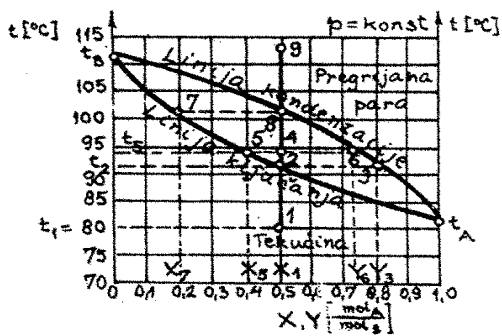


## DESTILACIJA

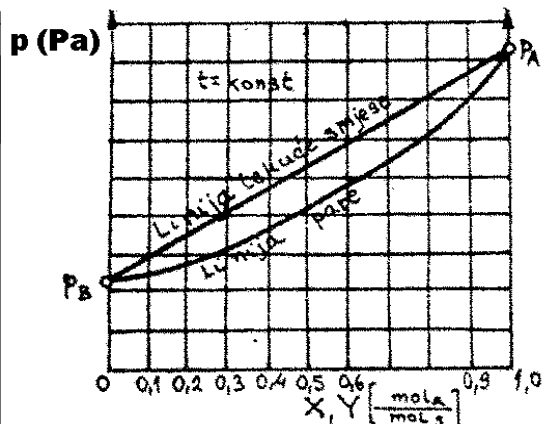
- ↓ Je tehnološka operacija kojom se tekuća smjesa hlapivih komponenata isparavanjem i naknadnim ukapljivanjem para razdvaja na relativno čiste komponente
- ↓ Destilacija se zasniva na različitoj hlapivosti komponenata smjese kod iste temperature
- ↓ Radi toga se u u parnoj fazi nalaze sve komponente tekuće smjese
- ↓ Udio je para lakše hlapive komponente u pari uvijek (osim kod azeotropnih smjesa) VEĆI nego u tekućoj smjesi

- ↓ Isparavanje se dvojne tekuće smjese bitno razlikuje od isparavanja čiste tekućine
- ↓ Pregledno se isparavanje dvojne tekuće smjese može pratiti na  $t,XY$ -dijagramu
- ↓ Na tom dijagramu se daje ovisnost temperature ključanja (kondenzacije) o sastavu tekuće smjese (ili pare) kod konst. tlaka
- ↓ Na osi ordinata nanosi se temp. ključanja tekuće smjese različitog sastava, a na osi apscisa molni udio lakše hlapive komponente u tekućoj smjesi  $X$  i pari  $Y$ .

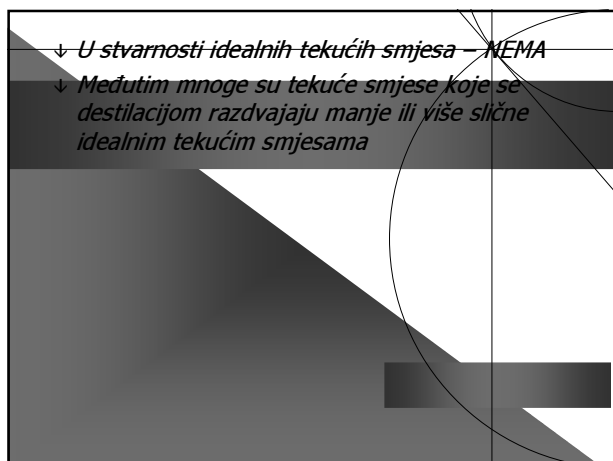
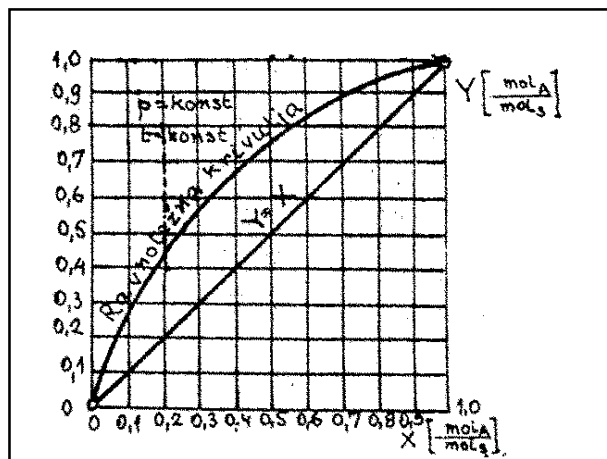
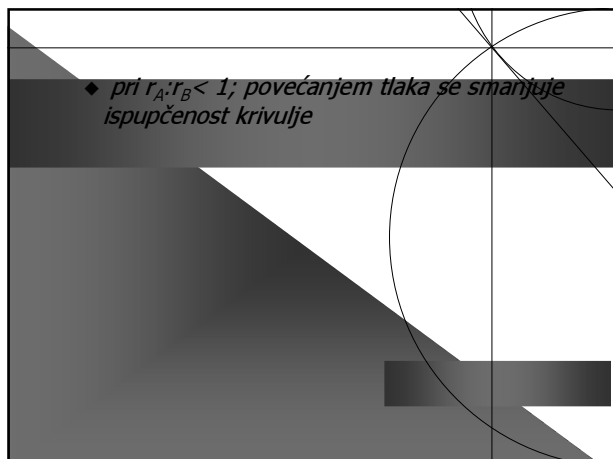
↓ Tako se dobivaju linije kondenzacije i linije ključanja tekuće smjese



- ↓ Još je pregledniji  $p,XY$ -dijagram na kojemu se ucrtavaju 1. linija tekuće smjese i 2. linija ukupnog tlaka pare
- ↓ 1. Predstavlja ovisnost tlaka pare tekuće smjese o sastavu tekuće smjese pri temp. ključanja ( $t = \text{konst.}$ )
- ↓ 2. Predstavlja ovisnost sastava pare nad tekućom smjesom o sastavu tekuće smjese
- ↓ Iz ovog dijagrama se može odrediti sastav tekuće smjese i pare kod određenog tlaka i konst. temp. ili sastav pare ako je poznat sastav tekuće smjese



- ↓ Na  $X, Y$  dijagramu se na osi ordinata nanose molni udjeli lakše hlapive komponente u pari, a na osi apscisa molni udjeli lakše hlapive komponente u tekućoj fazi pri konst. tlaku i temp. ključanja
- ↓ Ovdje se ucrtava ravnotežna krivulja koja prikazuje ovisnost sastava pare o sastavu tekuće smjese kod određenog tlaka
- ↓ Ravnotežna krivulja i dijagonala kvadrata na  $X, Y$  dijagramu omeđuje postojanja dviju faza
- ↓ Ispupčenost ove krivulje u odnosu na dijagonalu kvadrata kod određenog tlaka ovisi o omjeru toplina isparavanja komponenata ( $r_A:r_B$ )



### PODJELA DVOJNIH TEKUĆIH SMJESA

↓ Dijele se na tekuće smjese:

1. Čije se komponente međusobno miješaju u svim omjerima, tvoreći homogenu tekuću smjesu
2. Čije se komponente međusobno djelomično miješaju
3. Čije se komponente međusobno ne miješaju

↓ Tekuće smjese čije se komponente miješaju u svim omjerima dijele na IDEALNE I REALNE

### PODJELA DVOJNIH TEKUĆIH SMJESA

↓ Realne se tekuće smjese dijele na realne tekuće smjese s:

1. S pozitivnim  $i$
2. Negativnim odstupanjem od Raoult-ovog zakona

### IDEALNE TEKUĆE SMJESE

↓ Za idealne je tekuće smjese valjan RAOULT-ov zakon

↓ Prema tom zakonu je parcijalni tlak pare bilo koje komponente  $p_{pk}$  jednak produktu molnog udjela komponente u tekućoj smjesi  $X_k$  i tlaka pare čiste komponente  $p_k$  pri istoj temp.

$$p_{pA} = p_A \cdot X_A [Pa]$$

↓ Parcijalni tlak komponente A (Isto vrijedi i za B)

### IDEALNE TEKUĆE SMJESE

- ↓ U općem se obliku Raoult-ov zakon se može formulirati pomoću pojma HLAPIVOSTI koju je uveo LEWIS
- ↓ PARCIJALNA je HLAPIVOST bilo koje komponente idealne tekuće smjese  $\alpha_{pk}$  jednaka produktu hlapivosti čiste komponente kod temp. tekuće smjese  $\alpha_k$  i molnog udjela komponente u tekućoj smjesi  $X_k$ :

$$\alpha_{pA} = \alpha_A X_A [Pa]$$

### IDEALNE TEKUĆE SMJESE

- ↓ Omjer je parcijalne hlapivosti komponente  $\alpha_{pk}$  i hlapivosti komponente kod temperature smjese  $\alpha_k$  jednak AKTIVITETU komponente  $a_k$  u tekućoj smjesi:

$$a_K = \frac{\alpha_{pA}}{\alpha_A}$$

Odstupanje od Raoultovog zakona je posljedica promjene aktiviteta molekula u tekućoj smjesi – međusobno kemijsko djelovanje molekula, disocijacija, solvatacija

### IDEALNE TEKUĆE SMJESE

- ↓ Za idealnu je plinsku fazu valjan DALTON-ov zakon
- ↓ Prema jemu je parcijalni tlak bilo koje komponente u pari  $p_{pk}$  jednak produktu molnog udjela komponente u pari  $Y_k$  i ukupnog tlaka pare  $p$ :

$$p_{pA} = Y_A p [Pa]$$

### IDEALNE TEKUĆE SMJESE

- ↓ Omjer između tlaka pare čistih komponenata  $p_A$  i  $p_B$  kod iste temperature je RELATIVNA HLAPIVOST komponenata  $\alpha_{AB}$

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

- ↓ Relativnu hlapivost jedne komponente u odnosu na drugu može se ocijeniti i iz tlaka para na istoj temperaturi

- ◆ Tlak  $p$  i sastav tekuće smjese  $X$  određuju temperaturu ključanja smjese i sastav pare  $Y$

- ◆ Temperatura ključanja i tlak  $p$  smjese određuju sastav plinske i tekuće faze

$$K_i = \frac{\text{množinski udjel komponente } a \text{ u pari}}{\text{množinski udjel komponente } b \text{ u pari}}$$

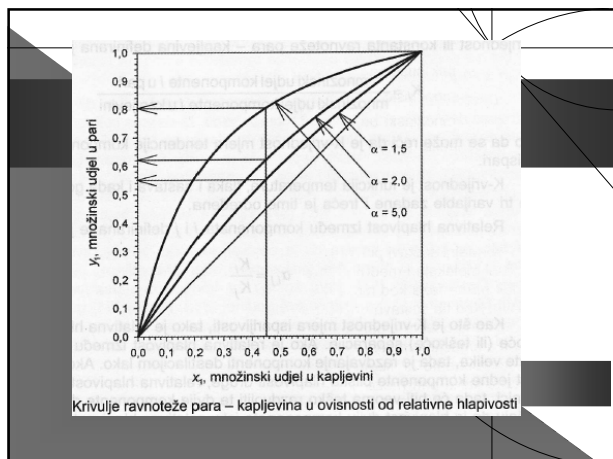
- ◆  $K$  – vrijednost – mjera tendencije komponente da ispari

- ◆  $K$  – vrijednost je funkcija temperature, tlaka i sastava i kada god su dvije od ove tri varijable zadane i treća je time određena

- ◆ Relativna hlapivost između komponenata  $a$  i  $b$  definirana je jednačbom:

$$\alpha_{a,b} = \frac{K_a}{K_b}$$

- ◆  $K$  – vrijednost je mjera isparljivosti, a relativna hlapivost mjera lakoće ili teškoće separacije
- ◆ Ako je relativna hlapivost između dvije komponente velika tada je razdvajanje komponenti destilacijom lako
- ◆ Ako se vrijednost hlapivosti približava jedinici – razdvajanje komponenti destilacijom vrlo teško



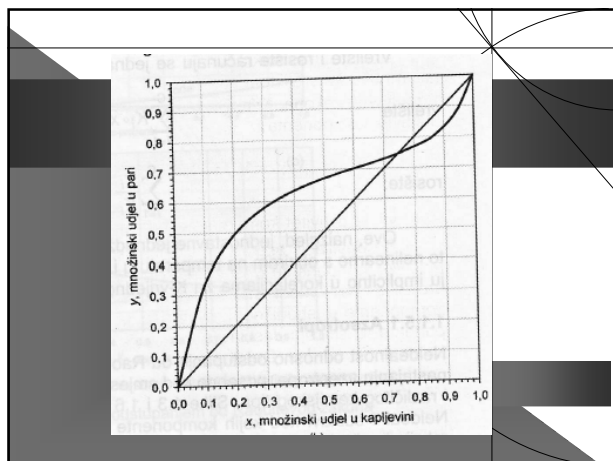
↓ *Relativna je hlapivost komponenata  $\alpha_{AB}$  u realnoj tekućoj smjesi jednaka:*

$$\alpha_{AB} = \frac{Y_A}{X_A} \cdot \frac{Y_B}{X_B} = \frac{\gamma_A P_A}{\gamma_B P_B}$$

↓ *Koeficijent aktiviteta  $\gamma_A$  i  $\gamma_B$  ovisi o molnom udjelu komponenata u tekućoj smjesi  $X_A$  i  $X_B$  i donekle o temperaturi*

- ◆ **Pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona** – koeficijent aktiviteta veći od 1, a liniju parcijalnog tlaka i liniju ukupnog tlaka ispupčenu prema gore
- ◆ **Negativno odstupanje od Raoultovog zakona** – koeficijent aktiviteta manji od 1, a liniju parcijalnog tlaka i liniju ukupnog tlaka ispupčenu prema dolje
- ◆ Krivulje se mogu ucrtati iz poznatih koeficijenata aktiviteta komponenata i iz eksperimentalno određenih sastava tekuća smjesa – para.

- ↓ *Azeotropne tekućine mogu imati jednu ili dvije tekuće faze*
- ↓ *Azeotropna tekuća smjesa se s jednom tekućom fazom zovu HOMOGENI azeotropi, a s dvije tekuće faze HETEROGENI azeotropi*
- ↓ *Azeotropna tekuća smjesa može nastati samo ako je omjer tlakova para čistih komponenata kod iste temperature jedan 1*
- ↓ *Odstupanje od Raoultovog zakona nastaju azeotropi – komponente s bliskim vrelištem – različitog kemijskog tipa – komponente pokazuju jake fizičke i kemijske interakcije*



**TOPLINSKE POJAVE KOD MIJEŠANJA**

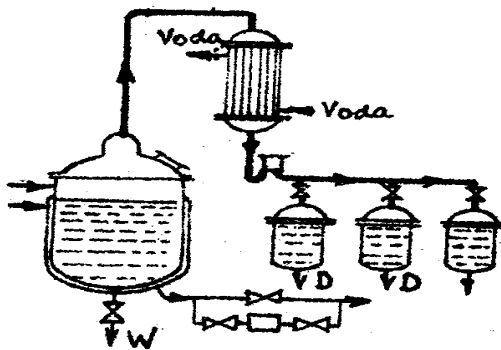
- ↓ *Pomiješaju li se dvije tekućine iste temperature, nastala smjesa ima različitu temperaturu od temperature tekućina prije miješanja*
- ↓ *Ovisno o tekućinama koje se miješaju i temperaturi tekućina kao i omjerima u kojima se tekućine miješaju – temperatura nastale smjese je VEĆA ili MANJA (rashladne smjese) od temp. tekućina koje se miješaju*
- ↓ *U vezi s tim uveden je pojam TOPLINA MIJEŠANJA*

### JEDNOSTAVNA DESTILACIJA

- ↓ kod jednostavne (diferencijalne) se destilacije određena količina polazne smjese unosi u destilacioni kotao i grije do temperature ključanja
- ↓ para koja se izdvaja iz tekuće smjese se neprekidno ukapljuje u kondenzatoru i kao destilat se odvodi van postrojenja
- ↓ u prvim trenucima destilacije ima najviše lakše hlapive komponente, a kasnije se ta količina smanjuje

- ↓ kada je sastav destilata postao jednak potrebnom molnom udjelu lakše hlapive komponente u destilatu, prestaje destilacija
- ↓ radi toga ostatak u destilacionom kotlu nakon provedene destilacije nije u ravnoteži s čitavom količinom destilata nego samo s onim dijelom pare koja tog trenutka napušta destilacioni kotao

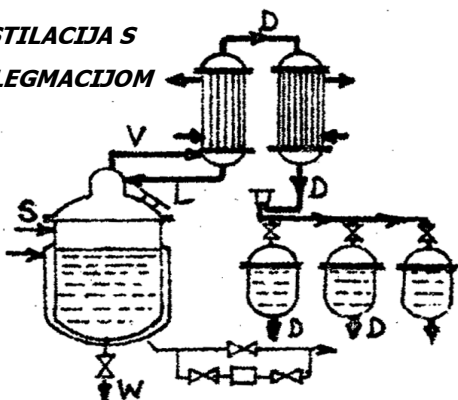
### JEDNOSTAVNA DESTILACIJA



### DESTILACIJA S DEFLEGMACIJOM

- ↓ destilacija se može provoditi i tako da se jedan dio pare koji napušta destilacioni kotao u deflegmatoru kondenzira
- ↓ kondenzat se vraća u destilacioni kotao, a preostali se dio pare uvodi u kondenzator gdje se kondenzira i kao destilat izvodi iz postrojenja
- ↓ kod destilacije s deflegmatorom može se odrediti stupanj kondenzacije kao omjer broja molova flegme koja se vraća kao kondenzat u destilacioni kotao i broja molova pare koja se podiže iz destilacionog kotla

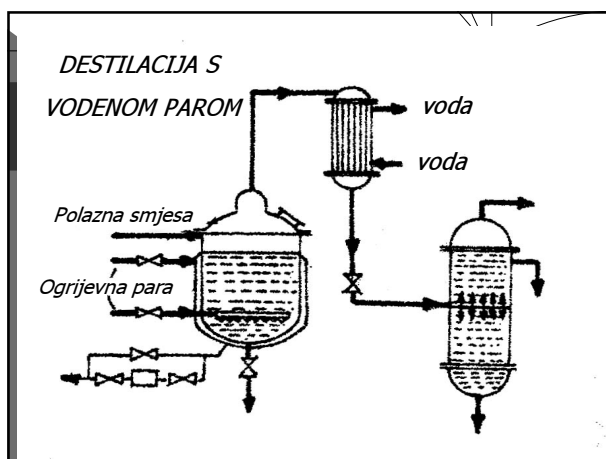
### DESTILACIJA S DEFLEGMACIJOM



### DESTILACIJA S VODENOM PAROM

- ↓ ova destilacija primjenjuje se za odjeljivanje hlapive komponente od nehlapive kod čega je uvjet da se hlapiva komponenta ne miješa s vodom
- ↓ princip se sastoji u direktnom uvođenju pregrijane vodene pare u destilacioni kotao pri čemu se destilacija provodi kod niže temperature nego što je temperatura ključanja komponente koja se odjeljuje

- ↓ *komponente dobivene destilacijom s vodenom parom se ne miješaju*
- ↓ *destilat se sastoji iz dva sloja: vodeni sloj i sloj komponente koji se odjeljuje*
- ↓ *pomoću dekantacije se može odjeliti jedan sloj od drugoga*
- ↓ *ukupni tlak pare kod ove destilacije je jednak zbroju parcijalnog tlaka vodene pare i parcijalnog tlaka komponente koja se odjeljuje*



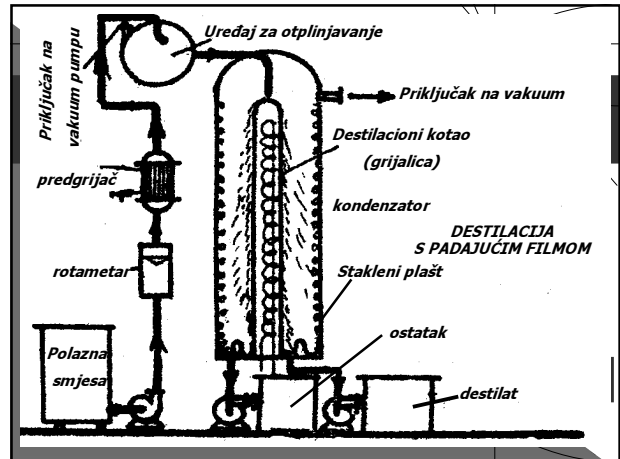
- MOLEKULARNA DESTILACIJA**
- & *Tvari osjetljive na povišene temperature kao npr. vitamini, ne mogu se destilacijom ili rektifikacijom pri atmosferskom tlaku odijeliti iz tekuće smjese*
  - & *destilacijom se kod sniženog tlaka smanjuje temperatura ključanja tekuće smjese*
  - & *tekućine prelaze u parovito stanje kod temperature znatno manje od vrelišta što je ISHLAPLJIVANJE (ima manji intenzitet prelaza tekućine u paru nego kao kod temperature ključanja)*

- & *također je poznato da je broj molekula koje s površine tekućine prelaze u parovito stanje u jedinici vremena i kod relativno niske temperature veoma velik*
- & *veći se dio molekula pare ponovo ukapljuje zbog sudara s molekulama zraka ili pare koje se nalaze nad površinom tekućine*
- & *koliko se molekula ponovo ukaplji ovisi ne samo o promjeni tlaka i temperature nego i o putu molekule pare od površine ishlapljivanja do površine ukapljivanja*

- & *u industriji se učin postrojenja može povećati ako se tekuća smjesa miješa i na taj način izjednačava sastav po čitavom volumenu tekućine*
  - & *molekularnom destilacijom moguće je odijeliti komponente iz azeotropnim smjesa*
- POSTROJENJA ZA MOLEKULARNU DESTILACIJU**
- & *dijele se na:*
    1. *Postrojenja s padajućim filmom (slojem)*
    2. *Postrojenja s rotirajućim filmom*

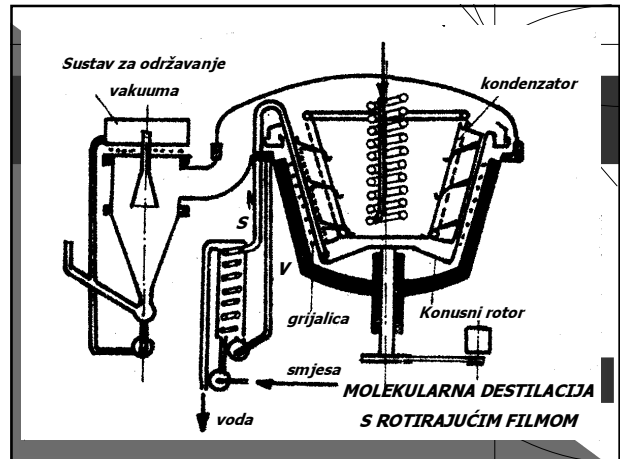
- ↓ *glavni je dio postrojenja uređaj za otplinjavanje, destilacioni kotao i uređaj za održavanje niskog tlaka*
- ↓ *u uređaju za otplinjavanje se iz polazne smjese uz grijanje izdvaja otopljeni plin*
- ↓ *destilacioni kotao ima promjer 0,5 m, visine je 2 do 10 m*
- ↓ *polazna tekuća smjesa se preko uređaja za doziranje uvodi na poliranu grijalicu destilacionog kotla po kojoj se giba u obliku tankog sloja*
- ↓ *grijalica se nalazi u staklenom plaštu na čijim se površinama ukapljuje para*

- ↓ u međuprostoru se između grijalice i staklenog plašta (kondenzatora) održava niski tlak vakuom pumpom
- ↓ pri dnu se destilacionog kotla posebnim pumpama odvodi dio neisparene tekuće smjese i dio destilata koji pada po stijenjkama staklenog plašta



**MOLEKULARNA DESTILACIJA S ROTIRAJUĆIM FILMOM**

- ↓ ovo postrojenje se sastoji od konusnog rotora po kome se uslijed centrifugalne sile inercije giba prema gore tanki sloj polazne tekuće smjese
- ↓ površina rotora se grije električnom strujom
- ↓ para koja nastaje ukapljuje se na površini rotora, na način da se vodom hladi površina nepokretnog kondenzatora
- ↓ destilat se preko žljebova i odvodne cijevi odvodi izvan uređaja
- ↓ niski se tlak održava pomoću u seriji spojenih vakuom pumpi



**RAVNOTEŽNA DESTILACIJA**

- ↓ koristi se u naftnoj industriji za prethodno (prije rektifikacije) razdvajanje polazne tekuće smjese
- ↓ polazna se smjesa provodi kroz cijevnu grijalicu, te uz grijanje se tekuća smjesa i para nalaze u neprekidnom kontaktu
- ↓ nakon toga se odvede u separator gdje se odjeljuje para od tekuće smjese
- ↓ produkti dobiveni u separatoru se odvede u rektifikacionu kolonu i tamo se u potpunosti vrši razdvajanje smjese

