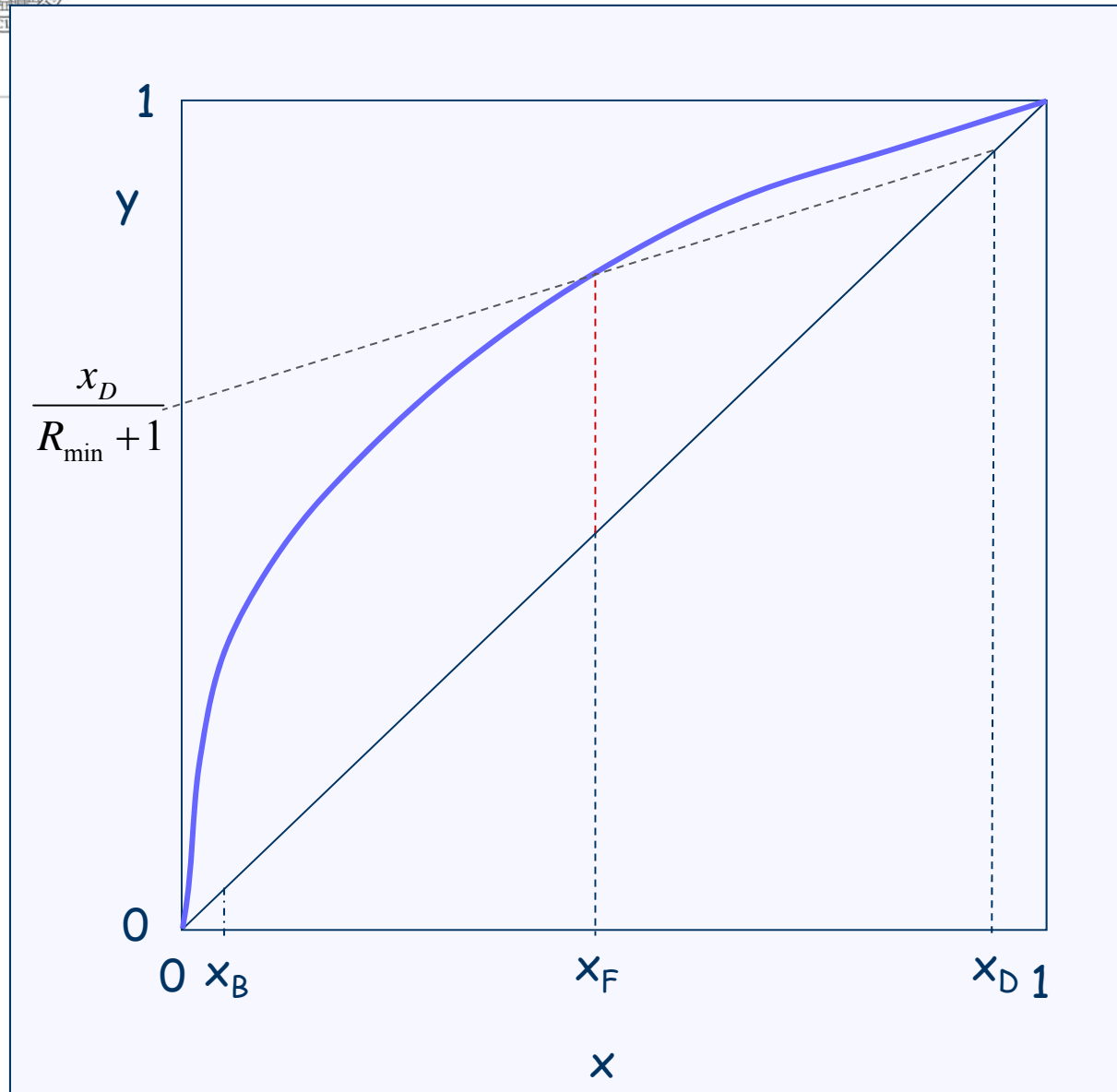


FKIT MCMXIX



- 
- ukoliko je poznat odnos minimalnog i stvarnog refleksnog omjera

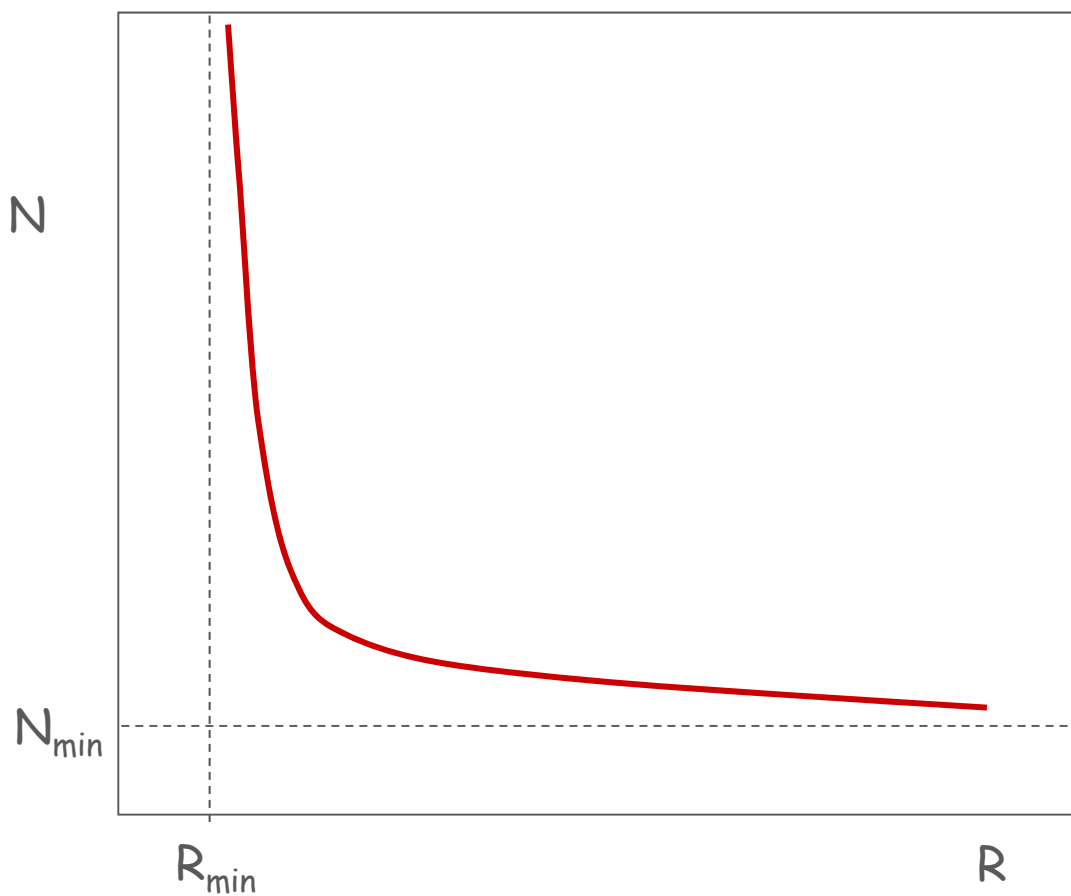
$$R = n \cdot R_{\min}$$



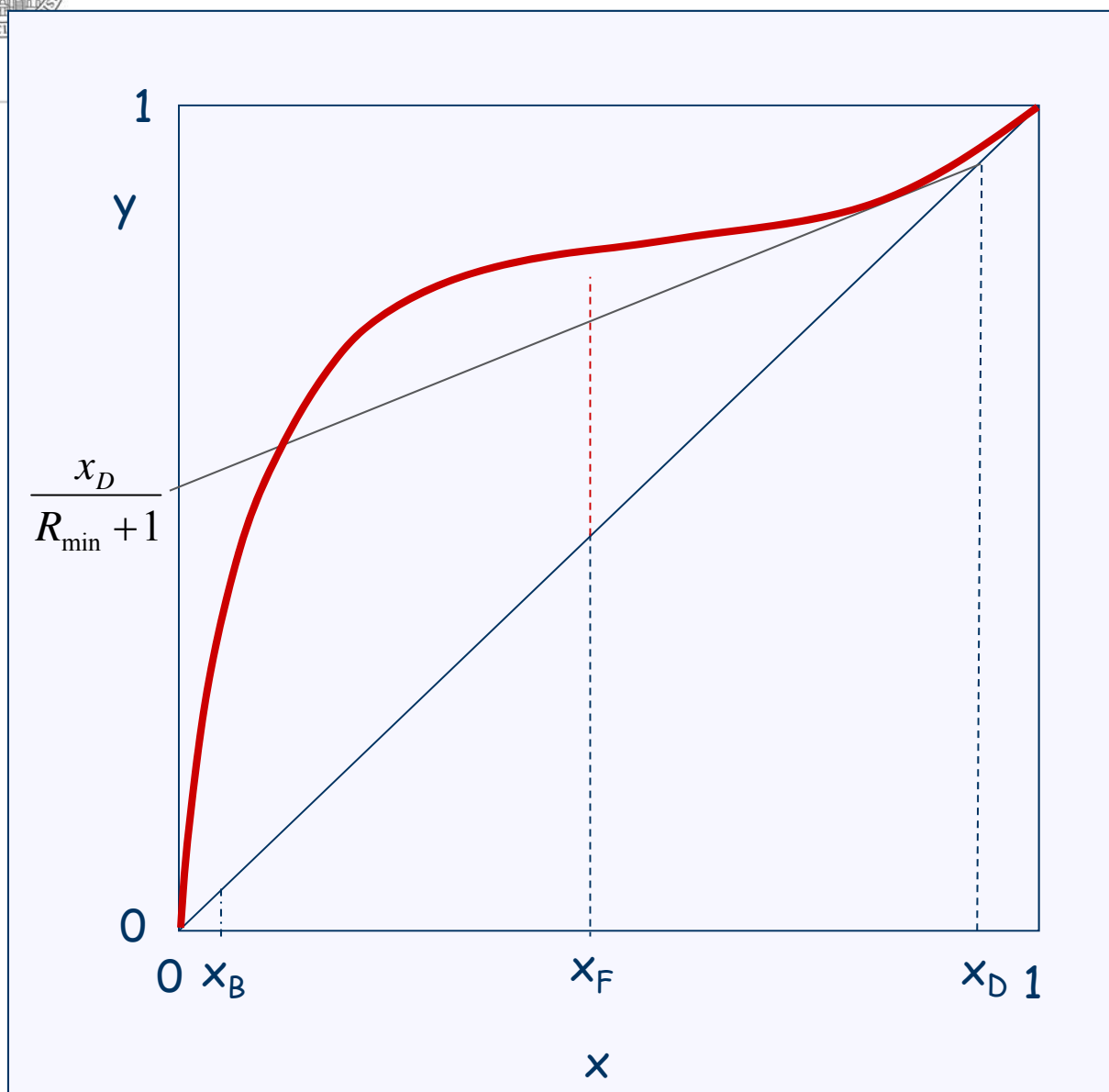
- 
- iz očitnog odsječka izračuna se minimalni refleksni omjer ( $R_{\min}$ ), a iz poznatog odnosa refleksnih omjera stvarni refleksni omjer te crta novi gornji radni pravac i na opisani način određuje broj koncentracijskih stupnjeva



## Ovisnost broja koncentracijskih stupnjeva o refluksnom omjeru



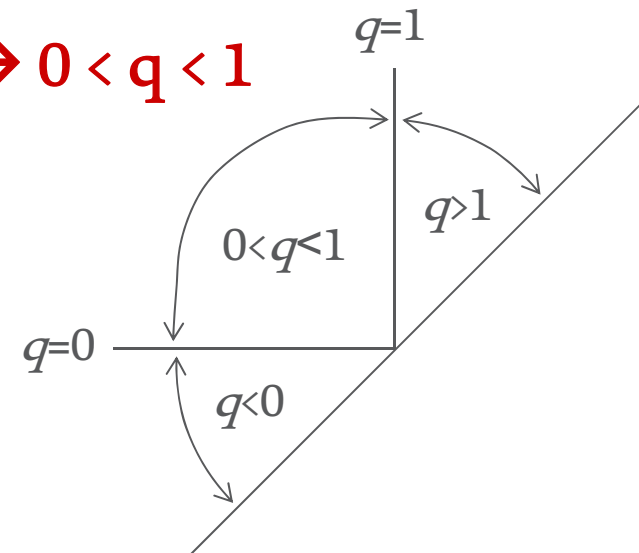
ako ravnotežna krivulja ima točku infleksije



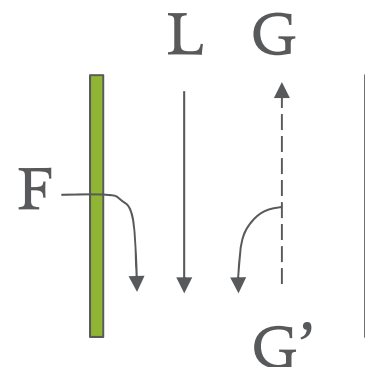
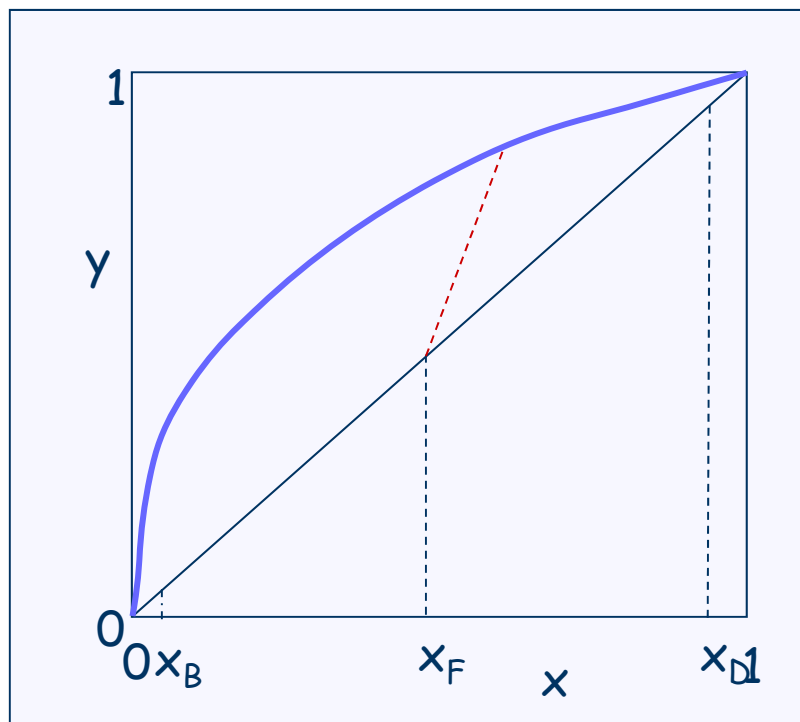
## q - linija

- koliko je topline potrebno da se ispari 1 kmol pojne smjese
- definirana je stanjem pojne smjese:

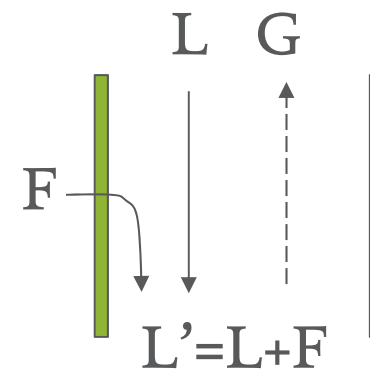
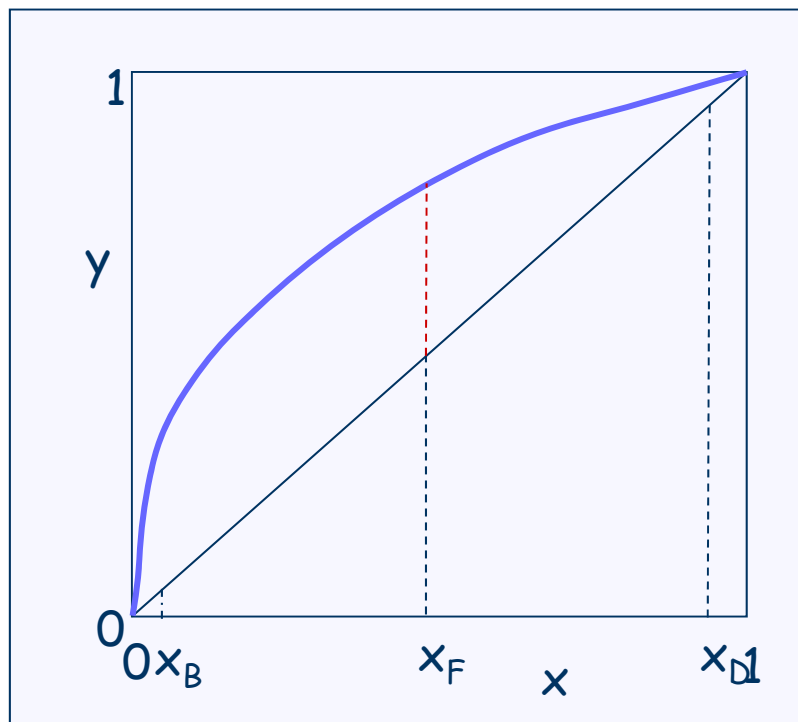
1. kapljevina na  $T_F < T_v \rightarrow q > 1$
2. kapljevina na  $T_F = T_v \rightarrow q = 1$
3. smjesa pare i kapljevine na  $T_F = T_v \rightarrow 0 < q < 1$
4. para na  $T_F = T_v \rightarrow q = 0$
5. pregrijana para  $T_F > T_v \rightarrow q < 0$



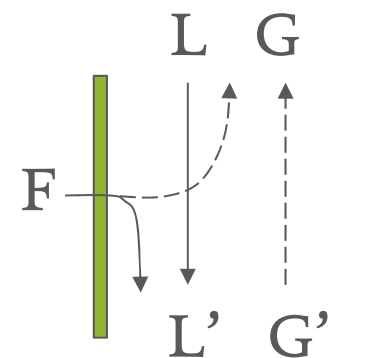
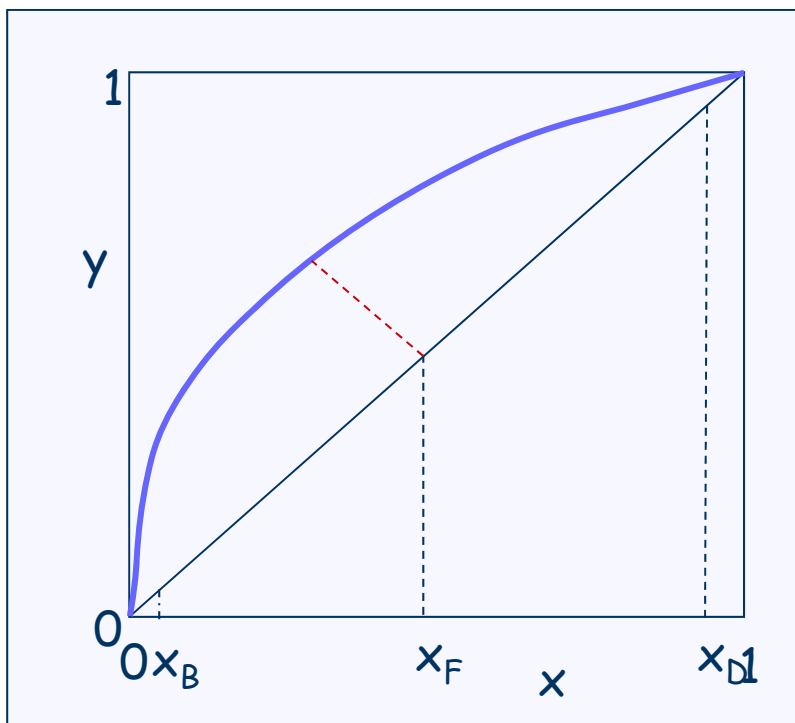
# pojna smjesa je kapljevina na temperaturi manjoj od vrelišta



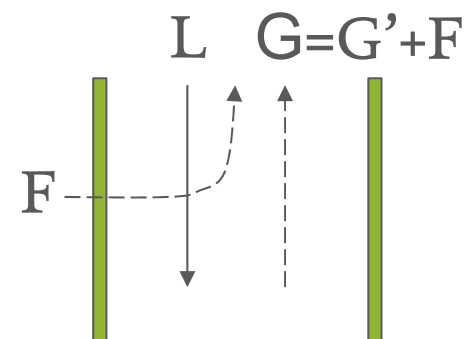
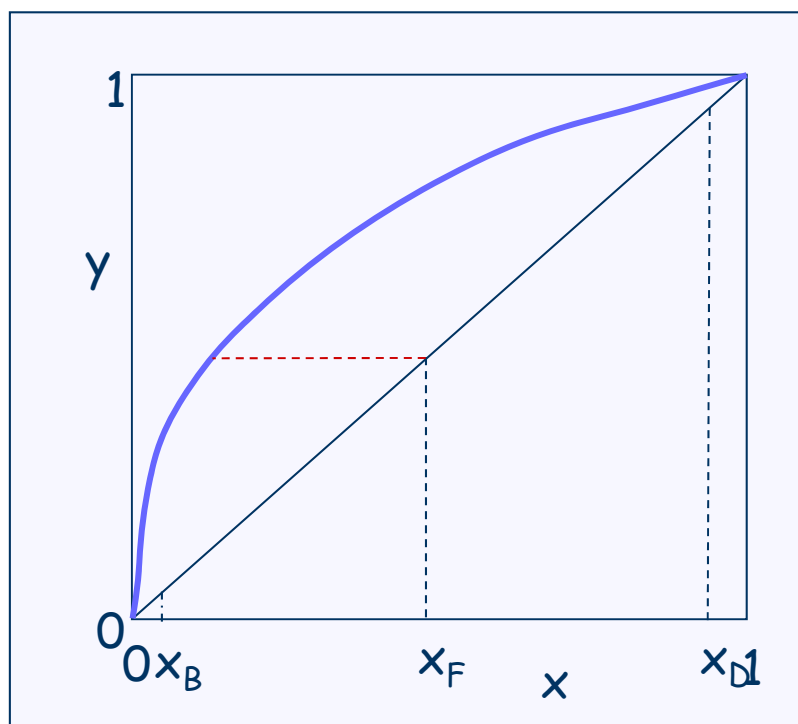
# pojna smjesa je kapljevina na temperaturi vrelišta



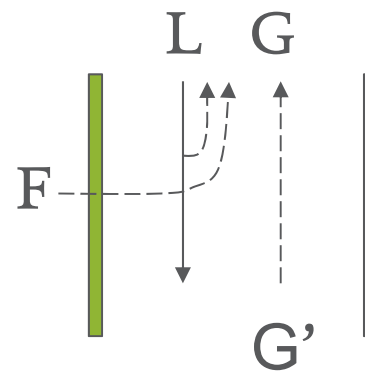
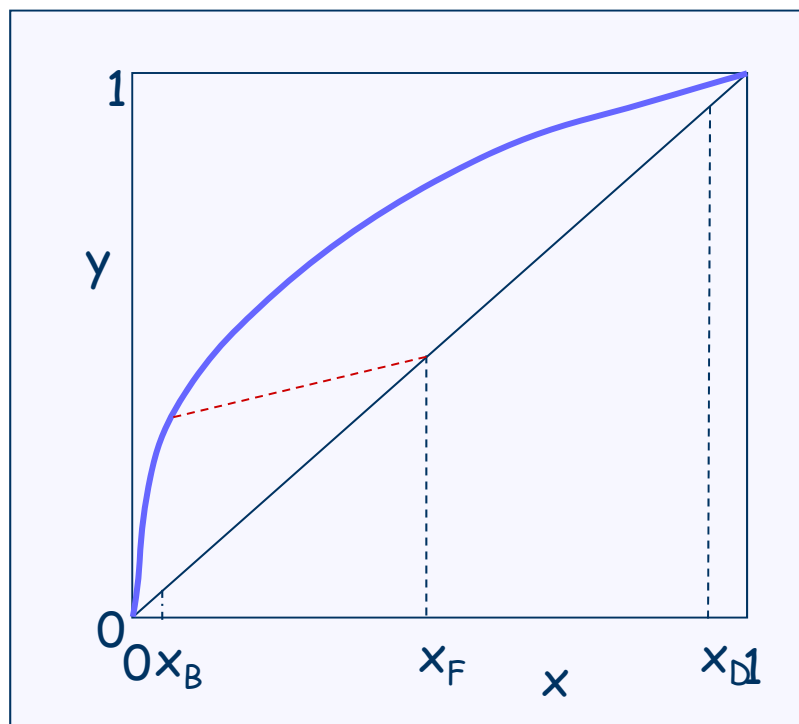
# pojna smjesa je smjesa kapljevine i pare na temperaturi vrelišta



## pojna smjesa je para na temperaturi vrelišta



# pojna smjesa je para na temperaturi većoj od vrelišta (pregrijana para)

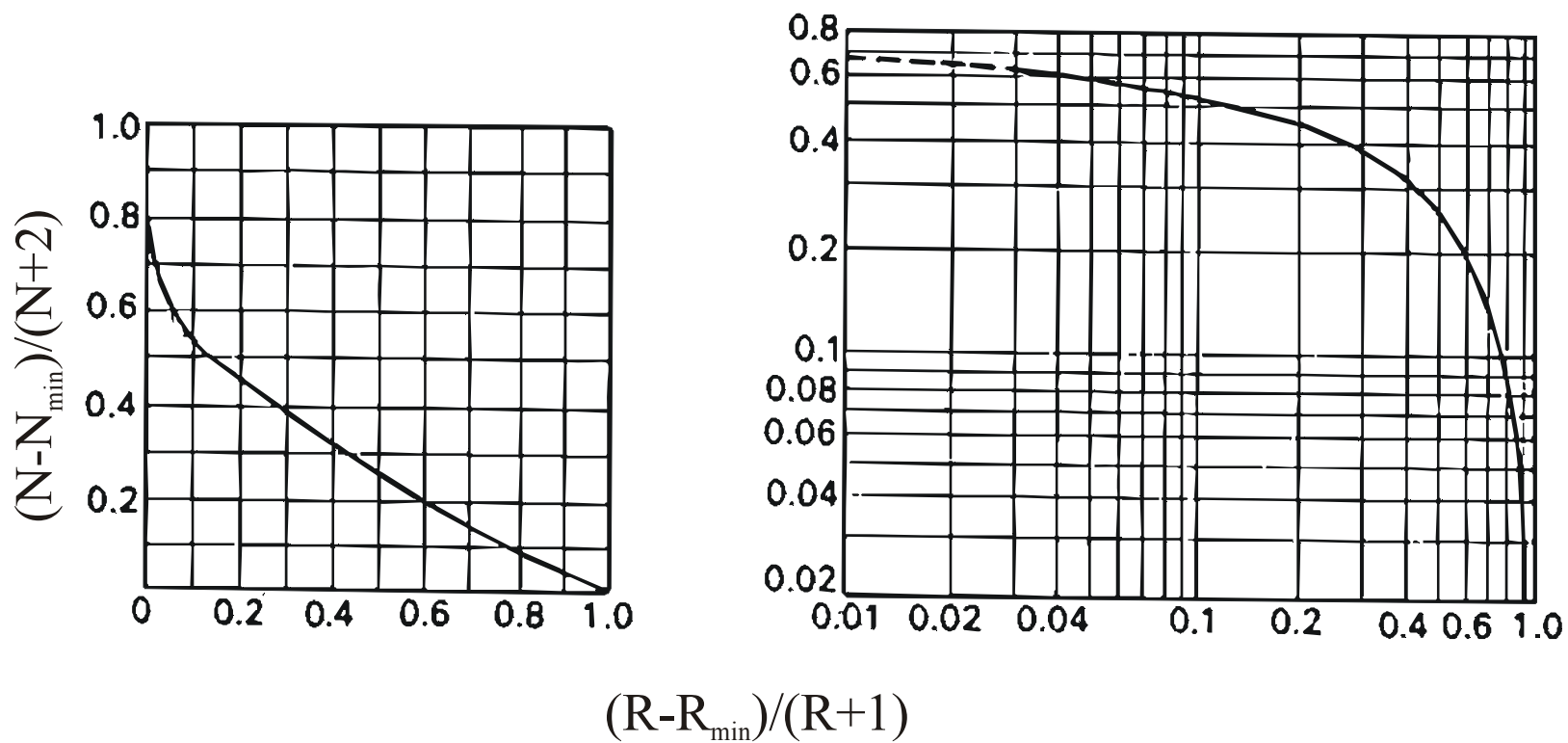




- PP:
- stalni protoci
- stalna relativna hlapivost
- refluksni omjer,  $R_{\max} \rightarrow \infty$
- minimalni broj koncentracijskih stupnjeva:

$$NTU_{\min} = \frac{\log\left(\frac{x_D \cdot (1 - x_B)}{x_B \cdot (1 - x_D)}\right)}{\log(\alpha_{1,2})} - 1$$

# Gillilandova metoda



## Minimalni refleksni omjer, ekonomski optimalan refleksni omjer

- refleksni omjer,  $R$ : 
$$R = \frac{L}{D}$$
- minimalni refleksni omjer: 
$$R_{\min} = \frac{1}{\alpha_{1,2} - 1} \cdot \left[ \frac{x_D}{x_F} - \alpha_{1,2} \cdot \frac{1 - x_D}{1 - x_F} \right]$$
- radni refleksni omjer: 
$$R = (1.05 \cdots 2) \cdot R_{\min}$$

## Izvedba unutrašnjosti kolone

- Plitice
- Punila
  - nasipna
  - strukturirana
- Nosači
- Raspodjelnik kapljevine i pare
- Ostranjivač kapljica

punila

plitice



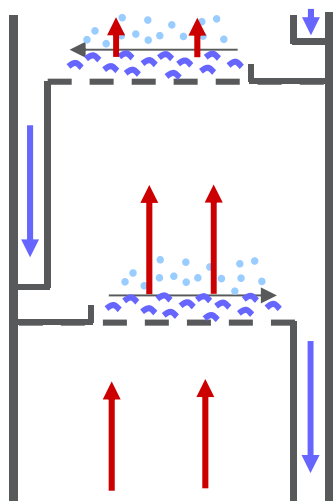
▪ Općenito:

PLITICE	NASIPNA PUNILA	STRUKTURIRANA P.
Veliki protoci Fleksibilnost protoka Veći $\Delta p$ pri normalnom ili povišenom tlaku Mogućnost prljanja	Veliki specifični protok Dobra separacijska efikasnost Mali specifični $\Delta p$ Niska cijena	Najveća efikasnost Najniži $\Delta p$ Za rad pod vakuumom

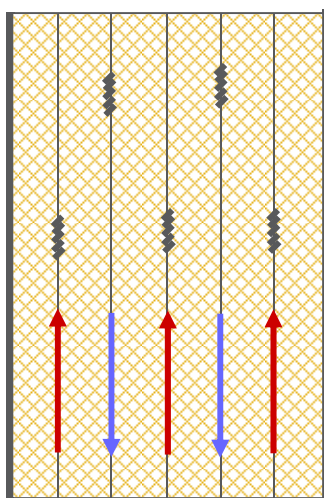
Kolone sa stupnjevitim kontaktom

Kolone s kontinuiranim kontaktom

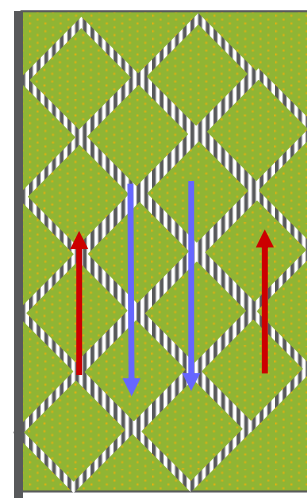
# Kolone sa stupnjevitim i kontinuiranim kontaktom



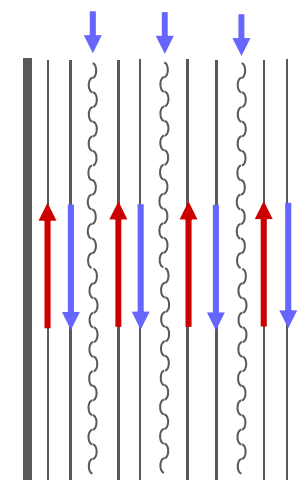
Kolona s pliticama



Kolona s nasipnim  
punilima



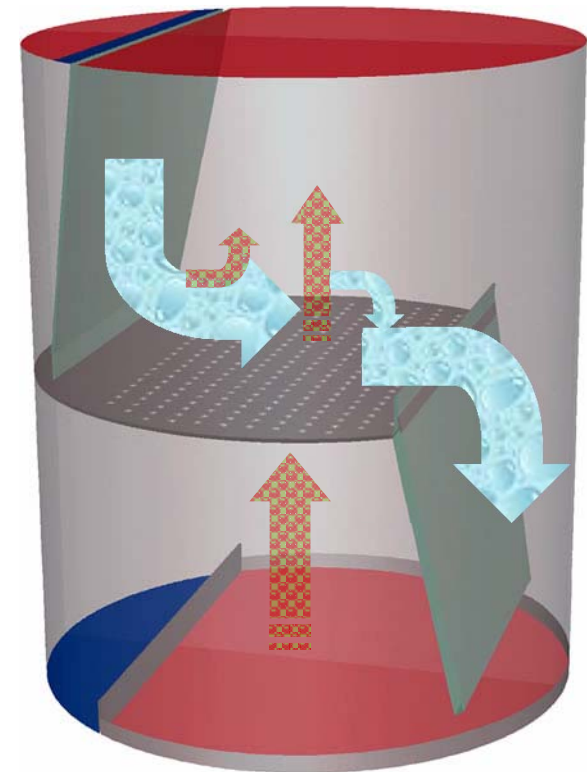
Kolona sa strukturiranim  
punilima



Stupnjeviti kontakt

kontinuirani kontakt - diferencijalna

- horizontalne ravne ploče određene geometrije postavljene na definiranoj udaljenosti jedna od druge unutar kolone
- mjesto dodira faza i mjesto separacije faza
- Tok kapljevine po plitici uglavnom je kontroliran
- Vrijeme zadržavanja kapljevine na plitici mora biti dovoljno za zadovoljavajuću izmjenu topline i tvari na plitici
- Tijekom kontakta para predaje toplinu kapljevini pri čemu se dio THK iz pare kondenzira, a dio LHK prisutne u kapljevini isparava



## Najčešće korištene plitice

Perforirana (sitasta) plitica



Plitica s poklopcima



Plitica s kanalima



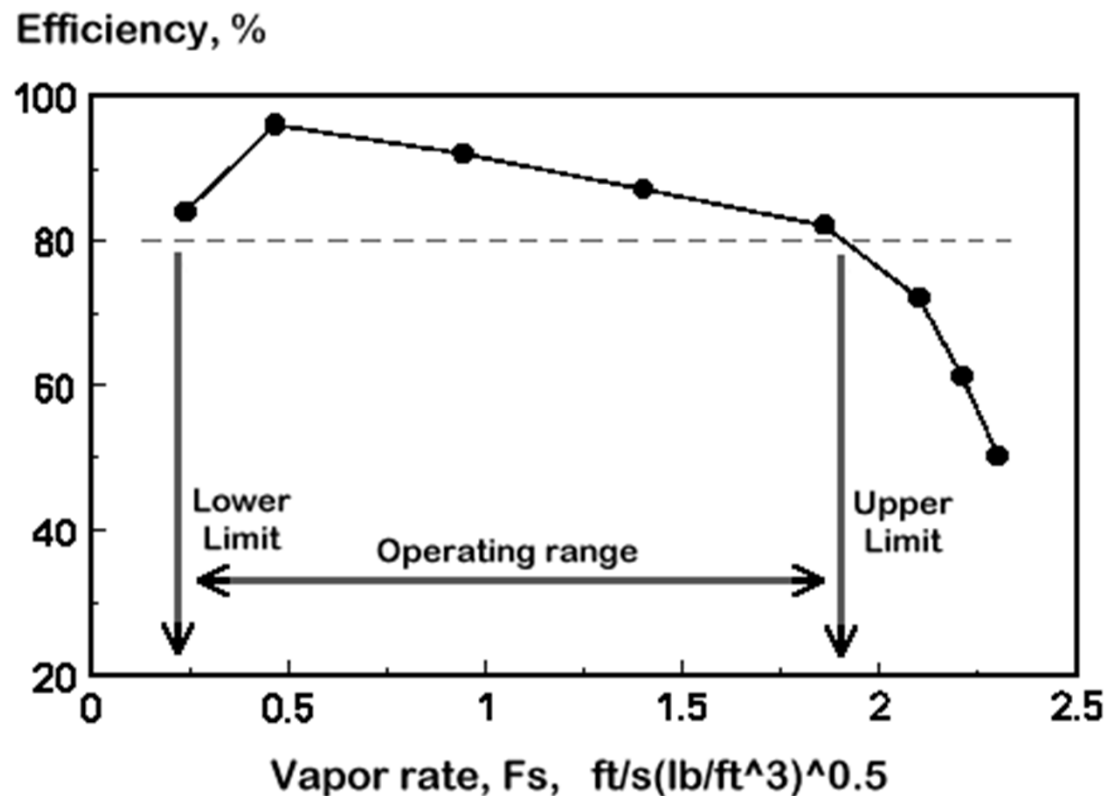
	čišćenje	Interval kapaciteta	Čvrste čestice	cijena
	+	-	+	+
	-	+	0	-
	-	+	0	-



## radni interval kolone s pliticama

- ograničen vrstom i geometrijom plitica i svojstvima faza u kontaktu
- veliki protoci, i fleksibilnost
- ograničenja
  - minimalni protok pare (nestabilnost raspodjele, L se cijedi)
  - minimalni protok kapljevine (pretok, raspodjela)
  - maksimalni protok pare (kapi L su odnesene; potapanje)
  - maksimalni protok kapljevine (prekratko vrijeme zadržavanja za separaciju)
- veći razmak između plitica → veći protok pare

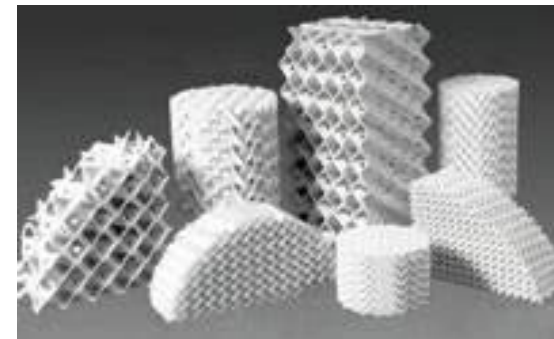
- najznačajniji parametar → stupanj separacije
- krivulja efikasnosti plitice ovisno o protoku pare definira rad kolone



## Punila

- nasipna i strukturirana → povećanje međufazne površine
- zbog gravitacije L struji prema dolje i na pakovanju tvori tanki film preko kojeg struji plin
- mali pad tlaka po jedinici visine pakovanja (ili ekv stupanj), manje vrijeme zadržavanja
- geometrijski jednostavna pakovanja od različitih materijala (čelik, bakar, ugljen, porculan, staklo, plastika)
- kapljevina mora biti ravnomjerno raspodijeljena
- poroznost sloja je veća uz rub nego u središtu pa teži strujati uz stjenku
- potpuno mokra punila (na početku procesa) potapanjem kolone

# Nasipna i strukturira punila





## Radni uvjeti

---

- vrsta i geometrija punila te svojstva faza i protoci
- gornja granica protoka (potapanje; fluidizacija)
- donja granica protoka (djelomično suha punila)