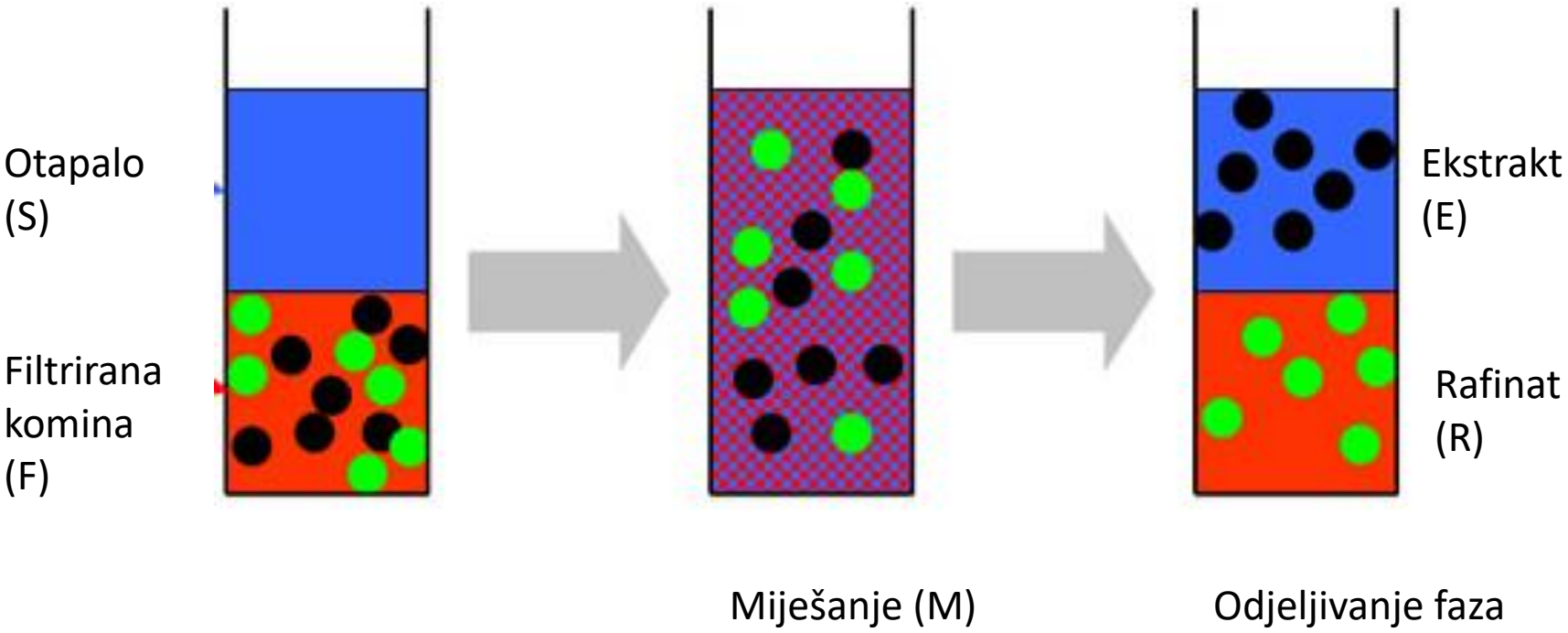
EKSTRAKCIJA

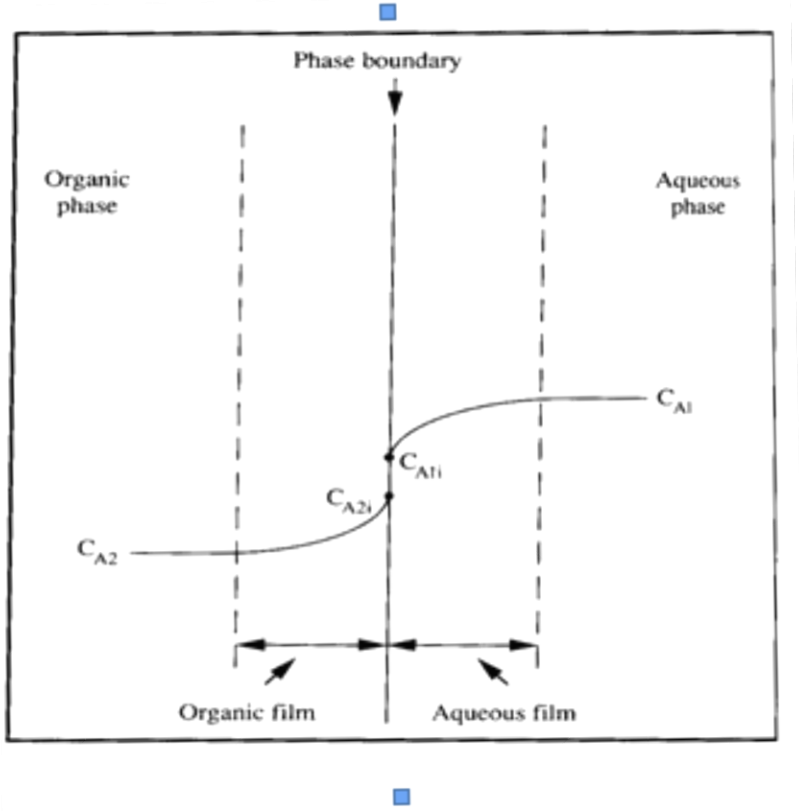
Primjeri esktrakcije u biotehnološkim procesima:

- Pročišćavanje antibiotika
- Pročišćavanje alkaloida
- Pročišćavanje proteina, peptida i oligopeptida
- Pročišćavanje lipida
- Pročišćavanje DNA

- Ekstrakcija se zasniva na različitoj topljivosti komponenti u dvije međusobno netopljive ili djelomično topljive tekućine.
- Produkt iz komine (prevrele podloge) ekstrahira se ekstraktantom (otapalom)


Otapalo
(S)
Filtrirana
komina
(F)
Ekstrakt
(E)
Rafinat
(R)
Miješanje (M)
Odjeljivanje faza

Brzina ekstrakcije



Profil koncentracije produkta (A) u vodenoj (C_{A1}) i organskoj (C_{A2}) fazi, te na međufaznoj graničnoj površini s strane organskog otapala (C_{A2i}) i vodene faze (C_{A1i}) .

- Debljina međufaznog graničnog sloja ovisi o hidrodinamičkim uvjetima (red veličine 100 μm)
- Debljinu filma i profil koncentracije A nije moguće eksperimentalno izmjeriti
- Prijenos mase ovisi o veličini međufazne površine i brzini prijenosa mase po jedinici međufazne površine tj. masenom toku. Maseni tok uz samu međufaznu granicu definiran je prvim Fickovim zakonom (molekularna difuzija)

$$N_{A1} = k_{L1}\, a \cdot (C_{A1} - C_{A1i}) \qquad (1)$$

$$N_{A2} = k_{L2}\, a \cdot (C_{A2i} - C_{A2}) \qquad (2)$$

Tok mase između faza izražava se koeficijentom prijenosa mase k_{L1} a i k_{L2} a i razlikom koncentracija tvari A u pojedinoj fazi

- Koeficijent prijenosa mase najčešće ima vrijednost između 10 i 100 μm/s ovisno o hidrodinamičkim uvjetima i vrijednostima D (molekularna difuzija, m^2/s ili cm^2/s)

- Koncentracija produkta uz međugraničnu površinu u obje faze nalazi se u ravoteži

$$N_A = N_{A1} = N_{A2} \qquad (3)$$

- Koeficijent razdiobe za međusobno netopljive tekućine

$$m_r = C_{A1i}/C_{A2i} \quad (6)$$

- Supstitucijom jednadžbe 6 u jednadžbe 1 i 2 dovivamo

$$N_A / k_{L1}\, a = C_{A1} - m_r \cdot C_{A2i} \qquad (4)$$

$$N_A / k_{L2}\, a = C_{A1i} / m_r - C_{A2} \qquad (5)$$

- Tok mase u stanju ravnoteže izražen preko ukupnog koeficijenta prijenosa ($K_{L1}a$ i $K_{L2}a$) i razlike koncentracije tvari A:

$$N_A \cdot \underbrace{\left[1/k_{L1}\,a + m_r/k_{L2}\,a\right]}_{K_{L1}a} = C_{A1} - \underbrace{m_r \cdot C_{A2}}_{C_{A1}^*} \qquad (7)$$

$$N_A \cdot \underbrace{\left[1/m_r \cdot k_{L1}\,a + 1/k_{L2}\,a\right]}_{K_{L2}a} = \underbrace{C_{A1}/m_r}_{C_{A2}^*} - C_{A2} \qquad (8)$$

- Ukupni volumetrijski koeficijent prijenosa mase ($K_{L1}a$ i $K_{L2}a$) funkcija su pojedinačnih koeficijenata za obje tekućine k_{L1} i k_{L2} i specifične međufazne površine između dvije tekućine a (m^2/m^3) koja ovisi o operacijskim varijablama.

KARAKTERISTIKE OTAPALA

- selektivnost
- topljivost tvari koju ekstrahiramo
- topljivost otapala u podlozi
- gustoća
- napetost površine
- regeneracija (rektifikacija, kristalizacija, evaporacija, ekstrakcija)
- toksičnost, korozivnost, zapaljivost, cijena
- kemijska i temperaturna stabilnost

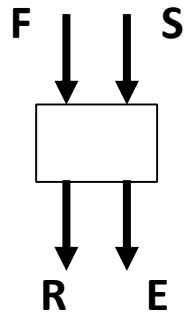
Vrste ekstrakcija prema broju ravnotežnih ili teorijskih stupnjeva:

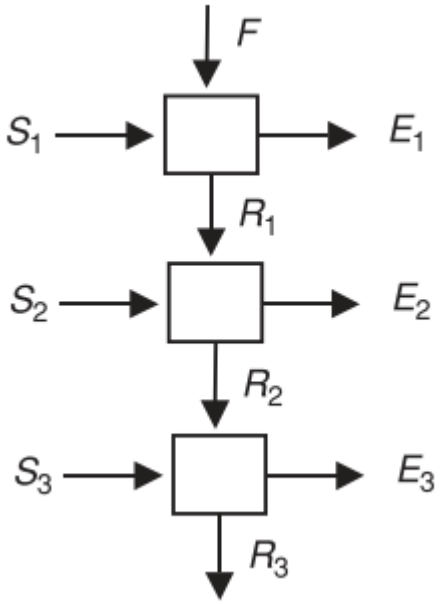
1. jednostupanjska
2. višestupanjska

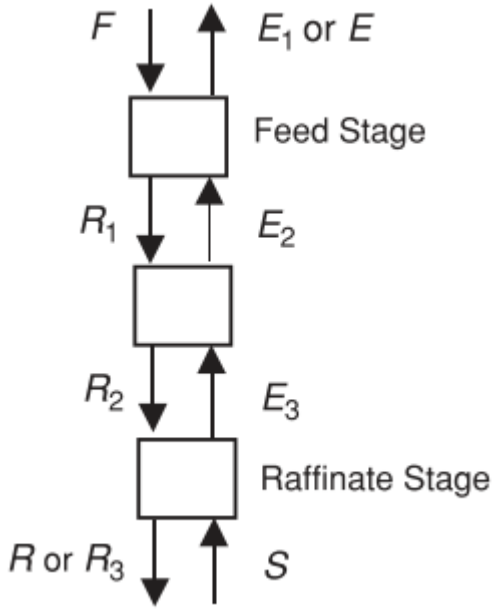
Teorijski ili ravnotežni stupanj postiže miješanjem dviju netopljivih tekućina do postizanja ravnotežnih koncentracija tvari koju ekstrahiramo nakon čega se tekućine razdvoje u dvije faze.

Vrste višestupanjske ekstrakcije prema načinu strujanja tekućine:

1. Unakrsna ekstrakcija
2. Protustrujna ekstrakcija







1. Jednostupanjska ekstrakcija 2. Unakrsna ekstrakcija 3. Protustrujna ekstrakcija

Karakteristike ekstraktora

1. Velika međufazna površina– stvaranje kapljica jedne faze i dispergiranje kapljica u drugu kontinuiranu fazu
2. Velik koeficijent prijenosa mase između faza – najčešće velike relativne brzine strujanja između dviju faza
3. Nema aksijalnog miješanja
4. Brzo i potpuno razdvajanje faza nakon ekstrakcije

Vrste ekstraktora:

1. Kombinacija posuda za miješanje i taložnika
2. Ekstrakcijske kolone - bez miješanja
   - s miješalom
   - pulzirajućim tokom
3. Centrifugalni ekstraktori

} Gravitacijski ekstraktori

Kombinacija posuda za miješanje i posuda za razdvajanje

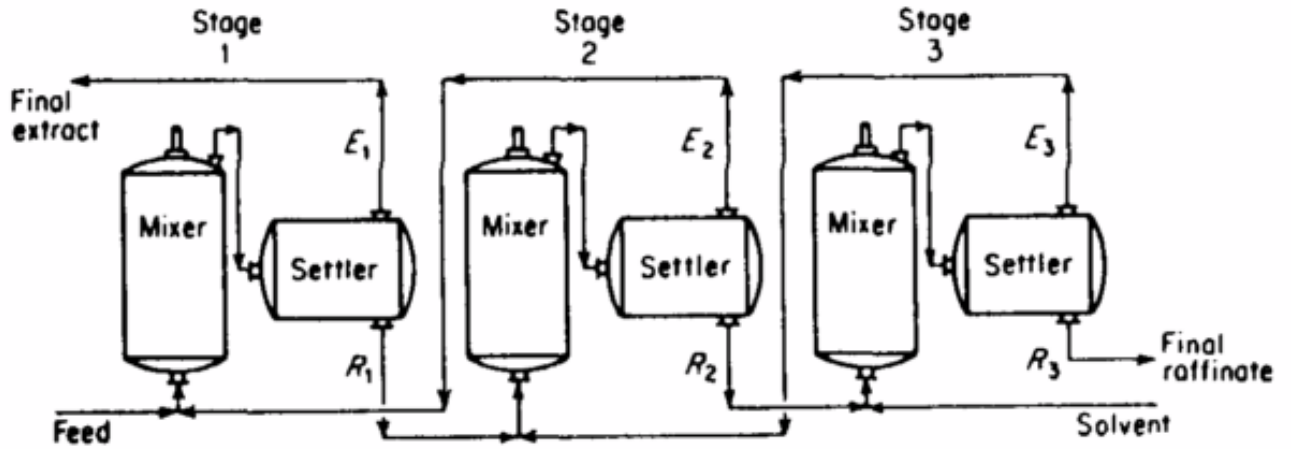


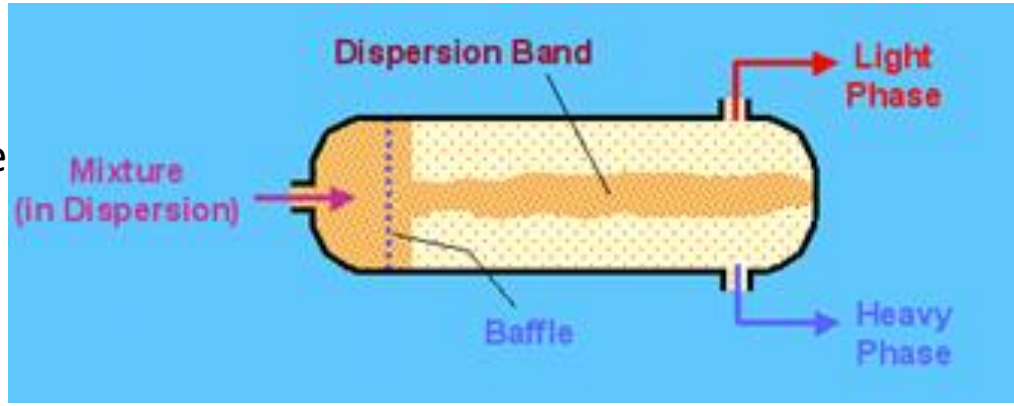
FIGURE 12 Three-stage countercurrent mixer-settler extraction cascade. F

Slika. Protustrujna diskontinuirana ekstrakcija u tri stupnja
Mixer- posuda za miješanje, settler- taložnik

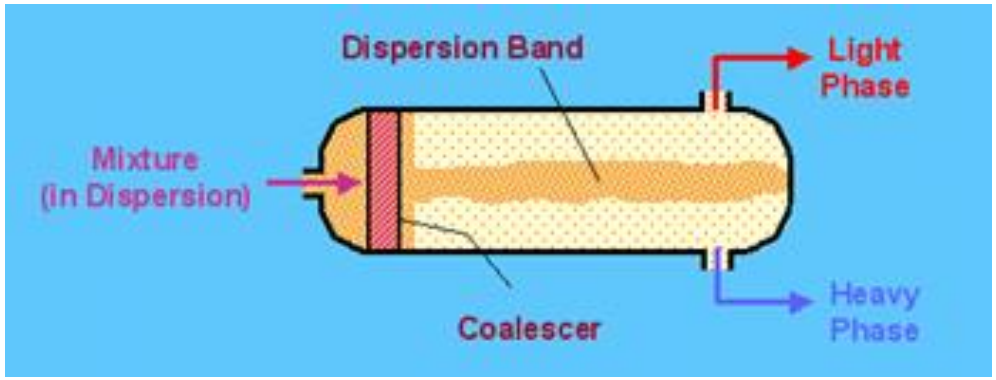
GRAVITACIJSKI TALOŽNICI (DEKANTERI)

- djelovanjem gravitacijske sile dolazi do razdvajanja faza
- faze se kontinuirano izvode iz taložnika
- izvedba taložnika: vertikalni i horizontalni. Najčešće se primjenjuju horizontalni jer je efikasnost separcije faza proporcionalna je međufaznoj površini.
- brzina protoka kojom disperzija ulazi u taložnik mora biti relativno mala kako se ne bi uznemirila međufazna površina.

Negativni učinaki pritoka disperzije
smanjuje se ugradnjom perforirane pregrade



Povećanje učinkovitosti razdvajanja faza postiže se ugradnjom tzv. koalescera. Prolaskom kroz koalescer dolazi do koalescencije kapljica dispergirane faze i povećanja njihove veličine što olakšava kasnije razdvajanje faza. Koalescer je porozni sloj koji može biti načinjen od pamučnih valkana pomiješanih sa staklenim vlaknima, pijeska ili željezne vune.



Ekstrakcijske kolone bez miješanja

-Protustrujno strujanje faza zbog razlike u gustoći
-Bez utroška energije za stvaranje kapljica ili strujanje tekućine unutar kolone
-Nepovoljna raspodjela veličine kapljica dispergirane faze i mala međufazna površina

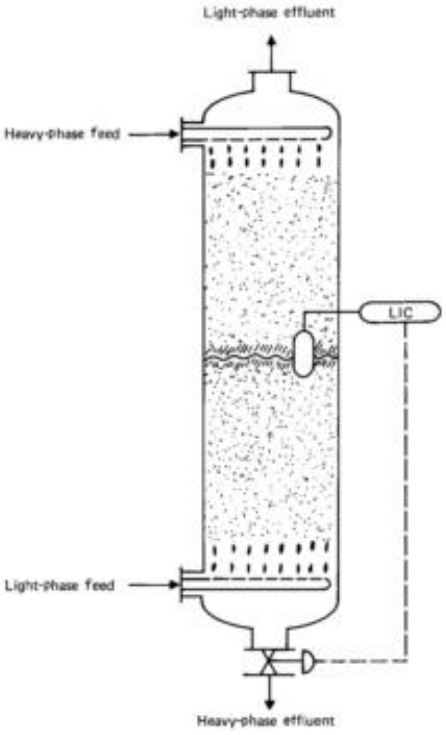
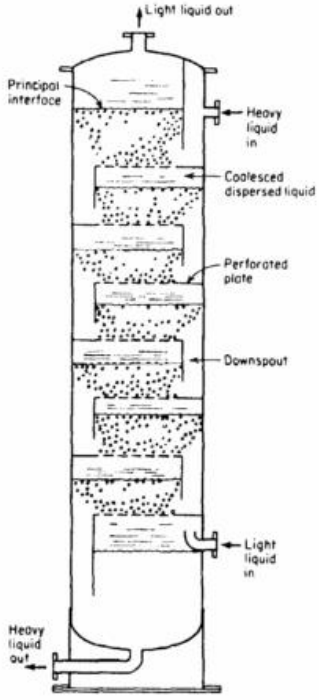
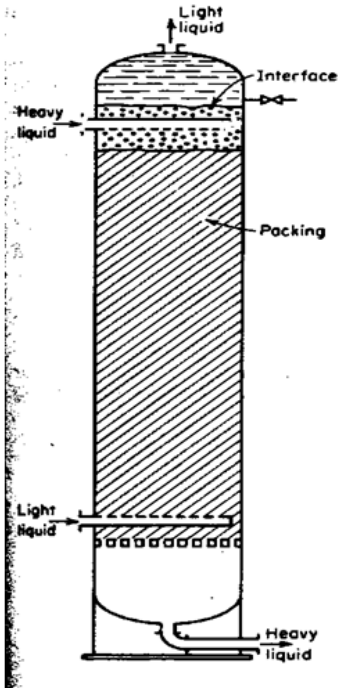


FIG. 15-34 Spray column with both phases dispersed.

Kolona s raspršivačem
-jednostavna izvedba
-niska efikasnost
-rjetko se primjenjuje

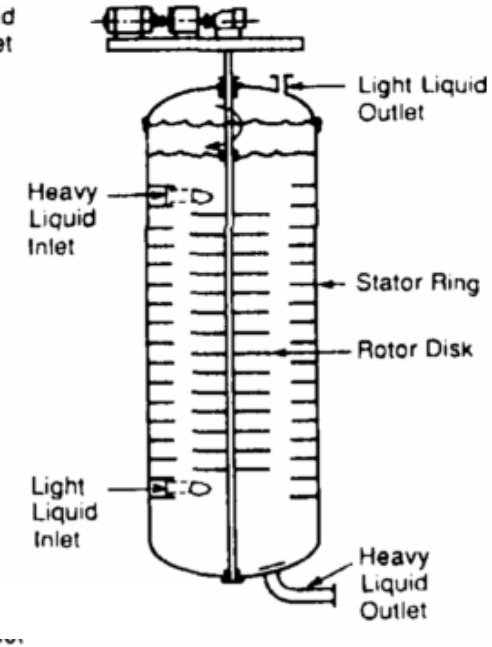


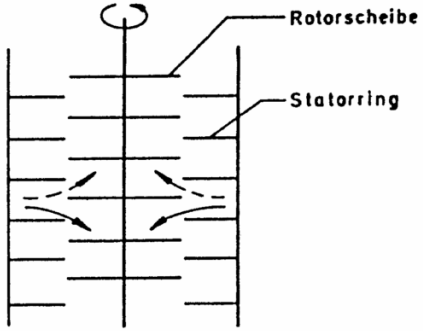
Kolona sa sitastim tavanima
-prolaskom kroz perforirane ploče stvaraju se kapljice koje dolaze u kontakt s kontinuiranom fazom (međufaznim prijenos mase), a zatim koalesciraju
-poboljšan prijenos mase

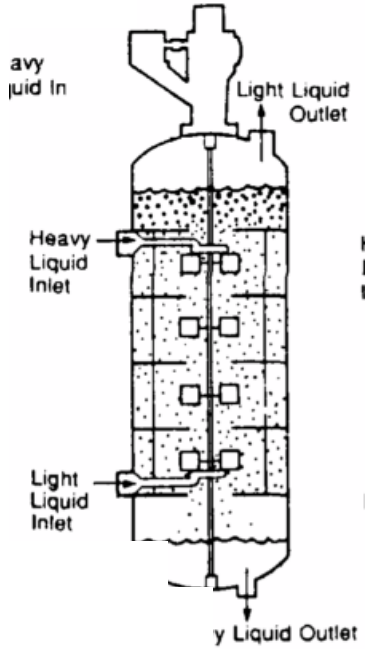


Kolona s punilom
-punilo ispunjava kolonu (npr. Rashingovi prsetnovi); smanjenje vertikalnog strujanja kontinuirane faze
- Poboljšanje prijenosa mase uz smanjenje visine kolone

Ekstrakcijske kolone s miješalom







Ekstrakcijska kolona s rotirajućim diskovima

-miješanje uz pomoć rotirajućih diskova koji se nalaze na vertikalnoj osovini

-prstenovi fiksirani s unutarnje strane kolone , smanjuju aksijalno strujanje tekućine

-dijametar rotirajućih diskova je manji od dijametra otvora prstenova

Ekstrakcijska kolona s miješalima

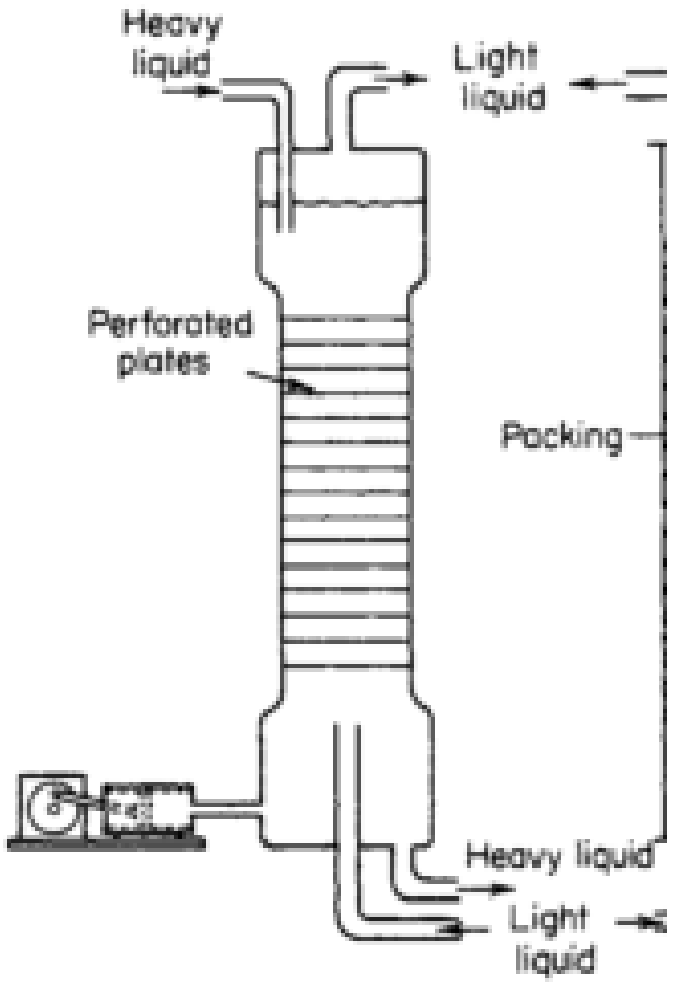
-Sastoji se od niza odjeljaka odvojenih horizontalnom pregradom učvršenom na unutarnjoj površini kolone

-Za razliku od kolone s rotirajućim diskovima odnos ima manju vrijenost omjera visine /dijametar odjeljka

-miješanje tekućine s turbinskim miješalima koji se nalaze na vertikalnoj osovini

-vertikalni odbijači smanjuju aksijalno strujanje tekućine

Ekstrakcijske kolone s pulzirajućim tokom



Ekstrakcijska kolona sa sitastim tavanima i pulzirajućim tokom

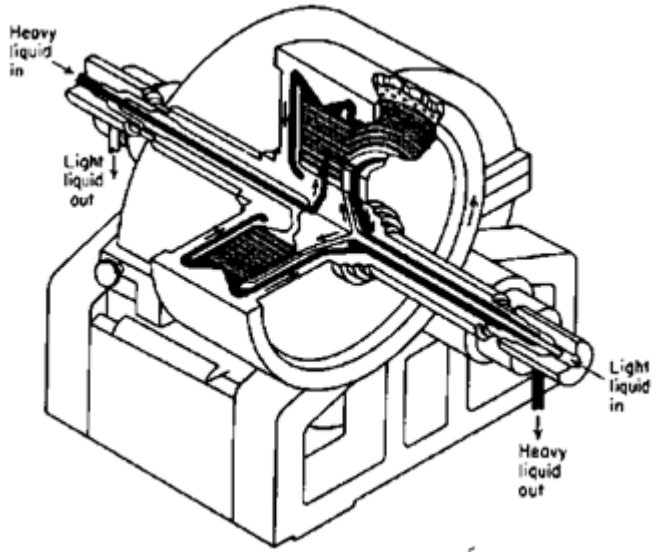
-pulziranje tekućine značajno povećava međufaznu površinu i turbulenciju (povećanje prijenosa mase)

- kolona je ispunjena horizontalno postavljenim perforiranim pločama; prolaskom tekućine kroz perforacije stvaraju se kapljice te se povećava međufazna površina.
- amplituda pulziranja tekućine =0,64-2,5 cm (linearna udaljenost između krajnjih položaja tekućine u koloni); frekvencija pulziranja=100-250 ciklusa/min

Centrifugalni ekstraktori

- Primjenjuje se centrifugalna sila koja je i do nekoliko tisuća puta veća od gravitacijske sile
- Način rada ekstraktora: kontinuirano uz protustrujno kretanje faza
- Smanjeno vrijeme kontakta faza i ubrzano razdvajanje faza za razliku od gravitacijskih ekstraktora
- Pogodni su za: tekućine slične gustoće, tekućine sklone stvaranju emulzija i ekstrakciju nestabilnih produkata metabolizma
- Prednosti: mali volumen dispergirane faze u zoni miješanja, kratko vrijeme zadržavanja, ubrzano razdvajanje faza, zaprema malu površinu, neograničen izbor volumnih odnosa dviju faza
- Nedostatci: visoki kapitalni troškovi, skupo održavanje

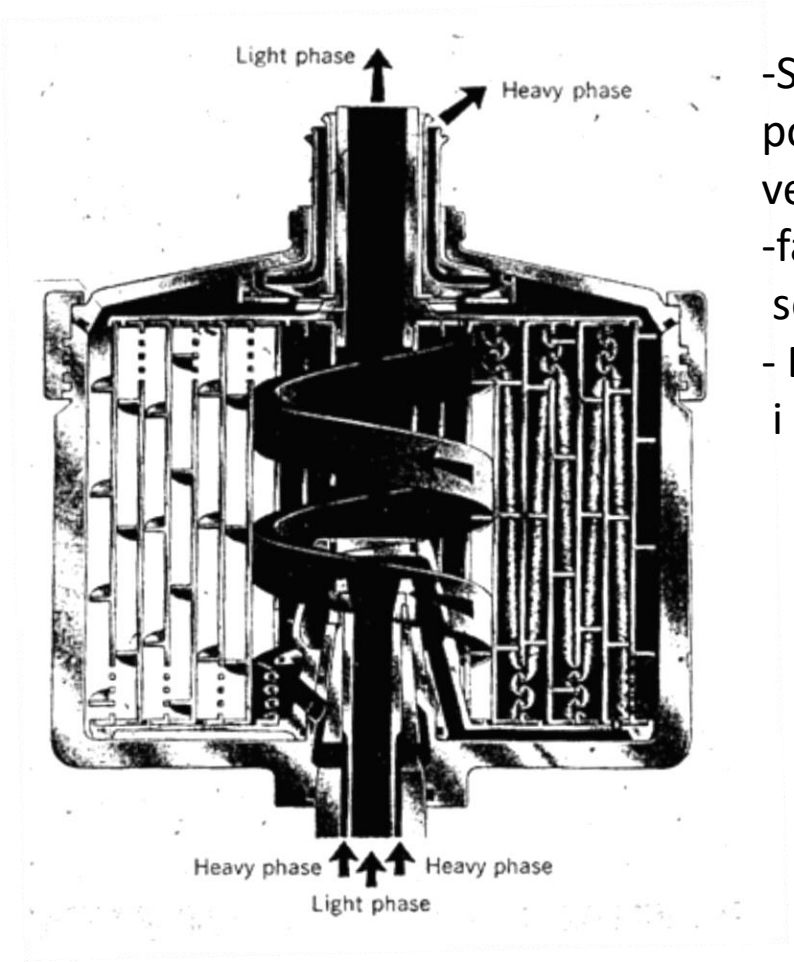
Podbielniakov ekstraktor



-cilindrični bubanj koji sadrži koncentrično postavljene perforirane cilindre
-tekućine se uvode kroz šuplju osovinu, tekućina manje gustoće uz obod bubnja, dok tekućina veće gustoće uz osovinu bubnja
-usljed rotacije bubnja oko horizontalne šuplje osovine tekućina struji radijalno; tekućina manje gustoće od oboda bubnja prema osovini, dok tekućina veće gustoće u suprotnom smjeru

Kapacitet (m3/h)	**Maksimalna brzina (okretaj/min)**	**Maksimalna centrifugalna sila x g (G)**
0,05	10.000	11.400
6,0	3.200	3.600
15,0	2.100	2.300
30,0	2.100	2.300

De Laval

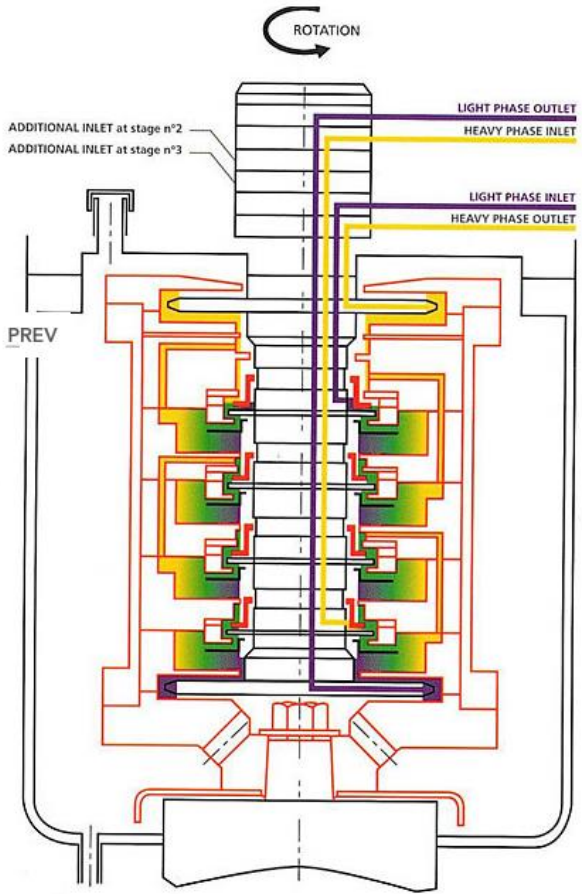


-Sastoji se od niza perforiranih koncentrično postavljenih cilindara koji rotiraju oko vertikalne osovine

-faze se gibaju u protustruji, radijalno i miješaju se kada prolaze kroz perforacije

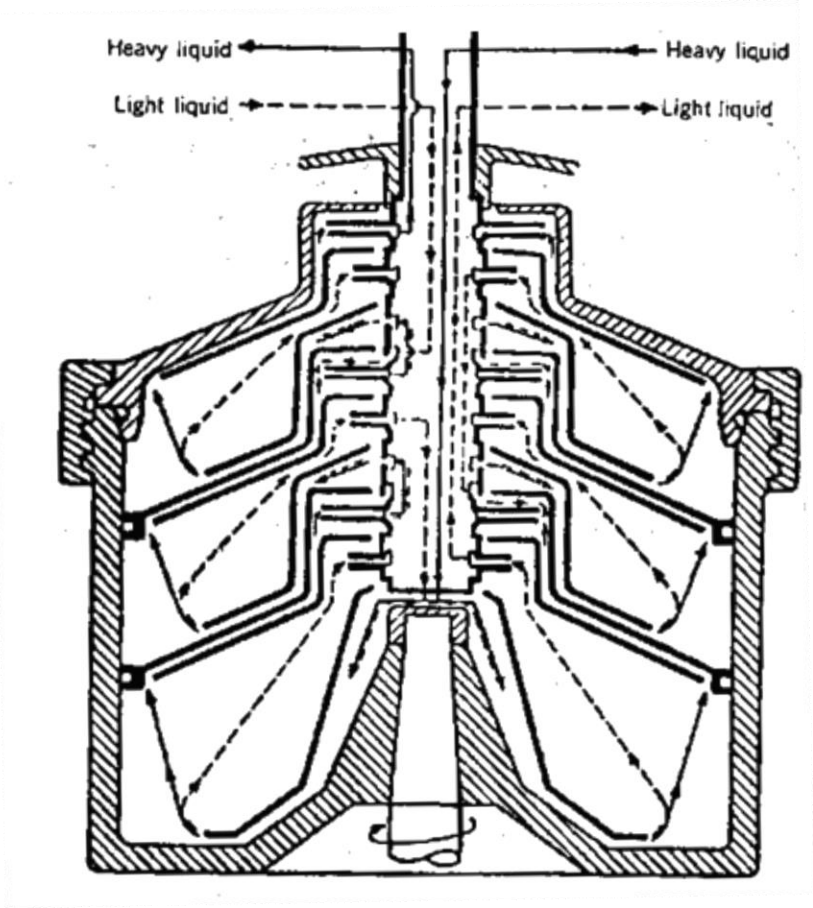
- Dužina puta tekućine kroz ekstraktor može biti i do 25 m

Višestupanjski centrifugalni ekstraktor (Rousselet-Robatel)

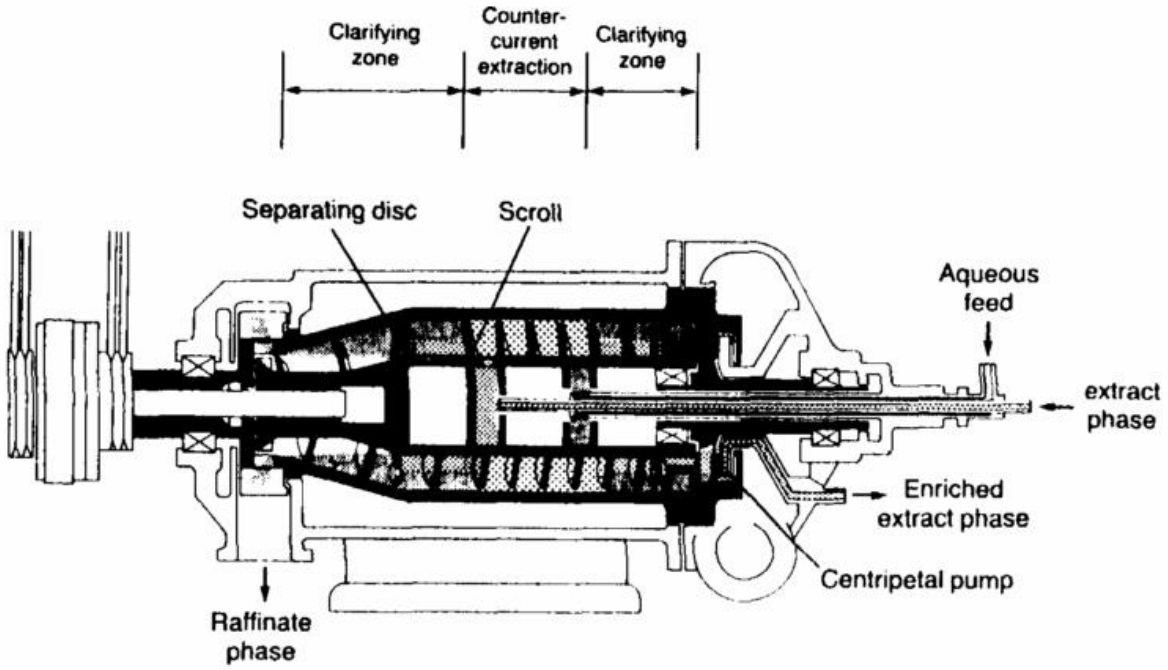


- višestupanjski ekstraktor koji može imati i do 7 stupnjeva
-tekućina manje gustoće uvodi se u najvišu komoru, a tekućina veće gustoće u najnižu komoru
-svaki stupanj ekstraktora (komora) sastoji se od odjeljka za miješanje i odjeljka za odjeljivanje faza
-u komori za miješanje stavra se fina disperzija kapljica usljed razlike u brzini rotirajućih zidova komore i nepomičnog diska
-u komori za odjeljivanje djelovanjem centrifugalne sile razvajaju se faze koje se uvode u sljedeći stupanj
-protustrujno gibanje faza unutar svakog stupnja
-položaj međufazne površine određuje se položajem pregrade

Luwesta



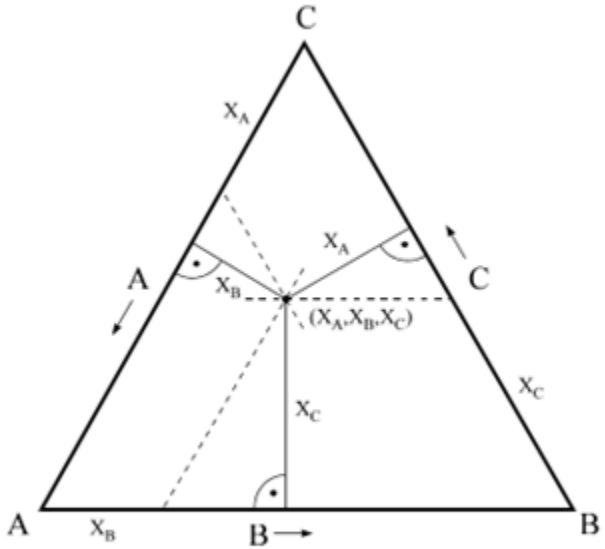
Dekanterski protustrujni Westfalia ekstraktor



TROJNE (TERNARNE) SMJESE

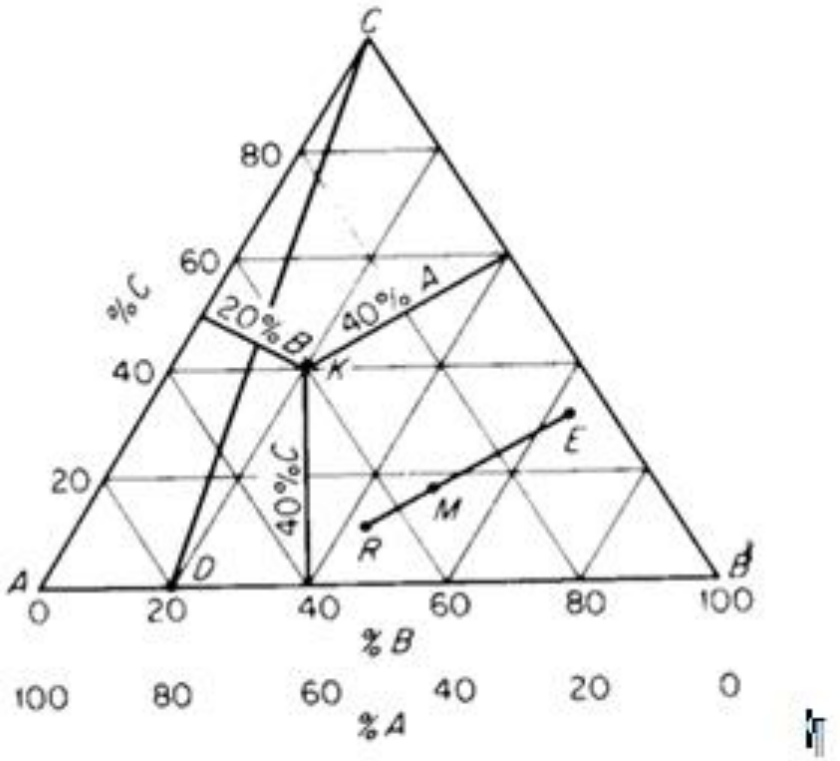
1. Tri komponente se međusobno miješaju (otapaju) u svim omjerima

Sastav trokomponentne smjese (A, B, C) može se prikazati u tzv. trokutnom dijagramu. Trokutni dijagram je istostranični trokut na čijim su koordinatama grafički prikazani ravnotežni udjeli pojedinih komponenti u ternarnom sustavu. (slika 1.). Na trokutu je ucrtana najčešće mreža povlačenjem pravaca između odgovarajućih točaka skale na stranicama trokuta. Maseni udjeli na vrhovima trokuta iznosi 1 (ili 100%) predstavlja odgovarajuću čistu komponentu (A, B i C). Tako npr. točka A najčešće označava podlogu (bez tvari koja se iz nje ekstrahira), točka B otapalo s kojim se ekstrahira (npr. organska faza-izopropil eter), a točka C otopljenu tvar u podlozi (tvar koja se ekstrahira npr. octena kiselina).



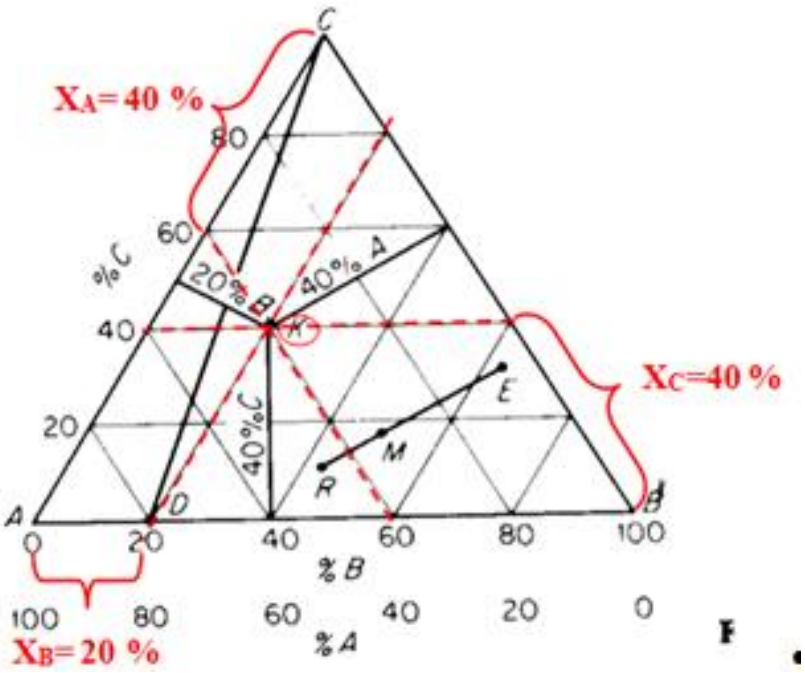
Slika Trokutni dijagram. ¶

Bilo koja točka unutar trokuta predstavlja sastav trojne ternarne smjese npr. točka K. Okomica iz točke K na stranice istostraničnog trokuta odgovaraju udjelu pripadne komponente u smjesi. Tako duljina okomice na stranicu AC predstavlja postotak B komponente (20 %), duljina okomice na stranicu BC postotak komponente A (40 %), a duljina okomice na stranicu AB postaotak komponente C (40 %) u trojnoj smjesi.



Sastav ternarne smjese u točki K može se odrediti i povlačenjem pravaca paralelnih s stranama trokuta kroz točki K, te se očita postotak svake pojedine komponente.

Smjesa je dvojna (binarna) za bilo koju točku koja se nalazi na stranicama trokuta AB, AC i BC. Npr. točka D, predstavlja dvojnu smjesu koja se sastoji od 20% tvari A i 80% tvari B.

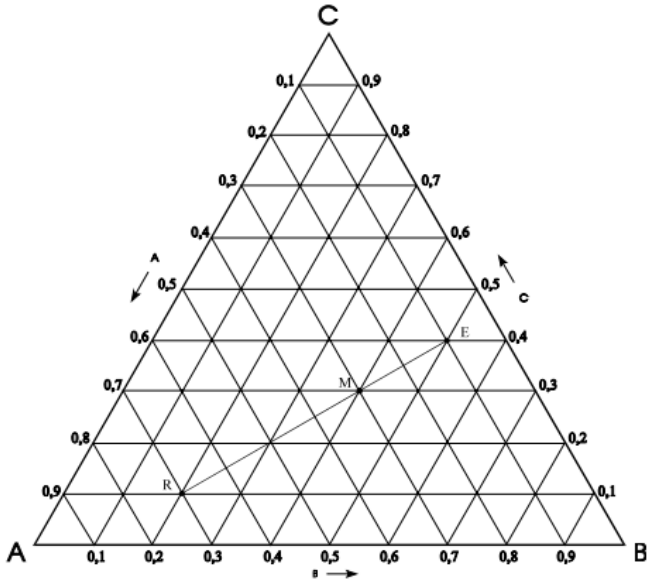


Točka miješanja

Ako se dvije ternarne smjese sastava R i E pomiješaju, dobiva se trojna smjea sastava M koja leži na pravcu RE. Sastav u točki M može se iztračunati iz masene bilance ili grafički.

Zadatak- Određivanje sastava točke miješanja.

Udjel komponente C u rafinatu iznosi 10 %, a u ekstraktu 40%. Miješanjem rafinata i ekstrakta u odnosu 1:2 sastav točke miješanja može se izračunati iz masene bilance komponente C. Sastav točaka R i E je ucrtan u trokutni dijagram, a položaj točke miješanja na pravcu ovisi o odnosu masa R i E koje se miješaju.



Trokutni dijagram

Sastav rafinata i ekstrakta očita se iz trokutnog dijagrama: $x_{A,R}$ =0,7, $x_{B,R}$ = 0,2, $x_{C,R}$ =0,1 te $x_{A,E}$ =0,1, $x_{B,E}$ = 0,5, $x_{C,E}$ =0,4.

Masena bilanca:

$m_R + m_E = m_M$

Masena bilanca za komponentu C

$m_R x_{C,R} + m_E x_{C,E} = m_M x_{C,M}$

$x_{C,M} = (m_R x_{C,R} + m_E x_{C,E})/(m_R + m_E)$

$x_{C,M} = (0{,}5\ x_{C,R} + x_{C,E})/1{,}5$

$x_{C,M} = (0{,}5\ 0{,}1 + 0{,}4)/1{,}5 = 0{,}3$

Isti postupak se ponavlja za komponente A i B

TROJNE (TERNARNE) SMJESE

2. Tri komponente s jednim parom djelomično topljivih komponenata (A i B)

Komponente A i C i komponente B i C miješaju se u svim omjerima, dok se komponente A i B samo djelomično otapaju jedna u drugoj. Miješanjem određenih volumena tekućine A i tekućine B nastaje binarna smjesa prikazana točkom J na gornjoj slici. Prestankom miješanja dolazi do razdvajanja faza tj. formiranja dviju odijeljenih tekućih faza od kojih je jedna prikazana točkom L (faza koja sadrži više komponente A), a druga prikazana točkom K (faza koja sadrži više komponente B). Količine faza ovise o poziciji točke J. Točke na slici gore (L, R, P, K, M, J), označavaju sastav pojedinih faza, odnosno mješavina faza (M i J. Krivulja L-R-P-E-K naziva se binodalna krivulja topivosti a u literature je još poznata kao i krivulja toljivosti. Svaka mješavina komponenti iznad površine omeđene krivuljom topljivosti je homogena jednofazna otopina tri komponente. Svaka mješavina mješavina ispod krivulje topljivosti (npr. točka M), uspostavom ravnotežnog stanja, formirati dvije tekuće faze R i E. Točka M prolazi dužinom RE koja se se naziva i ravnotežni pravac koji spaja lijevu i desnu stranu krivulje topljivosti

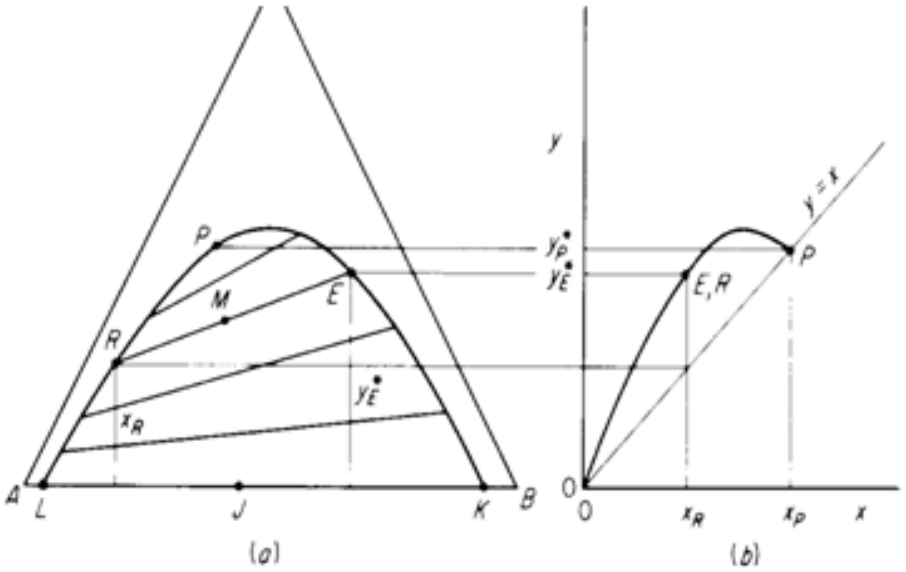


Figure 10.3 System of three liquids, A and B partially miscible.

Postoji beskonačan broj ravnotežnih pravaca, koji su nagnuti na jednu stranu i rijetko su paralelni. U točki P sastav rafinata i ekstrakta nakon odjeljivanja faza je identičan i ne nalazi se na maksimumu krivulje topljivosti. Sa slike je vidljivo da je postotak komponente C u E veći nego u R. Mogući je i obrnut slučaj kada je postotak komponente C u R veći nego u E, pa ravnotežni pravci imaju negativni koeficijent smjera. Krivulja topljivosti može se upotrijebiti za interpolaciju ravnotežnih pravaca kada je eksperimentalno određen manji broj ravnotežnih pravaca.

Osim dijagrama s istostraničnim trokutom za prikazivanje sastava ternarnih smjesa primjenjuju se i tzv. pravokutni dijagrami. Oni prikazuju ovisnost masenog udjela dviju komponenti ternarne smjese za ekstrakt i rafinat.

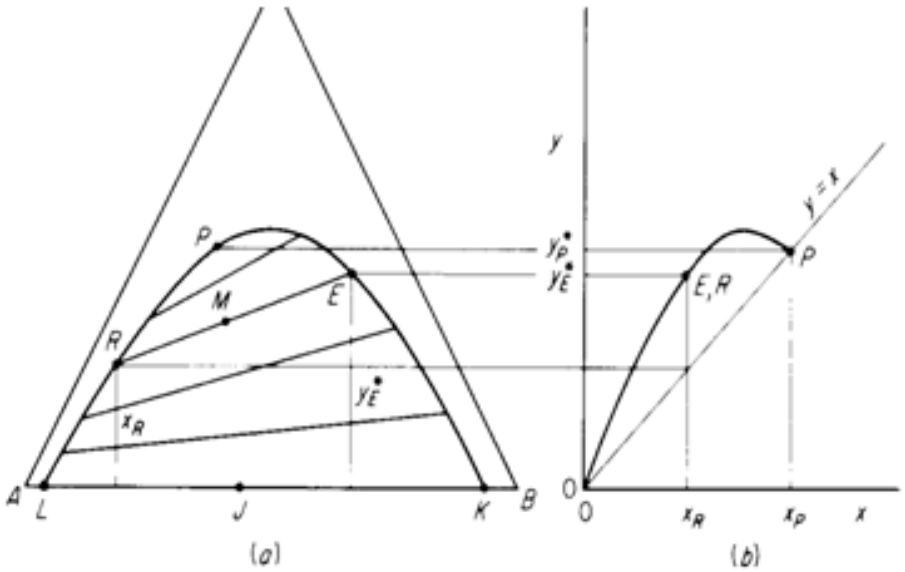


Figure 10.3 System of three liquids, A and B partially miscible.

Utjecaj temperature

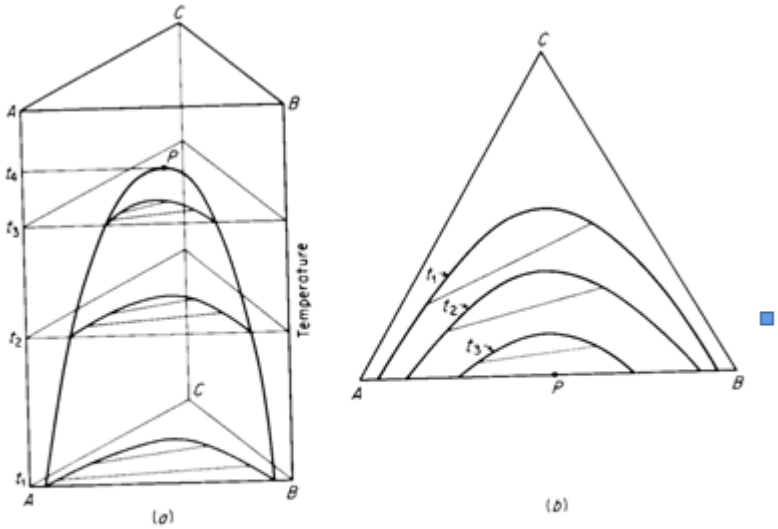


Figure 10.4 Effect of temperature on ternary equilibria.

Zadatak 1.

Na kraju procesa kemijske sinteze potrebno je izdvojiti octenu kiselinu iz vodena otopine kontinuiranom višestupanjskom unakrsnom ekstrakcijom. Maseni tok vodene otopine iznosi 2000 kg/h, a koncentracija octene kiseline 45 %. Odnos masenog protoka otapala za ekstrakciju i mase otapala u vodenoj otopini (L/F_S) iznosi 1.

a) Koliko je stupnjeva ekstrakcije potrebno da bi koncentracija octene kiseline u vodenoj otopini pala na 10 %?

b) Izračunajte stupanj separacije octene kiseline (G). Stupanj separacije je omjer mase octene kiseline u ekstraktu i mase octene kiseline zaostale u rafinatu.

c) Koliko je potrebno otapala za jednostupanjsku ekstrakciju ako sastav rafinata i ekstrakta odgovara sastavu rafinata (R6) i ekstraktora (E6) u zadnjem stupnju unakrsne ekstrakcije (izračunato pod a) ?

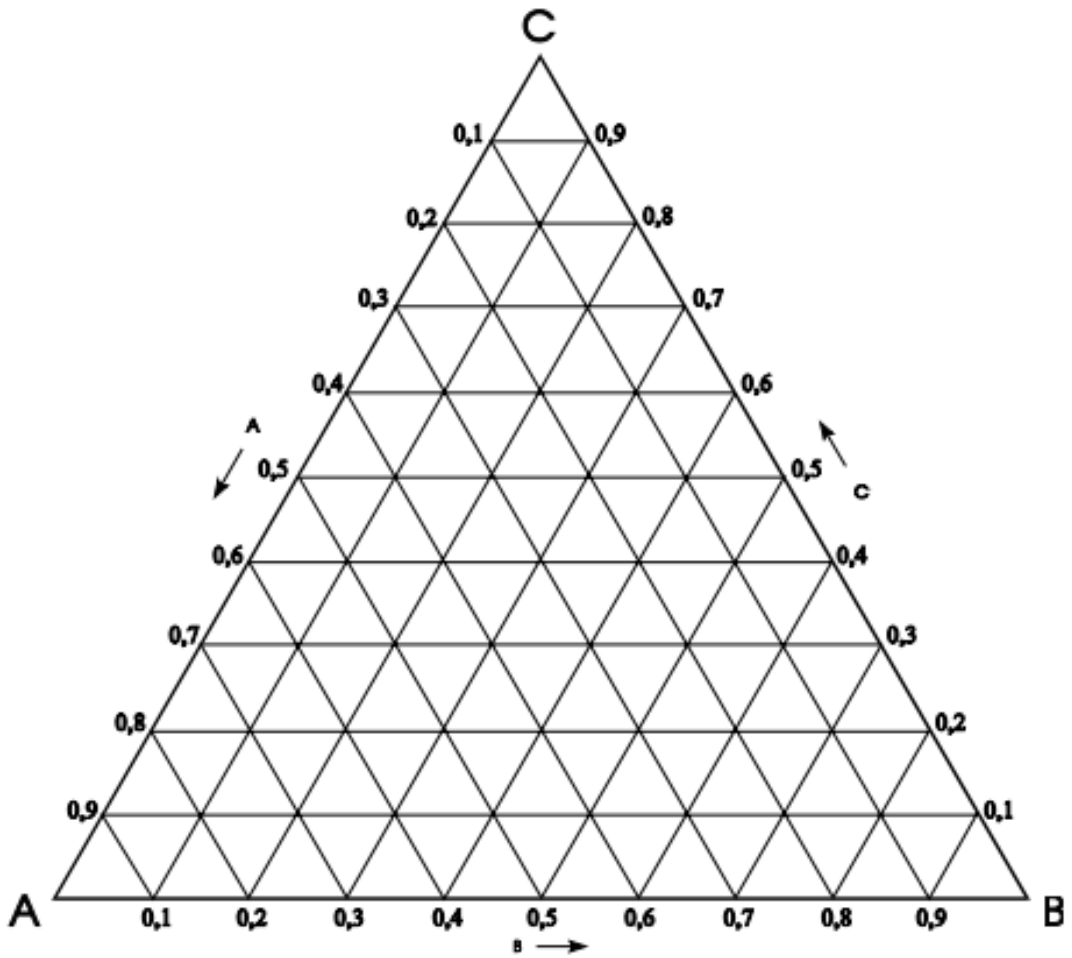
d) Ako se ekstrakcija provodi kontinuirano u protustruji koliko je stupnjeva ekstrakcije potrebno da bi koncentracija octene kiseline u vodenoj fazi (rafinatu) pala na 10 % ? Izračunajte maseni protok rafinata i ekstrakta za svaki pojedini teorijski (ravnotežni) stupanj. Zadani protok otapala iznosi 2649 kg/h.

Ravnotežni sastav rafinata i ekstrakta (maseni udjel)

ekstrakt			**rafinat**		
octena kiselina	voda	izopropil eter	octena kiselina	voda	izopropil eter
0,002	0,005	0,993	0,007	0,981	0,012
0,004	0,007	0,989	0,014	0,971	0,015
0,008	0,008	0,984	0,029	0,955	0,016
0,019	0,010	0,971	0,064	0,917	0,019
0,048	0,019	0,933	0,133	0,844	0,023
0,114	0,039	0,847	0,255	0,711	0,034
0,216	0,069	0,715	0,367	0,589	0,044
0,311	0,108	0,581	0,443	0,451	0,106
0,362	0,151	0,487	0,464	0,371	0,165

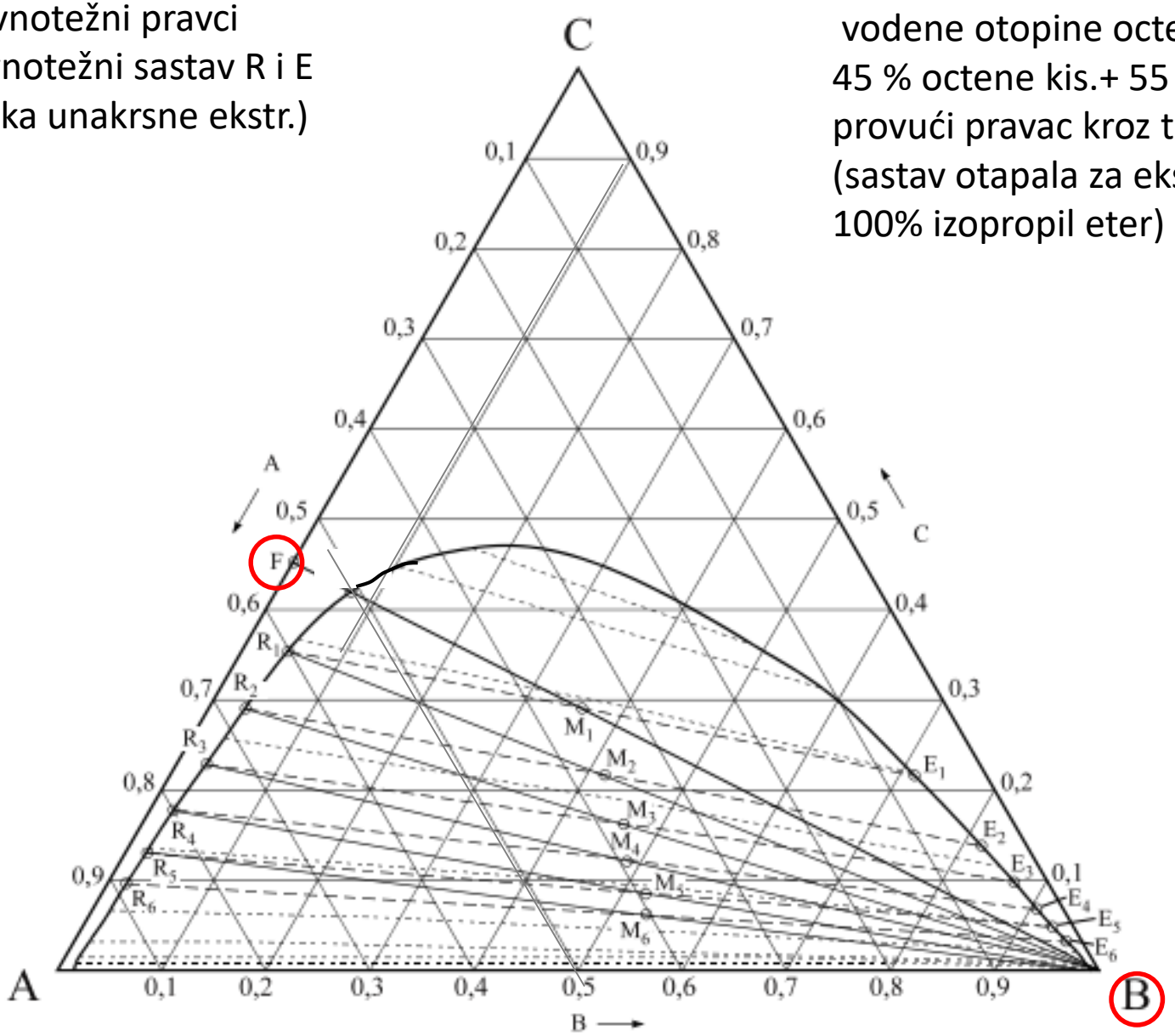
a) Nacrtati fazni dijagram (A- voda, B- izopropil eter, C-octena kiselina)

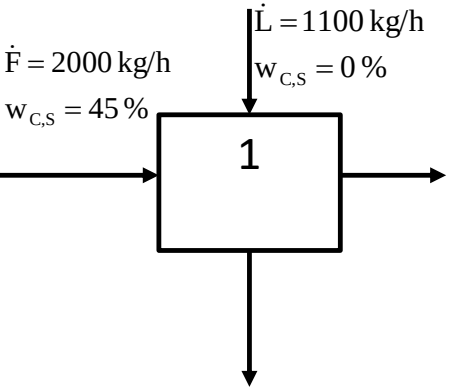
- ucrtati točke sastava za rafinat i ekstrakt, te nacrtati ravnotežne pravce
- kroz točke povući binodalnu krivulju



..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)

-Nacrtati točku F (sastav vodene otopine octene kiseline; 45 % octene kis.+ 55 % vode), provući pravac kroz točku F i B (sastav otapala za ekstrakciju, 100% izopropil eter)



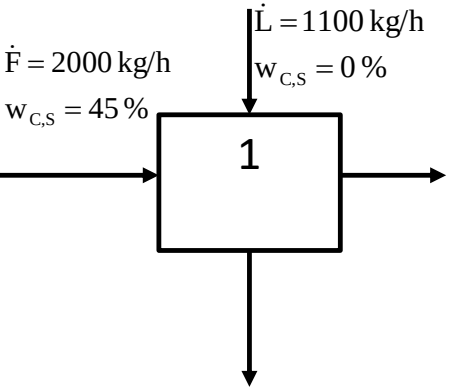


Točka M1 nalazi se na dužini FB. Sastav M1 odredi se iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S} = \dot{M}_1 \cdot w_{C,M1}$$

$$\dot{M}_1 = \dot{F} + \dot{L}$$

$$w_{C,M1} = \frac{\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S}}{\dot{F} + \dot{L}} = \frac{2000 \cdot 0{,}45 + 1100 \cdot 0}{2000 + 1100} = 0{,}29$$



Točka M1 nalazi se na dužini FB. Sastav M1 odredi se iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

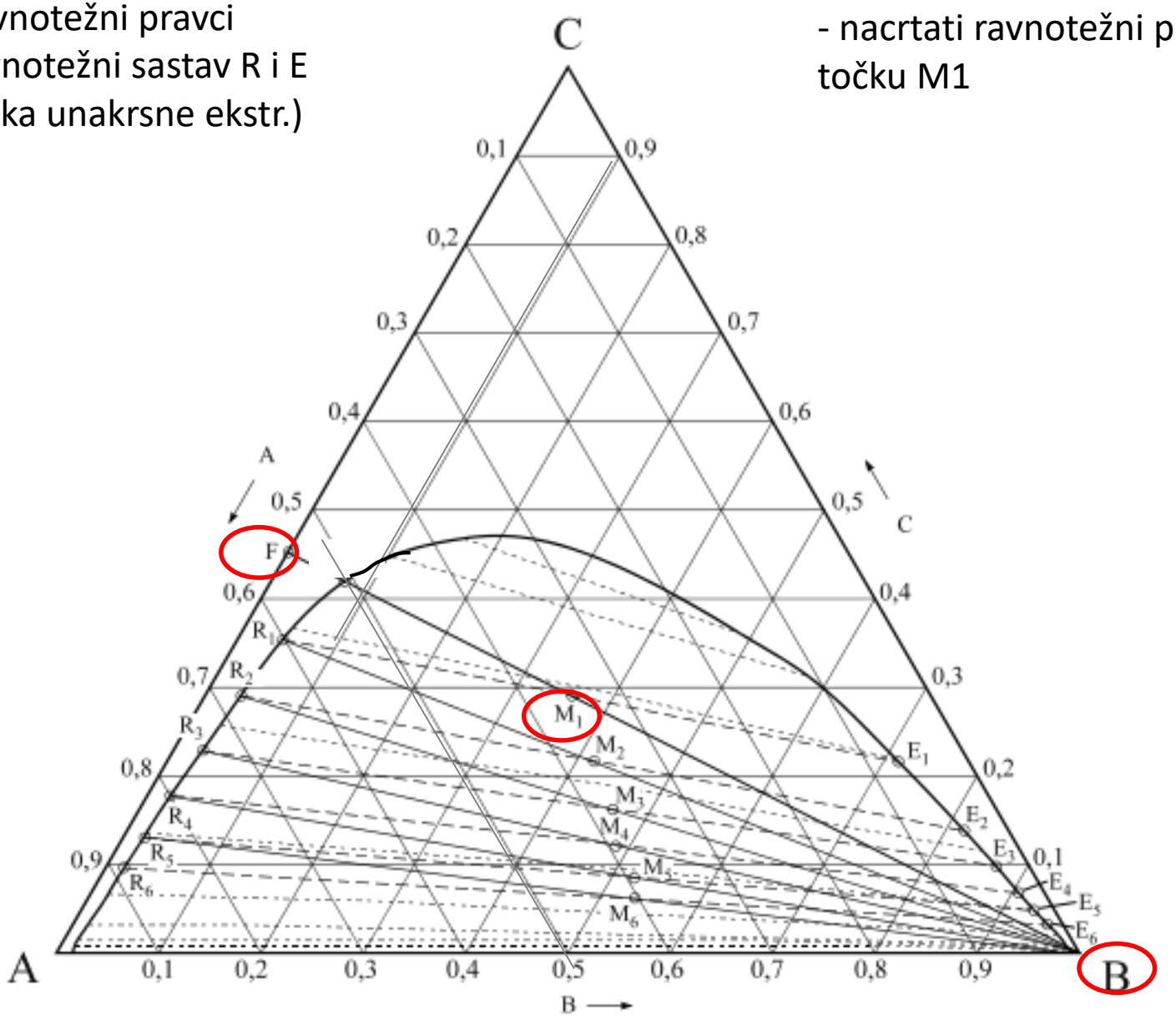
$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S} = \dot{M}_1 \cdot w_{C,M1}$$

$$\dot{M}_1 = \dot{F} + \dot{L}$$

$$w_{C,M1} = \frac{\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S}}{\dot{F} + \dot{L}} = \frac{2000 \cdot 0{,}45 + 1100 \cdot 0}{2000 + 1100} = 0{,}29$$

..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)

-nacrtati točku M1 na dužini FB
- nacrtati ravnotežni pravac kroz točku M1



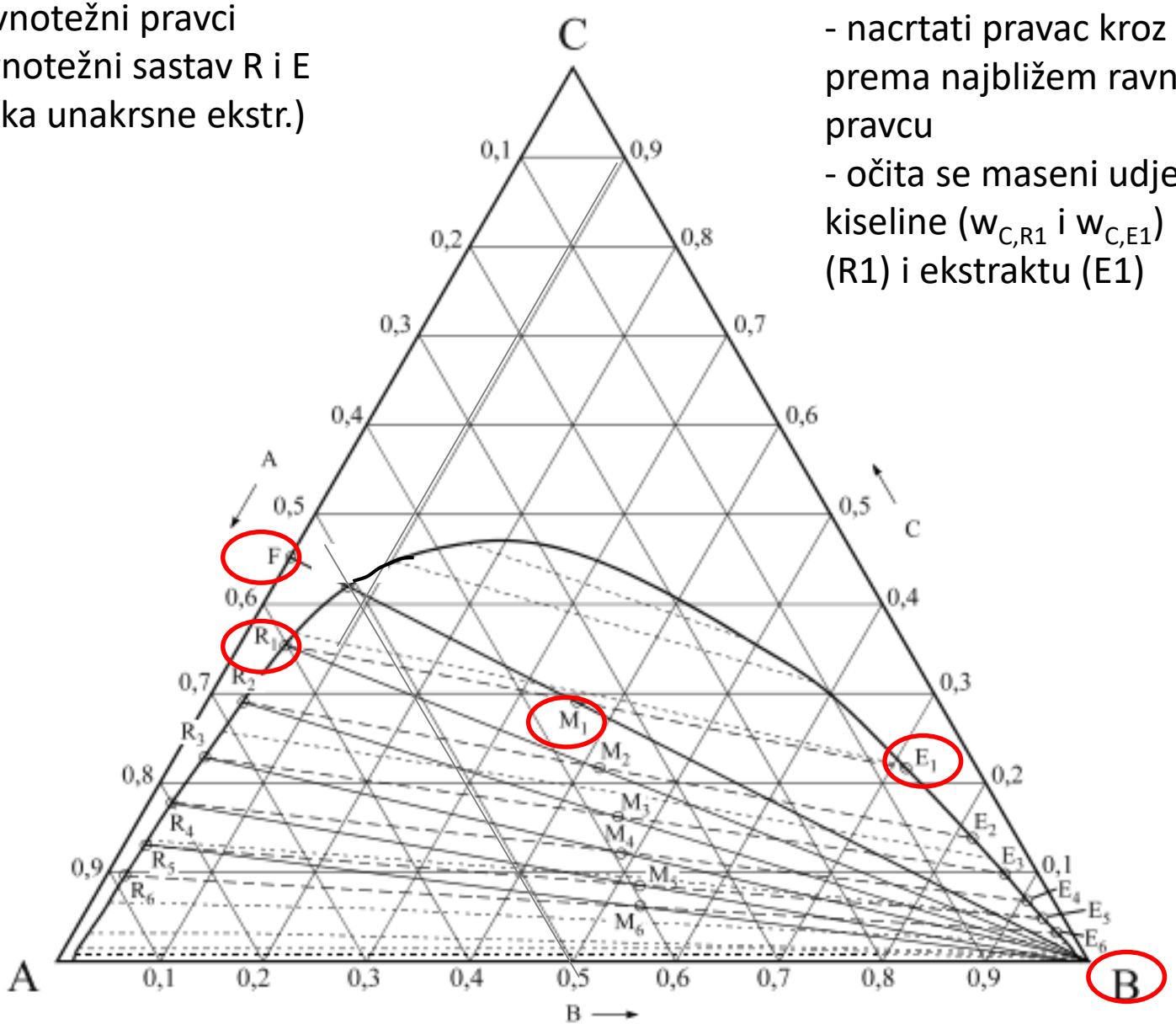
..... ravnotežni pravci

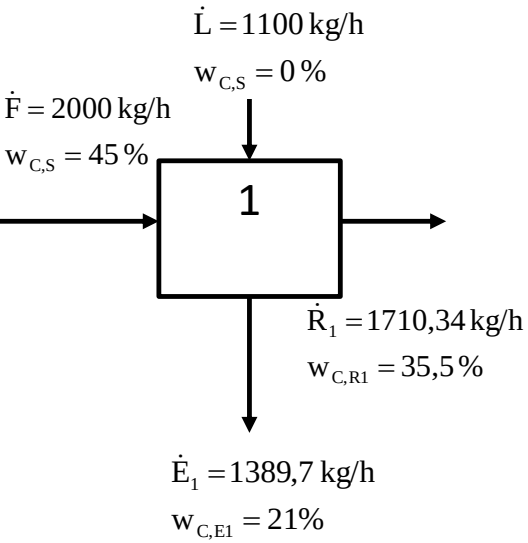
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E (višestupanjska unakrsne ekstr.)

-Nacrati točku M1 na dužini FB

- nacrtati pravac kroz točku M1 prema najbližem ravnotežnom pravcu

- očita se maseni udjel octene kiseline ($w_{C,R1}$ i $w_{C,E1}$) u rafinatu (R1) i ekstraktu (E1)





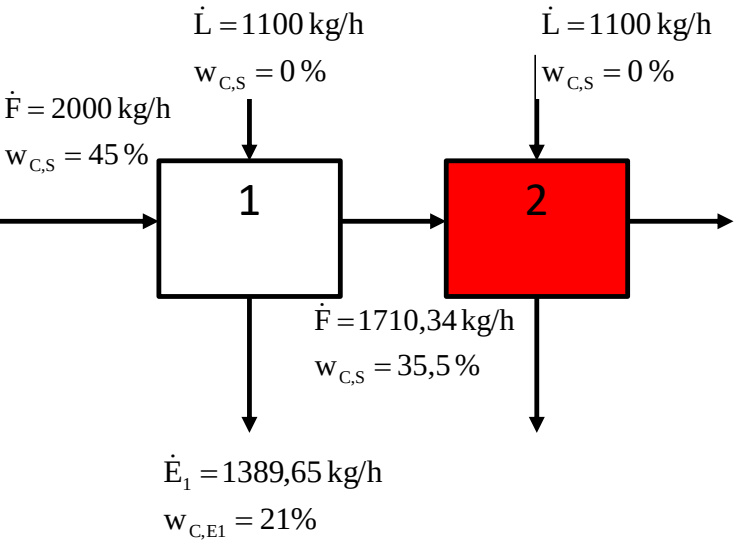
Određivanje masenog protoka E1 i R1 iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

$$\dot{R}_1 \cdot w_{C,R1} + \dot{E}_1 \cdot w_{C,E1} = \dot{M}_1 \cdot w_{C,M1}$$

$$\dot{M}_1 = E_1 + R_1$$

$$\dot{E}_1 = \dot{M}_1 \frac{(w_{C,M1} - w_{C,R1})}{(w_{C,E1} - w_{C,R1})} = 3100 \cdot \frac{0{,}29 - 0{,}355}{0{,}21 - 0{,}355} = 1389{,}7\ \text{kg/h}$$

$$\dot{R}_1 = \dot{M}_1 - \dot{E}_1 = 3100 - 1389{,}64 = 1710{,}3\ \text{kg/h}$$



Izračuna se sastav M2 iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

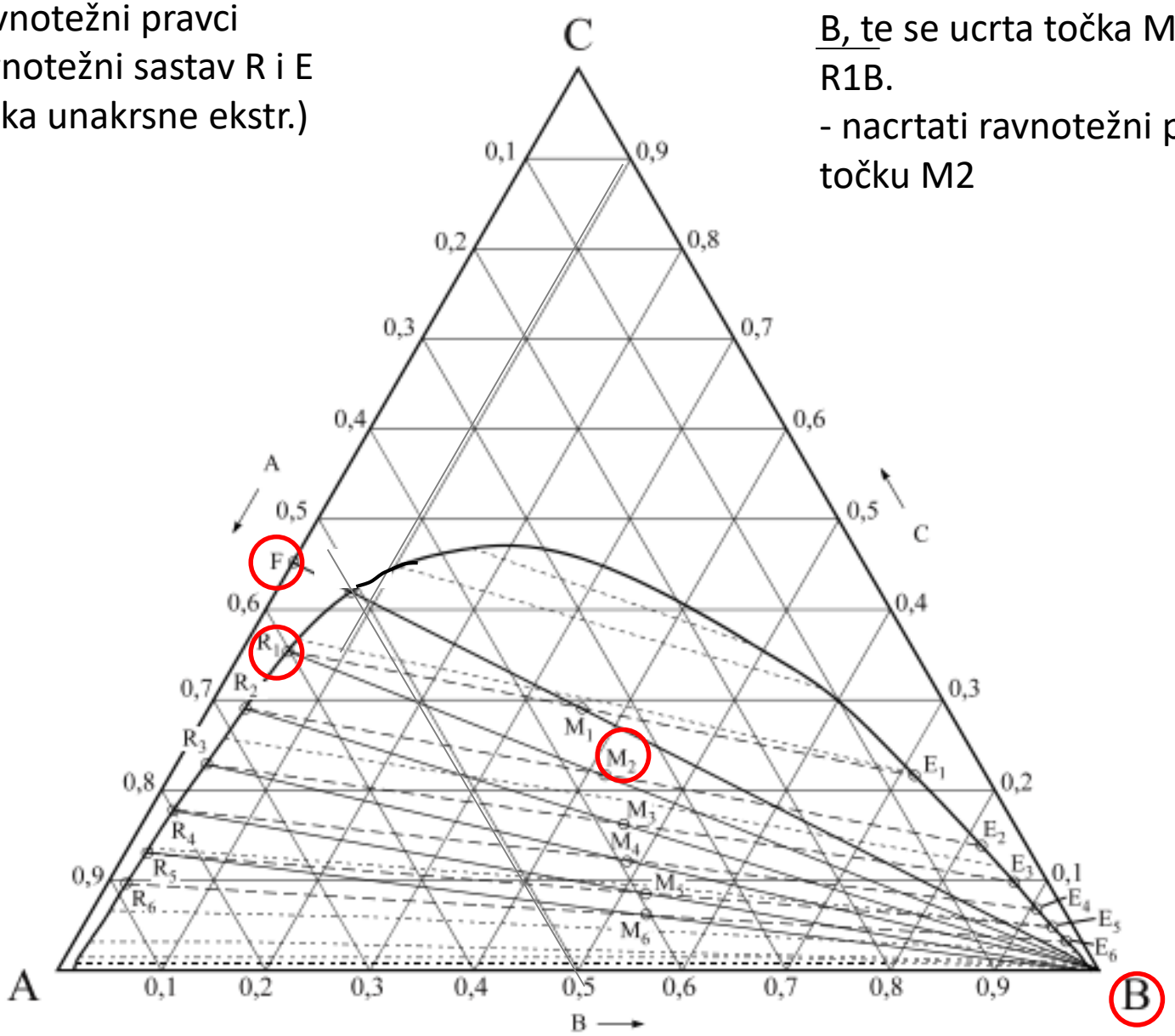
$$\dot{R}_1 \cdot w_{C,R1} + \dot{L} \cdot w_{C,S} = \dot{M}_2 \cdot w_{C,M2}$$

$$\dot{M}_2 = \dot{R}_1 + \dot{L}$$

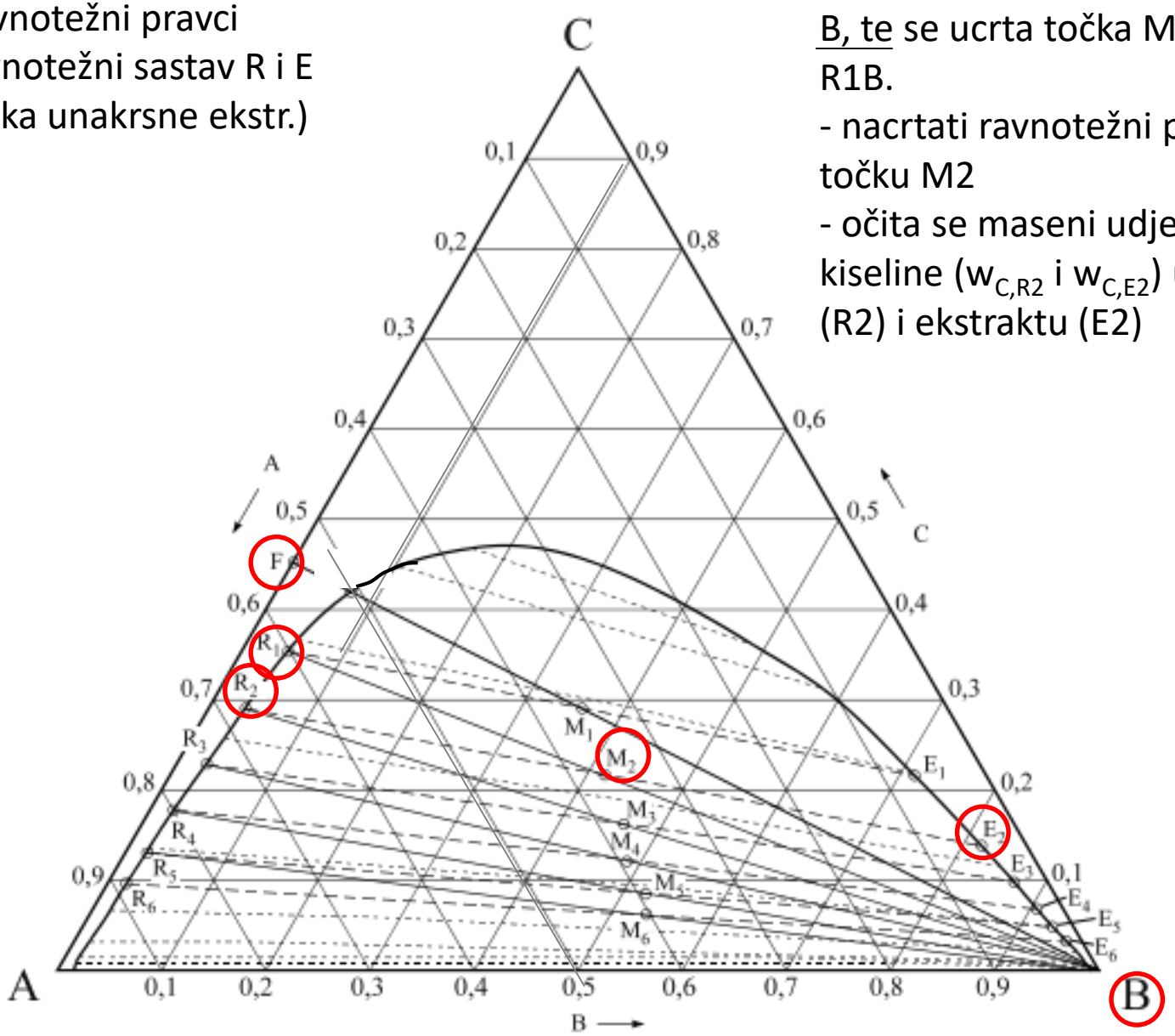
$$w_{C,M2} = \frac{\dot{R}_1 \cdot w_{C,R1} + \dot{L} \cdot w_{C,S}}{\dot{R}_1 + \dot{L}} = \frac{1710{,}3 \cdot 0{,}355 + 1100 \cdot 0}{1710{,}3 + 1100} = 0{,}216$$

..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)

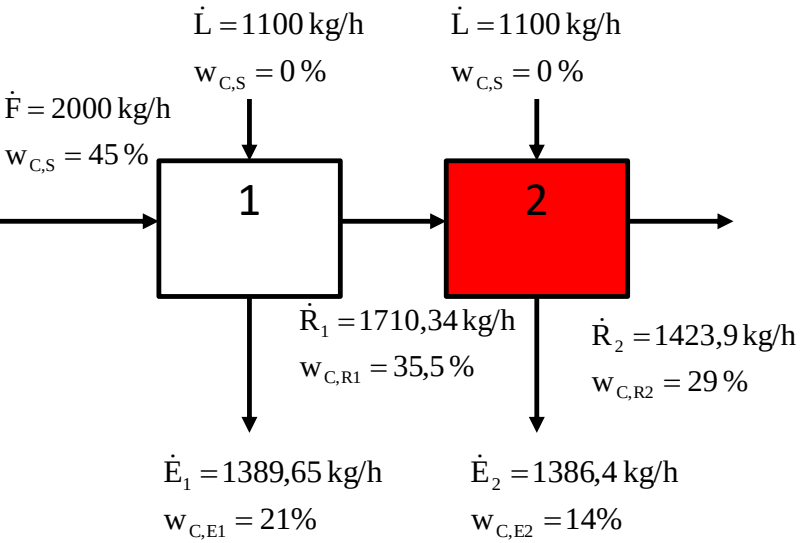
-Povuće se pravac kroz točke R1 i B, te se ucrta točka M2 na pravcu R1B.
- nacrtati ravnotežni pravac kroz točku M2



..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)



-Povuće se pravac kroz točke R1 i B, te se ucrta točka M2 na pravcu R1B.
- nacrtati ravnotežni pravac kroz točku M2
- očita se maseni udjel octene kiseline ($w_{C,R2}$ i $w_{C,E2}$) u rafinatu (R2) i ekstraktu (E2)



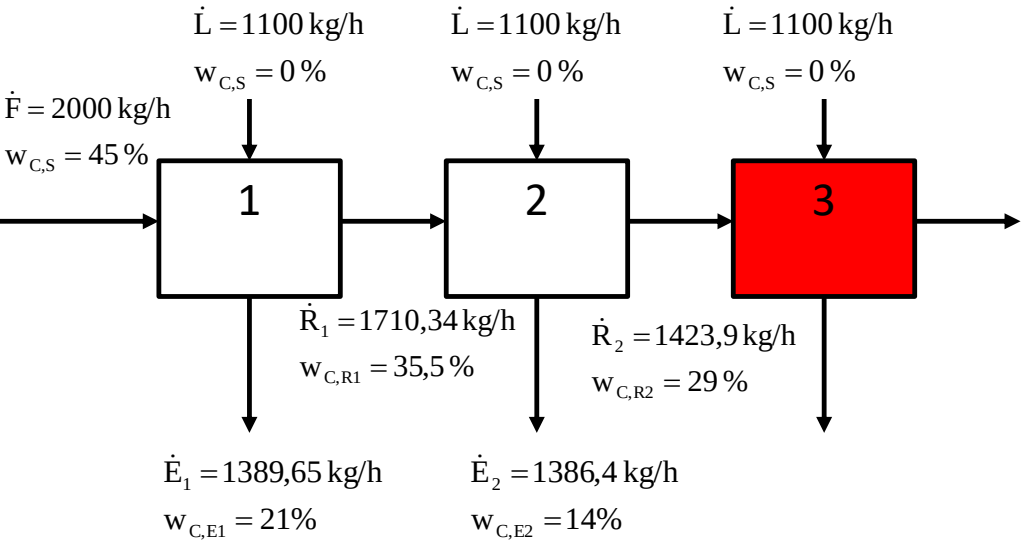
Određivanje masenog protoka E1 i R1 iz bilanci mase octene kiseline (C) i bilance mase otapala:

$$\dot{R}_2 \cdot w_{C,R2} + \dot{E}_2 \cdot w_{C,2} = \dot{M}_2 \cdot w_{C,M2}$$

$$\dot{M}_2 = E_2 + R_2$$

$$\dot{E}_2 = \dot{M}_2 \frac{(w_{C,M2} - w_{C,R2})}{(w_{C,E2} - w_{C,R2})} = 2810{,}3 \cdot \frac{0{,}216 - 0{,}29}{0{,}14 - 0{,}29} = 1386{,}4\ kg/h$$

$$\dot{R}_2 = \dot{M}_2 - \dot{E}_2 = 2810{,}3 - 1386{,}4 = 1423{,}9\ kg/h$$



Izračuna se sastav M3 iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

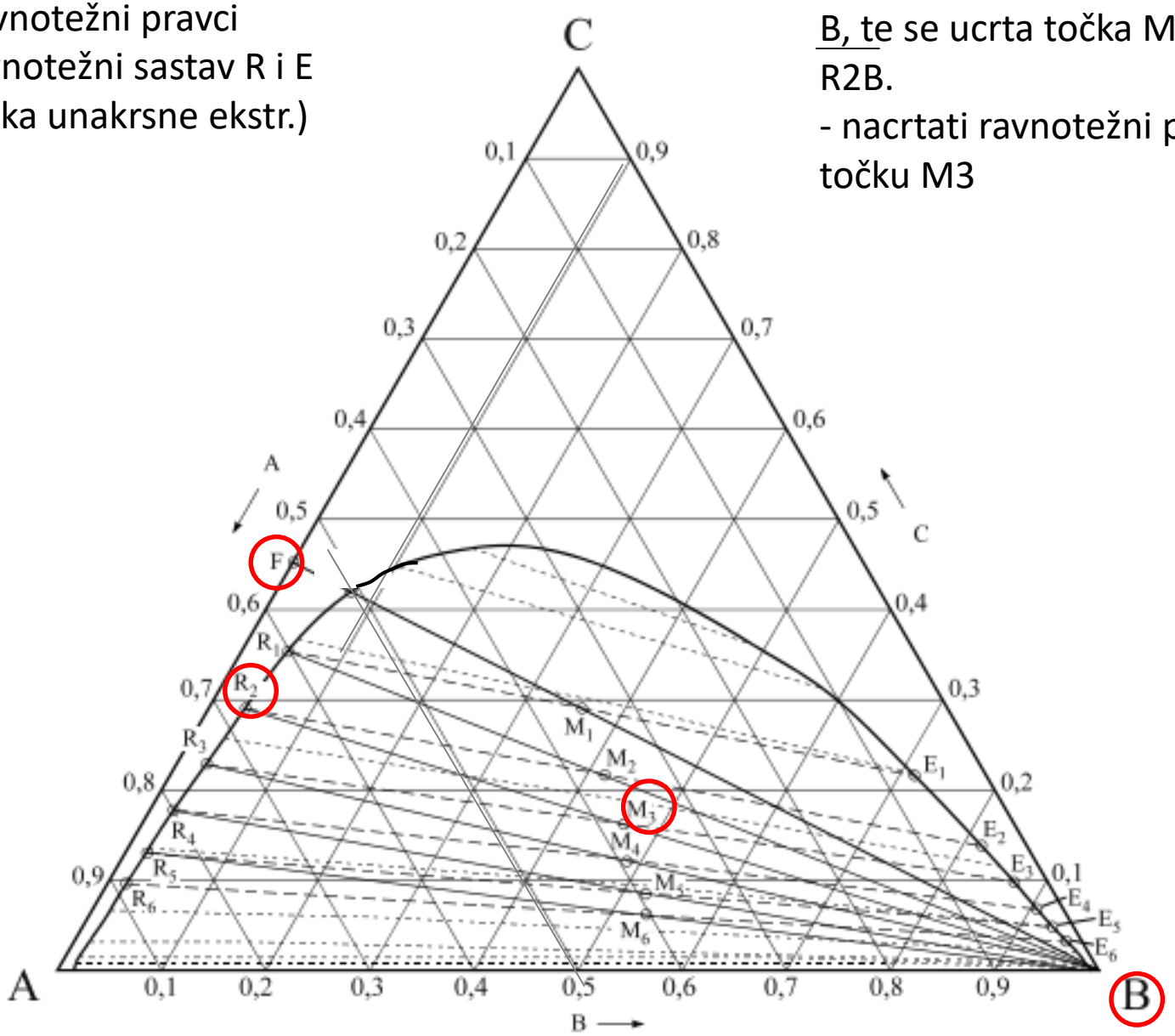
$$\dot{R}_2 \cdot w_{C,R2} + \dot{L} \cdot w_{C,S} = \dot{M}_3 \cdot w_{C,M3}$$

$$\dot{M}_3 = \dot{R}_2 + \dot{L}$$

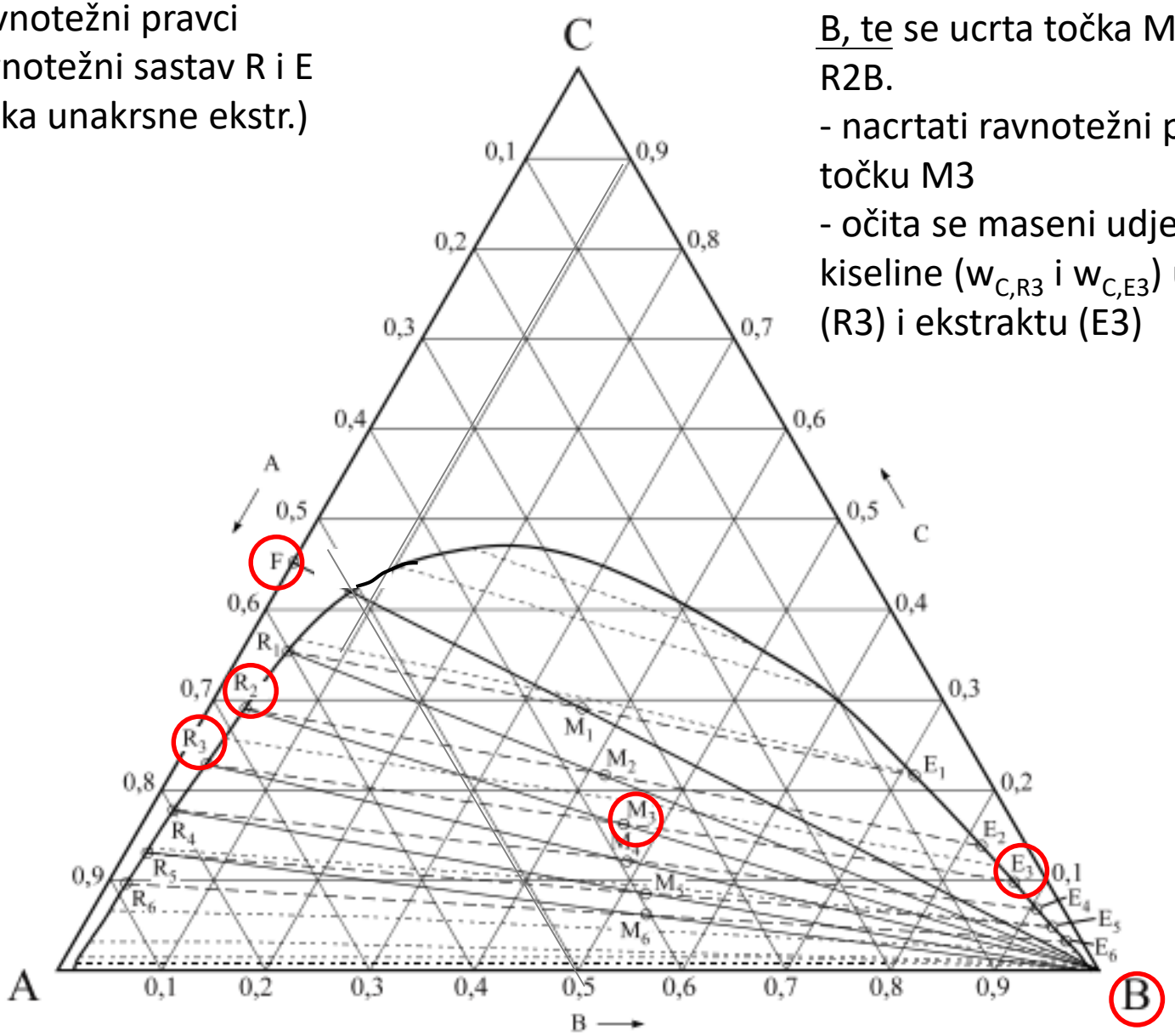
$$w_{C,M3} = \frac{\dot{R}_2 \cdot w_{C,R2} + \dot{L} \cdot w_{C,S}}{\dot{R}_2 + \dot{L}} = \frac{1423{,}9 \cdot 0{,}29 + 1100 \cdot 0}{1423{,}9 + 1100} = 0{,}16$$

..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)

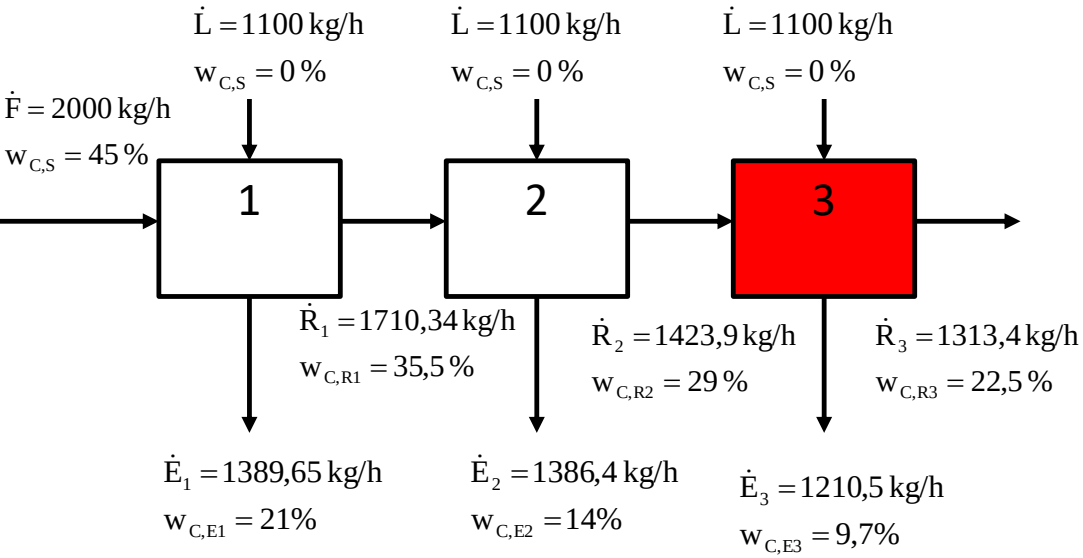
-Povuće se pravac kroz točke R2 i B, te se ucrta točka M3 na pravcu R2B.
- nacrtati ravnotežni pravac kroz točku M3



..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)



-Povuće se pravac kroz točke R2 i B, te se ucrta točka M3 na pravcu R2B.
- nacrtati ravnotežni pravac kroz točku M3
- očita se maseni udjel octene kiseline ($w_{C,R3}$ i $w_{C,E3}$) u rafinatu (R3) i ekstraktu (E3)



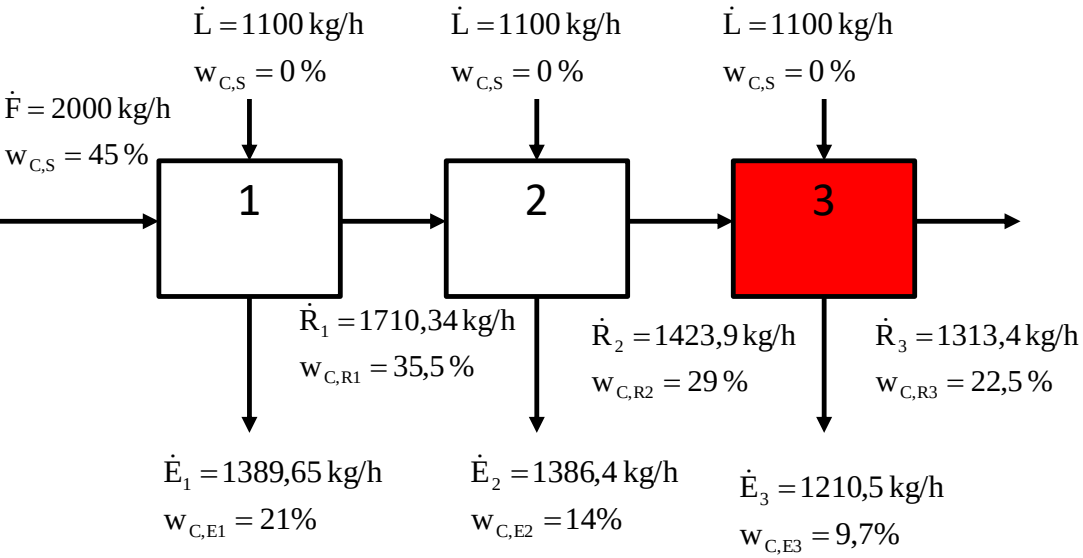
Određivanje masenog protoka E3 i R3 iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

$$\dot{R}_3 \cdot w_{C,R3} + \dot{E}_3 \cdot w_{C,3} = \dot{M}_3 \cdot w_{C,M3}$$

$$\dot{M}_3 = E_3 + R_3$$

$$\dot{E}_3 = \dot{M}_3 \frac{(w_{C,M3} - w_{C,R3})}{(w_{C,E3} - w_{C,R3})} = 2523{,}9 \cdot \frac{0{,}16 - 0{,}225}{0{,}097 - 0{,}16} = 1210{,}5 \text{ kg/h}$$

$$\dot{R}_3 = \dot{M}_3 - \dot{E}_3 = 2523{,}9 - 1210{,}5 = 1313{,}4 \text{ kg/h}$$



Određivanje masenog protoka E3 i R3 iz bilance mase octene kiseline (C) i bilance mase otapala:

$$\dot{R}_3 \cdot w_{C,R3} + \dot{E}_3 \cdot w_{C,3} = \dot{M}_3 \cdot w_{C,M3}$$

$$\dot{M}_3 = E_3 + R_3$$

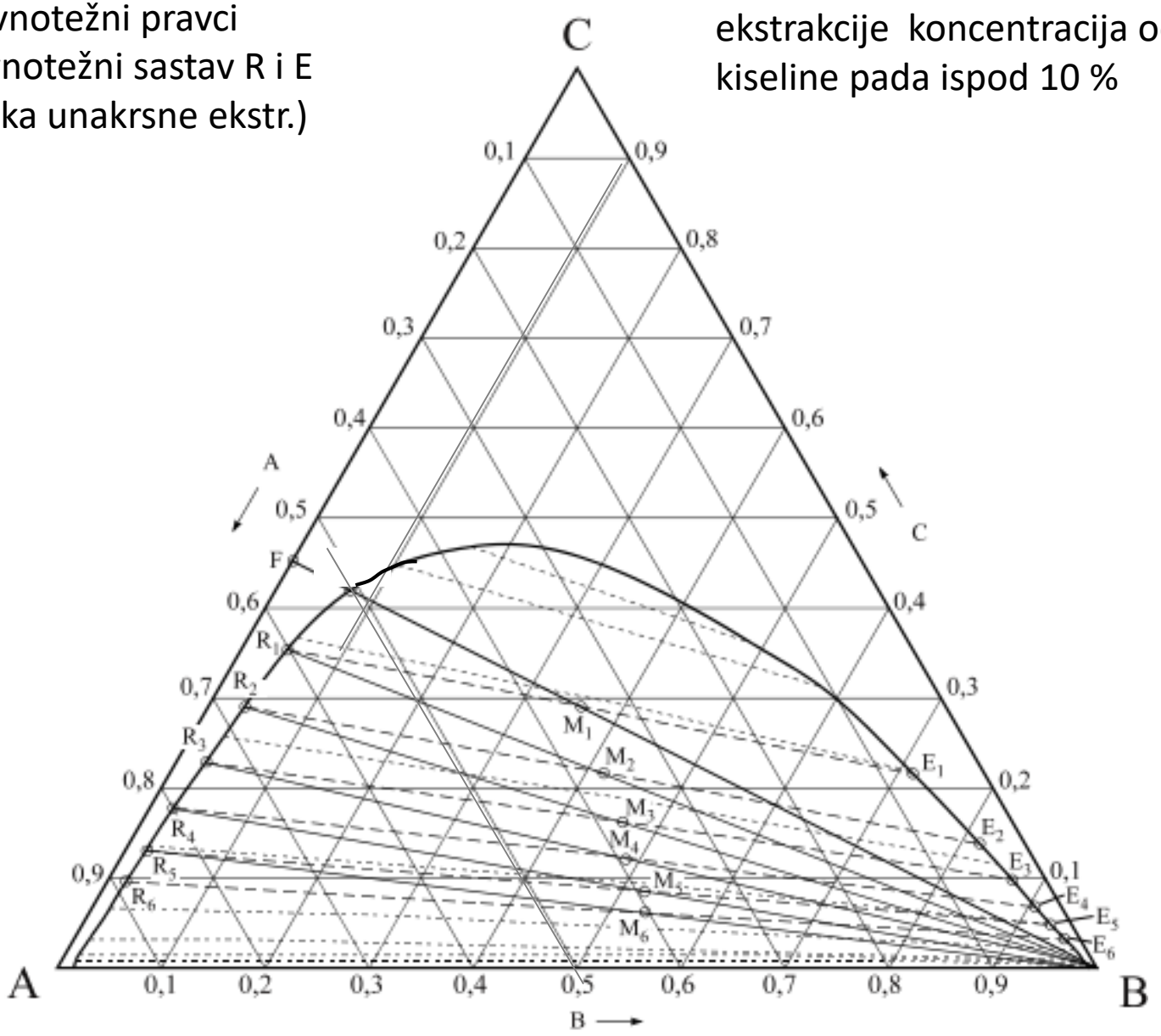
$$\dot{E}_3 = \dot{M}_3 \frac{(w_{C,M3} - w_{C,R3})}{(w_{C,E3} - w_{C,R3})} = 2523{,}9 \cdot \frac{0{,}16 - 0{,}225}{0{,}097 - 0{,}16} = 1210{,}5 \text{ kg/h}$$

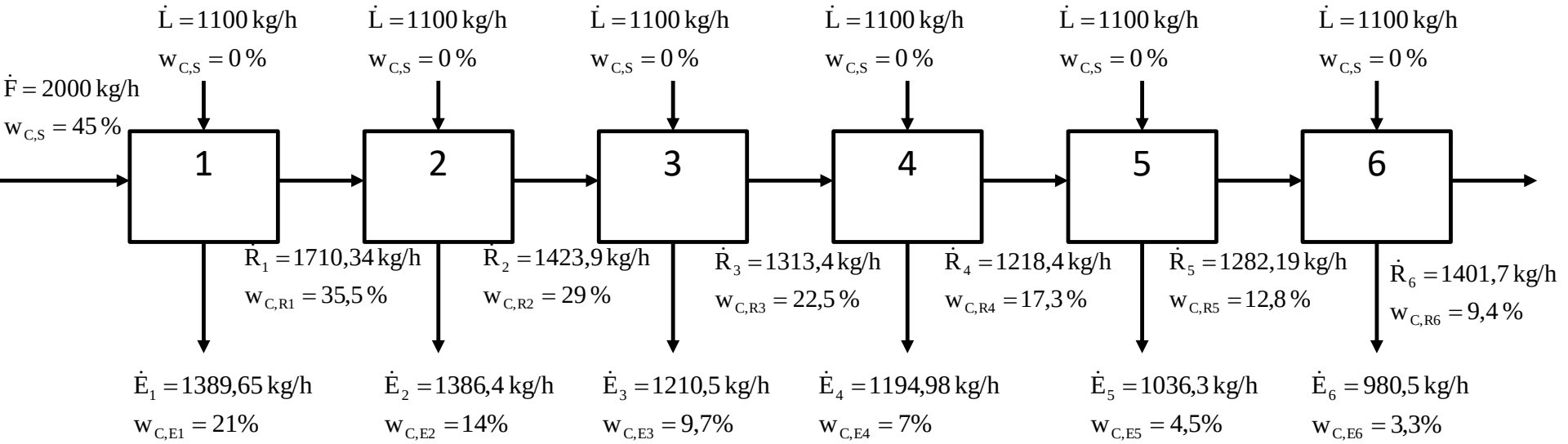
$$\dot{R}_3 = \dot{M}_3 - \dot{E}_3 = 2523{,}9 - 1210{,}5 = 1313{,}4 \text{ kg/h}$$

Postupak se ponavlja dok udjel octene kiseline u rafinatu padne ispod 10 %.

..... ravnotežni pravci
-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E
(višestupanjska unakrsne ekstr.)

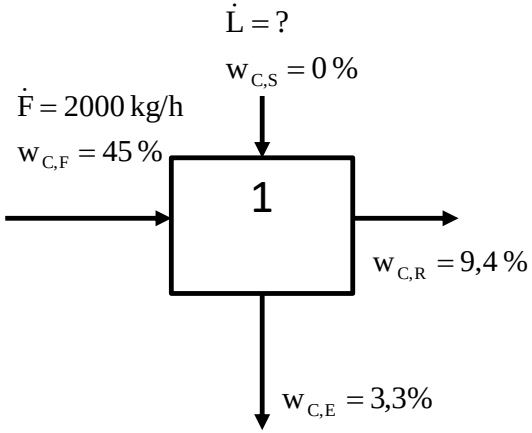
Nakon šestog stupnja unakrsne ekstrakcije koncentracija octene kiseline pada ispod 10 %





b) G= masa octene kiseline u ekstraktu/masa octene u rafinatu= 5,81

c) Potrebno odrediti masu otapala za jednostupanjsku ekstrakciju ako sastav rafinata i ekstrakta jednak sastavu ekstrakta i rafinata u posljednjem stupnju unakrsne ekstrakcije (R6,E6)



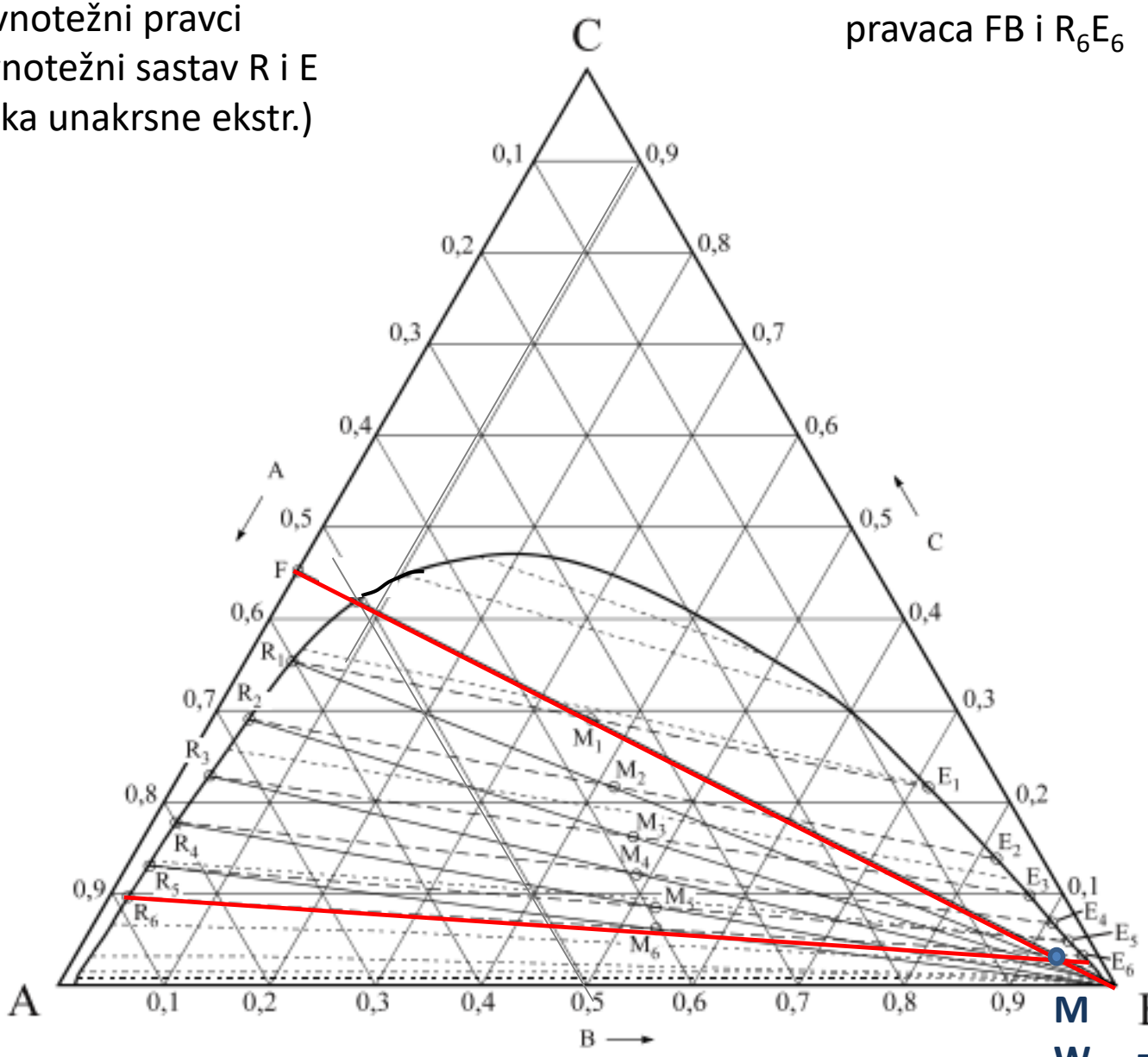
Sastav točke M odredi se iz trokutnog dijagrama

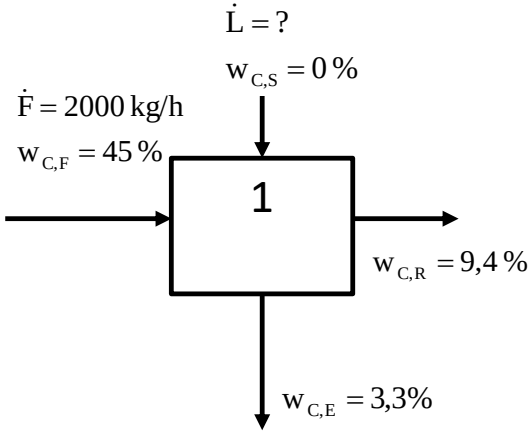
..... ravnotežni pravci

-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E

(višestupanjska unakrsne ekstr.)

-točka M nalazi se u sjecištu pravaca FB i R_6E_6





Izračuna se masa M iz bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala:

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S} = \dot{M} \cdot w_{C,M}$$

$$\dot{M} = \dot{F} + \dot{L}$$

$$w_{C,M} = \frac{\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S}}{\dot{M}} = \frac{2000 \cdot 0{,}45 + \dot{L} \cdot 0}{\dot{M}} = 0{,}04$$

$$\dot{M} = \frac{2000 \cdot 0{,}45}{0{,}04} = 22500\,\mathrm{kg/h}$$

$$\dot{M} = \dot{F} + \dot{L}$$

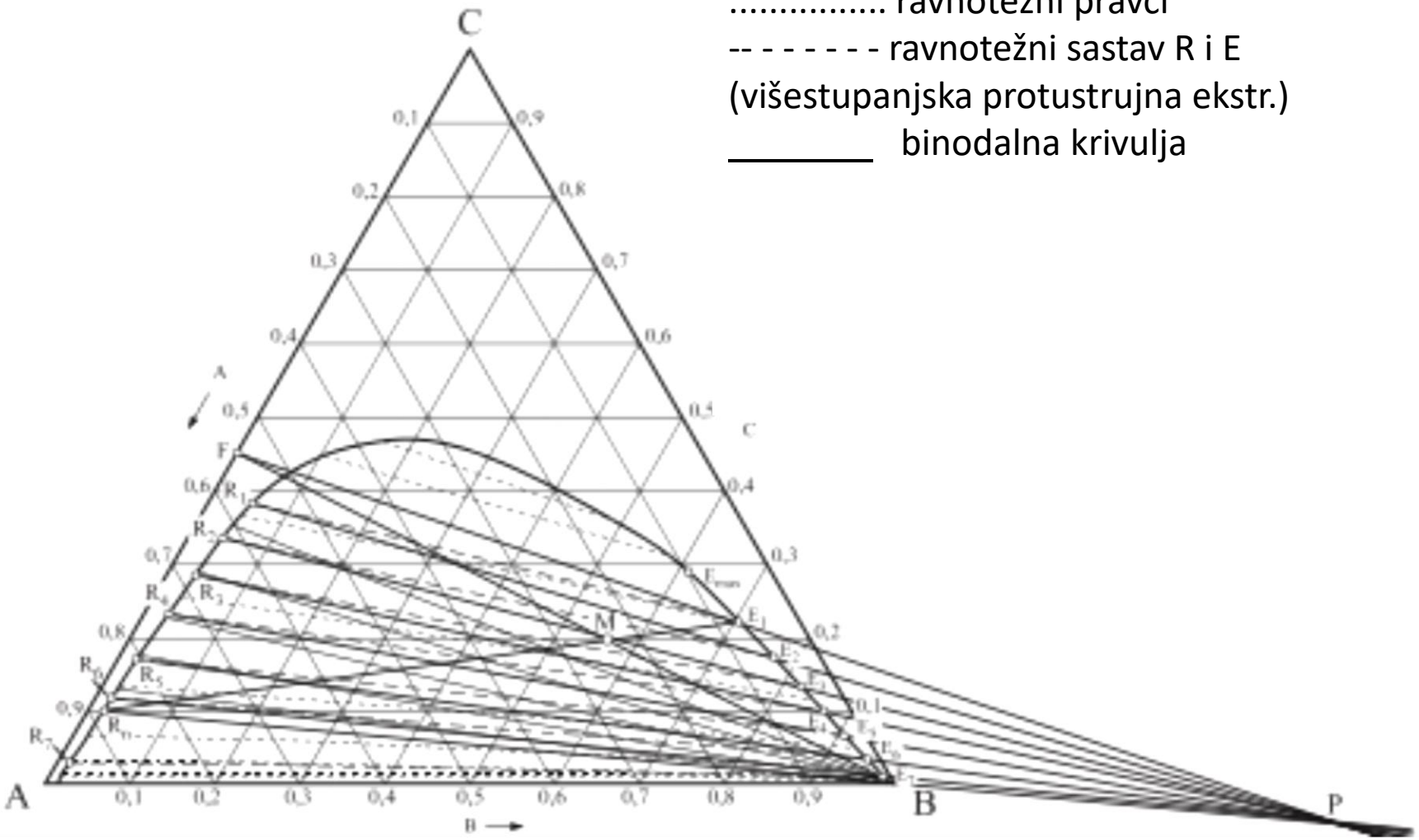
$$\dot{F} = 22500 - 2000 = 20500\ \text{kg/h}$$

Potrebna količina otapala za ekstrakciju

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,S} = \dot{M} \cdot w_{C,M}$$

$$\dot{L} = \frac{\dot{F} \cdot (w_{C,F} - w_{C,M})}{w_{C,M} - w_{C,S}} = \frac{2000 \cdot (0{,}45 + 0{,}04)}{(0{,}04 - 0)} = 20500\ \text{kg/h}$$

d) Ako se ekstrakcija provodi kontinuirano u protustruji koliko je stupnjeva ekstrakcije potrebno da bi koncentracija octene kiseline u vodenoj fazi (rafinatu) pala na 10 % ? Izračunajte maseni protok rafinata i ekstrakta za svaki pojedini teorijski (ravnotežni) stupanj. Zadani protok otapala iznosi 2649 kg/h.



..... ravnotežni pravci

-- - - - - - - ravnotežni sastav R i E (višestupanjska protustrujna ekstr.)

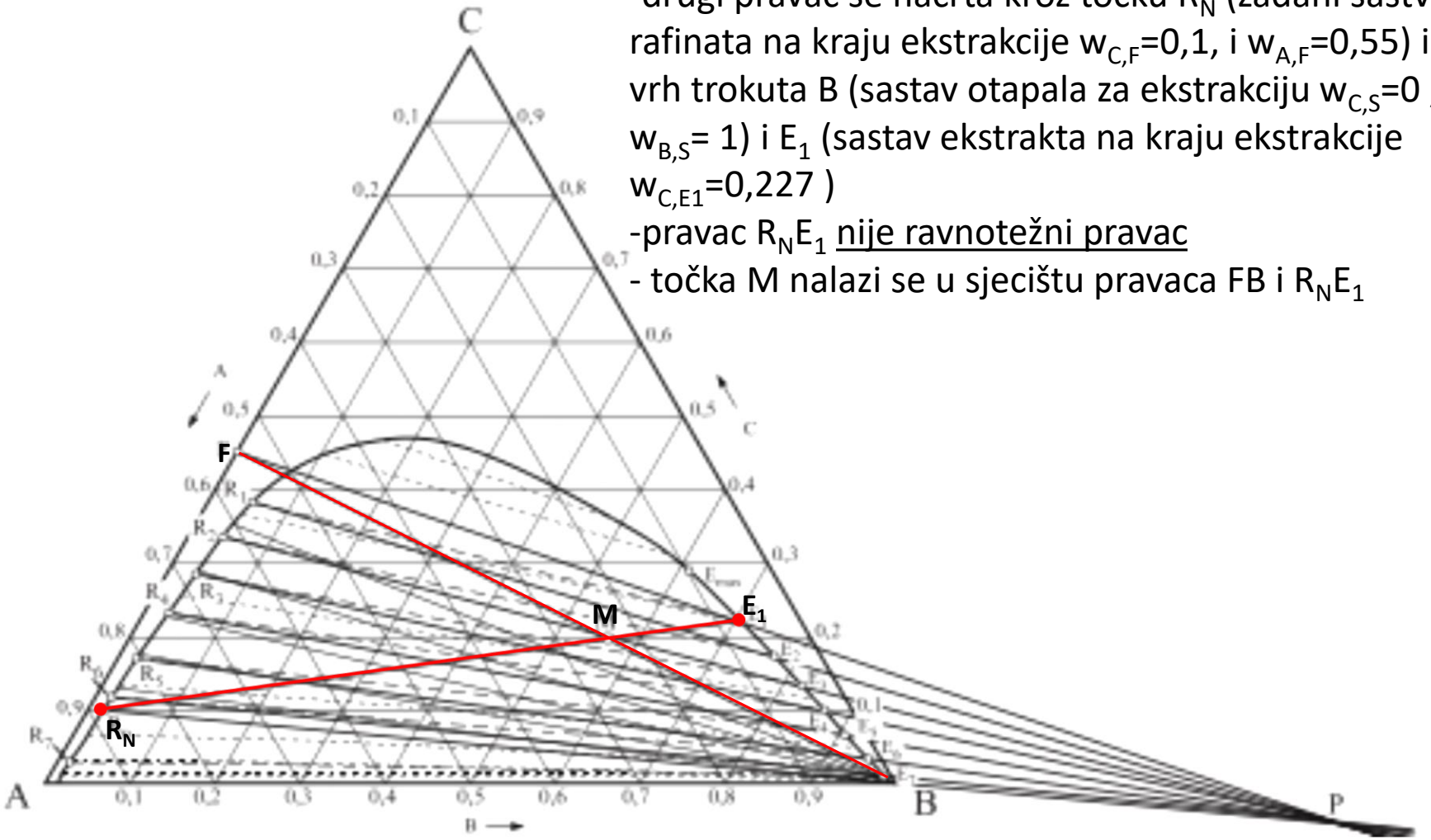
_____ binodalna krivulja

-nacrta se pravac kroz točku F (sastav vodene otopine octene kiseline $w_{C,F}$=0,45, i $w_{A,F}$=0,55) i vrh trokuta B (sastav otapala za ekstrakciju $w_{C,S}$=0 , i $w_{B,S}$= 1)

-drugi pravac se nacrta kroz točku R_N (zadani sastva rafinata na kraju ekstrakcije $w_{C,F}$=0,1, i $w_{A,F}$=0,55) i vrh trokuta B (sastav otapala za ekstrakciju $w_{C,S}$=0 , i $w_{B,S}$= 1) i E_1 (sastav ekstrakta na kraju ekstrakcije $w_{C,E1}$=0,227)

-pravac $R_N E_1$ <u>nije ravnotežni pravac</u>

- točka M nalazi se u sjecištu pravaca FB i $R_N E_1$



Bilanca mase octene kiseline i bilance mase otapala za ekstraktor

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,L} = \dot{E}_1 \cdot w_{C,E1} + \dot{R}_N \cdot w_{C,RN}$$

$$\dot{M} = \dot{F} + \dot{L} = \dot{E}_1 + \dot{R}_N = 2000 + 2649 = 4649 \text{ kg/h}$$

Sređivanjem jednadžbi izračuna se maseni protok ekstrakta i rafinata na izlazu iz ekstraktora

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,L} = (\dot{M} - \dot{R}_N) \cdot w_{C,E1} + \dot{R}_N \cdot w_{C,RN}$$

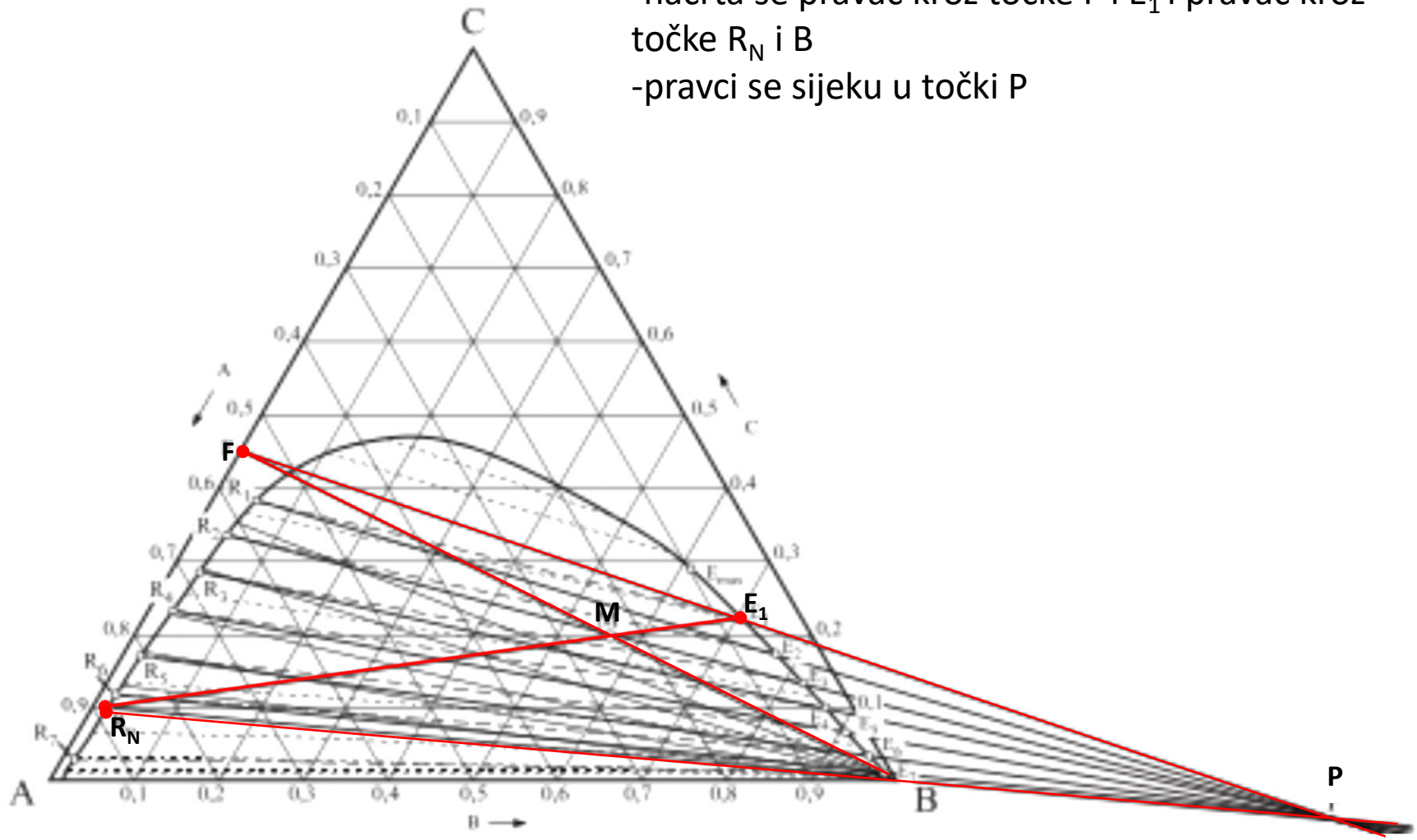
$$\dot{R}_N = \frac{\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{L} \cdot w_{C,L} - \dot{M} \cdot w_{C,E1}}{w_{C,RN} - w_{C,E1}} = \frac{2000 \cdot 0{,}45 + 2649 \cdot 0 - 4649 \cdot 0{,}227}{0{,}1 - 0{,}227} = 1223 \text{ kg/h}$$

$$\dot{E}_1 = \dot{M} - \dot{R}_N = 4649 - 1223 = 3426 \text{ kg/h}$$

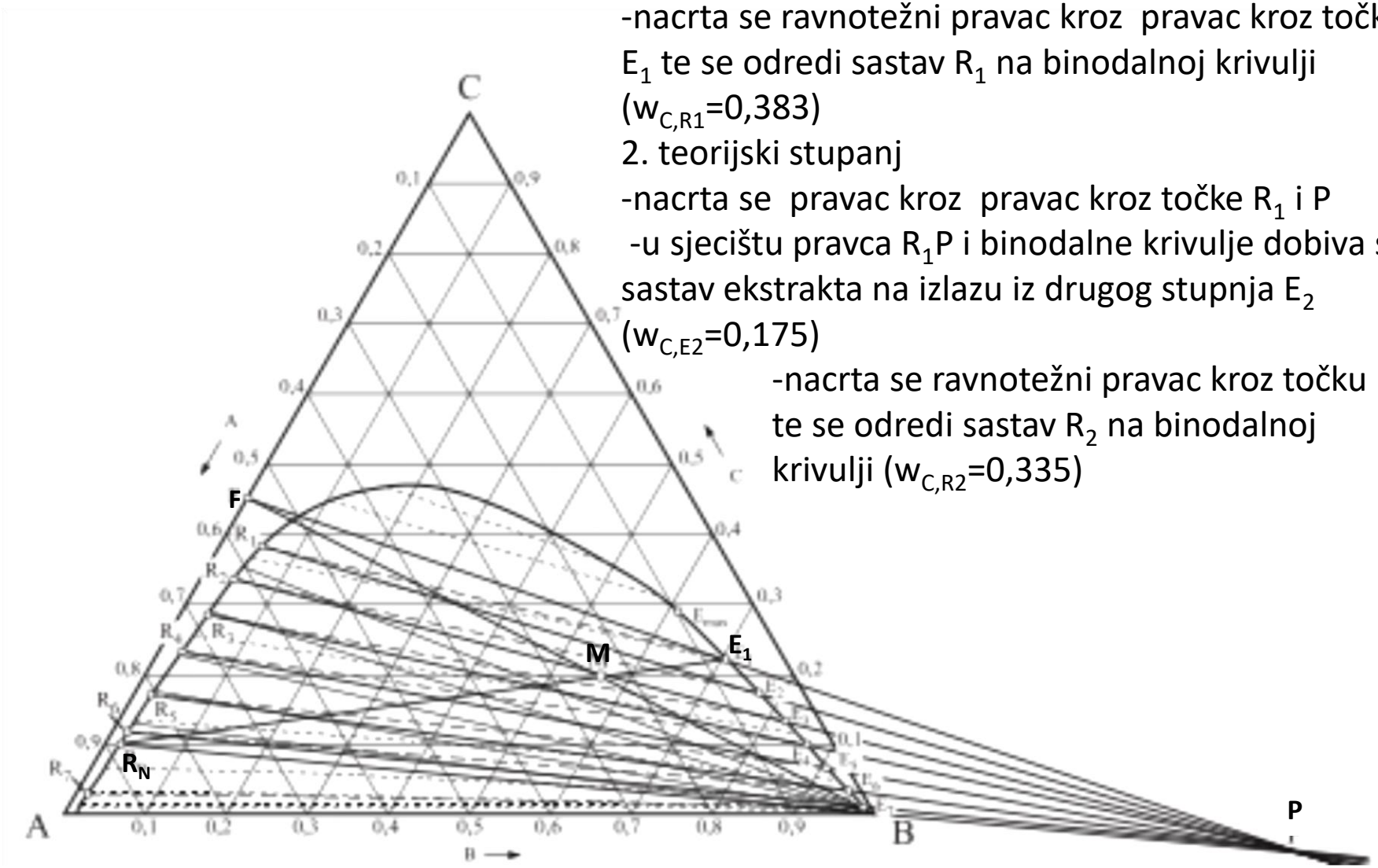
ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA

-nacrta se pravac kroz točke F i E_1 i pravac kroz točke R_N i B

-pravci se sijeku u točki P



ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA



1. teorijski stupanj

-nacrta se ravnotežni pravac kroz pravac kroz točku E_1 te se odredi sastav R_1 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R1}$=0,383)

2. teorijski stupanj

-nacrta se pravac kroz pravac kroz točke R_1 i P

-u sjecištu pravca R_1P i binodalne krivulje dobiva se sastav ekstrakta na izlazu iz drugog stupnja E_2 ($w_{C,E2}$=0,175)

-nacrta se ravnotežni pravac kroz točku E_2 te se odredi sastav R_2 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R2}$=0,335)

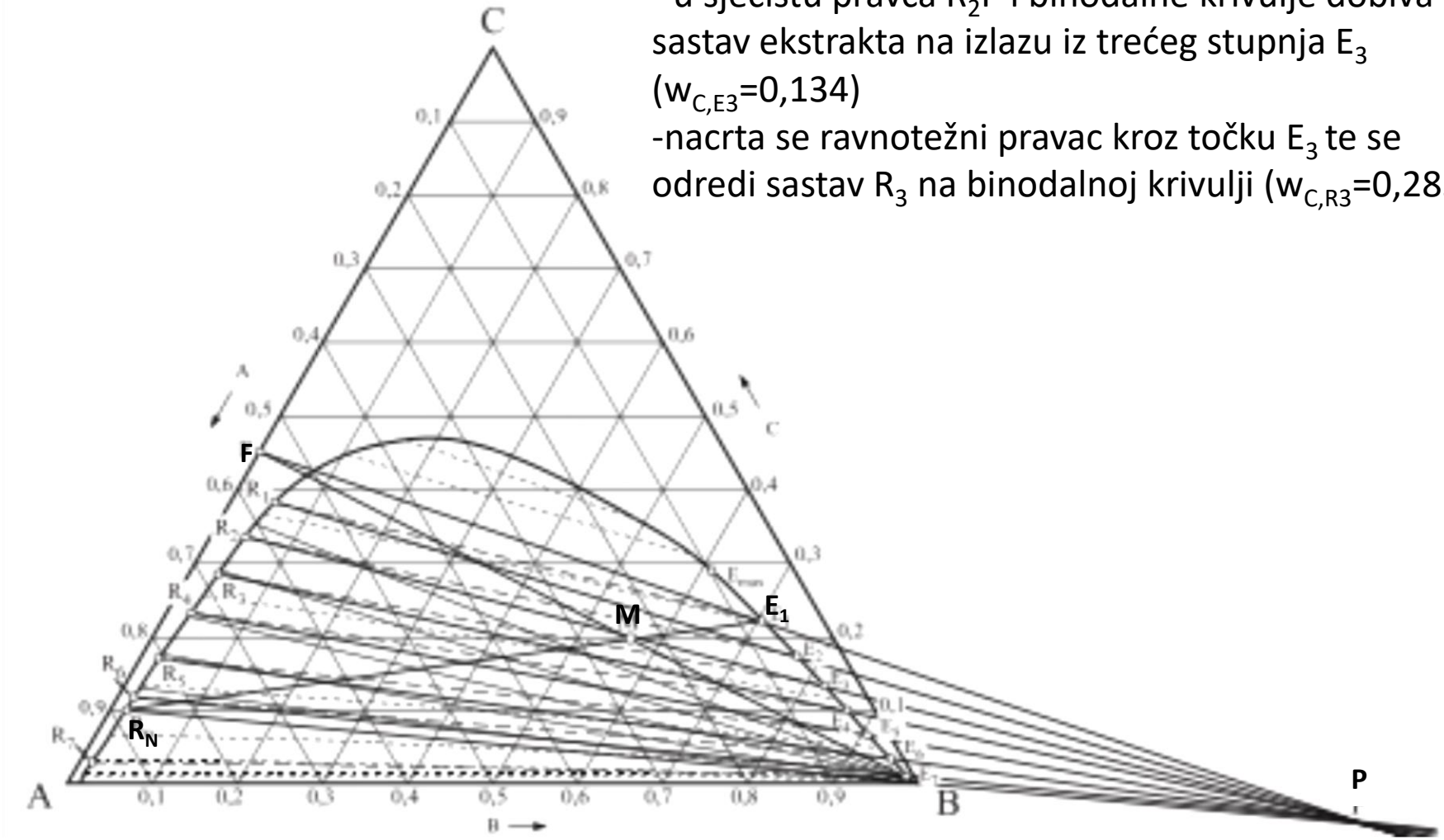
ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA

3. teorijski stupanj

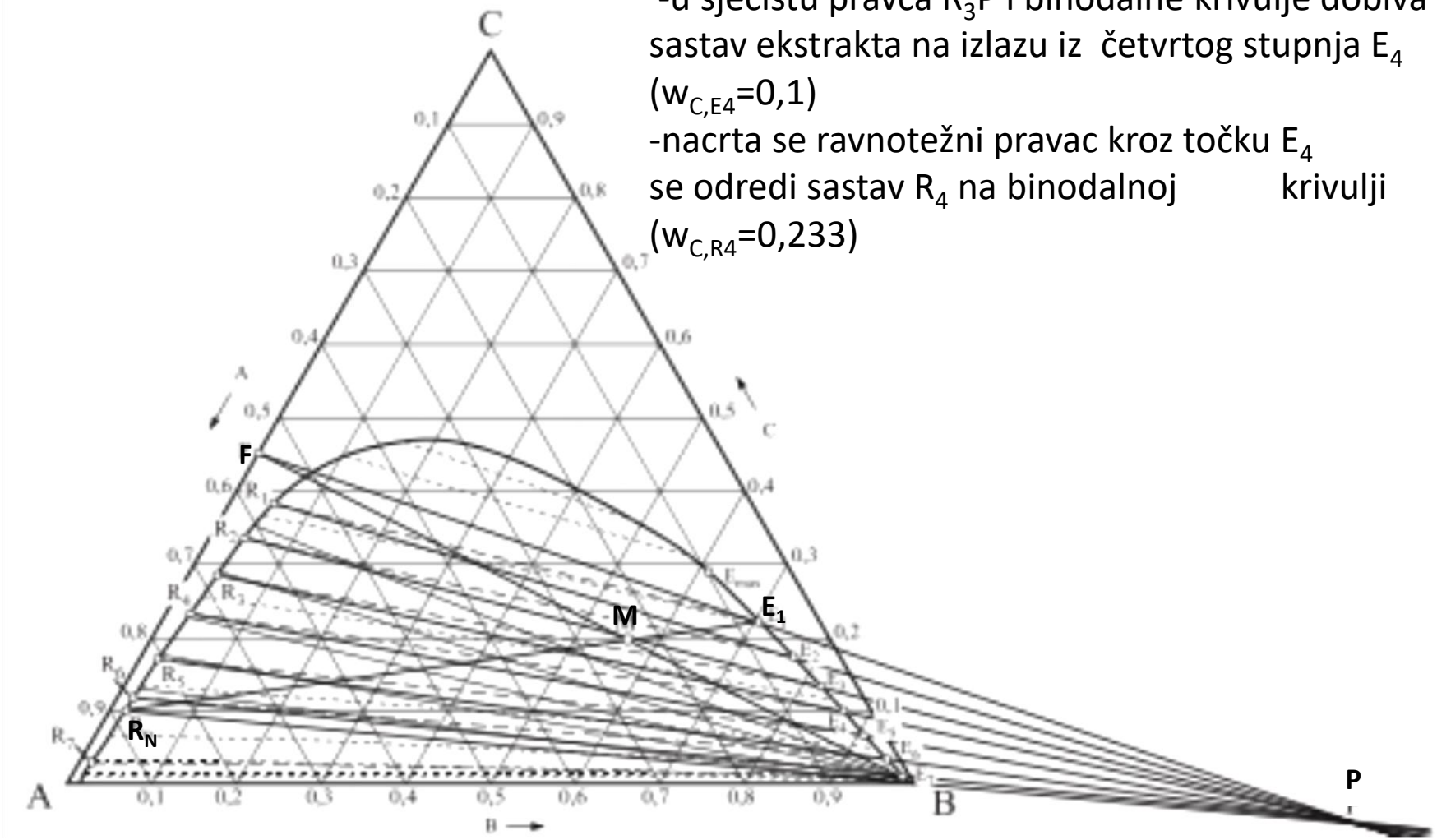
-nacrta se pravac kroz točke R_2 i P

-u sjecištu pravca R_2P i binodalne krivulje dobiva se sastav ekstrakta na izlazu iz trećeg stupnja E_3 ($w_{C,E3}$=0,134)

-nacrta se ravnotežni pravac kroz točku E_3 te se odredi sastav R_3 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R3}$=0,285)



ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA



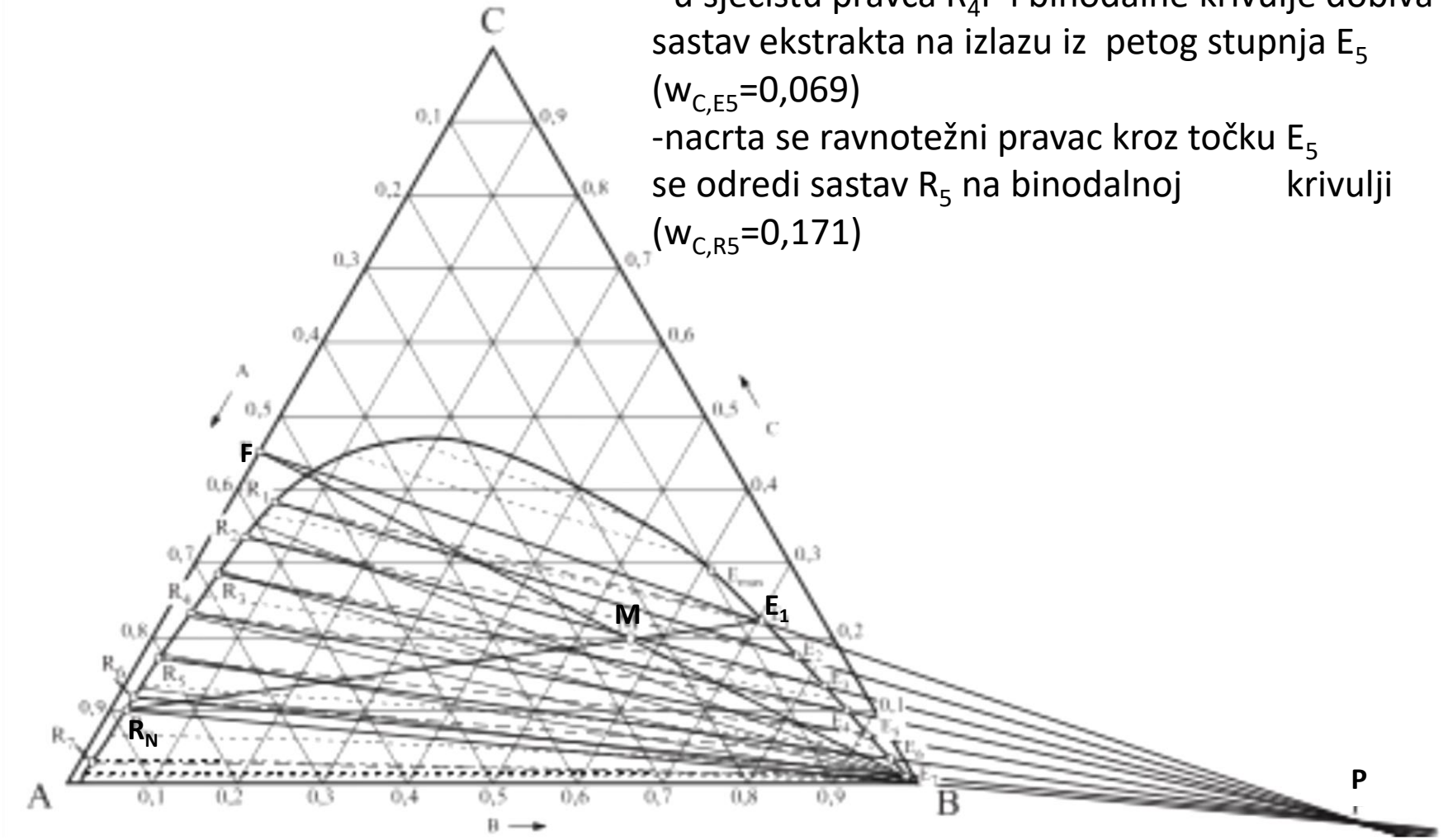
4. teorijski stupanj

-nacrta se pravac kroz pravac kroz točke R_3 i P

-u sjecištu pravca R_3P i binodalne krivulje dobiva se sastav ekstrakta na izlazu iz četvrtog stupnja E_4 ($w_{C,E4}$=0,1)

-nacrta se ravnotežni pravac kroz točku E_4 te se odredi sastav R_4 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R4}$=0,233)

ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA



5. teorijski stupanj

-nacrta se pravac kroz pravac kroz točke R_4 i P

-u sjecištu pravca R_4P i binodalne krivulje dobiva se sastav ekstrakta na izlazu iz petog stupnja E_5 ($w_{C,E5}$=0,069)

-nacrta se ravnotežni pravac kroz točku E_5 te se odredi sastav R_5 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R5}$=0,171)

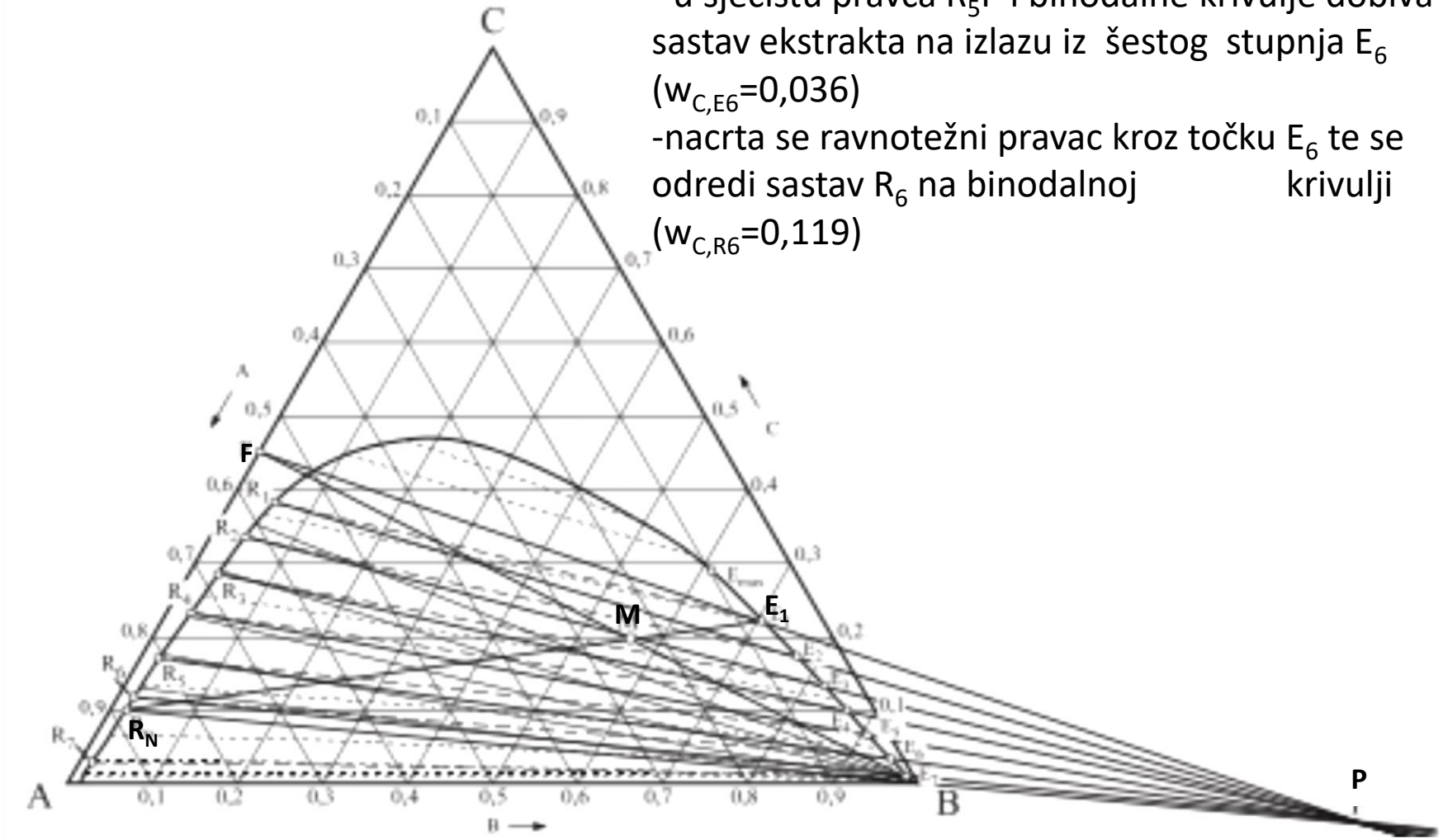
ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA

6. teorijski stupanj

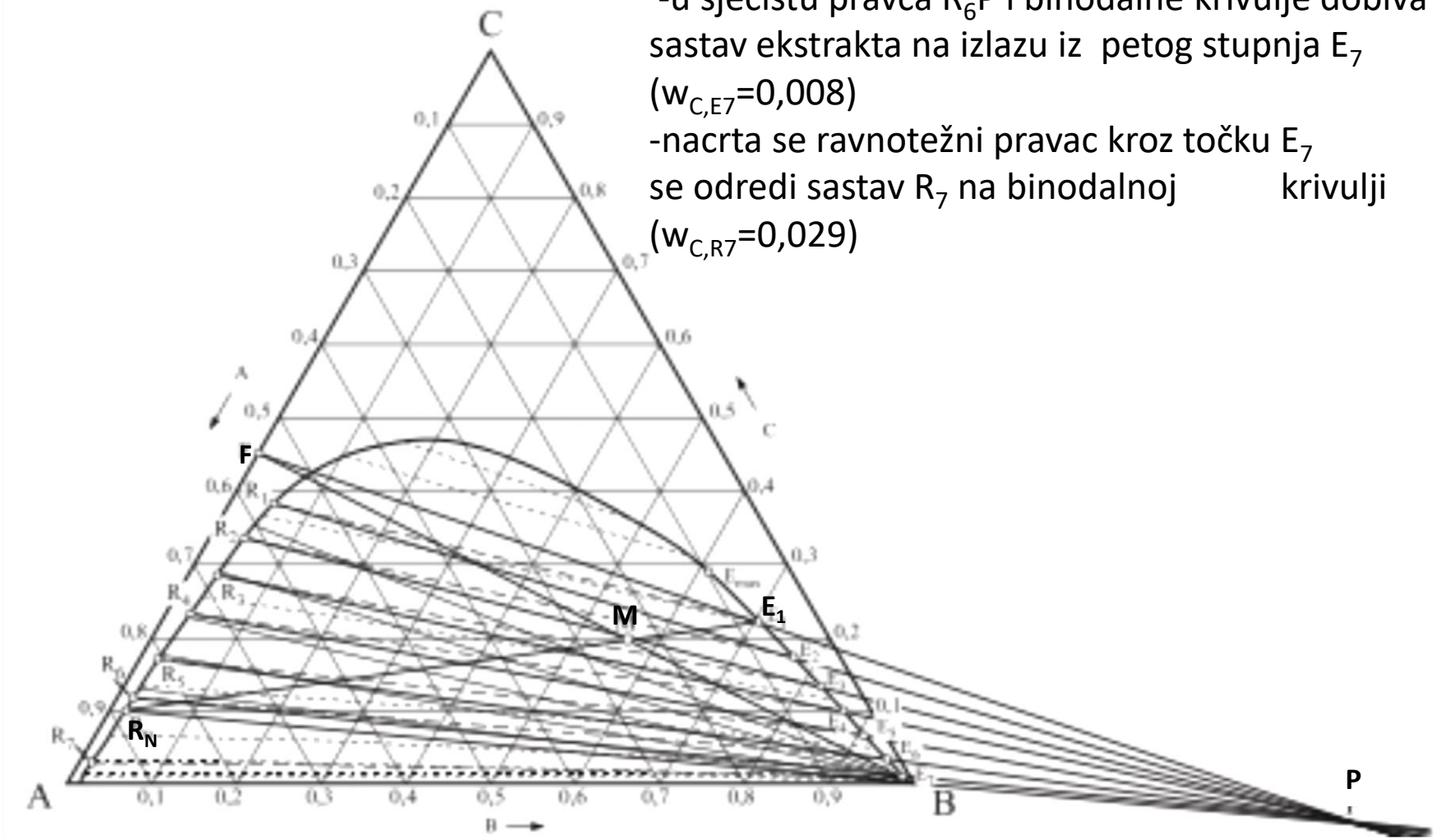
-nacrta se pravac kroz pravac kroz točke R_5 i P

-u sjecištu pravca R_5P i binodalne krivulje dobiva se sastav ekstrakta na izlazu iz šestog stupnja E_6 ($w_{C,E6}$=0,036)

-nacrta se ravnotežni pravac kroz točku E_6 te se odredi sastav R_6 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R6}$=0,119)



ODREĐIVANJE BROJA TEORIJSKIH STUPNJEVA

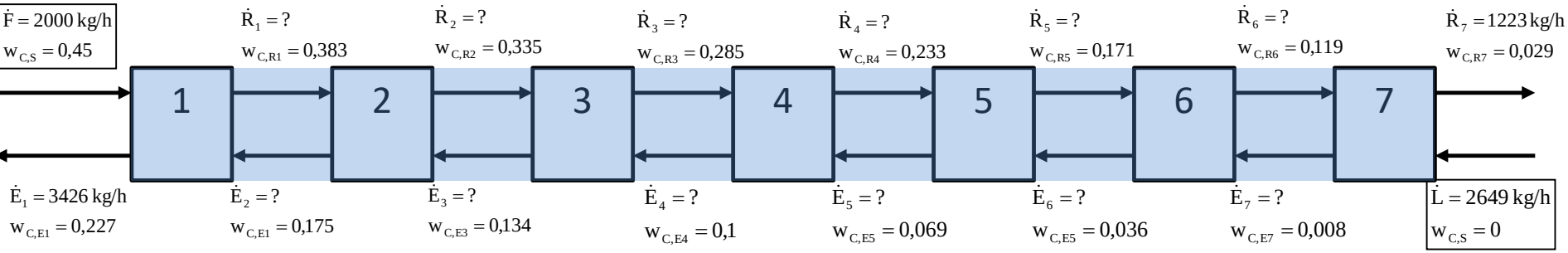


7. teorijski stupanj

-nacrta se pravac kroz pravac kroz točke R_6 i P

-u sjecištu pravca R_6P i binodalne krivulje dobiva se sastav ekstrakta na izlazu iz petog stupnja E_7 ($w_{C,E7}$=0,008)

-nacrta se ravnotežni pravac kroz točku E_7 te se odredi sastav R_7 na binodalnoj krivulji ($w_{C,R7}$=0,029)



Bilanca mase octene kiseline i bilance mase otapala za 1. teorijski stupanj

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{E}_2 \cdot w_{C,E2} = \dot{R}_1 \cdot w_{C,R1} + \dot{E}_1 \cdot w_{C,E1}$$

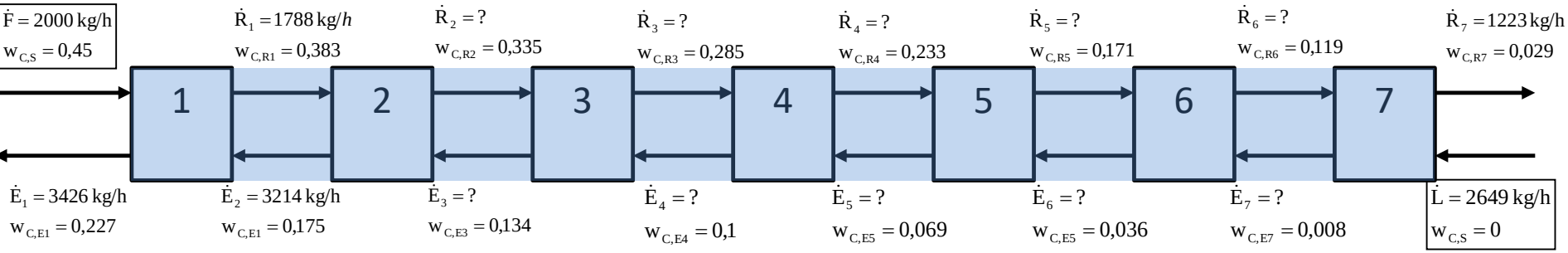
$$\dot{F} + \dot{E}_1 = \dot{R}_1 + \dot{E}_1$$

Sređivanjem jednadžbi izračuna se maseni protok ekstrakta na ulazu i maseni protok rafinata na izlazu iz 1. teorijskog stupnja

$$\dot{F} \cdot w_{C,F} + \dot{E}_2 \cdot w_{C,E2} = (\dot{F} + \dot{E}_2 - \dot{E}_1) \cdot w_{C,R1} + \dot{E}_1 \cdot w_{C,E1}$$

$$\dot{E}_2 = \frac{\dot{F} \cdot (w_{C,F} - w_{C,R1}) + \dot{E}_1 \cdot (w_{C,R1} - w_{C,E1})}{w_{C,R1} - w_{C,E2}} = \frac{2000(0{,}45 - 0{,}383) + 3426(0{,}383 - 0{,}227)}{0{,}383 - 0{,}175} = 3214 \text{ kg/h}$$

$$\dot{R}_1 = 2000 + 3124 - 3426 = 1788 \text{ kg/h}$$



Bilanca mase octene kiseline i bilance mase otapala za 2. teorijski stupanj

$$\dot{R}_1 \cdot w_{C,R1} + \dot{E}_3 \cdot w_{C,E3} = \dot{R}_2 \cdot w_{C,R2} + \dot{E}_2 \cdot w_{C,E2}$$

$$\dot{R}_1 + \dot{E}_3 = \dot{R}_2 + \dot{E}_2$$

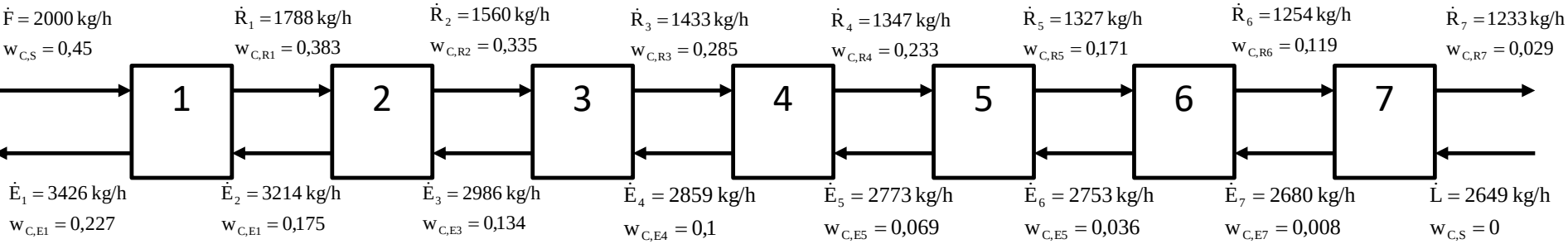
Sređivanjem jednadžbi izračuna se maseni protok ekstrakta na ulazu i maseni protok rafinata na izlazu iz 2. teorijskog stupnja

$$\dot{R}_1 \cdot w_{C,R1} + \dot{E}_3 \cdot w_{C,E3} = (\dot{R}_1 + \dot{E}_3 - \dot{E}_2) \cdot w_{C,R2} + \dot{E}_2 \cdot w_{C,E2}$$

$$\dot{E}_3 = \frac{\dot{R}_1 \cdot (w_{C,R1} - w_{C,R2}) + \dot{E}_2 \cdot (w_{C,R2} - w_{C,E2})}{w_{C,R2} - w_{C,E3}} = \frac{1678(0{,}383 - 0{,}335) + 3543(0{,}335 - 0{,}175)}{0{,}335 - 0{,}134} = 2980\ kg/h$$

$$\dot{R}_2 = 1788 + 2980 - 3214 = 1560\ kg/h$$

Postavljanjem bilance mase octene kiseline i bilance mase otapala za preostale teorijske stupnjeve (3-7) izračunajte masene protoke ekstrakta i rafinata za svaki pojedini stupanj.



Ekstrakcija tekuće-tekuće

2. zadatak

Octenu kiselinu nastalu procesom kemijskom sinteze potrebno je izdvojiti ekstrakcijom s organskim otapalom (metilizobutil keton, MIBK). Protok 20 %-tne vodene otopine octene kiseline iznosi 100 kg/h, dok je protok recikliranog MIBK 200 kg/h. Reciklirani MIBK sadrži 0,1 % octene kiseline i 0,01 % vode.

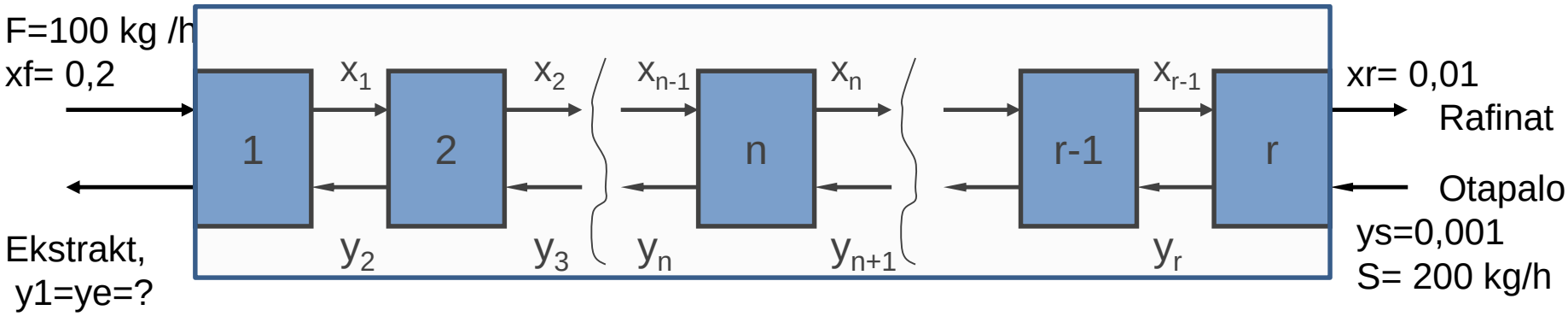
a) Izračunajte potreban broj teorijskih stupnjeva (engl. theoretical stages) da koncentracija octene kiseline u rafinatu padne na 1 % ako se ekstrakcija provodi protustrujno.

b) Izračunajte maseni protok vodene i organske faze na izlazu iz ekstraktora, te iz svakog pojedinog teorijskog stupnja.

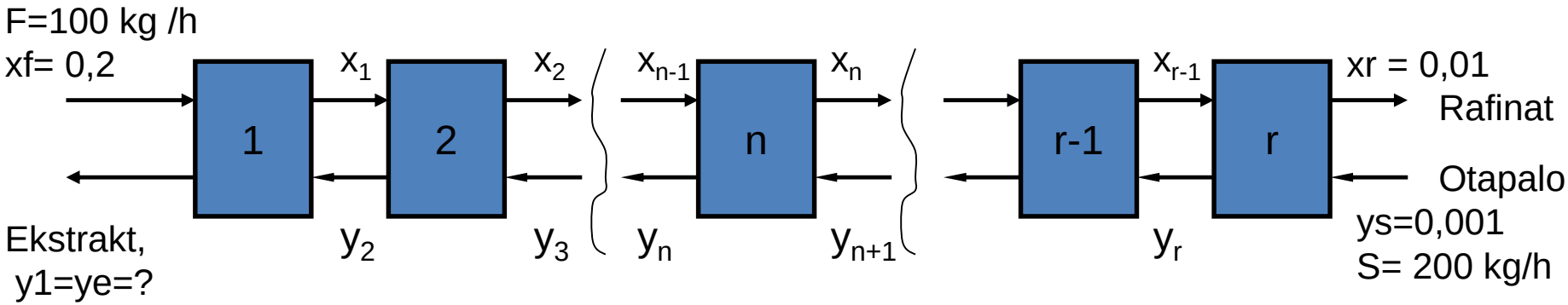
maseni % u rafinatu			maseni % u ekstraktu		
voda	octena kis.	MIBK	voda	octena kis.	MIBK
98,45	0	1,55	2,12	0	97,88
95,46	2,85	1,7	2,8	1,87	95,33
85,8	11,7	2,5	5,4	8,9	85,7
75,7	20,5	3,8	9,2	17,3	73,5
67,8	26,2	6	12,5	24,6	60,9
55	32,8	12,2	22	30,8	47,2
42,9	34,6	22,5	33,6	33,6	35,4

Protustrujna ekstrakcija

Protustrujna ekstrakcija

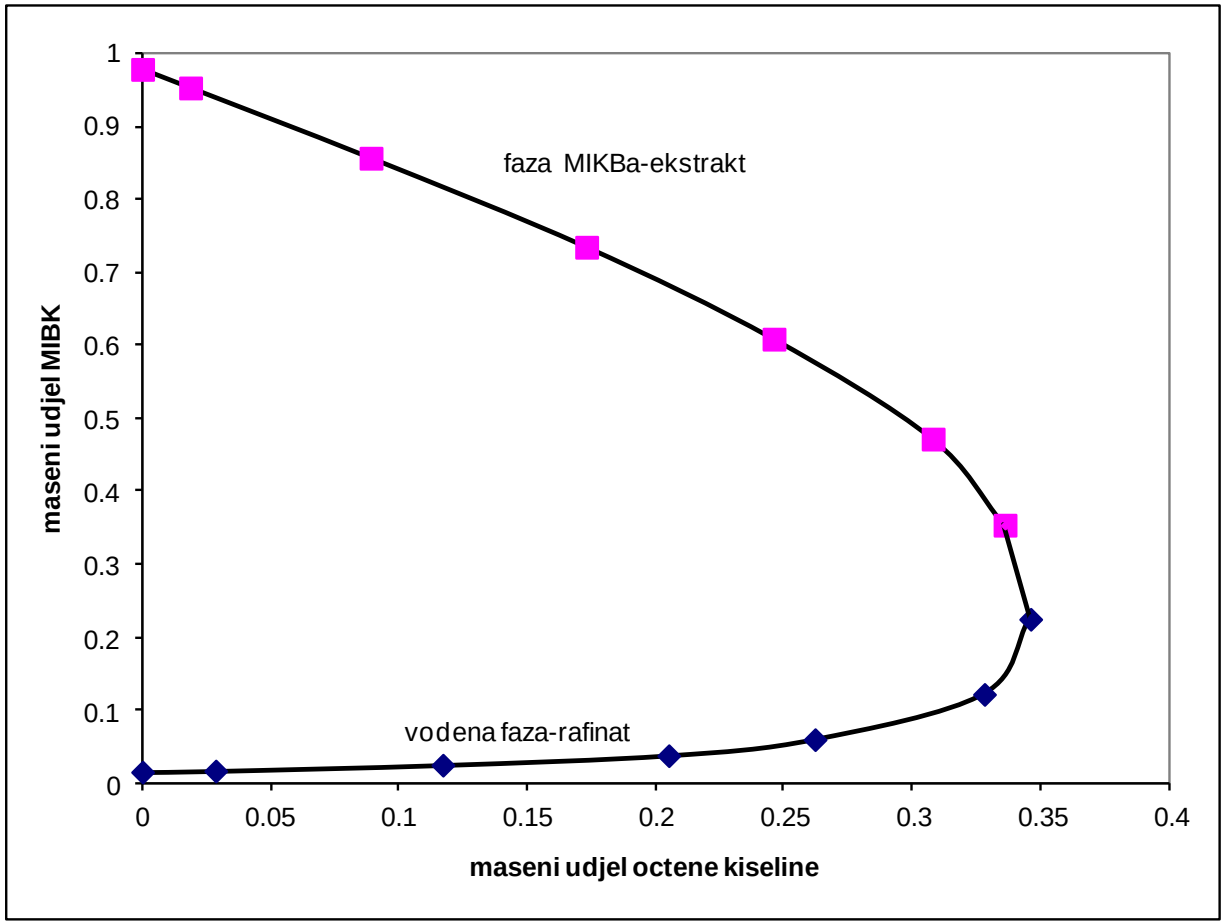


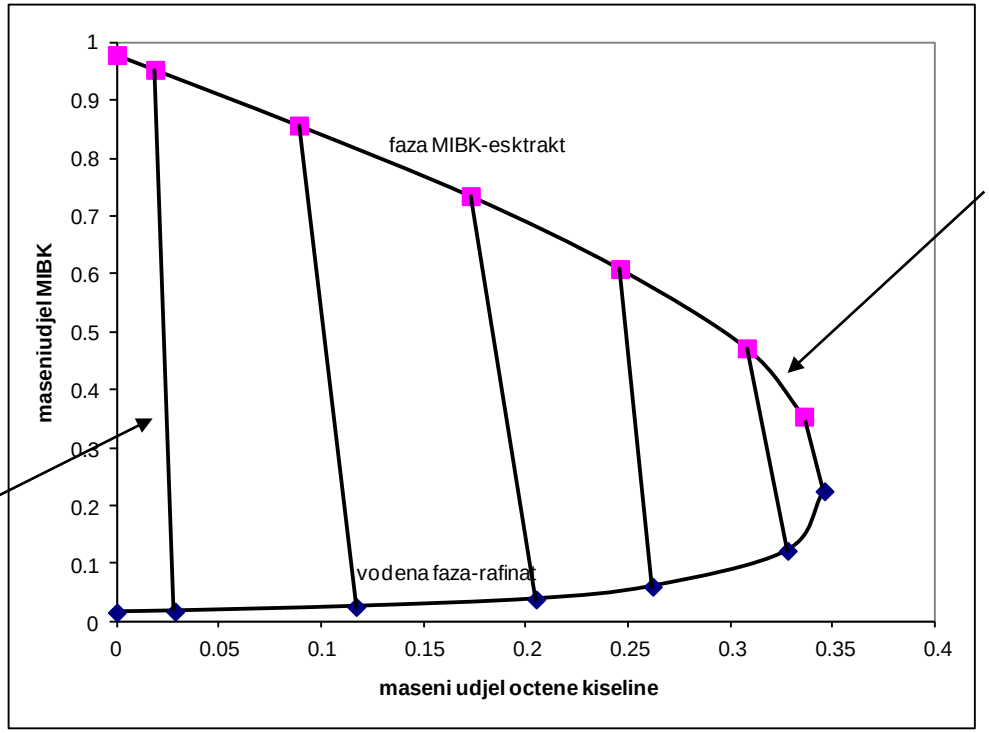
Protustrujna ekstrakcija



a) Grafičko određivanje teorijskog broja stupnjeva

nacrtati binodalnu krivulju za smjesu voda-octena kiselina-MIBK





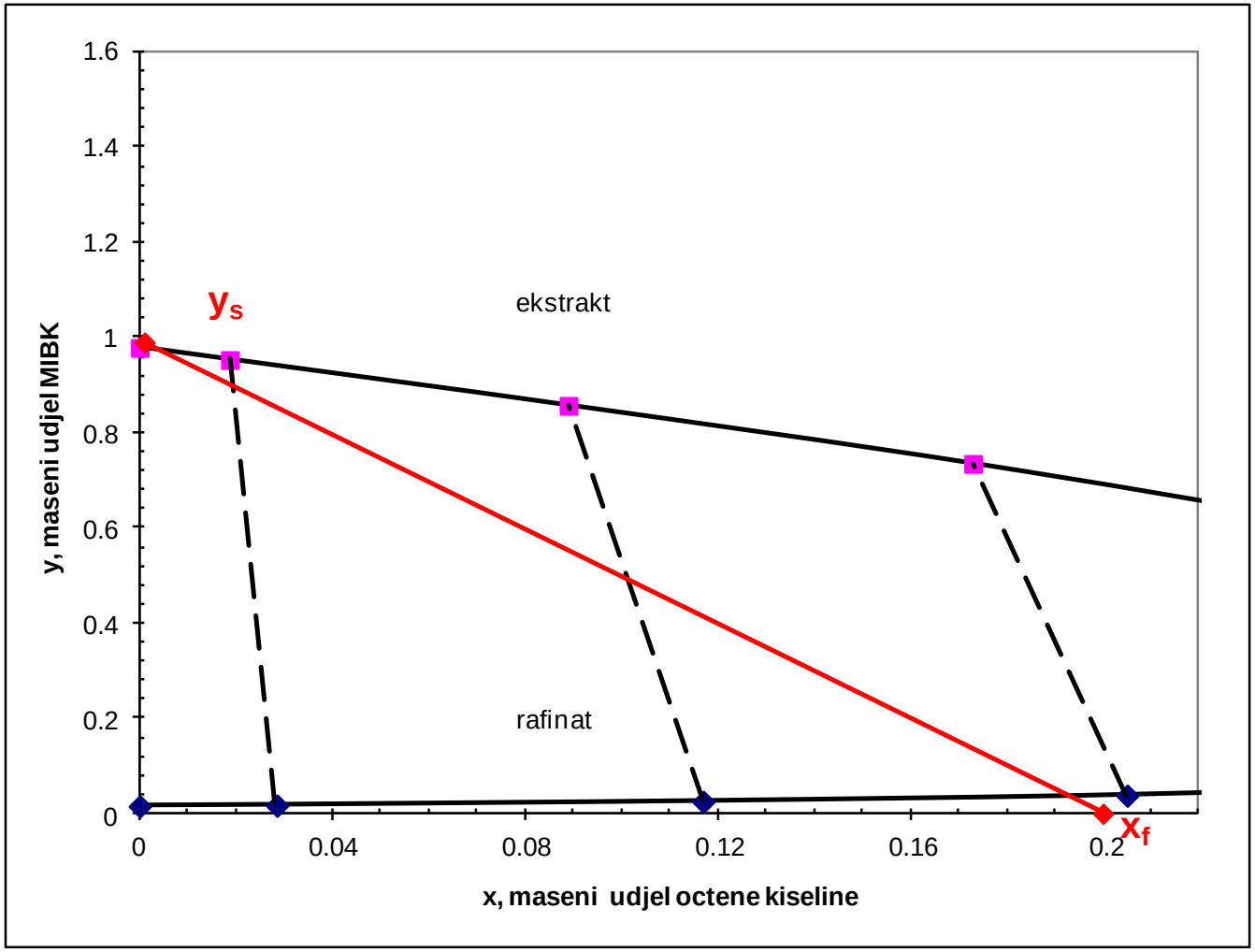
binodalna krivulja topljivosti

spojne dužine

■- gornji dio binodalne krivulje s povećanim udjelom MIBK-a (ekstrakt)

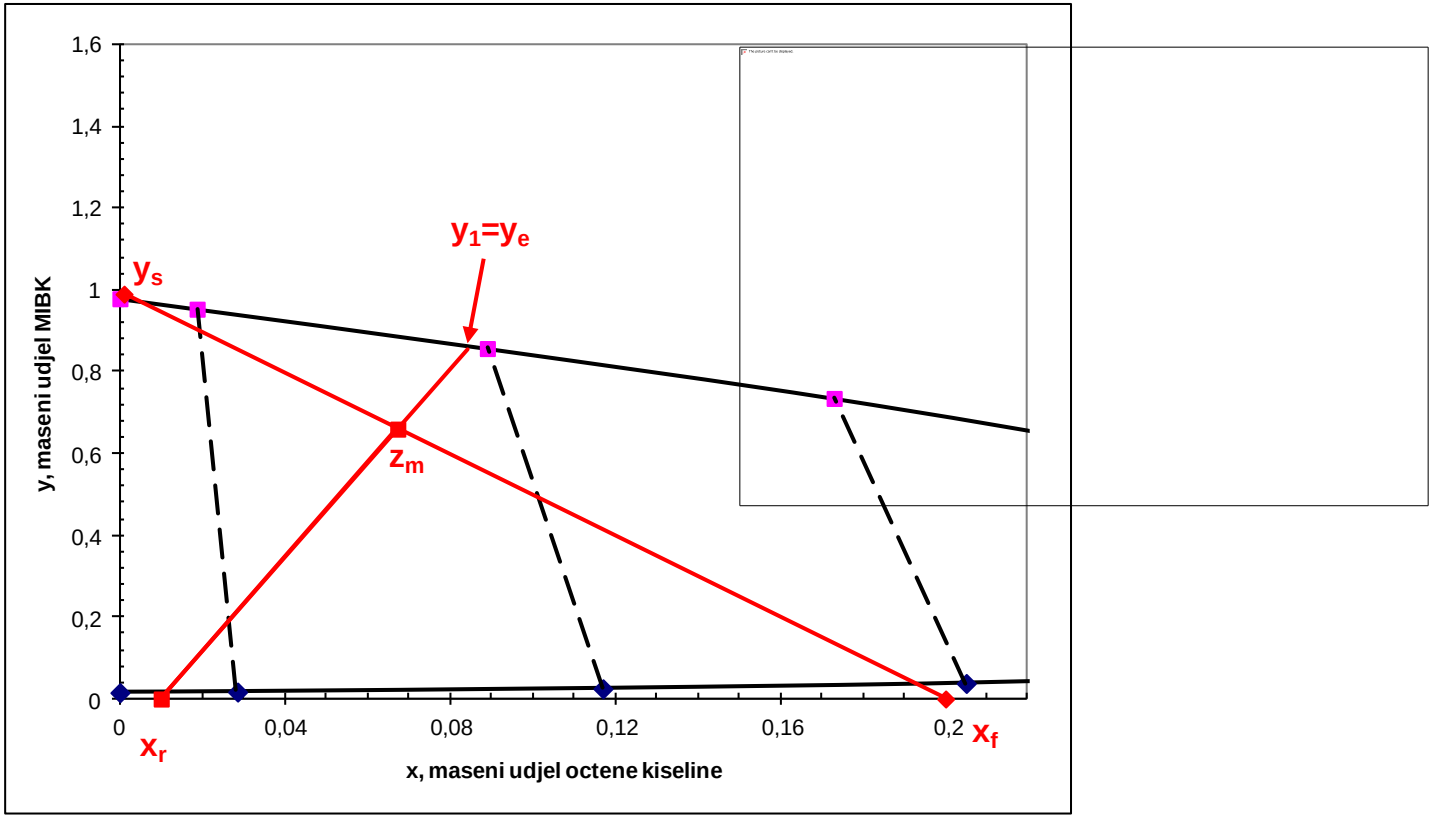
♦- donji dio binodalne krivulje s povećanim udjelom vode (rafinat)

1. pravac prolazi kroz točke xf=0,2 ys=0,001



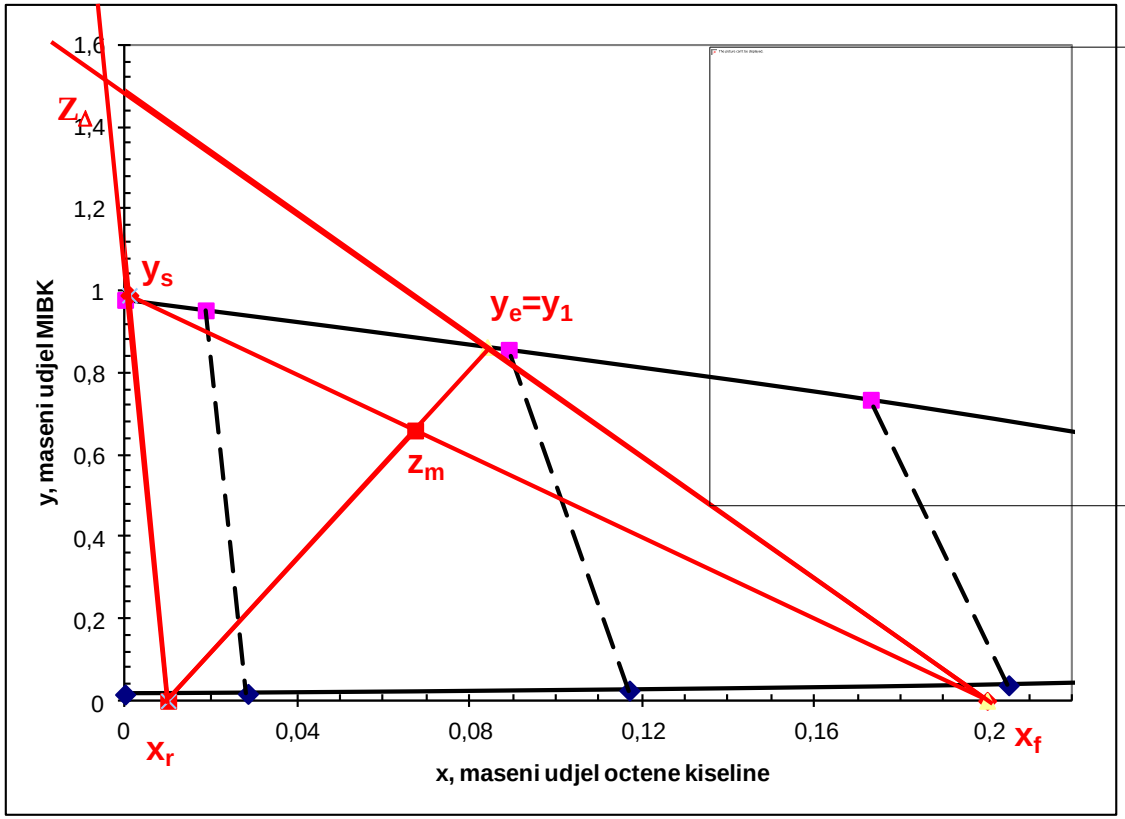
2. pravac prolazi kroz točke x_r=0,01 i z_m

$$z_m = \frac{F \cdot x_f + S \cdot y_s}{F + S} \quad (1)$$

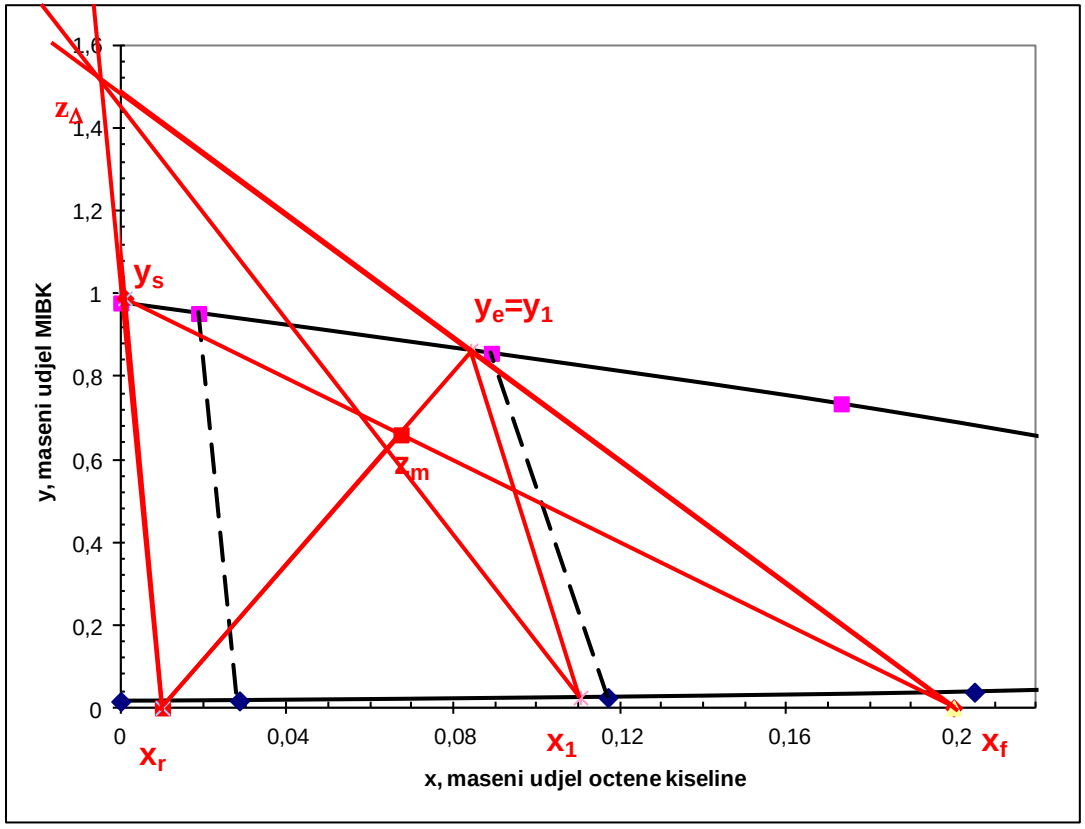


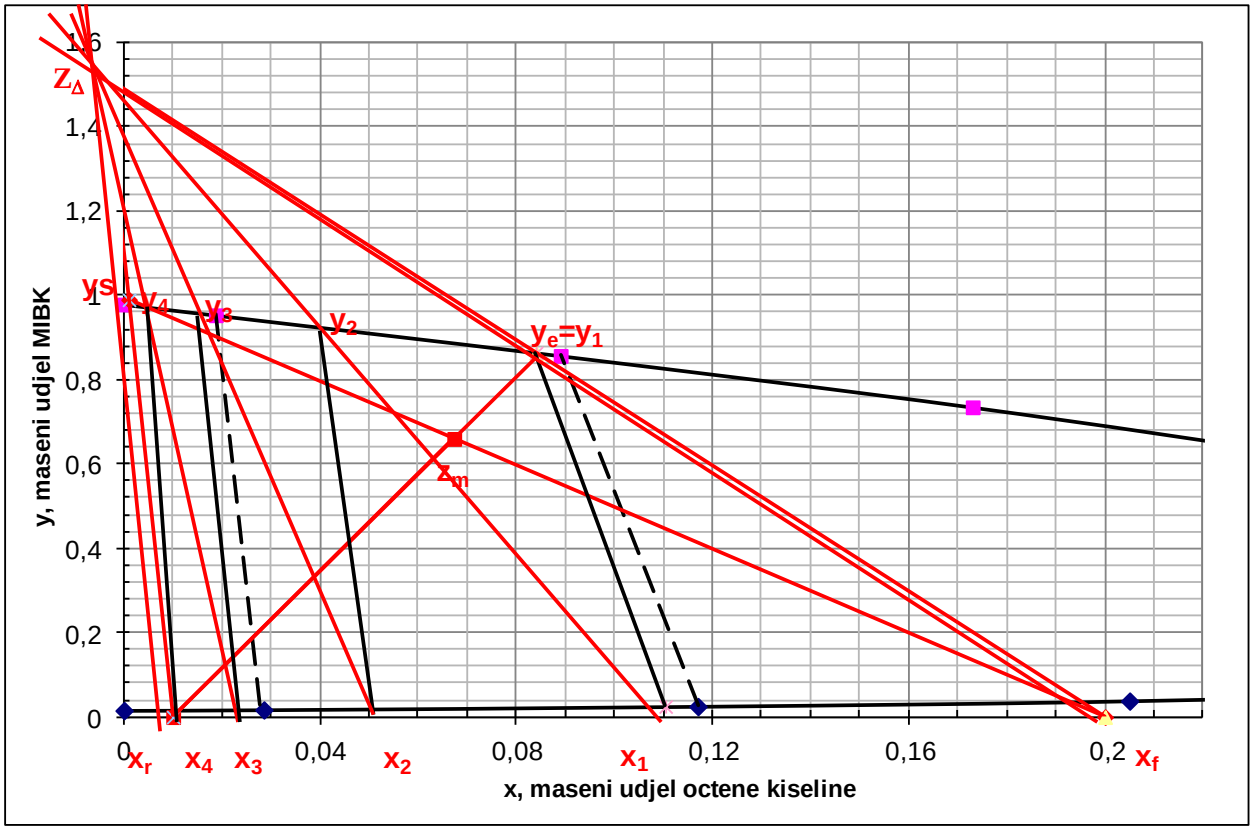
- pravac se produži do sjecišta s binodalnom krivuljom, $y_1=y_e$=0,084

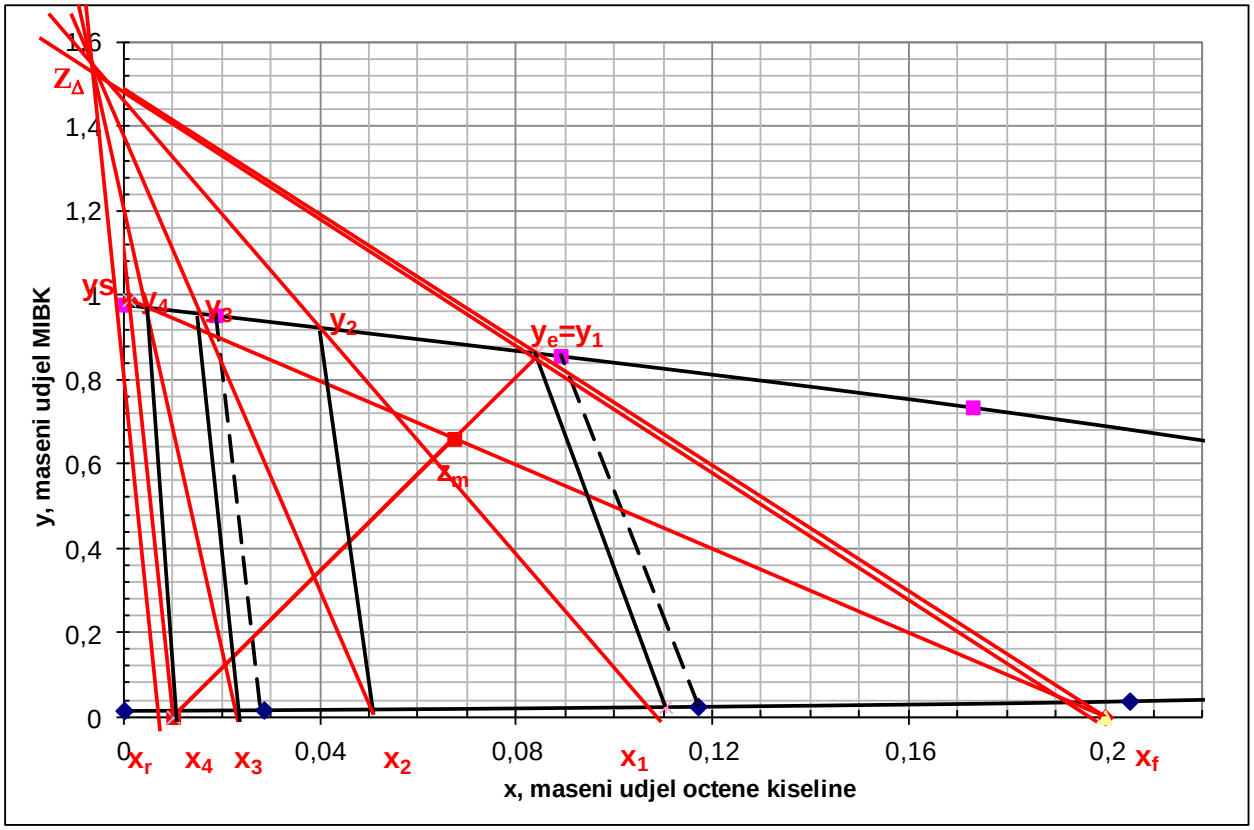
- točka zΔ- sjecište dvaju pravaca x_f,y_e i x_r,y_s



- iz točke y_e nacrtati pravac paralelan s najbližom spojnom dužinom
  točka x_1=0,11 (ili računski $x_1 = y_e/K$=0,081/(0,089/0,117)=0,1104)
- nacrtati pravac kroz točke $x_1, \Delta z$ – u sjecištu s binodalnom krivuljom y_2
- ponavljati prethodni postupak dok se ne postigne traženi udjel HAc u rafinatu (x_r)




1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
0,04
0,08
0,12
0,16
0,2
y, maseni udjel MIBK
x, maseni udjel octene kiseline
Z_Δ
y_S
y_4
y_3
y_2
$y_e=y_1$
z_m
x_r
x_4
x_3
x_2
x_1
x_f



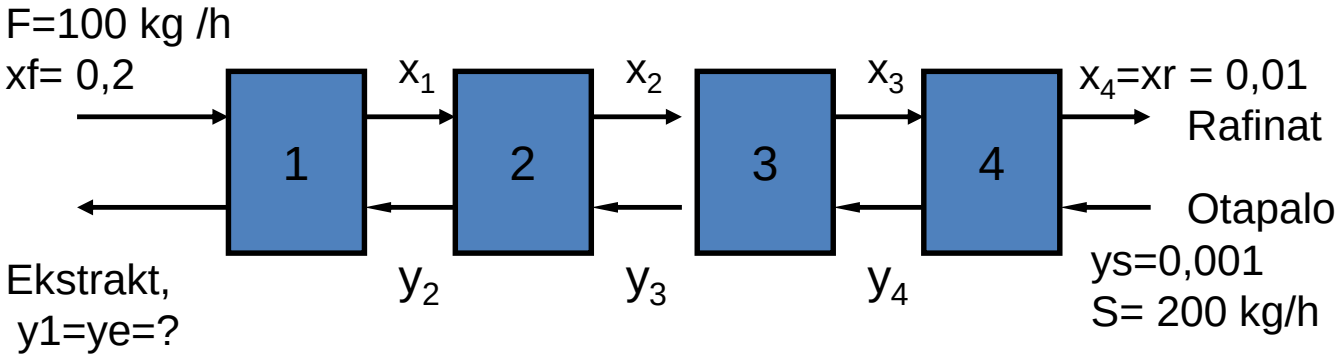
$x_1=0,11 \quad y_e=0,084$

$x_2=0,051 \quad y_2=0,0415$

$x_3=0,032 \quad y_3=0,0185$

$x_4=0,012 \quad y_4=0,007$

b) Maseni protok vodene i organske faze na izlazu iz ekstraktora iz pojedinog teorijskog stupnja (izračunati iz masene bilance octene kiseline i masene bilance otapala).



Udjel octene kiseline u rafinatu i ekstraktu

	1	2	3	4
x (%)	0,11	0,051	0,032	0,012
y (%)	0,084	0,0415	0,0185	0,007

Maseni protok vodene faze (rafinat, R) i organske faze (ekstrakta, E)

	1	2	3	4
R (kg/h)	88,3	68,5	61,8	69,4
E (kg/h)	230,5	218,9	199,0	192,4

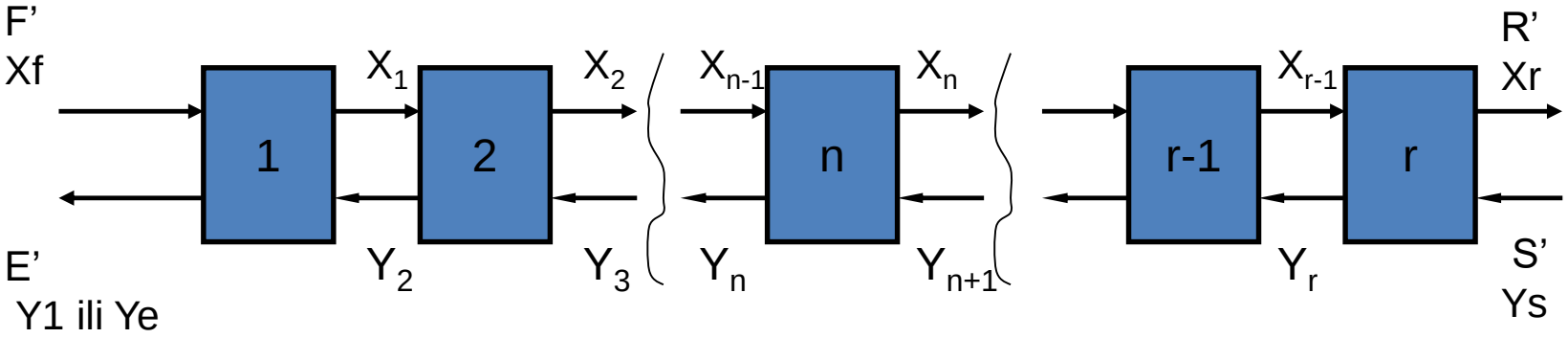
McCabe-Thieleov dijagram- određivanje teorijskog broja stupnjeva kod protustrujne ekstrakcije

a) međusobno netopljiva organska otapala

b) djelomično topljiva organska otapala s niskom koncentracijom otopljene tvari u ekstraktu

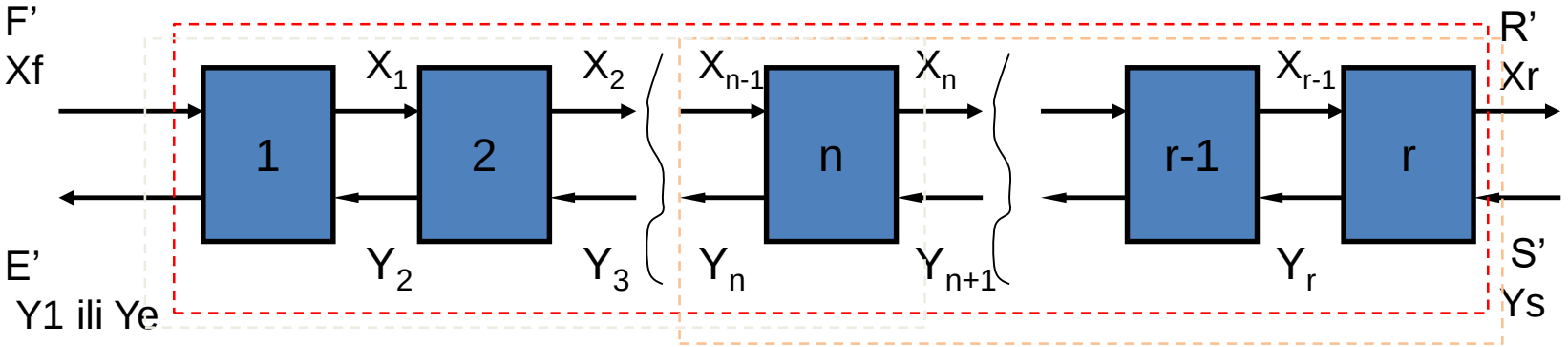
c) djelomično topljiva organska otapala s visokom koncentracijom otopljene tvari u ekstraktu

a) međusobno netopljiva organska otapala



-omjer otapala za ekstrakciju i otapala u prihrani jednaka S’/F’=E’/R’

a) međusobno netopiva organska otapala



Bilance mase

$$Y_{n+1}\cdot S'+F'\cdot Xf = E'\cdot Ye + F'\cdot Xr$$ od ulaza do n-tog stupnja (3a)

$$Y_n\cdot S'+R'\cdot Xr = F'\cdot X_{n-1} + S'\cdot Ys$$ od rafinata do n-tog stupnja (3b)

$$E'\cdot Y_e + R'\cdot Xr = F'\,X_f + S'\cdot Ys$$ za cijeli ekstraktor (3c)

Radni pravac prolazi kroz točke (Xr , Ys) i (Xf, Ye), njegov nagib iznosi F’/S’.

McCabe-Thieleov dijagram

- ravnotežna krivulja - ovisnost Y (g octene kis./g vode) o X (g octena kis./g MIBK)
- radni pravac- nagib= F'/S' prolazi kroz točke (X_r,Y_s) i (X_f,Y_e) (Bancroftove koordinate)

F'=100kg/L (1-0,2)= 80 kg_{vode}/h

X_f=0,2/0,8= 0,25 kg_{HAc}/kg vode

X_r=0,01/ 0,99= 0,01 kg_{HAc}/kg vode

S'=200(1-0,001)= 199,8 kg_{MIBK}/h

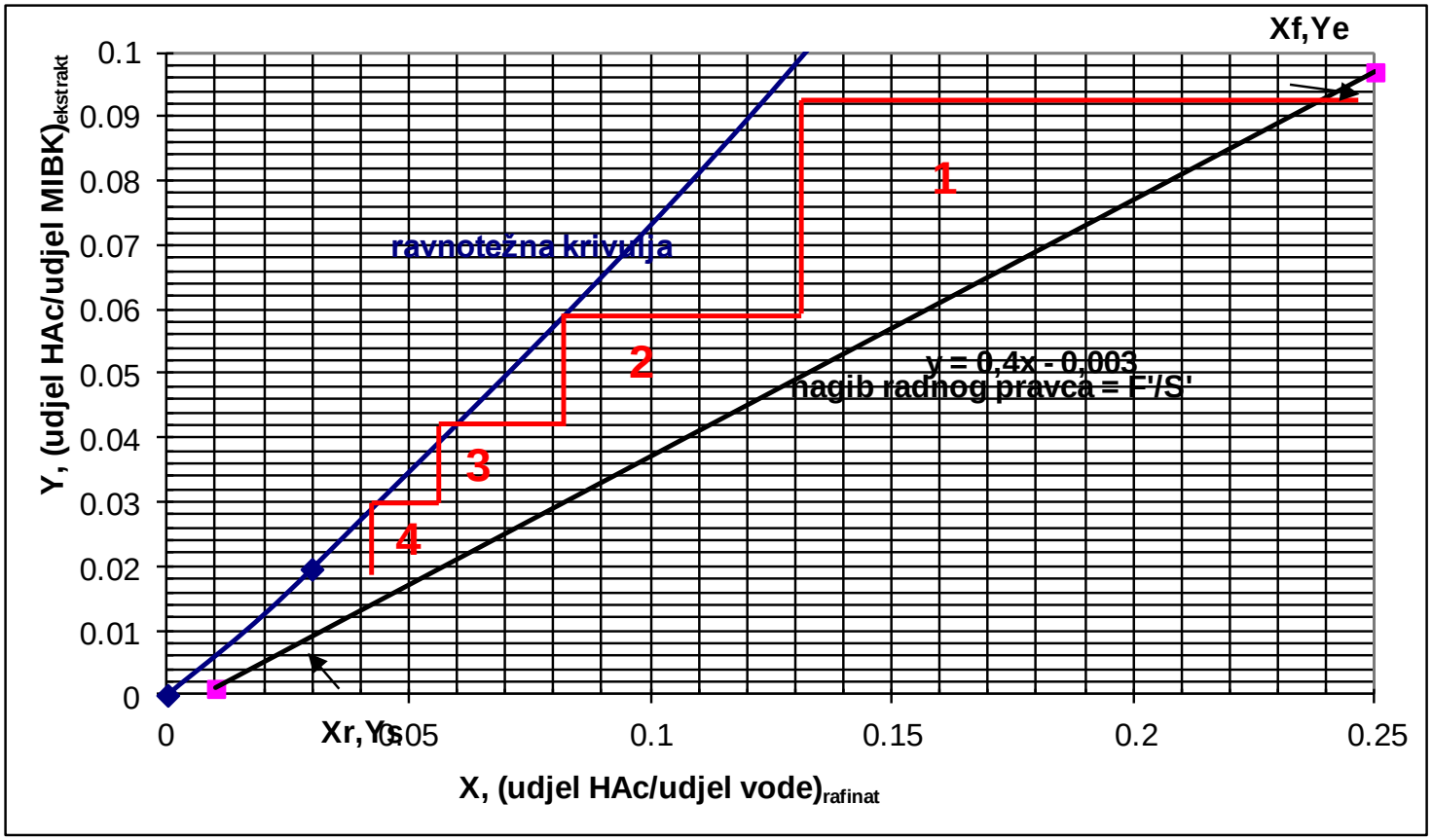
Ys=0,2/199,8=0,001 kgHAc/kg_{MIBK}

Ako je F'=R' i S'=E'

tada je $$Y_e = \frac{F'}{S'} X_f + \frac{S' \cdot Ys - R' \cdot Xr}{S'} = 0{,}097 kg_{HAc} / kg_{MIBK}$$

voda (g/g)	octena kis. (g/g)	MIBK (g/g)	X (g_{HAc}/g_{H2O})	voda (g/g)	octena kis. (g/g)	MIBK (g/g)	Y (g_{HAc}/g_{MIBK})
0.9845	0	0.0155	0.000	0.0212	0	0.9788	0.000
0.9546	0.0285	0.017	0.030	0.028	0.0187	0.9533	0.020
0.858	0.117	0.025	0.136	0.054	0.089	0.857	0.104
0.757	0.205	0.038	0.271	0.092	0.173	0.735	0.235
0.678	0.262	0.06	0.386	0.125	0.246	0.609	0.404
0.55	0.328	0.122	0.596	0.22	0.308	0.472	0.653
0.429	0.346	0.225	0.807	0.336	0.336	0.354	0.949

McCabe-Thieleov dijagram



A) Linearna ovisnost ravnotežnih udjela Y o X, ravnotežna krivulja može se definirati jednadžbom pravaca $Y_n = m \cdot X_n + B$

Ako je odsečak jednadžbe ravnotežnog pravca B=0, tada se broj teorijskih stupnjeva (N) izračunava se prema Kremserovim jednadžbama:

kada je $\varepsilon \neq 1{,}0$ (4)

kada je $\varepsilon = 1{,}0$ (5)

$$N = \frac{\ln\left[\left(\frac{Xf - Ys/m}{Xr - Ys/m}\right)\cdot\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)+\frac{1}{\varepsilon}\right]}{\ln\varepsilon}$$

$$N = \frac{X_f - Y_s/m}{X_r - Y_s/m} - 1$$

ε - ekstrakcijski koeficijent (omjer koeficijenta smjera ravnotežnog pravca (m) i koeficijenta smjera radnog pravca (F'/S'))

$\varepsilon = m/(F'/S')$

Ako je u jednadžbi ravnotežnog pravca B≠0 tada se u jednadžbama 4 i 5 umjestoYs/m uvrsti Yx/Ks' gdje je Ks' koeficijent razdiobe (Ks'=Y/X).

B) Nelinearna ovisnost ravnotežnih udjela Y o X u cijelom području koncentracija tada se primjenjuje srednja geometrijska vrijednost nagiba pravca

(6)

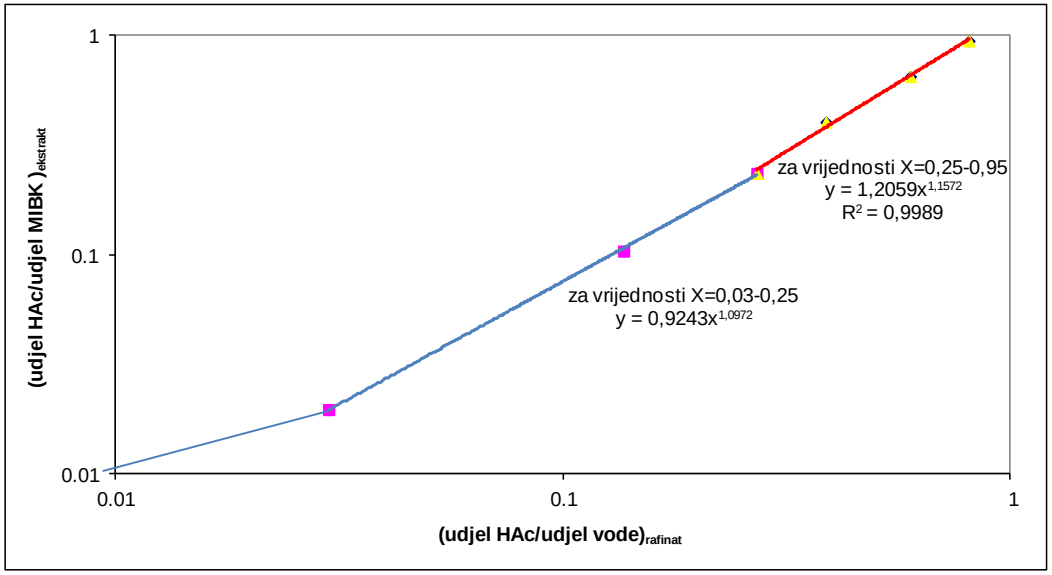
m_1-nagib ravnotežnog pravca u području koncentracije X_f i Ye

m_r- nagib ravnotežnog pravca u području koncentracije Ys i Xr

$$\text{srednji geometrijski nagib} = \sqrt{m_1 \cdot m_r}$$

Korelacija ravnotežnih koncentracija za sustav voda –HAc-MIBK

X	Y	$0{,}9243X^{1{,}0972}$	$1{,}2059\ X^{1{,}1572}$
0,0299	0,0196	0,01965	
0,1364	0,1039	0,10388	
0,2708	0,2354	0,220452	0,226134
0,3864	0,4039		0,42237
0,5964	0,6525		0,73577
0,8065	0,9492		1,1353



-Korelacija $Y=0{,}9243\ X^{1{,}0972}$ vrijedi za $X=0{,}03\text{-}0{,}25$

tako za $Ye=0{,}097\ kg_{HAc}/kg_{vode}$ izračunamo $X1=(0{,}097/0{,}9243)^{1/1{,}0972}=0{,}128$

$m_1=dY/dX=0{,}9243*\ 1{,}0972*X^{0{,}0972}$

za $X_1=0{,}128$ $m_1=0{,}83046$

- za $X<0{,}03$ nagib pravca iznosi $mr=dY/dX=K'=0{,}655$ (točke (0,0) i (0299, 0,0196))

za $Ys=0{,}001$

$$\varepsilon=\sqrt{m_1\cdot m_r}\cdot S'/F'=0{,}73753\cdot 199{,}8/80\ =1{,}84$$

$$N=\frac{\ln\left[\left(\frac{Xf-Ys/m}{Xr-Ys/m}\right)\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)+\frac{1}{\varepsilon}\right]}{\ln\varepsilon}=\frac{\ln\left[\left(\frac{0{,}25-0{,}001/0{,}73753}{0{,}01-0{,}001/0{,}73753}\right)\left(1-\frac{1}{1{,}84}\right)+\frac{1}{1{,}84}\right]}{\ln 1{,}84}=4{,}3$$

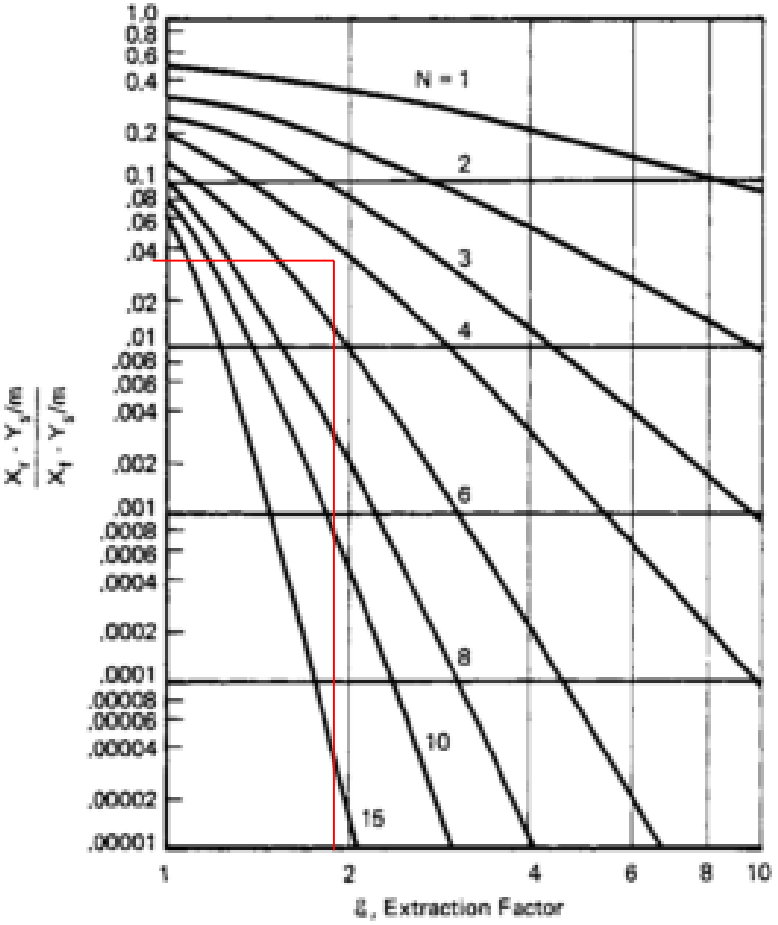
Grafičko određivanje broja teoretskih stupnjeva prema Kremserovoj jednadžbi (4)

$$N = \frac{\ln\left[\left(\frac{Xf - Ys/m}{Xr - Ys/m}\right)\cdot\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)+\frac{1}{\varepsilon}\right]}{\ln\varepsilon}$$

$$\varepsilon = \sqrt{m_1 \cdot m_r}\cdot S'/F' = 0{,}73753 \cdot 199{,}8/80 = 1{,}84$$

$$\left(\frac{Xf - Ys/m}{Xr - Ys/m}\right) = \left(\frac{0{,}25 - 0{,}001/0{,}73753}{0{,}01 - 0{,}001/0{,}73753}\right) = 0{,}037908$$

N≈4,3



b) djelomično topljiva otapala s niskom koncentracijom otopljene tvari u ekstraktu

- otapala su međusobno djelomično topiva i koeficijent razdiobe je približno konstantan kroz cijeli ekstraktor što je čest slučaj kada je koncentracija otopljene tvari mala
- pretpostavlja se da otapalo za ekstrakciju otapa u otapalu (voda) iz ulazne smjese u ekstraktor (prvom stupnju), te da se otapalo iz ulazne smjese otapa u otapalu za ekstrakciju samo u zadnjem stupnju
- pseudo koncentracije otopljene tvari u ulaznoj smjesi i u rafinatu izračunavaju se prema jednadžbama

$$X_f^B = X_f + \frac{S' - E'}{F'} Y_e \qquad Y_e^B = \frac{F'}{S'} Y_s + \frac{F' - R'}{S'} X_r$$

Ekstrakcija tekuće-tekuće
Zadatak 3.

Rekombinantni protein počišćava se protustrujnom ekstrakcijom tekuće-tekuće s polietilen glikolom na koji je vezan ligand. Koeficijent raspodjele iznosi 40, a volumen prevrele podloge 1 000 L. Potrebno je pet teorijskih stupnjeva da koncentracija proteina u podlozi s početnih 10 g/L padne na 0,2 g/L.

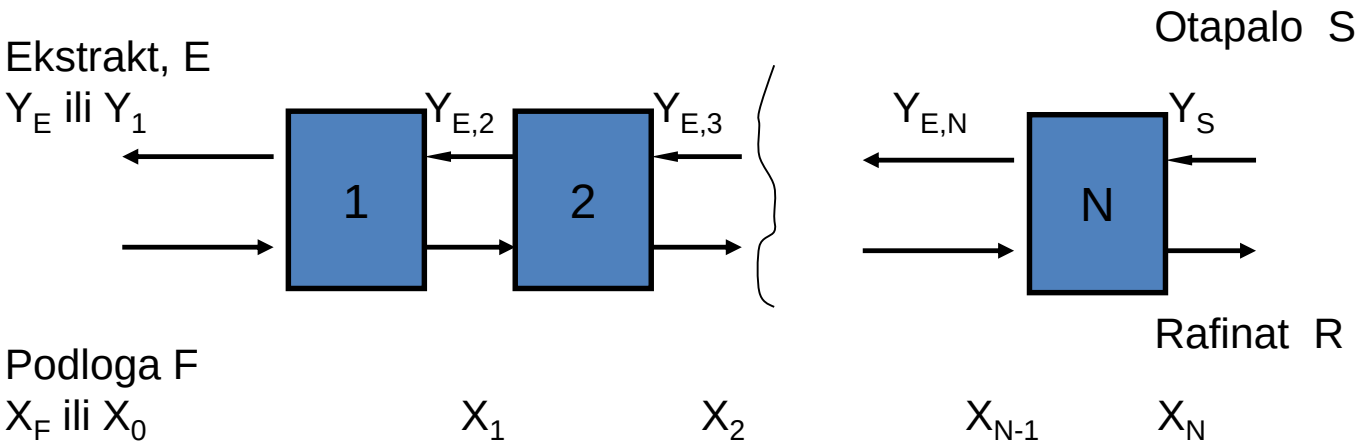
a) Izračunajte volumen polietilenglikola potrebnog za ekstrakciju rekombinantnog proteina

b) Izračunajte koncentracijski faktor (CF) proteina

Ci-početna koncenracija proteina u podlozi,
Cf-koncentracija ekstrahiranog proteina u PEG fazi

c) Izračunajte potreban broj teorijskih stupnjeva ekstrakcije da se postigne koncentracijski faktor 30 uz isti stupanj iskorištenja proteina?

$$CF = \frac{C_f}{C_i}$$



Koeficijent razdiobe $K_D=Y_1/X_1$

Ekstrakcijski koeficijent $\varepsilon=K_DS/F$

$F(XF-X1$

Ovisnost neekstrahiranje otopljene tvari (X_N/X_0), ekstrakcijskog faktora (ε) i broja teorijskih stupnjeva (N) za protustrujnu kontinuiranu ekstrakciju:

$$\frac{X_N}{X_0}=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon^{N+1}-1}$$

$$\frac{X_N}{X_0} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{N+1} - 1}$$

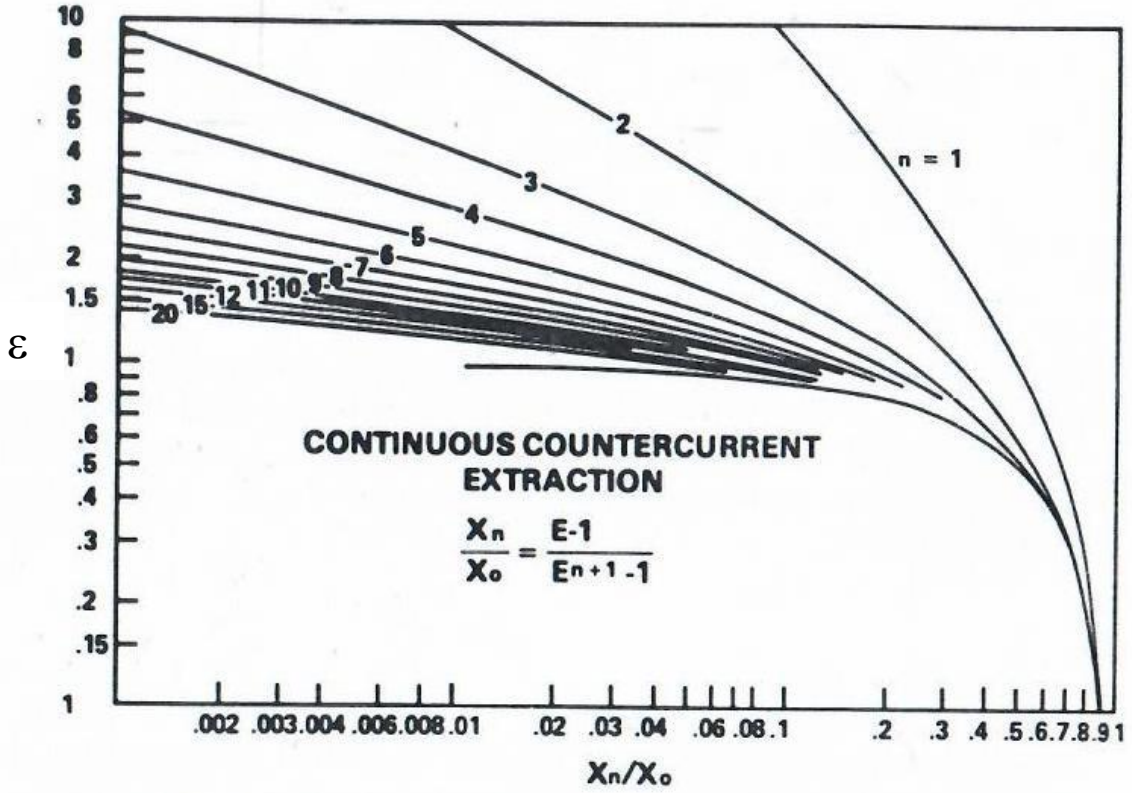
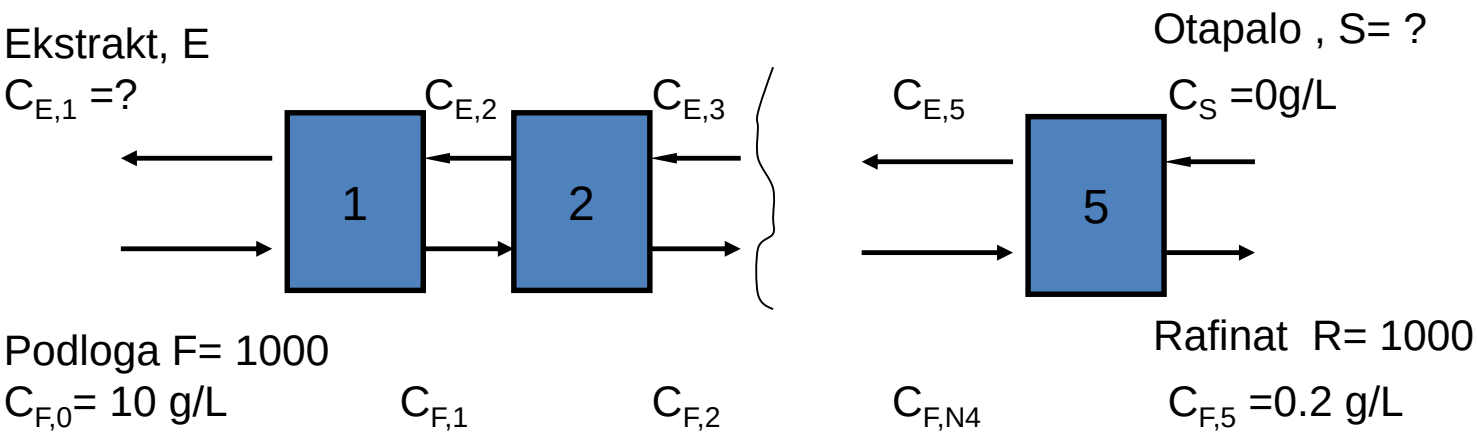


Figure 11.9. Relationship between unextracted solute, extraction factor, and number of stages in continuous countercurrent extraction. (With permission, from L. C. Craig, D. Craig, and E. C. Scheibel in *Technique of Organic Chemistry*, A. Weissberger, ed., 2nd ed., Vol. 3, Part 1, John Wiley & Sons, Inc.—Interscience, New York, 1956.)



Izračunati:

$\varepsilon = K_D S/F$

1. Iz dijagrama ε o X_N/X_F očitati vrijednost ekstrakcijskog faktora za za zadani teorijski broj stupnjeva i X_N/X_0
2. Izračunati volumen otapala (S) iz jednadžbe $\varepsilon = K_D S/F$

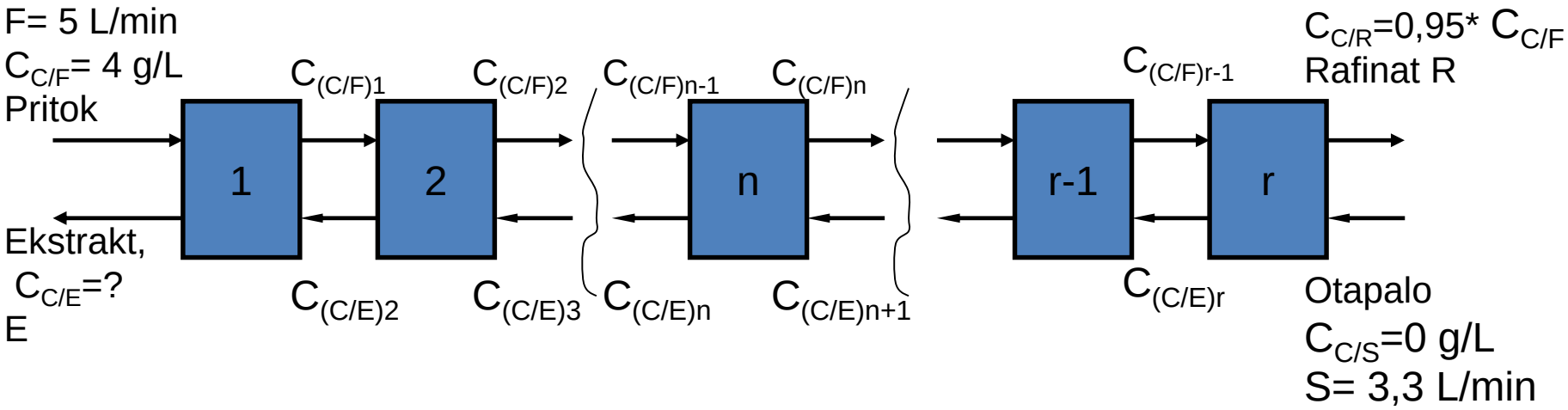
Ekstrakcija tekuće-tekuće

Eksperimentalno je utvrđena nelinearna ovisnost ravnotežne raspodjele peptida u vodenoj i organskoj fazi koja je definirana sljedećom jednadžbom:

$Y=1,47 \ln X + 3,96.$

gdje Y i X predstavljaju koncentraciju peptida u ekstraktu i vodenoj fazi. Koncentracija peptida u podlozi iznosi 4 g/L, a ekstrakcijom je potrebno ekstrahirati 95% peptida. Brzina protoka prevrele komine u ekstraktor iznosi 5 L/min, dok je brzina protoka ekstrakta 3,3 L/min.

a) Odredite potreban broj teorijskih jedinica prijenosa mase ako se ekstrakcija provodi protustrujno.
b) Izračunajte koncentraciju peptida u ekstraktu i volumni protok ekstrakta?



Ako pretpostavimo da se radi o otapalima koja su međusobno netopiva, pri čemu je je R=F i S=E tj. S/F=E/R. Radni pravac (engl. operating line) na XY dijagramu prolazi kroz točke $C_{C/F}$, $C_{C/E}$ i $C_{C/R}$,$C_{C/S}$,a koeficijent smjera pravca je jednak F/S. Pretpostavite da je koncentracija proteina u organskom otapalu 0 g/L.

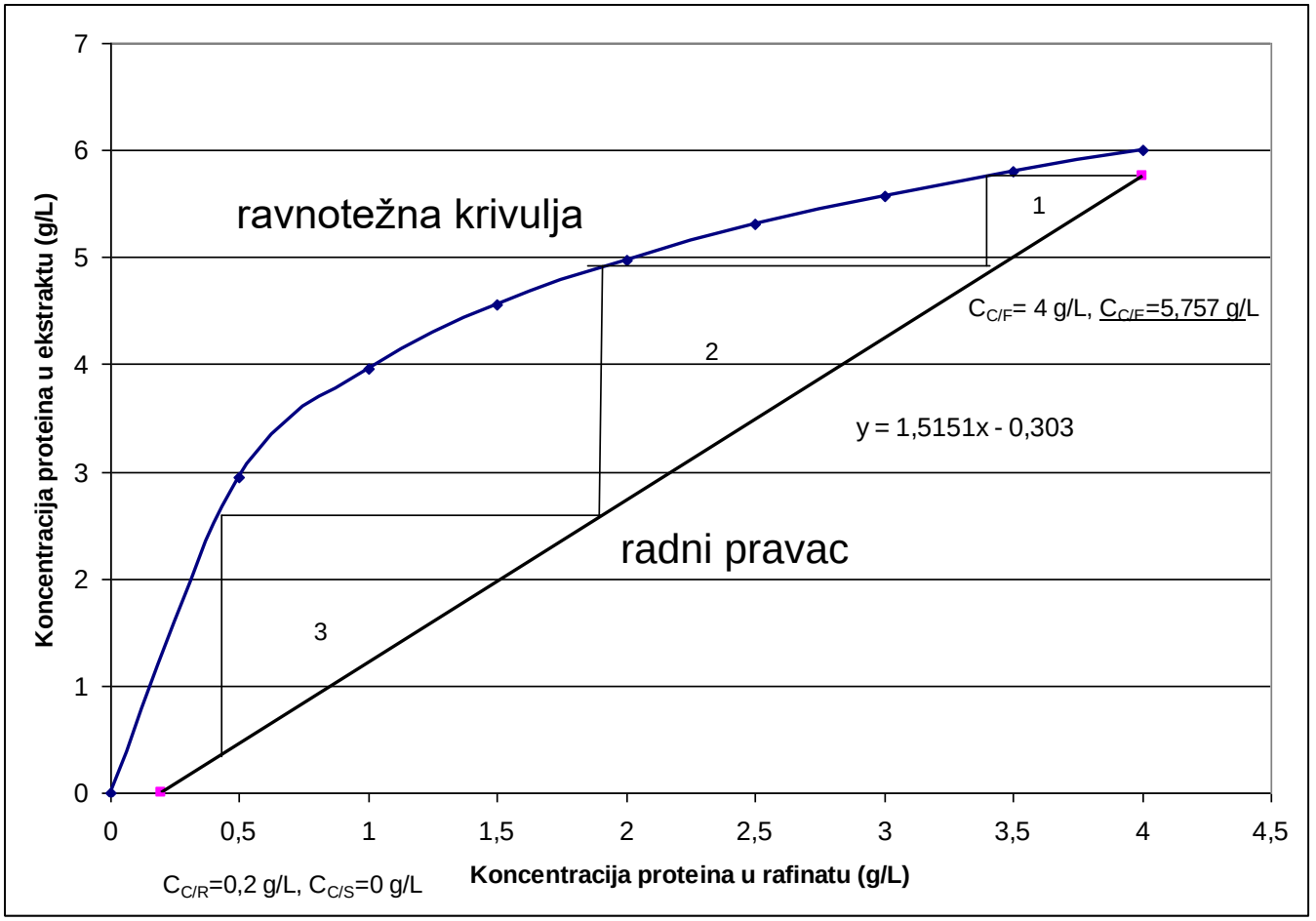
a) Teorijski broj jedinica prijenosa i koncentracija peptida u ekstraktu

Nacrtati McCabe-Thieleov dijagram

– ravnotežnu krvulju ovisnosti koncentracije peptida u ekstraktu o koncentraciji peptida u rafinatu

-radni pravac (engl. operating line)- poznata je vrijednost koeficijenta smjera pravca (F/S) i koncentracija peptida u pritoku, organskom otapalu i rafinatu. Izračunati koncentraciju peptida u ekstraktu.

a) Teoretski broj stupnjeva i koncentracija peptida u ekstraktu



Ekstrakcija tekuće- tekuće

4. zadatak

Ekstrakcija produkta iz filtrirane prevrele komine provodi se u Podbielniakovom ekstraktoru kapaciteta 30 m^3/h pri brzini od 1600 o/ min (maksimalna brzina 2100 o/min). Brzina pritoka filtrirane podloge iznosi 280 L/min, a protok otapala za ekstrakciju 55 L/min. Povećanjem brzine razrijeđenja u bioreaktoru povećana je i brzina dotoka podloge u ekstraktor na 380 L/min. Koje operacijske parametre ekstraktora je potrebno promijeniti da se ostvarilo isto iskorištenje?

Karakteristike Podbielniakova ekstraktora

Kapacitet (m3/h)	**Maksimalna brzina (okretaj/min)**	**Maksimalna centrifugalna sila x g (G)**
0,05	10.000	11.400
6,0	3.200	3.600
15,0	2.100	2.300
30,0	2.100	2.300

- kod povećanje kapaciteta Podbielniak centrifugalnih ekstraktora primjenjuje se koncept tzv. ekvivalentnog vremena tj. G·t (centrifuga $G=\omega^2 R/g$)

$$G_1 \cdot t_1 = G_2 \cdot t_2$$

$$\mathbf{G \cdot t = \frac{\omega^2 \cdot R}{g} \cdot t}$$

- prvo se odrede optimalni parametri rada pilot-ekstraktora
- omjer volumena prevrele podloge (F) i otapala (S) održava se konstantnim (F1/S1=F2/S2)

$$\mathbf{\frac{\omega_1^2 \cdot R}{g} \cdot \frac{V}{F1} = \frac{\omega_2^2 \cdot R}{g} \cdot \frac{V}{F2}}$$

$$\mathbf{\frac{\omega_1^2 \cdot \cancel{R}}{\cancel{g}} \cdot \frac{\cancel{V}}{F1} = \frac{\omega_2^2 \cdot \cancel{R}}{\cancel{g}} \cdot \frac{\cancel{V}}{F2}}$$

$$\frac{\omega_1^2}{F1} = \frac{\omega_2^2}{F2}$$

$$\omega_2 = \omega_1 \sqrt{\frac{F1}{F2}} = 1600 \cdot \sqrt{\frac{380}{280}} = 1864\, rpm$$

Izračunata brzina je još uvijek ispod maksimalne vrijednosti za dani ekstraktor.

Nova vrijednost protoka otapala izračunava se iz omjera

$$\frac{\mathbf{S1}}{\mathbf{F1}} = \frac{\mathbf{S2}}{\mathbf{F2}}$$

$$\mathbf{S2 = F2 \cdot \frac{S1}{F1} = 380 \frac{55}{280} = 74{,}6\ L / min}$$

Nova brzina protoka kroz ekstraktor

S2 + F2= 74,6 + 380=454,6 L/min =27,3 m^3/h

je ispod dozvoljene maksimalnog kapaciteta (30 m^3/h)

Ekstrakcija tekuće- tekuće

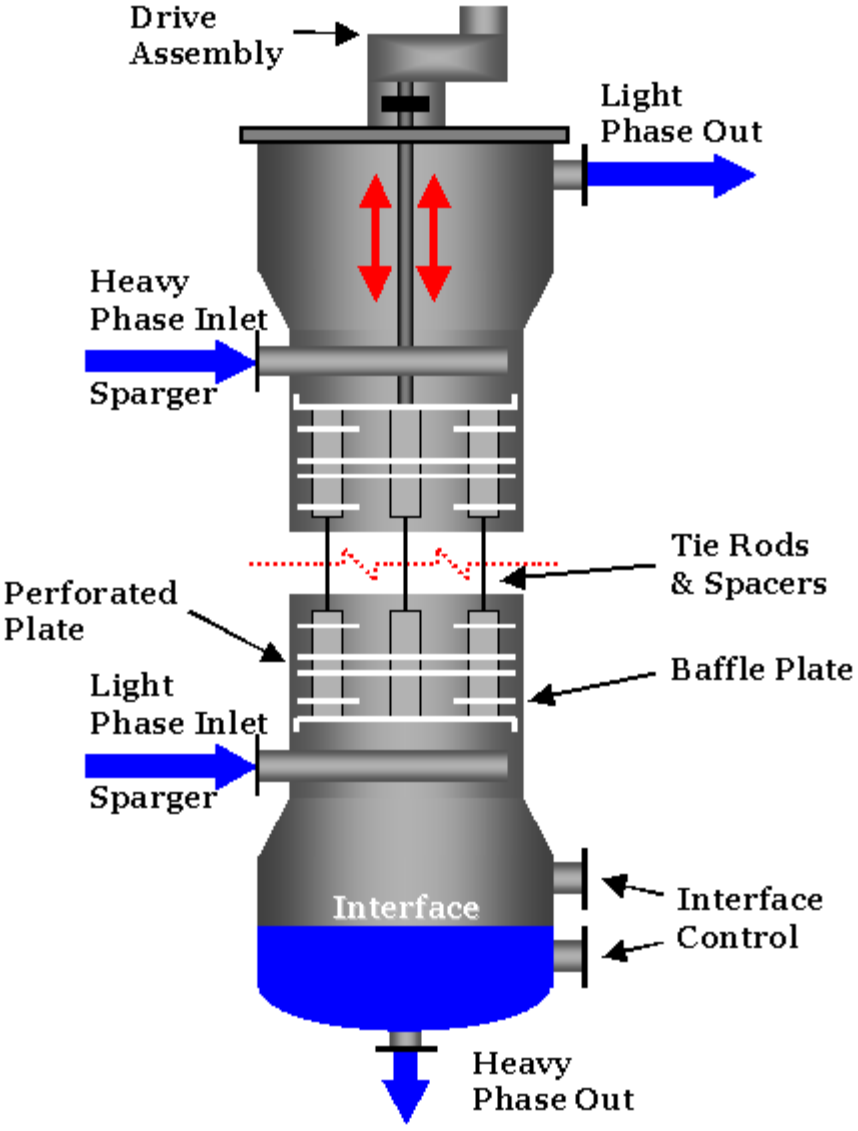
5. domaća zadaća

U pilot postrojenju provedena je optimizacija ekstrakcije u Podbielniakovom ekstraktoru s dva međusobno netopiva otapala uz iskorištenje veće od 95 %. Brzina pritoka filtrirane podloge (kontinuirana faza) iznosila je 500 L/min, a protok otapala za ekstrakciju (dispergirana faza) 125 L/min. Dijametar cilindra pilot ekstraktora iznosio je 20 cm, a širina 2,5 cm, dok je centrifugalno ubrzanje iznosilo 11 400 x g. Potrebno je provesti postupak uvećanja mjerila ekstrakcije u veći Podbielniakov ekstraktor dijametra 91 cm i širine 91 cm, uz centrifugalnu ubrzanje od 2 300 x g. Izračunajte potreban protok prevrele komine i organskog otapa u većem ekstraktoru da bi se ostvario stupanj iskorištenja kao i u manjem ekstraktoru.

Ekstrakcija tekuće-tekuće
6. zadatak

Provedena je optimizacija ekstakcije antibiotika iz prevrele komine s izoamilacetatom u laboratorijskoj pulsirajućoj koloni sa sitastim pločama (engl. reciprocating –plate extraction column). Koeficijent razdiobe za antibiotik iznosi 7,5. Optimalni uvjeti za ekstrakciju antibiotika su: protok otapala 105 ml/min, protok prevrele hranjive podloge 70 ml/min, omjer koncentracije antibiotika u rafinatu i podlozi je 0,07 uz frekvenciju pulsiranja ploča od 280 min^{-1}. Dijametar kolone iznosio je 2,54 cm, a ukupna visina sitastih ploča 1,83 m.

Izračunajte dimenzije kolone i broj udara po minuti potrebnih da se postigne omjer koncentracije antibiotika u rafinatu i pritoku od 0,03, ako je potrebno za 12 h obraditi 150 000 L prevrele hranjive podloge.



Amplituda: 3-50 mm

Frekvencija pulzacije: do 1000 1/min

Zadano:

Xr/Xf=0,07

K=7,5

S1=105 ml/min

F1= 70 ml/min

pilot kolona d=2,54 cm, visina sitastih tavana 1,83 m

SPM(frekvenciju pulsiranja ploča)=280 min^{-1} (engl. strokes/min, SPM)

Potrebno je odrediti dimenzije uvećane kolone (dijametar, visina) i frekvencija pulziranja ploča (br. udara/min) (SPM) ako je Xr/Xf=0,03 i F2=150 000 L/12 h=12 500 L/min

Postupak uvećanja mjerila ekstrakcijske kolone

1. eksperimentalno određivanje Xf/Xr kod različitih S i F u ekstrakcijskim kolonama različitog dijametra (npr. 25, 51 i 76 mm)
2. određivanje optimalnih uvjeti za postizanje maksimalne volumetrijske učinkovitosti s optimalnim razmakom ploča.
3. u postupku uvećanja mjerila omjer S/F, omjer (S+F)/A, razmak između ploča i amlituda pulziranja ploča održava se konstantnima
4. očekivana visina kolone ekvivalentna visini teorijskog stupnja (HETS) za veću kolonu (2) izračunava se prema jednadžbi (1)
5. visina veće kolone (2) izračunava se iz HETS
6. frekvencija pulsiranja ploča izračuna prema jednadžbi (2)

Za uvećanje mjerila kolone primjenjuju se sljedeće jednadžbe:

$$\frac{HETS_2}{HETS_1} = \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{0,38} \quad (1)$$

$$\frac{SPM_2}{SPM_1} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{0,14} \quad (2)$$

$$HETS = \frac{\text{visina sitastih ploca}}{\text{broj teorijskih stupnjeva (N)}}$$

$$N = \frac{\ln\left[\frac{X_f}{X_r}(\varepsilon - 1) + 1\right]}{\ln\varepsilon} - 1$$

$$\varepsilon = K \cdot S/F$$

-topivost izoamilacetata u vodi je mala (<<1%) pretpostavljamo da se radi o međusobno netopivim otapalima

laboratorijska kolona

$$N = \frac{\ln\left[\frac{X_f}{X_r}(\varepsilon - 1) + 1\right]}{\ln\varepsilon} - 1$$

$\varepsilon = K \cdot S/F = 11,25$

$$\frac{Xf}{Xr} = \frac{1}{0,07} = 14,29$$

$$\frac{S}{F} = \frac{105}{70} = 1,5$$

$$N = \frac{\ln\left[\frac{1}{0,07}(11,25 - 1) + 1\right]}{\ln 11,25} - 1 = 1,06$$

laboratorijska kolona

$(HETS)_1$=visina sitastih tavana/N=1,83/1,06=1,73 m

$(S_1+F_1)/ A_1 = (S_1+F_1)/R_1^2\Pi$=20 722 L/h m^2

uvećana kolona

-protok otapala

$S_1/F_1=S_2/F_2$ $S_2= S_1 \cdot F_2/F_1$=18 750 L/h

ukupan protok S_2+F_2= 31 250 L/h

-dijametar kolone

$(S_1+F_1)/ A_1 = (S_2+F_2)/ A_2$

20 722 = 31 250 / ($R2^2$ Π)

R_2= 0,69284 m

D_2= 138,5 cm

- $(HETS)_2=(HETS)_1(D_2/D_1)^{0,38}= 7,91$ m

- Visina uvećanog ekstraktora
  $(HETS)_2$=(visina ekstraktora/broj teorijskih jedinica prijenosa)$_2$ x 100

visina ekstraktora$_2$= $(HETS)_2$ x broj teorijskih jedinica prijenosa mase (N2)

$$N = \frac{\ln\left[\frac{X_f}{X_r}(\varepsilon - 1) + 1\right]}{\ln\varepsilon} - 1 \qquad \mathbf{N2 = \frac{\ln\left[\frac{1}{0,03}(11,25 - 1) + 1\right]}{\ln 11,25} - 1 = 1,41}$$

visina ekstraktora 2= HETS2 x broj teoretskih stupnjeva (N2)= 1,41 ·7,91= 11,2 m

- Frekvencija pulsiranja ploča u uvećanom mjerilu (SPM_2)

$$\frac{SPM_2}{SPM_1} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{0,14}$$

$SPM_2 = SPM_1(D_1/D_2)0,14=280\ (2,54/138,5)0,14= 160\ 1/min$

7. zadatak

Rekombinantni protein počišćava se protustrujnom ekstrakcijom tekuće-tekuće s polietilen glikolom na koji je vezan ligand. Koeficijent raspodjele iznosi 40, a volumen prevrele podloge 1 000 L. Potrebno je pet teorijskih stupnjeva da koncentracija proteina u podlozi s početnih 10 g/L padne na 0,2 g/L.

a) Izračunajte volumen polietilenglikola potrebnog za ekstrakciju rekombinantnog proteina

b) Izračunajte koncentracijski faktor (CF) proteina

Ci-početna koncenracija proteina u podlozi,
Cf-koncentracija ekstrahiranog proteina u PEG fazi

$$CF = \frac{C_f}{C_i}$$

c) Izračunajte potreban broj teorijskih stupnjeva ekstrakcije da se postigne koncentracijski faktor 30 uz isti stupanj iskorištenja proteina?

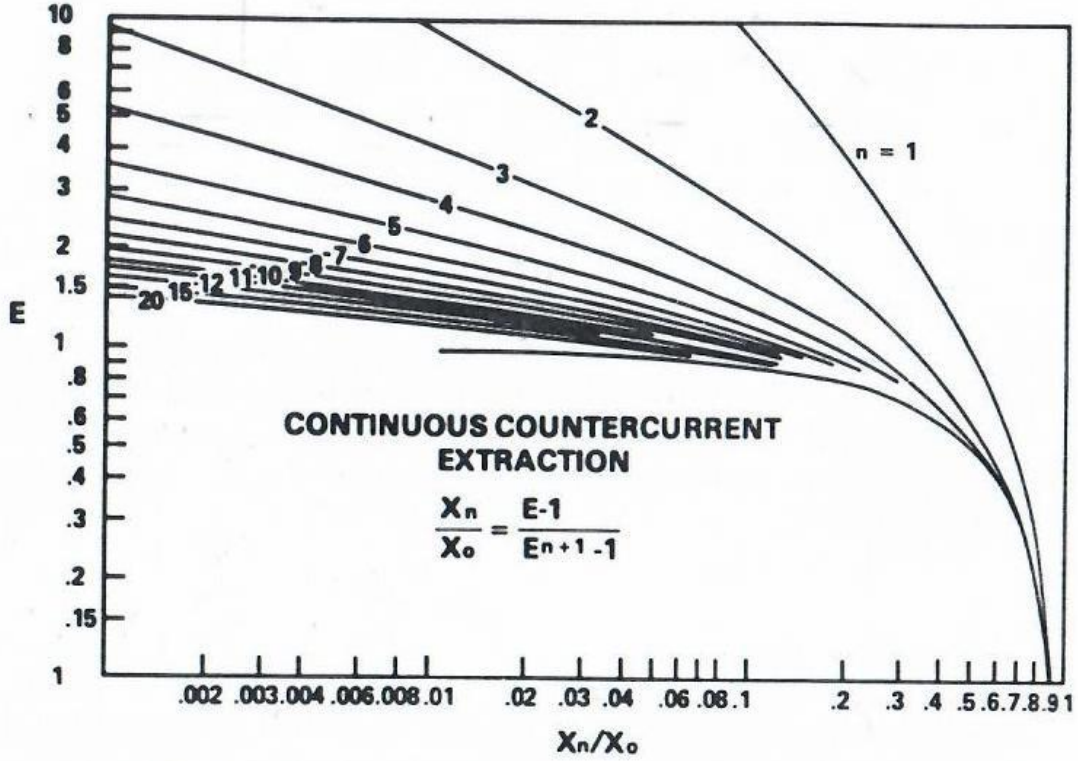


Figure 11.9. Relationship between unextracted solute, extraction factor, and number of stages in continuous countercurrent extraction. (With permission, from L. C. Craig, D. Craig, and E. C. Scheibel in *Technique of Organic Chemistry*, A. Weissberger, ed., 2nd ed., Vol. 3, Part 1, John Wiley & Sons, Inc.—Interscience, New York, 1956.)