

# Destilace, rektifikace — elektronický učební text

Distillation, rectification  
electronic study text

Ondřej Vavruša

Bakalářská práce  
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

Chtěl bych zde poděkovat paní doc. Ing. Dagmar Janáčové, CSc za vedení a pomoc při tvorbě tohoto textu.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 03. 06. 2005

.....

jméno diplomanta

## **Abstrakt**

Tématem této práce je destilace a rektifikace, což je metoda sloužící k dělení většinou kapalných směsí. Tato metoda spadá pod separační procesy. Text je určen hlavně pro studenty fakulty technologické, studující předmět Procesní inženýrství II. Cílem práce je vysvětlení základních principů a zákonů, na kterých je destilace a rektifikace založena. V první části jsem se pokusil vysvětlit fázovou rovnováhu, která je pro destilační pochody velmi důležitá, přičemž jsem rozlišil chování směsí ideálních a reálných. V další části popisují principy a základní uspořádání destilačních aparatur užívaných v praxi. Na závěr jsou uvedeny řešené i neřešené příklady a ukázky v praxi používaných zařízení.

## **Abstract**

The topic of this diploma work is distillation and rectification, which are methods used for separation liquid mixtures. These methods belong to separation processes. The text is determined above all to all students studying the process engineering at the faculty of technology. The aim of the work is an explication of basic principles, which are the distillation and rectification based on. In the first part is explicated the phasic balance, which is very important for distillation process, and then also description of ideal and real blends behaviour. Next part describes basic organization of distillation plants used in practise. At the end are mentioned solved and unsolved examples of plants used in practise.

# OBSAH

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÚVOD .....                                                                     | 5         |
| <b>1</b> <b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>                                          | <b>6</b>  |
| 1.1      ZPŮSOBY DESTILACE .....                                               | 7         |
| 1.2      FÁZOVÁ ROVNOVÁHA KAPALNÝCH SMĚSÍ .....                                | 7         |
| 1.2.1 <i>Ideální směsi</i> .....                                               | 12        |
| 1.2.2 <i>Reálné směsi</i> .....                                                | 18        |
| 1.3      JEDNODUCHÁ DESTILACE .....                                            | 34        |
| 1.3.1 <i>Rovnovážná destilace</i> .....                                        | 35        |
| 1.3.2 <i>Diferenciální destilace</i> .....                                     | 39        |
| 1.4      DESTILACE PŘEHÁNĚNÍ VODNÍ PAROU .....                                 | 42        |
| 1.5      REKTIKACE .....                                                       | 45        |
| 1.5.1 <i>Druhy a konstrukce rektifikačních kolon</i> .....                     | 60        |
| <b>2</b> <b>VÝPOČETNÍ ČÁST .....</b>                                           | <b>68</b> |
| 2.1      ŘEŠENÉ PŘÍKLADY .....                                                 | 68        |
| 2.2      NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY .....                                               | 84        |
| <b>3</b> <b>PRAKTICKÉ APARATURY .....</b>                                      | <b>86</b> |
| 3.1      PĚSTITELSKÉ PÁLENICE SE SUROVINOVÝM KOTLEM A REKTIKACNÍ KOLONOU ..... | 86        |
| 3.2      SCHEMATICKE VYOBRAZENÍ PÁLENICE S POPISEM HLAVNÍCH SOUČÁSTÍ .....     | 91        |
| <b>4</b> <b>ZÁVĚR.....</b>                                                     | <b>93</b> |
| <b>5</b> <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....</b>                                  | <b>94</b> |
| <b>6</b> <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                                           | <b>96</b> |
| <b>7</b> <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>                                | <b>97</b> |

## Úvod

Tato práce vznikla za účelem popsání technologického procesu zvaný destilace. Je to proces, se kterým se setkáváme v mnoha průmyslových odvětvích, ze všeho nejvíce v potravinářském a chemickém průmyslu, ale i mimo něj. Někdy se nevědomky stáváme svědky destilačního pochodu. Například všem známý přirozený koloběh vody na Zemi bychom si mohli představit jako jakousi destilaci.

Tento proces má velmi důležitý význam, umožňuje nám totiž rozdělit nehomogenní směsi dvou či více kapalin na takřka čisté složky. Bez něj bychom například neměli benzín, nebo bychom nevěděli, co je to tvrdý alkohol, jehož výroba je většině lidí důvěrně známá a slouží jako praktický příklad destilace, který je dostupný takřka na každém kroku.

Destilace je jeden ze základních procesů z kapitoly separačních metod spadající pod předmět Procesní inženýrství II. A patří do skupiny difúzních operací.

Mým úkolem bylo vytvořit učební text o tomto procesu. Tento text by měl sloužit jako zdroj základních informací ke studiu destilace a rektifikace. Je určen hlavně studentům studujícím výše zmíněný předmět. Dokument je rozdělen na několik částí, které na sebe navazují.

V první části tohoto dokumentu jsem se zaměřil na popsání základní dějů, které jsou důležité pro samotný proces. Je zde popsána fázová rovnováha mezi kapalnou a parní fází směsí a jsou zde uvedeny zákony platící při rovnováze. Dále s tím úzce související rozdělení směsí a také je zde uvedeno jaké směsi lze rozdělit na čisté složky a které ne. Samozřejmě tu nechybí analytická vyjádření popisující vztahy mezi fázemi, či matematická vyjádření uvedených zákonů.

V další části textu jsem se zaměřil na popis technologických zařízení, v nichž v praxi provádíme destilaci či rektifikaci. Je zde uveden princip funkce aparatury. Rovněž jsou zde uvedeny analytické vztahy, hlavně látkových bilancí, vyjadřující toky hmoty v popisovaných aparaturách. Také jsem se zde pokusil nastínit, k čemu je uvedené technologické zařízení vhodné, či k čemu je používáno.

V poslední části jsem uvedl pár základních typů řešených příkladů, na kterých jsou ukázány a vysvětleny postupy při výpočtech při bilancování technologických zařízení, a také jsou zde uvedeny i příklady výpočtů potřebných k sestrojení diagramů. Je zde i pár neřešených příkladů, na kterých si možno ověřit správné pochopení učiva.

## 1 TEORETICKÁ ČÁST

Destilace a rektifikace jsou difúzní operace, které se používají převážně k dělení nehomogenních směsí dvou či více kapalin, přičemž se využívá té skutečnosti, že při přechodu směsi ze skupenství kapalného do skupenství plynného mají vznikající páry jiné složení než kapalná směs, z níž vznikly a s níž jsou v rovnováze. Zkapalněním vzniklých par se získají jednodušší směsi popř. čisté látky, je-li těkavost složek dosti rozdílná. Možnost přímého získání čistých látek je velkou výhodou destilace a rektifikace, a proto obě patří mezi nepoužívanější dělicí metody. Zkapalněné páry bohatší na těkavější složku se jmenují *destilát*, neodpařená zbylá kapalina se nazývá *destilační zbytek*.

Naznačený princip metody – zahřívání dělené kapalné směsi na bod varu, odvádění vzniklých par a jejich kondenzace – je společný pro destilaci i rektifikaci. Rozdíl mezi destilací a rektifikací spočívá ve způsobu provedení. **Při destilaci** se vznikající páry hned odvedou a zkondenzují, takže už nepřijdou znovu do styku s vroucím roztokem. **Při rektifikaci** se vždy určitá část kapalného destilátu přivádí zpět a znovu se stýká s parami uvolňovanými z vroucího roztoku (v tzv. rektifikační koloně), čímž dochází k nové výměně tepla a látek a tím ke zvýšení účinnosti dělení. Princip, jehož se při dělení využívá, je stále týž. Stručně můžeme jak destilaci, tak i rektifikaci či jiné způsoby destilace definovat jako *difúzní operace využívajícího rozdílného složení plynné a kapalné fáze při teplotě bodu varu soustavy* k jejímu rozdělení na jednodušší soustavy či jednotlivé složky.

Destilace a rektifikace jsou tedy založeny na různé těkavosti kapalin tvořících směs; při téže teplotě mají tyto složky různé napětí par.

Složení páry, a tedy i kondenzátu, se bude poněkud lišit od složení původní směsi; v páře bude více těkavější složky než v destilované kapalině.

Destilaci se podrobují roztoky, ve kterých jsou rozpouštědlo i rozpouštěná látka těkavé, takže páry obsahují zároveň rozpouštědlo i rozpouštěnou látku, a to v poměrech jejich těkavostí. Při destilaci nastává úplné nebo částečné rozdělení roztoku na složky a konečnými produkty jsou většinou jak destilát, tak nevypařený zbytek

## 1.1 Způsoby destilace

### A. Jednoduchá destilace

- tímto způsobem se rozdělují směsi skládající se ze snadno těkavé látky s příměsmi netěkavých nebo velmi málo těkavých látek.

### B. Vakuová destilace s přeháněním vodní parou

- rozdělují se směsi málo těkavé látky s netěkavou, rozdělení se dosahuje snížením bodu varu málo těkavé složky.

### C. Sublimací

- se čistí těkavé látky tuhé, obsahující příměsi netěkavých látek. Při sublimaci přecházejí některé tuhé látky, které mají vysoké napětí par, z tuhého skupenství přímo v plynné, aniž tají.

### D. Rektifikace

- je velmi rozšířený způsob úplného rozdělování směsí těkavých kapalin, částečně nebo úplně vzájemně rozpustných. Rektifikace je destilace, při které odcházející páry přicházejí do styku s kapalinou stékající proti nim (tzv. zpětným tokem), získanou částečnou kondensací par.[1]

## 1.2 Fázová rovnováha kapalných směsí

Abychom mohli popsat rovnovážný stav, musíme zjistit, jaký je dostatečný počet veličin, opisujících rovnováhu. Odpověď na tuto otázku dává **Gibbsovo fázové pravidlo:**

$$F + V = S + 2 \quad (1)$$

kde: ***F*** je počet koexistujících fází

***V*** – počet stupňů volnosti

***S*** – počet nezávislých složek

**2** – teplota, tlak (tzv. vnější faktory)

Např. pro dvousložkovou (binární) směs při rovnováze páry a kapaliny platí:

$$F=2, S=2, \Rightarrow 2+V=2+2 \Rightarrow V=2 \quad (2)$$

Pozn.: V dalších částech této práce jsou symboly  $F$  a  $V$  užity s jinými významy.

Vyšlo, že počet stupňů volnosti se rovná dvěma. A to znamená, že volbou dvou veličin (např. tlaku a teploty) jsou ostatní (např. koncentrace, entalpie) přesně definované.

Rovnovážný stav budeme popisovat nejčastěji těmito veličinami: koncentrací, tlakem a teplotou.

Rovnovážný stav si můžeme popsat takto: *přechází-li tepelným pohybem molekul z kapaliny do páry za jednotku času právě tolik molekul, kolik jich za stejnou dobu přejde z páry do kapaliny, nastává mezi kapalnou směsí a parami nad ní v uzavřené nádobě dynamická fázová rovnováha*

#### **Charakteristika rovnováhy:**

- *teplota v kapalně fázi = teplota v parní fázi*
- *tlak v kapalně fázi = tlak v parní fázi*
- *složení kapalně i parní fáze se nemění*

Veličiny popisující rovnováhu pára – kapalina :

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| Parciální tlak pár složky           | $(P_i)$   |
| Tlak pár čisté složky               | $(P_i^o)$ |
| Celkový tlak pár                    | $(P)$     |
| Teplota                             | $(T)$     |
| Molový zlomek složky v kapalně fázi | $(x)$     |
| Molový zlomek složky v plynné fázi  | $(y)$     |

indexy:  $A$  ... těkavější složka  
 $B$  ... méně těkavá složka  
 $i$  ... složka obecně

Tepelný pohyb molekul je příčinou rozpínání plynu, které se projevuje jako '*termický tlak*'. Je tím větší, čím vyšší je teplota a čím více molekul je v jednotce objemové.

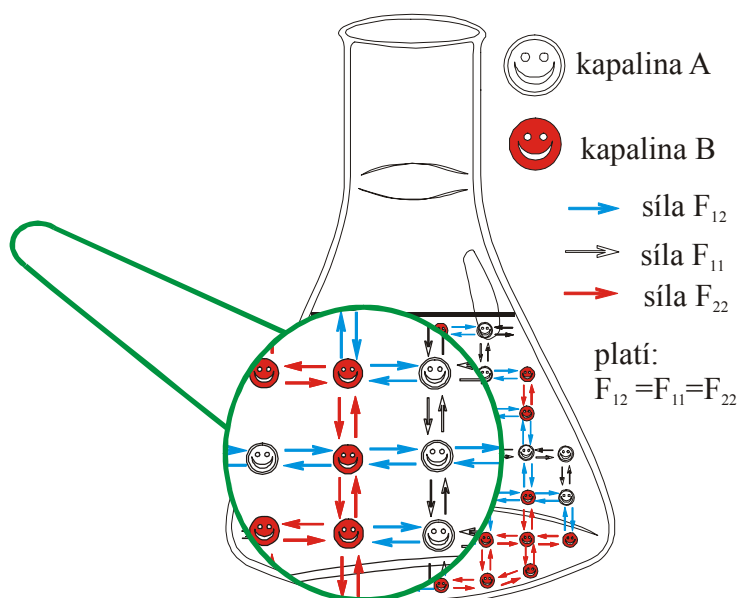
Termický tlak ideální kapaliny je přímo úměrný absolutní teplotě a nepřímo úměrný měrnému objemu. Termický tlak kapalin, které, jak známo, mají mnohem menší měrný objem než plyny, dosahuje několika tisíc atmosfér a je tedy mnohem větší než u plynů. U ideálních plynů a prakticky i u par se termický tlak vyrovnává vnějším tlakem, v kapalinách je však do značné míry kompenzován kohezním tlakem, který má opačný směr a je způsoben vzájemnou přitažlivostí molekul. Pouze zbytek, o který termický tlak převyšuje tak kohezní, uplatní se jako napětí par.

Parciální tlaky plynných nebo kapalných směsí je třeba chápat jako také jako termické tlaky jednotlivých složek, zmenšené o kohezní tlak. Ve směsích ideálních plynů nebo par, ve kterých jsou kohezní síly mizivě malé, jsou parciální tlaky jednotlivých složek rovny jejich tlakům termickým a jsou tedy za dané teploty úměrné počtu molekul příslušné složky jednotce objemové.

Poněvadž parciální tlaky složek kapalných směsí jsou v podstatě určeny kohezními silami, je třeba především si povšimnout, jak na sebe vzájemně působí molekuly.

Označme sílu, kterou se v kapalině vzájemně přitahují dvě sousední molekuly jedné složky,  $F_{11}$ , sílu, kterou se přitahují dvě molekuly druhé složky  $F_{22}$  a sílu působící mezi dvěma molekulami různých složek  $F_{12}$ .

Jsou-li síly  $F_{11}$ ,  $F_{22}$  a  $F_{12}$  stejné, jsou kapaliny **vzájemně neomezeně rozpustné** a jejich směsi se nazývají **IDEÁLNÍMI ROZTOKY**. [1] [5]



Obrázek 1 Ideální binární směs

Celková síla, jež zadržuje kteroukoli molekulu ve směsi, nezávisí pak na složení směsi, protože není rozdílu v tom, zdali danou molekulu obklopuje více molekul první nebo druhé složky. Parciální tlak složky závisí pak pouze na tom, jaký počet jejích molekul, majících dostatečnou rychlost k překonání kohezních sil, dostane se za jednotku času k povrchu kapaliny. Za dané teploty vzrůstá parciální tlak příslušné složky úměrně její koncentraci v kapalině (grafické vyjádření viz **obrázek 3**). V ideálních roztocích se rovnováha mezi kapalinou a parou ustavuje podle Raoultova zákona. [1][20]

*Raoult zjistil empiricky, že u některých soustav, např. u směsí homologických látek, lze vzájemnou závislost rovnovážných proměnných vyjádřit velmi jednoduchým vztahem:*

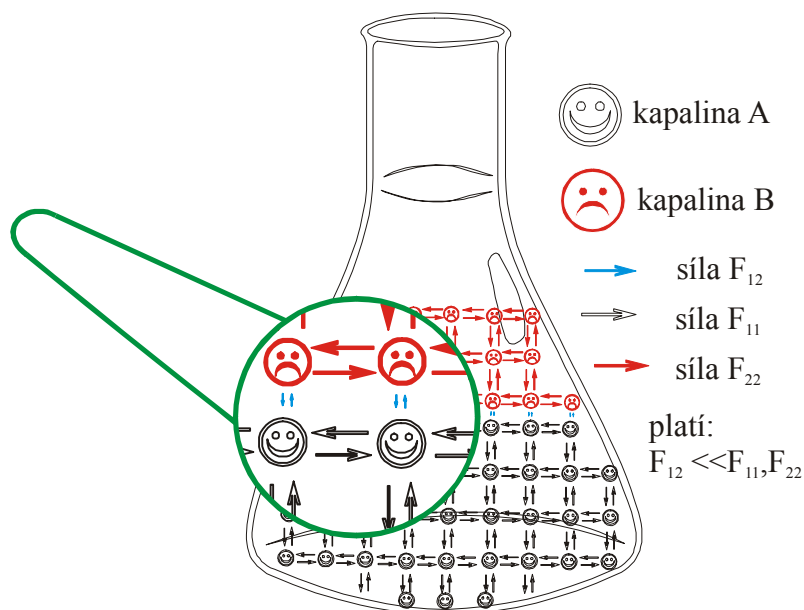
*Matematická interpretace Raoultova zákona:*

$$P_A = y_A P = x_A P_A^0 \quad (3)$$

kde:  $P_A$  ... je parciální tlak složky  $A$  v parní fázi,  $P_A^0$  ... je tlak nasycených par čisté složky  $A$  za uvažované teploty,  $y_A$  ... molový zlomek složky  $A$  v plynné fázi a  $x_A$  ... molový zlomek složky  $A$  v kapalně fázi.[4]

Je-li přitažlivá síla mezi molekulami dvou složek  $F_{12}$  menší než síly  $F_{11}$  a  $F_{22}$ , jsou molekuly v roztoku zadržovány slaběji, než kdyby byly obklopeny jen molekulami stejného druhu. Proto přecházejí molekuly snáze do parního prostoru a parciální tlak dané složky je nad tlakovým roztokem vyšší než nad roztokem ideálním (**směsi s kladnou odchylkou od Raoultova zákona**).

Jsou také směsi, v nichž je síla  $F_{12}$  značně větší než síly  $F_{11}$  a  $F_{22}$ . Molekuly v takovém roztoku jsou zadržovány silou větší než v čisté složce, a proto jsou parciální tlaky nad nimi menší než nad roztoky ideálními (**směsi se zápornou odchylkou od Raoultova zákona**).



Obrázek 2 Směs s kladnou odchylkou od Raoultova zákona, se složkami vzájemně nerozpustnými

Je-li síla  $F_{12}$  velmi malá oproti silám  $F_{11}$  a  $F_{22}$ , snaží se *molekuly stejného druhu spojit* a směs se *rozvrství na dvě vzájemně nerozpustné kapaliny*.

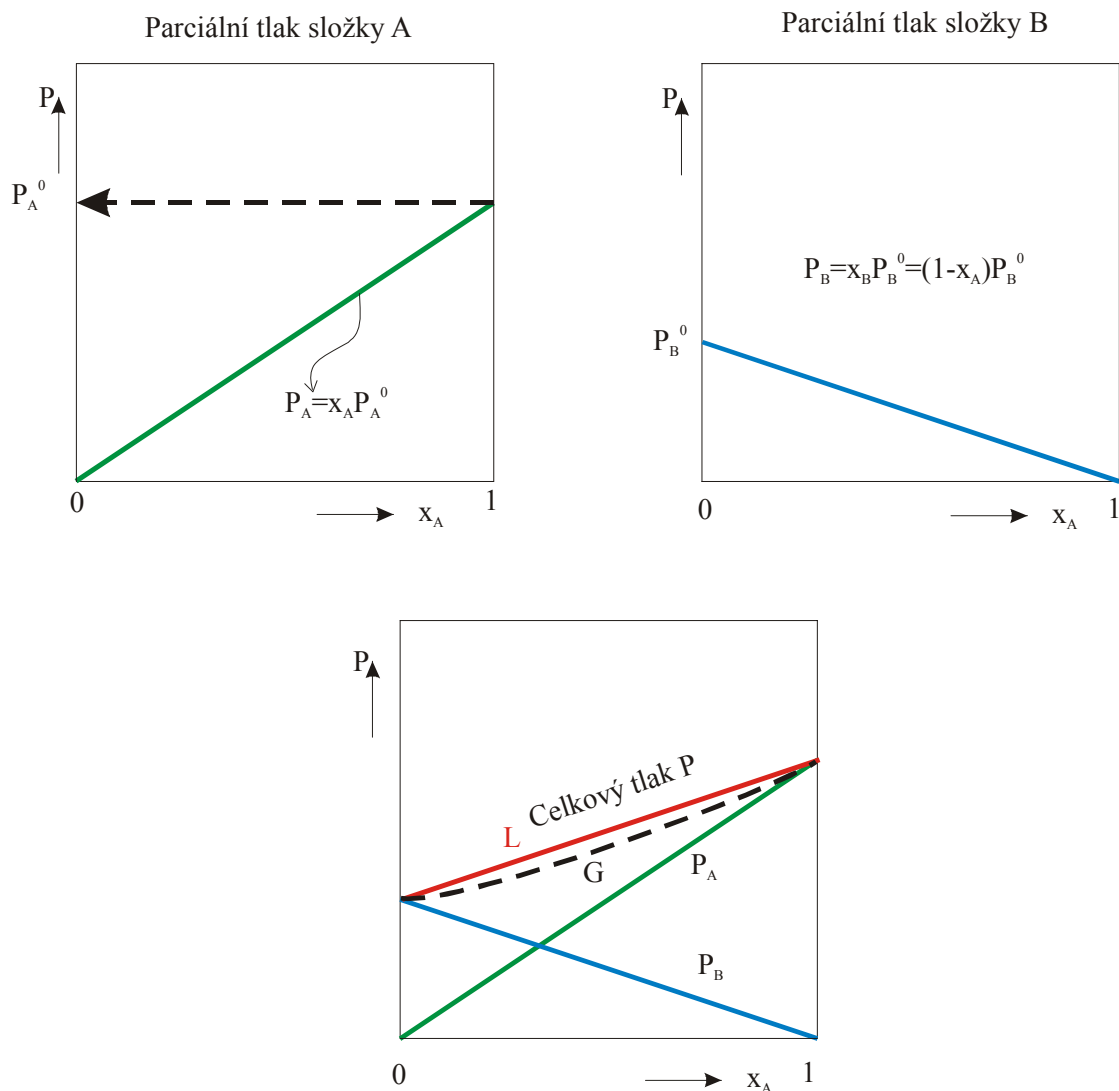
Všechny tři případy spadají mezi **REÁLNÉ ROZTOKY**.

Z uvedeného lze tedy kapalně dvousložkovou směs rozdělit podle vzájemné rozpustnosti na tři skupiny, a to na:

- na kapaliny vzájemně neomezeně rozpustné
- na kapaliny vzájemně omezeně rozpustné
- na kapaliny vzájemně nerozpustné[1]

### 1.2.1 Ideální směsi

- úvaha o tlacích v systémech (za konstantní teploty)

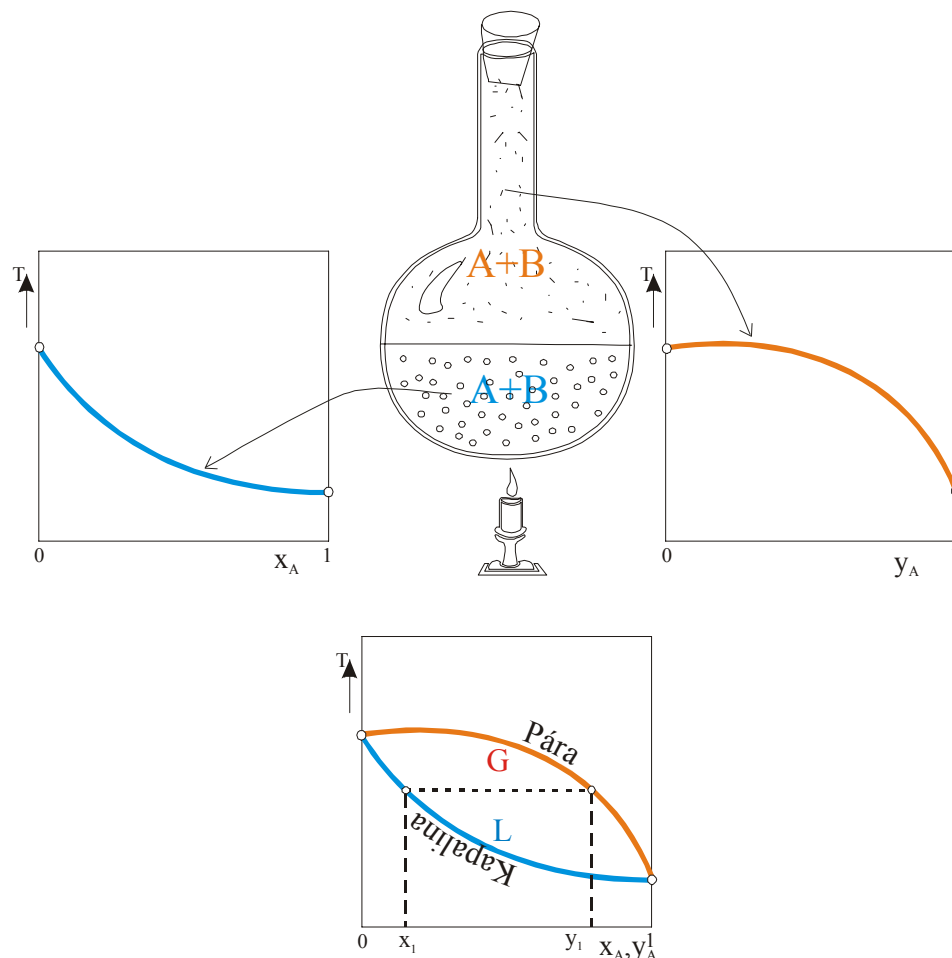


Obrázek 3 Diagram  $p$ - $x$  ideální binární směsi

Jak je vidět z obrázku, tak grafickým znázornění závislostí parciálních tlaků na jejich molovém zlomku v kapalně fázi jsou přímky. Podobně přímková je i závislost součtu parciálních tlaků (tj. celkového tlaku) na koncentraci.

Čárkovaná křivka ( $G$ ) udává závislost složení parní fáze na tlaku a její průběh vyhovuje plynovým zákonům (např. stavové rovnici ideálního plynu).[1]

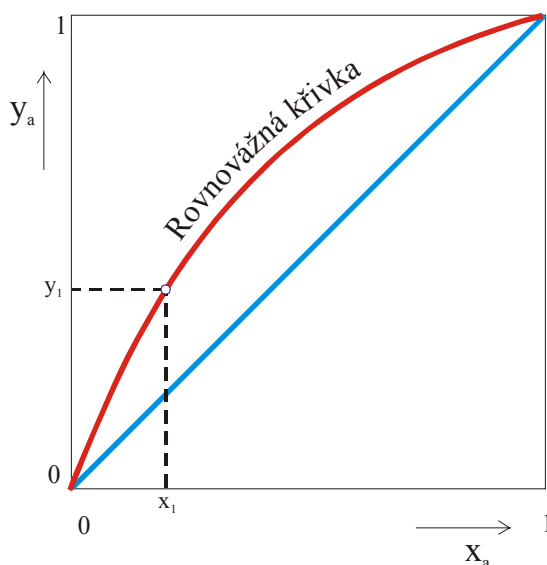
- úvaha o složení fází ( $P = \text{konst.}$ )



Obrázek 4 Diagram  $t$ - $x$  ideální směsi

Na **obrázku 4** je znázorněný izobarický diagram binární směsi. Do diagramu jsou vyneseny dvě křivky. Křivka závislosti teploty na molovém zlomku těkavější složky v kapalině ( $L$ ) je tzv. **varná křivka** a křivka závislosti teploty na molovém zlomku těkavější složky v parní fázi ( $G$ ) je tzv. **kondenzační křivka**.

Složení parní fáze odpovídající příslušnému složení kapalně fáze získáme z podmínky izobarické rovnováhy, tj. rovností teplot obou fází (*bod*  $x_1 - y_1$ ). Když takto získané koncentrace vyneseme do samostatného diagramu, a to molový zlomek těkavější složky v kapalně fázi na vodorovnou osu a molový zlomek těkavější složky v parní fázi na svislou osu, získáme *diagram*  $x$ - $y$ , často nazývaný jako ***rovnovážný diagram*** s tzv. ***rovnovážnou křivkou*** (obrázek 5).[1][4]

Obrázek 5 Diagram  $x$ - $y$  ideální binární směsi

U ideální směsi probíhá rovnovážná křivka **vždy nad úhlopříčkou**, tedy páry **jsou v celém koncentračním rozsahu bohatší o těkavější složku**, co také vyhovuje **I. zákonu Konvalova**:

***Pára se obohacuje tou složkou, jejímž přidáním ke kapalině se zvyšuje tlak par nad ní (při  $T = \text{konst.}$ ) neboli snižuje její bod varu (při  $P = \text{konst.}$ ).[1][5]***

### Analytické vztahy

Zde uvedu několik vztahů, kterými vyjadřujeme vztahy mezi veličinami při rovnováze. Analyticky lze rovnováhu (pro potřeby destilačních výpočtů) vyjadřovat dvojím způsobem:

- s použitím rovnovážného poměru  $k$
- a použitím relativní těkavosti  $\alpha$

**Rovnovážný poměr** vyjadřuje vztah **mezi koncentrací složky v syté páře a ve vroucí kapalině**, které jsou v rovnováze. Například pro složku A tedy platí:

$$y_A = k_A x_A \quad (4)$$

Obecně je tento poměr závislý na teplotě, tlaku a složení obou fází, přičemž jeho hodnoty se zvyšují se stoupající teplotou a klesajícím tlakem.

**Relativní těkavost** složky A v poměru ke složce referenční (čili v binární směsi složce B) je definována vztahem:

$$\alpha_{AB} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{y_A}{x_A} \frac{x_B}{y_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (5)$$

Je rovněž závislá na teplotě, tlaku (nepřímo) a složení systému, ale v míře mnohem menší, než u rovnovážného poměru, a proto se jí s oblibou používá, zvláště při výpočtech vícesložkových směsí. Relativní těkavost se ještě bude v textu probírat.[1][16]

Jak již bylo uvedeno, v důsledku rovnosti mezimolekulových sil, parciální tlak složek ideálního roztoku je přímo úměrný jejich molovému zlomku. Matematickým vyjádřením této úměrnosti je Raoultův zákon.

Pro složku A:

$$P_A = x_A P_A^0 \quad (6)$$

Pro složku B:

$$P_B = x_B P_B^0 \quad (7)$$

Celkový tlak vyjadřuje **Daltonův zákon**

**Podle něj, se celkový tlak systému se rovná součtu parciálních tlaků složek,**  
(viz **obrázek 3**) tedy:

$$P = P_A + P_B \quad (8)$$

**Daltonův zákon:**

***Každý plyn ve směsi navzájem chemicky netečných plynů má právě takový tlak (parciální tlak), jako by celý objem vymezený směsí při téže teplotě zaujímal sám.***

Pro binární směs platí  $x_A + x_B = 1$ , takže:

$$P_B = (1 - x_A) P_B^0 \quad (9)$$

Když má parní fáze vlastnosti ideálního plynu, je možné velmi lehce odvodit ze stavové rovnice ideálního plynu vztah pro závislost parciálního tlaku složky na koncentraci v parní fázi. Pro  $n_A$  molů těkavější složky platí:

$$P_A V = n_A RT \quad (10)$$

A pro obě složky:

$$(P_A + P_B) V = (n_A + n_B) RT \quad (11)$$

Vydělením těchto rovnic dostaneme:

$$\frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (12)$$

Tedy když podíl na pravé straně rovnice je molovým zlomkem těkavější složky v parní fázi  $y_A$  a podle **Daltonova zákona**, je možné rovnici napsat ve tvaru:

$$P_A = P y_A \quad (13)$$

Z rovnic (6), (7) a (13) se dá odvodit rovnice rovnovážné křivky (**obrázek 3**):

- jestliže podmínkou rovnováhy kapaliny s párou je rovnost parciálních tlaků složek v obou fázích, musí platit:

$$P_A^0 x_A = P y_A \quad (14)$$

z čehož:

$$y_A = \frac{P_A^0}{P} x_A \quad (15)$$

Hodnota  $x_A$  se vypočítá sečtením rovnic (6) a (9):

$$P_A + P_B = P_A^0 x_A + (1 - x_A) P_B^0 = P \quad (16)$$

z čehož

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (17)$$

Pro rovnovážný poměr v ideálních soustavách platí:

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{P_A^0}{P} \quad (18)$$

Nezávisle proměnné v soustavě rovnic (15) a (17) jsou  $P$ ,  $P_A^0$  a  $P_B^0$ . Hodnota celkového tlaku je dána tlakem použitým při destilaci a hodnoty  $P_A^0$ ,  $P_B^0$  se stanovují jako funkci destilační teploty nebo z tabulek, nebo experimentálně v tzv. ebulliometrech. Často se závislost tlaku pár čistých složek na teplotě uvádí v tabulkách tzv. *Antoineovou rovnicí*:

$$\log P_i^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (19)$$

Další rovnicí je **Gamsonova-Watsonova**, která je vhodná zvláště pro práci za vysokých tlaků:

$$\log P_i^0 = -\frac{A}{T_r} + B + \exp\left[-20(T_r - C)^2\right] \quad (20)$$

kde:  $A$ ,  $B$  a  $C$  jsou empiricky zjištěné *konstanty charakteristické pro určitou látku*, které lze vyhledat v tabulkách.

$P_i^0$  je tlak nasycených par čisté složky  $i$

V příkladech tuto rovnici musíme upravit podle toho, v jakých jednotkách počítáme. Konstanty **A**, **B** a **C** jsou uvedeny v tabulkách pro počet v Torrech.

Další přibližné vztahy pro výpočet tlaku pár jsou pro destilační výpočty málo vhodné.[1][4][5][16]

### 1.2.2 Reálné směsi

#### *Kapaliny vzájemně neomezeně rozpustné*

Parciální tlaky jednotlivých složek nad směsí vzájemně neomezeně rozpustných kapalin jsou nižší než napětí nad čistými složkami a celkový tlak par směsi, jejich složení a teplota varu směsi se budou měnit se změnou složení kapalné fáze.

Kapaliny vzájemně neomezeně rozpustné se dělí na tři skupiny:

#### ***A) Směsi, které nemají konstantní bod varu***

Pára vznikající vypařováním takových směsí se liší svým složením od kapalné směsi, při čemž v parách je vždy více těkavější složky než v kapalině. Bod varu těchto směsí se mění s jejich složením v mezích bodů varu čistých složek. Směs dvou vzájemně neomezeně mísitelných kapalin je systém složený ze dvou fází a dvou složek a má tedy podle fázového pravidla dva stupně volnosti.

Avšak pro praktické účely se jedna z proměnných považuje za konstantu a diagram je pak v rovinné soustavě souřadnic. Tímto způsobem se mohou sestavit diagramy: **tlak-teplota** (konstantní složení), **tlak-složení** (konstantní teplota), **teplota-složení** (konstantní tlak).[1]

Jako příkladu si všimneme fázových diagramů dvousložkové směsi benzen-toluen. Tato směs je prakticky **ideální**, a proto jsou parciální tlaky složek podle Raoultova (**rovnice (3)**) zákona tyto:

pro těkavější složku **A** (benzen):

$$P_A = P_A^0 x_A$$

pro méně těkavou složku ***B*** (toulén):

$$P_B = P_B^0 (1 - x_A)$$

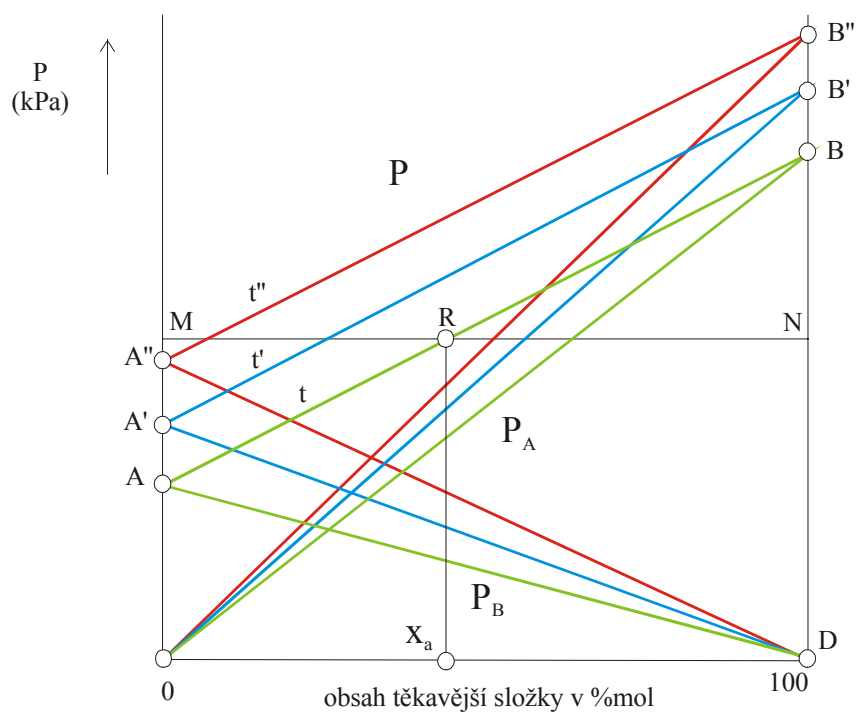
Známe-li hodnoty ***P<sub>A</sub>*** a ***P<sub>B</sub>*** je celkový tlak ***P*** směsi součtem parciálních tlaků složek:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A)$$

z těchto tří rovnic je vidět, že parciální tlaky složek a celkový tlak par směsi jsou v lineární závislosti na molovém zlomku těkavější složky v kapalině ***x<sub>A</sub>*** (za konstantní teploty). Na **obrázku 6** jsou tyto závislosti znázorněny graficky; přímky ***OB*** a ***DA*** udávají parciální tlaky složek, přímka ***AB*** celkový tlak.

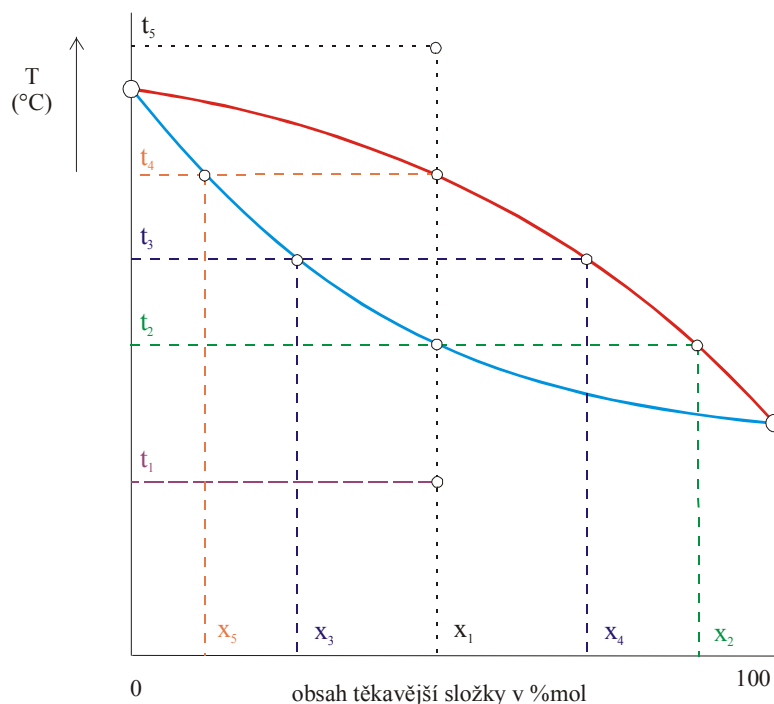
K určení bodu varu směsi se sestrojí tímto způsobem řada izoterem ***AB***, ***A'B'***, ***A''B''***, které vyjadřují celkový tlak par při různých teplotách (***t***, ***t'***, ***t''***). Příslušné čáry závislosti parciálních tlaků na složení dostaneme spojením bodů ***A***, ***A'***, ***A''*** s bodem ***D*** a bodů ***B***, ***B'***, ***B''*** s bodem ***O***.

Pak se nanese vodorovná přímka ***MN*** ve výši odpovídající vnějšímu tlaku a v bodě odpovídajícímu danému složení ***x<sub>A</sub>*** vztyčíme kolmici, která protne přímku ***MN*** v bodě ***R*** ležícím na izotermě ***t***. Při této teplotě ***t*** je celkový tlak par směsi roven vnějšímu tlaku, a proto je tato teplota bodem varu směsi složení ***x<sub>A</sub>***.



Obrázek 6 Diagram  $p$ - $x$  pro směs, která nemá konstantní bod varu (benzen toluen)

Určíme-li takto body varů směsí různého složení (při stejném celkovém tlaku), dostaneme při nanášení na osu úseček složení a na osu pořadnic příslušné body varu, křivku varu, která je na **obrázku 7** (pro směs benzen-toluen). Horní křivka na tomto grafu představuje rovnovážné složení páry při bodu varu směsi.[1]



Obrázek 7 Diagram  $t$ - $x$  pro směs, která nemá konstantní bod varu (benzen tolueň)

Je-li složení směsi (dáno molovým zlomkem těkavější složky - benzenu)  $x_1$  a má-li směs teplotu  $t_1$ , budeme mít jen kapalnou fázi, směs benzen-tolueň. Zvýšíme-li teplotu směsi na  $t_2$ , objeví se první bubliny parní fáze ve složení  $x_2$ . Protože celkový tlak je konstantní, bude mít systém o dvou fázích pouze jeden stupeň volnosti, a proto se se změnou teploty změní i složení fází.

Při dalším zvyšování teploty se bude množství kapalné fáze zmenšovat a množství plynné fáze zvětšovat a při teplotě  $t_4$ , kdy složení par je rovno složení původní směsi, kapalná fáze právě zmizí; při kterékoli vyšší teplotě než  $t_4$ , na např.  $t_5$ , bude existovat pouze parní fáze.

Připojený diagram pomáhá objasnit základní princip destilace.[1]

Nad kapalnou směsí složení  $x_5$  a teploty  $t_4$  bude za rovnováhy pára se složením  $x_1$ . Odebereme-li tuto páru a zkondenzujeme-li ji, dostaneme kapalinu složení  $x_1$ , která je při teplotě  $t_2$  v rovnováze s parou složení  $x_2$ . Odebereme-li tuto páru a zkondenzujeme-li ji, dostaneme kapalinu téhož složení, která má již značně větší obsah těkavější složky než původní kapalina. Z kapaliny složení  $x_2$  můžeme pak získat páru a z ní kondenzát s ještě větším obsahem těkavější složky. Pokračujeme-li dále s postupným vypařováním a kondenzací, můžeme nakonec získat čistou těkavější složku.

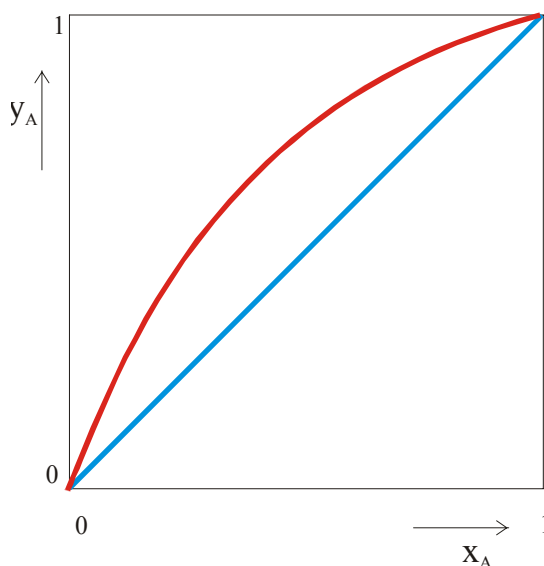
Na stejném diagramu lze můžeme znázornit i pochod opakované kondenzace, při kterém vycházíme z parní fáze složení  $x_2$  a postupným kondenzováním a vypařováním dospějeme až k čisté, méně těkavé složce.

Vzájemná poloha křivek ve fázových diagramech je určena **prvním zákonem D. P. Konovalova**.

Tohoto zákona lze použít pro jakoukoli kapalnou směs. Přidáním benzenu ke směsi benzen – toluen se sníží bod varu se sníží bod varu směsi, a proto musí být koncentrace benzenu v parách větší než v kapalině. Z **obrázku 7** vidíme, že to odpovídá takové vzájemné poloze křivek, v níž je ***křivka složení par vždy nad křivkou složení kapaliny***.

Rovnovážný diagram  $x$ - $y$ , má - stejně jako ostatní fázové diagramy - značný technický význam. Na diagramu  $x$ - $y$  se nanáší na osu pořadnic obsah jedné složky v jedné fázi v molových zlomcích ( $y$ ) a na osu úseček obsah stejné složky v druhé fázi v molových zlomcích ( $x$ ). Diagram se sestavuje obvykle pro konstantní celkový tlak, zřídka pro konstantní teplotu.

Na **obrázku 8** je diagram  $x$ - $y$ , sestavený pro dvousložkovou směs benzen-toluen, v němž se na osu pořadnic nanášejí molové zlomky těkavější složky v parní fázi a na osu úseček molové zlomky téže složky v kapalině za rovnováhy. Na úhlopříčce leží pak body stejného složení páry a kapaliny  $x=y$ . [1]



Obrázek 8 Diagram  $x$ - $y$  pro směs benzen-toluen

Rovnovážnou křivku pro roztoky, pro něž platí Raoultův zákon, lze sestavit takto:

Odpovídající složení plynné fáze pro těkavější složku je dáno:

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A P_A^0}{x_A P_A^0 + (1 - x_A) P_B^0}$$

Označí-li se poměr tenzí par čistých složek symbolem  $\alpha$  jako relativní těkavost, pak lze vztah upravit:

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{x_A \alpha + (1 - x_A)} = \frac{\alpha x_A}{x_A (\alpha - 1) + 1} \quad (21)$$

Tato rovnice je analytickým vztahem mezi  $y_i$  a  $x_i$  a s její pomocí je možné sestavit rovnovážnou křivku. Z rovnice (21) vyplývá, že čím větší je hodnota  $\alpha$ , tím více se odchyluje rovnovážná křivka od úhlopříčky, tím více se liší složení páry od složení kapaliny a tím snáze lze rozdělit směs na složky. Proto se tento poměr se nazývá **relativní těkavostí**.

Jinými slovy lze nazvat  **$\alpha$  mírou separovatelnosti dvou složek**.

$\alpha_{AB} > 1$  ..... parní fáze se obohacuje o složku **A**

$\alpha_{AB} = 1$  ..... nedochází k separaci

$\alpha_{AB} < 1$  ..... parní fáze se obohacuje o složku **B**

pozn.:  $\alpha_{AB} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$

Na diagramu  $x$ - $y$  spadají body rovnovážného složení páry a kapaliny v jediný bod, ležící vždy na rovnovážné křivce.

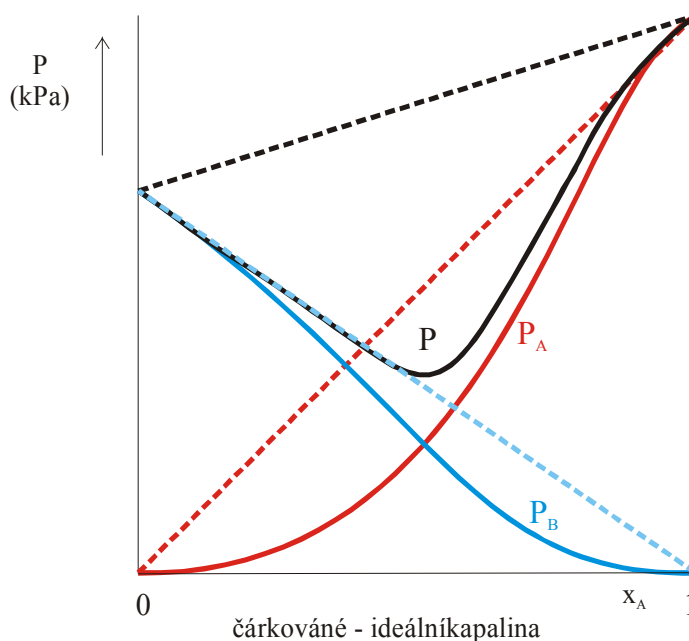
Rovnovážná křivka a úhlopříčka vymezují oblast existence dvou fází. Nad rovnovážnou křivkou je oblast páry, pod úhlopříčkou je oblast kapaliny.[1][5]

**B) Směsi, které mají při určitém složení konstantní bod varu vyšší než body varu čistých složek (směsi s maximálním bodem varu)**

Při této teplotě (bod varu) je složení par stejné jako složení kapaliny.

Typickými příklady takových směsí jsou vodné roztoky minerálních kapalin, např. kyseliny dusičné a solné.

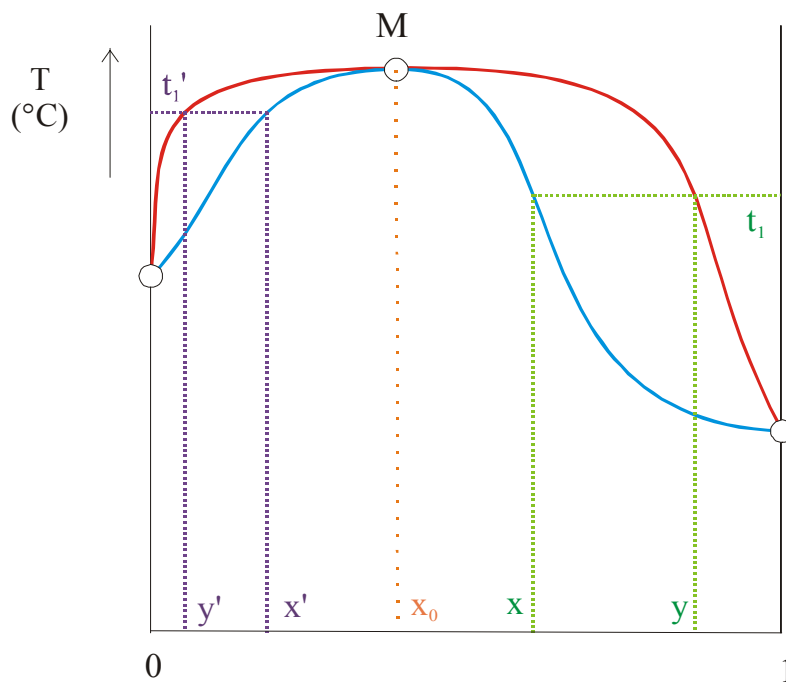
Na **obrázku 9** jsou fázové diagramy  $p$ - $x$  a  $t$ - $x$  pro směs kyselina dusičná - voda.



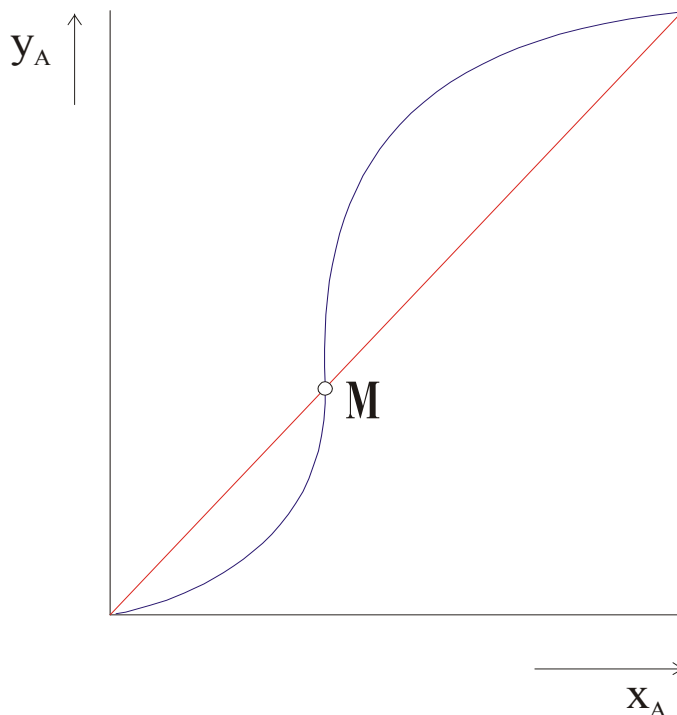
Obrázek 9 Diagram  $p$ - $x$  pro směs kys. dusičná – voda

Čistá voda vře při  $100^\circ\text{C}$ , čistá kyselina dusičná při  $86^\circ\text{C}$ , roztok  $\text{HNO}_3$  ve vodě obsahující 68,5 hmot.%  $\text{HNO}_3$  vře při konstantní teplotě  $121,9^\circ\text{C}$ .

Křivka závislosti bodu varu takové směsi na jejím složení (**obrázek 10**) má maximum (**bod M**). V soulase se zákonem Konvalovým udává horní křivka složení par a dolní složení kapaliny pro různé body varu a konstantní tlak.

Obrázek 10 Diagram  $t$ - $x$  pro směs kys. dusičná-voda

Na **obrázku 11** je diagram  $x$ - $y$  pro směs *kyselina dusičná-voda*. V bodě ***M***, ve kterém protíná křivka úhlopříčku, je složení kapaliny a páry stejné; tento bod se nazývá ***charakteristickým bodem***. Existence takového bodu znamená, že směs nelze rozdělit na čisté složky destilací.[1][4][5]

Obrázek 11 Diagram  $x$ - $y$  pro směs kyselina dusičná – voda

***C) Směsi kapalin, které mají při určitém složení konstantní bod varu nižší než body varu čistých složek (směsi s minimálním bodem varu).***

Při destilaci takových kapalin bude složení páry při určité teplotě rovno složení kapaliny, a proto nelze ani tyto složky rozdělit na čisté složky.

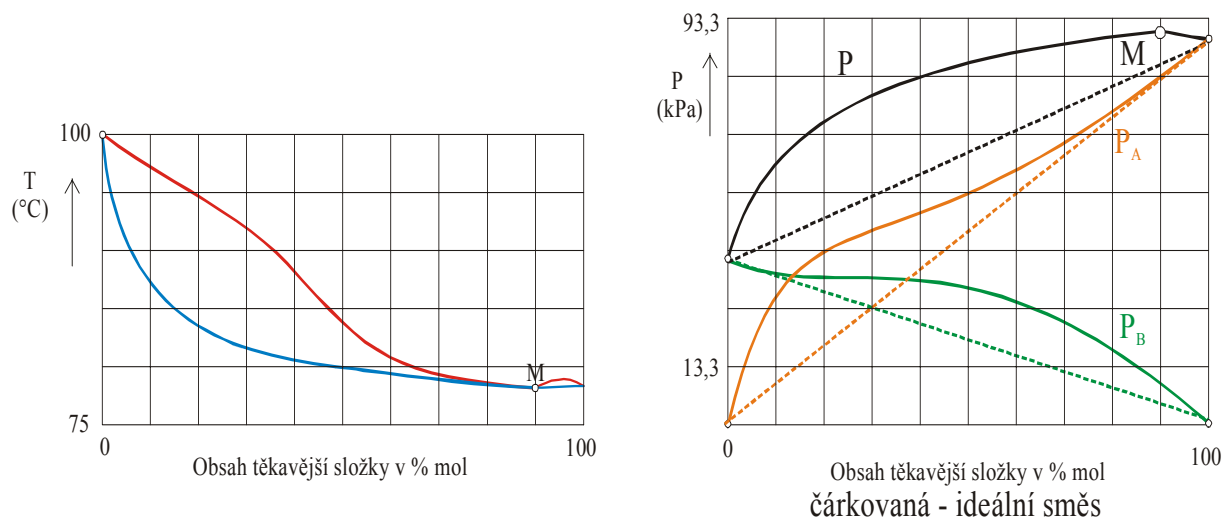
Typickým příkladem takové směsi je směs ethylalkoholu s vodou nebo s benzenem.

Alkohol vře při  $78,3^{\circ}\text{C}$ , voda při  $100^{\circ}\text{C}$ , směs obsahující 4,43 hm.% vody má pak konstantní bod varu  $78,15^{\circ}\text{C}$ .

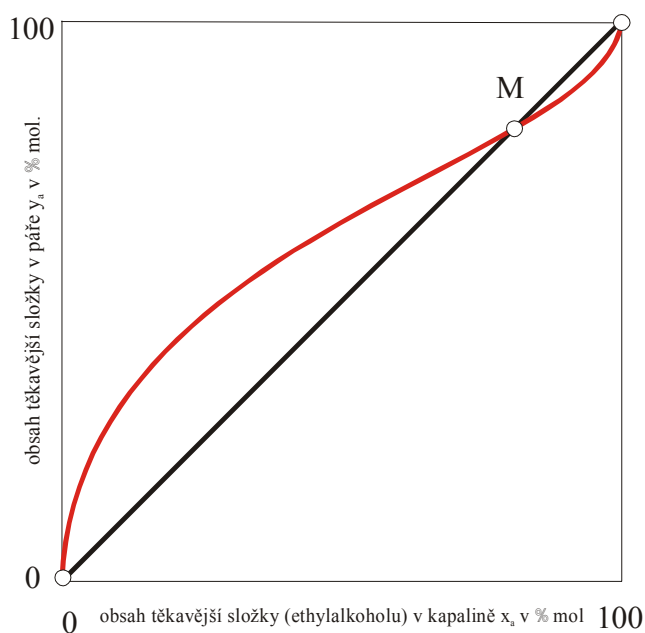
Benzen vře při  $80,2^{\circ}\text{C}$ , směs benzenu a alkoholu s obsahem 32,7 hm% alkoholu má však bod varu  $60,24^{\circ}\text{C}$ .

Na rozdíl od směsí s maximálním bodem varu dávají směsi s minimálním bodem varu destilát bohatší směsí s konstantním bodem varu, kdežto zbytek je bohatší čistou, méně těkavou nebo těkavější složkou.

Na **obrázku 12** jsou znázorněny fázové diagramy  $p$ - $x$  a  $t$ - $x$  pro směs ethylalkohol-voda. Z diagramu je patrné, že u takových směsí odpovídá minimální bod varu stejnému složení páry a kapaliny.[1]

Obrázek 12 Diagram  $p-x$  a  $t-x$  pro směs s minimálním bodem varu (ethylalkohol-voda)

Na **obrázku 13** je znázorněn rovnovážný diagram  $x-y$  směsi ethylalkohol-voda s charakteristickým bodem **M**.

Obrázek 13 Diagram  $x-y$  pro směs ethanol-voda

Směsi, jejichž složení odpovídá maximálnímu nebo minimálnímu bodu varu, vřou za konstantní teploty a nazývají se **směsmi azeotropickými**.

Obecným vyjádřením uvedených vlastností azeotropických směsí je **druhý zákon Konovalův**:

***Maximu na křivce tlaku par odpovídá minimum na křivce bodu varu a minimum na křivce tlaku par maximum na křivce bodu varu.***

Těmto bodům přísluší azeotropické směsi, u nichž je složení kapaliny i páry stejné.

Směsi s maximálním nebo minimálním bodem varu můžeme destilací rozdělit na azeotropickou směs složení  $x_0$  v destilátu a na zbylou složku (vzhledem k azeotropické směsi) ve zbytku nebo naopak; destilací takových směsí nelze však získat obě složky v čisté formě.

Jako příklad je uveden fázový diagram na **obrázku 13**. Kapalina s počátečním složením  $x > x_0$  vře při teplotě  $t_I$  a dává páru složení  $y$ , obohacenou těkavější složkou. Při destilaci se bude kapalina obohacovat méně těkavou složkou a bod  $x$  se bude posunovat vlevo. Nakonec lze dostat čistou těkavější složku v destilátu a azeotropickou směs složení  $x_0$  ve zbytku, avšak směs nejde již dále rozdělit, protože při varu nemění své složení.

Má-li počáteční směs složení  $x' < x_0$ , vře při teplotě  $t_I'$  a dává páru o složení  $y'$ , která je bohatší méně těkavou složkou. Během destilace se bod  $x'$  posunuje vpravo; destilací je možné získat méně těkavou složku v destilátu a azeotropickou směs ve zbytku.

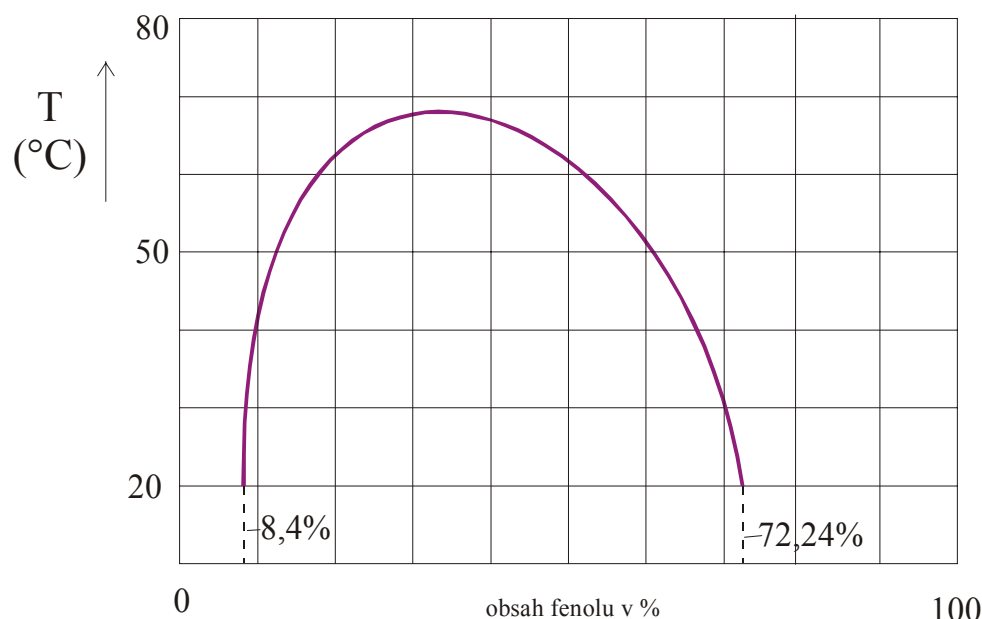
Jinými slovy, ***destilát, po dostatečném počtu opakovaných destilací, může mít maximálně složení azeotropické směsi, bez ohledu na výchozí složení kapaliny.*** [1][5]

### ***Kapaliny vzájemně omezeně rozpustné***

Takové kapaliny mají charakteristické parabolické křivky rozpustnosti. Každá křivka se skládá ze dvou větví, které se spolu stýkají v teplotním bodě největší rozpustnosti. Pod tímto bodem tvoří obě kapaliny při smíšení v jistých mezích koncentrací dvě vrstvy, které jsou roztoky různého složení (roztok kapaliny **A** v kapalině **B** a roztok kapaliny **B** v kapalině **A**). Ve styčném bodě mají oba roztoky stejné složení.

Teplota příslušná tomuto bodu se nazývá **kritickou teplotou rozpouštění**. Při vyšší teplotě se obě kapaliny mísí, tj. vzájemně rozpouštějí v libovolných poměrech.

Klasickým příkladem omezeně rozpustných kapalin jsou fenol a voda. Při 20°C rozpouští voda 8,4 hm.% fenolu a při 50°C stoupne rozpustnost fenolu ve vodě na 12,08 %. Naopak fenol rozpouští při 20°C 27,76 % vody a při 50°C 37,17 % vody.[1]



Obrázek 14 Diagram vzájemné rozpustnosti fenolu a vody

Z diagramu je patrné, že obě křivky rozpustnosti tvoří jedinou křivku procházející maximem  $t = 68,8^{\circ}\text{C}$  při složení **35,99 %** fenolu.

Přidáním fenolu při teplotě **20°C** k vodě, se bude rozpouštět, až vznikne roztok obsahující **8,4 %** fenolu. Při dalším přidávání fenolu nemá vliv na koncentraci fází; mění se pouze jejich vzájemné množství, a to tak dlouho, pokud není přidáno takové množství fenolu, aby celkový poměr fenolu a vody v systému byl **72,24% k 27,76%**. Dalším přidáním fenolu zmizí vrstva vody s **8,4%** fenolu a systém se bude skládat pouze z jedné kapalně fáze.

Skládá-li se systém pouze z jedné kapalně a z jedné plynné fáze, lze na něj aplikovat vše, co bylo řečeno o kapalinách vzájemně neomezeně rozpustných. Při dvou kapalných a jedné plynné fázi zůstává při konstantní teplotě tlak nad směsí konstantní, pokud existují obě vrstvy; takový systém se tedy po této stránce podobá směsi vzájemně nerozpustných kapalin.

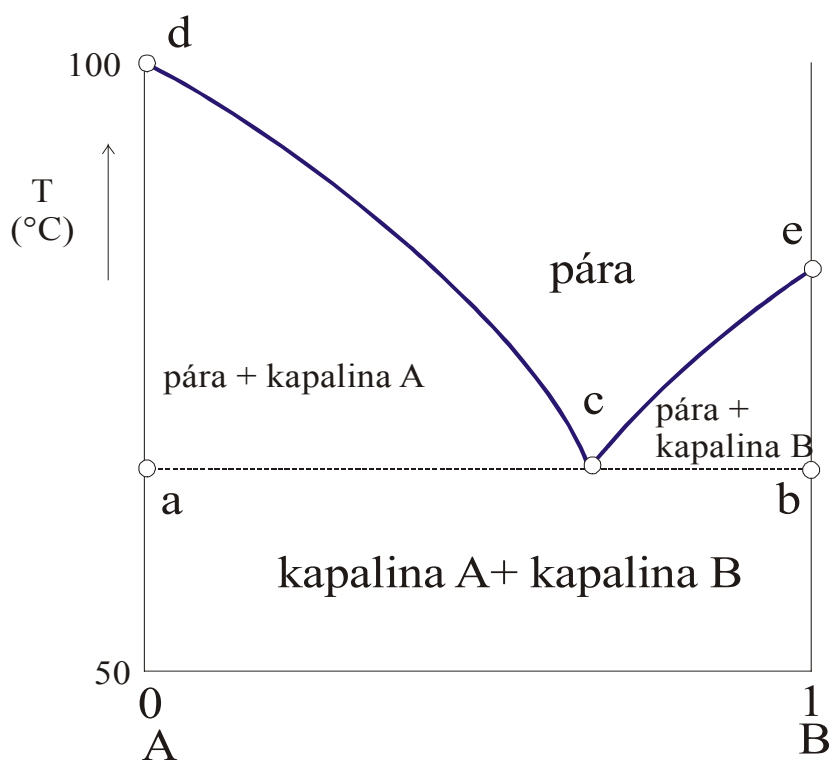
Vyskytují se i takové případy omezené rozpustnosti dvou kapalin, u kterých neomezená rozpustnost nenastává při zvýšení teploty, nýbrž při jejím snížení. Příkladem je směs vody a triethylaminu, která má minimální kritickou teplotu, a to **20°C**.

Některé směsi dvou kapalin (např. nikotinu a vody) mají maximální i minimální kritickou teplotu rozpouštění, a proto je jejich křivka rozpustnosti uzavřená. [1]

### *Kapaliny vzájemně nerozpustné*

Smísí-li se spolu dvě vzájemně nerozpustné kapaliny, zachová si každá z nich své vlastnosti. **Takovou směs lze snadno rozdělit na složky mechanicky, usazováním.** Systém se skládá ze dvou složek a tří fází a má proto jeden stupeň volnosti. Bude tedy každé teplotě odpovídat jediný tlak a každá složka se bude chovat tak, jako by byla přítomna čistá.

Jinými slovy, ve směsi vzájemně nerozpustných kapalin nezávisí parciální tlaky složek na jejich množství ve směsi a rovnají se tenzi par příslušné čisté složky při téže teplotě.

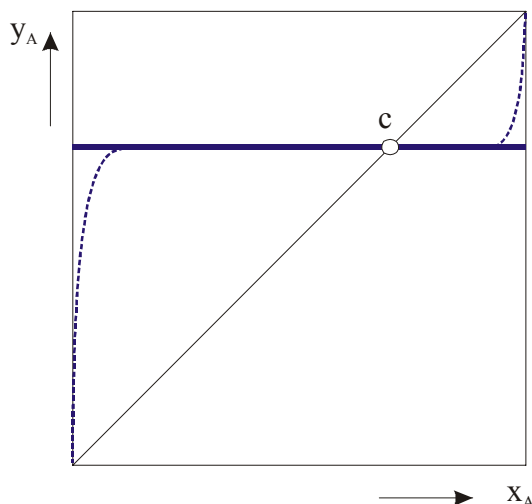


Obrázek 15 Diagram  $t$ - $x$  pro nemísitelné kapaliny

Na **obrázku 15** je znázorněn rovnovážný diagram vzájemně nerozpustných kapalin za konstantního tlaku ( $p = 101,325 \text{ kPa}$ ); na ose pořadnic jsou naneseny teploty a na ose

úseček relativní množství složek **A** a **B** ve směsi. V bodě **a** je pouze složka **A** a v bodě **b** pouze složka **B**.

Vodorovná čára **ab** ohraničuje na diagramu oblast existence směsi kapalin **A** a **B** a bod **c** odpovídá složení par vroucí směsi. Bod varu směsi leží níže než body varu jednotlivých složek. Této vlastnosti se využívá v technické praxi k přehánění kapalin s vysokým bodem varu vodní parou.



Obrázek 16 Diagram **y-x** směsi dvou dokonale nerozpustných kapalin

V přírodě neexistují absolutně nerozpustné kapaliny; jejich vzájemná rozpustnost závisí na teplotě a koncentraci (při velmi malých koncentracích jsou rozpustné, pak jejich rovnovážné diagramy budou mít trochu pozměněné průběhy, jako například na **obrázku 16** čárkovány průběhy). V některých případech lze však nepatrné rozpustnosti nedbat a pak můžeme použít uvedené rovnice.[1][5]

### Analytické vztahy

Odchylku reálného roztoku od ideálního chování je možné vyjádřit pomocí korigovaného tvaru Raoultova zákona:

$$P_A = x_A P_A^0 \gamma_A \quad (22)$$

$$P_B = x_B P_B^0 \gamma_B \quad (23)$$

Kde korekční součinitel  $\gamma_A$  je tzv. **aktivitní koeficient těkavější složky** a  $\gamma_B$  je **aktivitní koeficient méně těkavé složky**. Za předpokladu ideálních vlastností parní fáze rovnice rovnovážné křivky bude:

$$y_A P = x_A P_A \gamma_A \quad (24)$$

$$y_B P = x_B P_B \gamma_B \quad (25)$$

Z uvedeného se mohou snadno vytušit vztahy pro **relativní těkavost** a **rovnovážný poměr**:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A \gamma_A}{P_B \gamma_B} \quad (26)$$

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{P_A}{P} \gamma_A \quad (27)$$

Hodnota aktivitních koeficientů není konstantní, ale je funkcí tlaku, složení a teploty roztoku. Závislost na tlaku je možné ve většině případů (hlavně při malých tlacích) zanedbat, při menších teplotních změnách se zanedbává i závislost na teplotě. Ovšem závislost na složení je třeba vždy brát do úvahy.[16]

Hodnoty aktivitních koeficientů se počítají z různých empirických a semiempirických rovnic. Nejznámější z nich jsou:

**van Laarovy vztahy:**

$$\log \gamma_A = \frac{A}{\left(1 + \frac{x_A A}{x_B B}\right)^2} \quad (28)$$

$$\log \gamma_B = \frac{B}{\left(1 + \frac{x_B B}{x_A A}\right)^2} \quad (29)$$

**Margulesovy vztahy:**

$$\log \gamma_A = x_B^2 [A + 2x_A (B - A)] \quad (30)$$

$$\log \gamma_B = x_A^2 [B + 2x_B (A - B)] \quad (31)$$

Hodnoty konstant **A**, **B** nejsou univerzální, ale závisí na druhu směsi, tlaku a teploty. Počítají se pomocí experimentálních údajů. Nejvíce se používají tyto metody výpočtu konstant **A** a **B**:

- a) Ze známého rovnovážného složení *kapalina – pára* :

Když je známa jedna rovnovážná koncentrace **y,x** a příslušné tlaky pár čistých složek, je možné z rovnic (24) a (25) vypočítat hodnoty  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ . Takto vypočítané hodnoty do *van Laarových* nebo *Margulesových* rovnic pro jejich řešením vypočítáme **A** a **B**. Všeobecné řešení *van Laarových* rovnic pro **A** a **B**:

$$A = \log \gamma_A \left( 1 + \frac{x_B}{x_A} \frac{\log \gamma_B}{\log \gamma_A} \right)^2 \quad (32)$$

$$B = \log \gamma_B \left( 1 + \frac{x_A}{x_B} \frac{\log \gamma_A}{\log \gamma_B} \right)^2 \quad (33)$$

Resp. řešení *Margulesových* rovnic:

$$A = \frac{x_B - x_A}{x_B^2} \log \gamma_A + \frac{2 \log \gamma_B}{x_A} \quad (34)$$

$$B = \frac{x_A - x_B}{x_A^2} \log \gamma_B + \frac{2 \log \gamma_A}{x_B} \quad (35)$$

- b) Ze známého složení azeotropické směsi.

Pro azeotropickou směs platí **y=x**, proto podle rovnic (24) a (25) bude:

$$\gamma_A = \frac{P}{P_A} \quad \gamma_B = \frac{P}{P_B} \quad (36)$$

Jestliže je znám celkový tlak a tlak pár čistých složek, je možné z těchto rovnic vypočítat hodnotu aktivitních koeficientů složek v azeotropické směsi. Pro příslušné složení azeotropické směsi  $x_A$ ,  $x_B$  se vypočítá potom z rovnic (32), (33), (34) a (35) hodnoty konstant  $A$  a  $B$ . [1][5][16]

### 1.3 Jednoduchá destilace

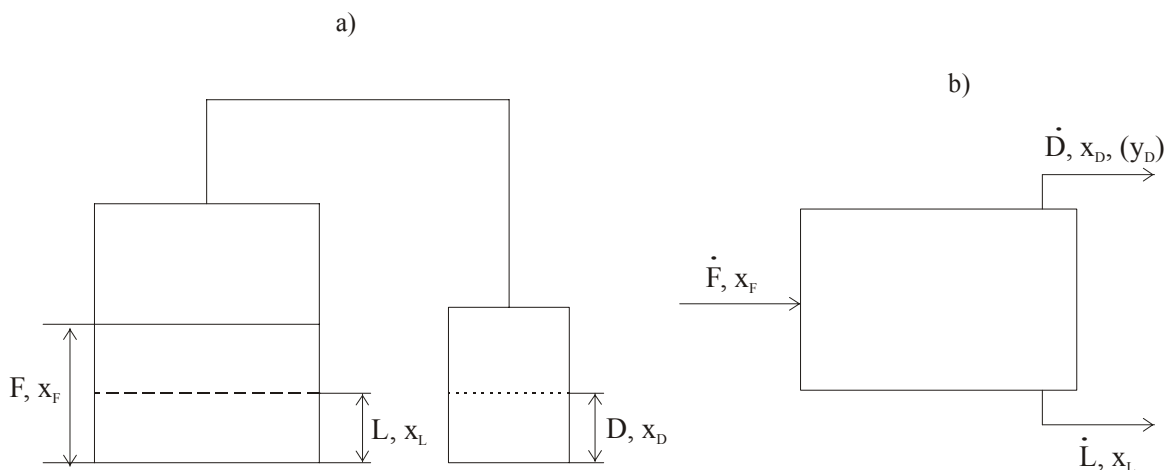
Jednoduchou destilací je rozuměno jednorázové částečné vypařování kapaliny, spojené s kondenzací vzniklých par. Rozeznávají se dva druhy jednoduché destilace:

- **diferenciální destilace**, při které se složení kapaliny v destilačním kotli a složení odváděných par neustále mění.
- **rovnovážná destilace**, při které je složení destilátu a kapaliny v destilačním kotli konstantní, odpovídající rovnovážnému složení.

Do skupiny jednoduchých destilačních metod se zahrnuje ještě **parciální kondenzaci**, která je vlastně opakem jednoduché destilace.

Probíhá-li var kapaliny skládající se ze dvou vzájemně rozpustných složek v uzavřeném prostoru za konstantního tlaku, jsou páry bohatší těkavější složkou než kapalina. Kondenzací par se pak získá destilát bohatší těkavější složkou (s nižším bodem varu). Tomu odpovídá vyšší koncentrace méně těkavé složky (s vyšším bodem varu) v kapalině. V souvislosti s tím teplota varu kapaliny i teplota kondenzace par stoupají.

Celkový průběh libovolné destilace, jak jednoduché, tak složité, je možné vyjádřit dvěma schématy podle toho, zda je destilace **přetržitá** nebo **nepřetržitá**. [1][2]

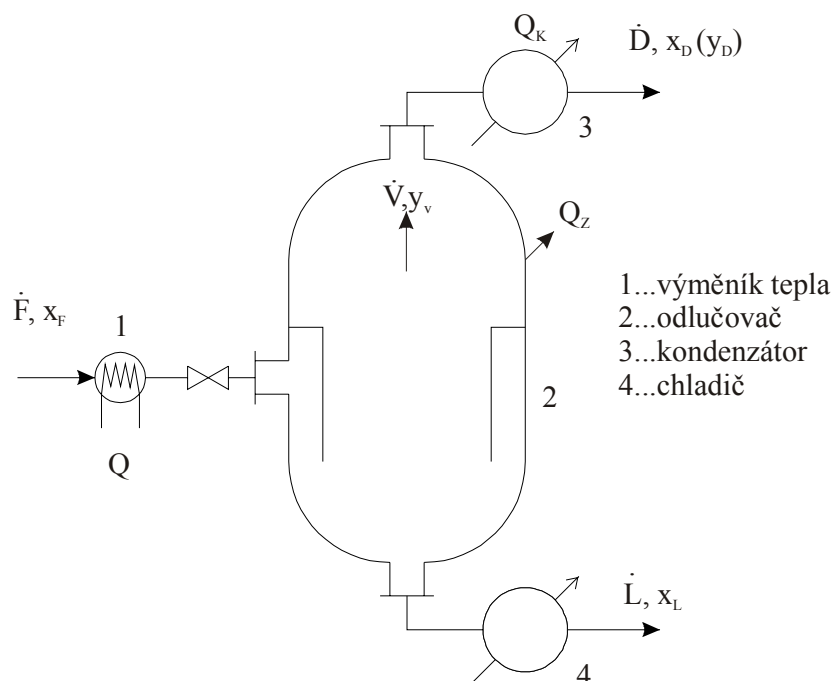


Obrázek 17 Základní schéma destilace binárních směsí a - přetržitá destilace,  
b- nepřetržitá destilace

Vypaření kapaliny lze provést najednou, při čemž, protože kapalina a pára jsou trvale ve styku, složky se částečně rozdělují. Takový pochod se nazývá **rovnovážnou destilací**; nemá velký průmyslový význam (pochod podobného charakteru probíhá při zpracování naftových produktů) a používá se ho hlavně jako metody fyzikálního výzkumu.

### 1.3.1 Rovnovážná destilace

Při rovnovážné destilaci **jsou kondenzující páry v neustálém styku s vroucí kapalinou**. Rovnovážná destilace má hlavně uplatnění při dělení plynů za nízkých teplot při petrochemických procesech. (Metodika výpočtu rovnovážné destilace je prakticky shodná s postupem ukázaným při řešení látkových bilancí aproximativní metodou). Při rovnovážné destilaci obvykle bývá známo látkové množství a složení nástriku  $F$  a rozdělovací koeficienty jednotlivých složek  $k_A$ . Rozdělovací koeficient uvažované složky je poměr molového zlomku této složky v plynné fázi k molovému zlomku složky ve fázi kapalně.



Obrázek 18 Schéma rovnovážné destilace

Materiálová bilance celková:

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{L} \quad (37)$$

$$\dot{F} x_F = \dot{D} y_D + \dot{L} x_L \quad (38)$$

Sloučením rovnic (37) a (38) a jejich úpravou dostaneme:

$$\frac{\dot{L}}{\dot{D}} = \frac{y_D - x_F}{x_F - x_L} \quad (39)$$

Z rovnice (39) vyplývá, že složení destilátu a zbytku je možné měnit změnou poměru přítoků zbytku a destilátu. Rozmezí, ve kterém je možné tuto změnu provádět, určíme pomocí diagramu  $x$ - $y$  destilované směsi (**obrázek 19**). Když bude přítok nekonečně malý, pak podle rovnice (39) bude: [1][2]

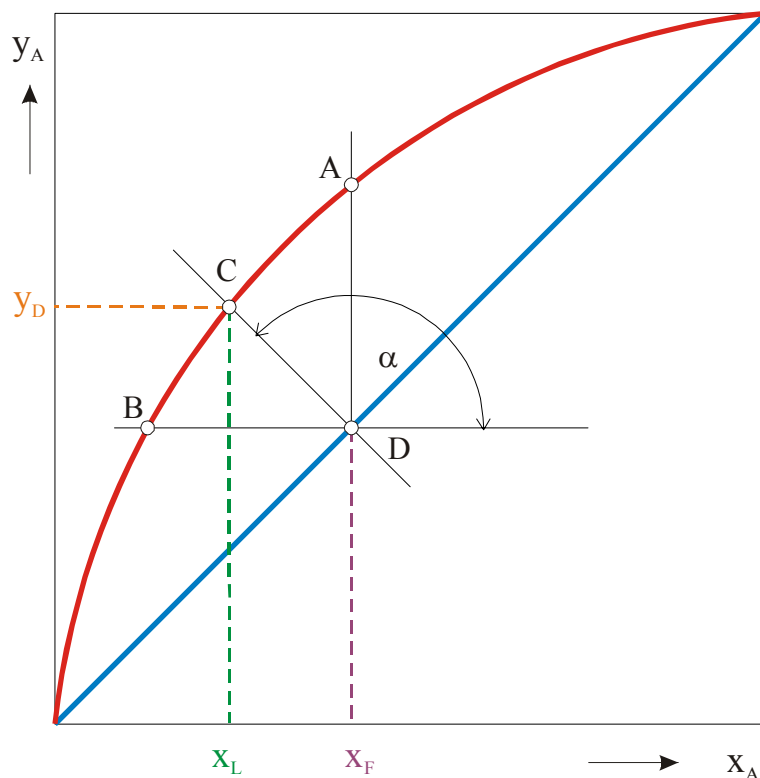
$$x_F - x_L = 0, \quad t.j. \quad x_F = x_L$$

Takže složení destilátu udává bod **A** na rovnovážné křivce. V opačném případě, při odebrání nekonečně malého množství zbytku dokážeme obdobně, že složení destilátu se rovná složení suroviny a složení zbytku je dané bodem **B** na rovnovážné křivce. Za reálných podmínek, tj. když množství destilátu a zbytku je konečné, je jejich složení dané bodem **C**. Spojnice bodů **C** a **D** má směrnici:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{y_D - x_F}{x_L - x_F} \quad (40)$$

Porovnáním s rovnicí (39) vyplývá, že:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\dot{L}}{\dot{D}} \quad (41)$$



Obrázek 19 Vliv poměru  $L/D$  na složení destilátu při rovnovážné destilaci

$$L/D = -\operatorname{tg} \alpha$$

Bilance složky A:

$$f_A = v_A + l_A \quad (42)$$

Rozdělovací koeficient:

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} \quad (43)$$

Výpočet složení plynné fáze:

$$v_A = \frac{f_A}{\left(1 + k_A \frac{V}{L}\right)} \quad (44)$$

kde:  $V, L$  ... je látkové množství parní a kapalné fáze

$v_A, l_A$  ... je látkové množství *A-té* složky v parní a kapalné fázi

A pro úplnost ještě uvedu energetickou (entalpickou) bilanci:

$$\dot{F} i_F + \dot{Q} = \dot{V} h_v + \dot{L} i_L + \dot{Q}_z \quad (45)$$

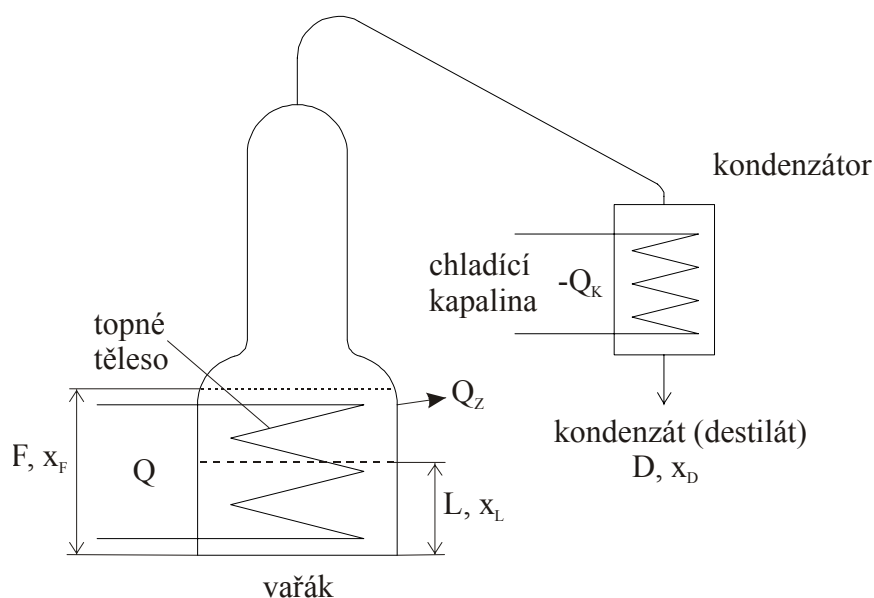
kde:  $i$  je entalpie příslušné kapaliny,  $h_v$  je molová entalpie páry

Větší význam má postupné vypařování kapaliny vroucí v destilačním kotli a nepřetržité odstraňování vznikajících par ze systému. Tento způsob částečného rozdělení složek se nazývá **diferenciální destilací**. [1][2][5]

### 1.3.2 Diferenciální destilace

U tohoto způsobu destilace, jak již bylo naznačeno, jsou páry odváděny ze systému. Čili u **diferenciální destilace nejsou kondenzující páry ve styku s vroucí kapalinou**.

Částečného rozdělení složek se dosahuje jak při vypařování kapaliny, tak při kondenzaci jejích par. V posledním případě nastává rozdělení buď za vzájemného styku kondenzátu a kondensujících par (rovnovážná kondenzace), nebo za nepřetržitého odstraňování vznikajícího kondenzátu (diferenciální neboli jednoduchá kondenzace).



Obrázek 20 Schéma diferenciální destilace

Diferenciální destilace se používá, není-li třeba rozdělit směs na komponenty úplně nebo jsou-li body varu jednotlivých složek vzdáleny tak, že obsah těkavější složky v parách je, srovnáme-li je s kapalinou, velmi velký. Kromě toho se jednoduchou destilací oddělují také netěkavé příměsi od kapalné směsi a předběžně se nahrubo rozdělují složité kapalné směsi, např. nafta nebo kamenouhelný dehet.

Při diferenciální destilaci klesá při postupném vypařování kapaliny jak v destilátu, získaném kondenzací par, tak i ve zbytku směsi v destilačním kotli, procentový obsah těkavější složky.[1][2]

Řešení diferenciální destilace vychází z látkové bilance a z rovnovážných dat kapalina-pára. Pro další bude uvažován vařák (destilační kotel), jehož obsah látkového množství je  $M$ . Koncentrace těkavé složky ve vařáku v molovém zlomku je  $x$ . Za časový okamžik  $dt$  se změní obsah destilačního kotle o  $dM$  vypařené tekutiny, jejíž koncentrace těkavé složky je  $y$  (v molových zlomcích) a obsah těkavé složky ve vařáku se změní o  $dx$ . Látková bilance těkavé složky má za uvažovaný časový interval  $dt$  tvar:

$$(M - dM)(x - dx) + ydM = xM \quad (46)$$

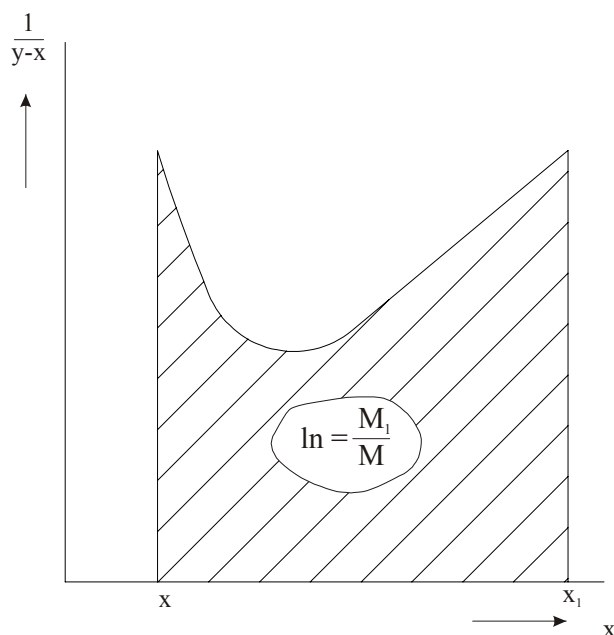
Upravením a zanedbáním členu  $dx dM$  se získá diferenciální rovnice popisující tento druh destilace:

$$\frac{dM}{dx} = \frac{M}{y - x} \quad (47)$$

Z čehož integrací:

$$\ln \frac{M_1}{M} = \int_x^{x_1} \frac{dx}{y - x} \quad (48)$$

kde:  $M_1$  ... počáteční obsah kotle,  $M$ ... zbytek



Obrázek 21 Grafický výpočet integrálu z rovnice 20

Složení parní fáze ( $y$ ) je funkcí složení kapalně fáze ( $x$ ), které lze vyjádřit např. pomocí rovnice (7). Za konstantního tlaku se integrál rovnice (48) vyčísluje numericky nebo graficky (obrázek 21).

K úplnému popisu diferenciální destilace pak slouží rovnice látkové bilance za celkové trvání destilačního procesu.

Celková bilance:

$$M_p = M_k + D \quad (49)$$

S ohledem na značení bude zavedeno  $M_p = F$ ;  $M_k = L$  a také  $x = x_L$ ;  $x_1 = x_F$

čili:

$$F = L + D \quad (50)$$

kde:  $M_p F$  ... počáteční obsah kotle

$M_k L$  ... zbytek v destilačním kotli

$D$  ... destilát (celkové množství získaného kondenzátu)

Bilance těkavé složky:

$$F x_F = L x_L + D x_D \quad (51)$$

Bilance netěkavé složky:

$$F(1 - x_F) = L(1 - x_L) + D(1 - x_D) \quad (52)$$

kde:  $x_F$ ,  $x_L$ ,  $x_D$  jsou molové zlomky těkavé složky v počáteční náplni vařáku, ve zbytku vařáku a v destilačním produktu.

Energetická bilance:

$$F i_F + Q = D i_D + L i_L + Q_K \quad (53)$$

kde:  $i$  je entalpie příslušné kapaliny [1][2][10]

## 1.4 Destilace přehánění vodní parou

Při zahřívání směsi vznikají směsi vzájemně nerozpustných kapalin v hermeticky uzavřené nádobě, neobsahující vzduch ani inertní plyny, nasycené páry, jejichž parciální tlak nezávisí na složení, nýbrž pouze na teplotě směsi; teoreticky jsou tyto parciální tlaky rovny napětí par čistých složek za dané teploty.

Tak je v  $1 \text{ m}^3$  par obsaženo totéž množství dané složky, jaké by v něm bylo, kdyby byla každá ze složek sama. Celkový tlak nad směsí je v tomto případě roven součtu napětí par všech jejích složek při téže teplotě.

Této vlastnosti vzájemně nerozpustných kapalin se využívá při tak zvaném přehánění vodní parou nebo v proudu inertního plynu.

Přidá-li se voda ke kapalinám, které se s ní nemísí a mají vysoký bod varu, bude teplota takové směsi při atmosférickém tlaku nižší než  $100^\circ\text{C}$ .

Celkový tlak par nad směsí se rovná součtu napětí par jejích složek v čistém stavu při téže teplotě.[1]

$$P = P_A^0 + P_B^0 \quad (54)$$

Při normálním tlaku ( $P = 101,3 \text{ kPa}$ ) je parciální tlak vodní páry nad směsí:

$$P_B^0 = P - P_A^0 < P \quad (55)$$

Tj.

$$P_B^0 < 101,3 \text{ kPa} \quad (56)$$

A nasycené vodní páře, jejíž tlak je menší než  $101,3 \text{ kPa}$ , odpovídá teplota nižší než  $100^\circ$ .

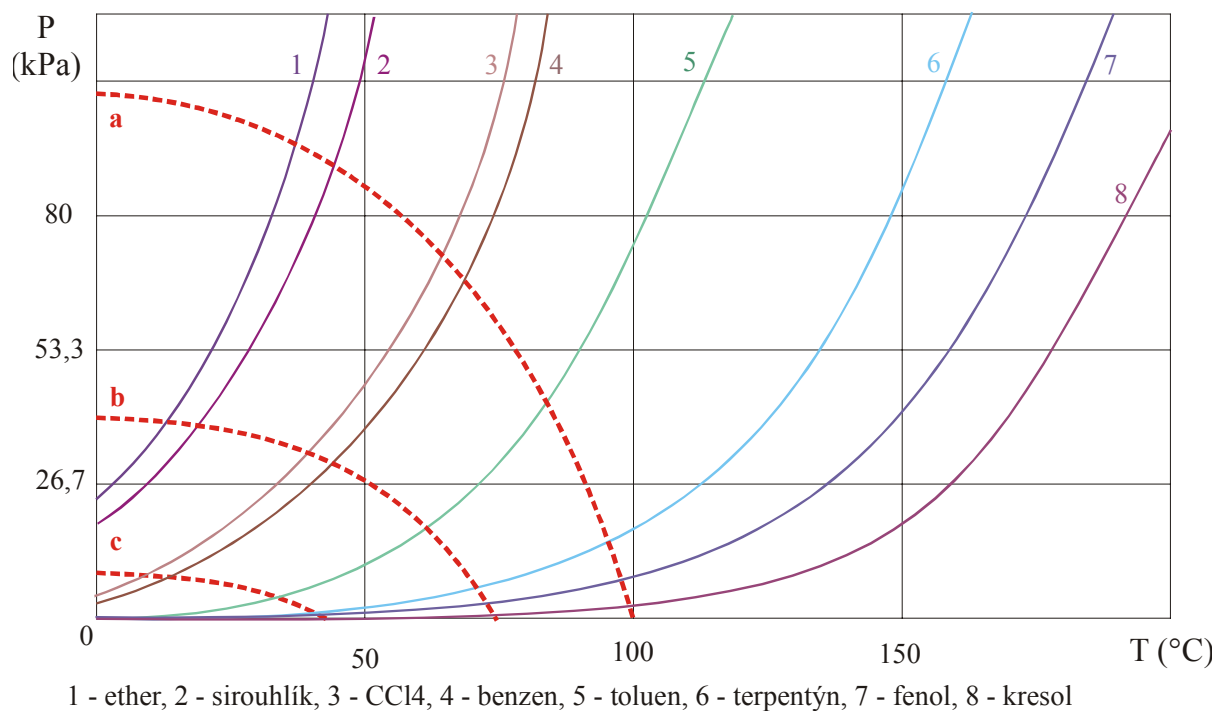
Tytéž poměry existují i při libovolném jiném tlaku. Abychom mohli určit teplotu, při které se daná kapalina bude přehánět vodní parou, je třeba znát pouze křivky závislosti napětí vodní páry a par dané kapaliny na teplotě. Určíme teplotu přehánění benzenu s vodní parou za atmosférického tlaku. K tomu musíme najít v příručce napětí par směsi benzenu a vody (v **kPa**).

|                                    |      |       |
|------------------------------------|------|-------|
| Teplota (°C)                       | 68   | 70    |
| Napětí par benzenu $P_A^0$         | 67,3 | 72,5  |
| Napětí nasycené vodní páry $P_B^0$ | 28,5 | 31,2  |
| Celkový tlak $P$                   | 95,9 | 103,7 |

Bod varu směsi za atmosférického tlaku najdeme takto:

$$70 - \frac{70 - 68}{103,7 - 95,9} (103,7 - 101,3) \approx 69,4^\circ\text{C}$$

Bod varu směsi při přehánění vodní parou můžeme stanovit jednodušeji, použijeme-li křivek napětí par (**viz obrázek 22**).



Obrázek 22 Určení destilační teploty kapalin při destilaci vodní parou při tlacích **a** – 101,3, **b** – 40 a **c** – 9,3 kPa

Napětí vodní páry nejsou nanesena od nuly, nýbrž od 101,3 kPa dolů, takže průsečíky křivky napětí vodní páry s křivkami napětí různých kapalin ukazují přímo hledanou teplotu varu.

Křivka napětí nasycené vodní páry pro libovolný jiný tlak může být sestrojena analogicky (čárkované křivky). Průsečíky těchto křivek napětí vodní páry s křivkami napětí par daných kapalin udávají body varu směsi za daného tlaku.

Tak je podle diagramu teplota přehánění benzenu vodní parou za tlaku 101,3 kPa přibližně 69,5°C, při 40 kPa přibližně 46°C.

Přehánění vodní parou se uskutečňuje obvykle v destilačních kotlích opatřených zařízením na probublávání ostrou parou, kondenzátorem a děličem. Kotel se vytápí kouřovými plyny, vodní parou (přiváděnou do topného pláště) nebo jinými nositeli tepla; ostrá pára se začne vpouštět teprve po ohřátí výchozí směsi. Aby se zabránilo přílišné kondenzaci ostré páry, je lépe přivádět ji přehřátou. Produkty přehánění se oddělují od vody, s níž se nemísí, usazováním nebo odstředováním.

Teoreticky se spotřeba páry na přehánění určí ze vztahu:

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{P_A^0 M_A}{P_B^0 M_B} \quad (57)$$

Z čehož množství vodní páry spotřebované na přehánění 1 kg produktu ( $G_A = 1$ ):

$$G_B = \frac{P_B^0 M_B}{P_A^0 M_A} \quad (58)$$

Celková spotřeba tepla je při přehánění vodní parou větší než při jednoduché destilaci, a to o teplo odcházející s vodní parou.

Vzorec (poslední) nezahrnuje spotřebu vodní páry na ohřátí a vypaření přeháněné směsi. Teplo potřebné k ohřátí kapaliny na teplotu varu na její vypaření a na kompenzaci ztrát tepla z aparátu do okolí je účelné přivádět nikoli ostrou parou, nýbrž kouřovými plyny nebo nepřímou parou. Kromě toho, abychom uchránili kapalinu před rozkladem a zmenšili spotřebu páry, bývá často výhodné realizovat přehánění vodní parou ve vakuu.

Vodní pára vystupující z kotle není zpravidla nasycena parou přeháněné složky. Proto je skutečná spotřeba vodní páry větší než teoretická, vypočítaná podle rovnice (poslední). Proto se při výpočtech spotřeby páry zavádí součinitel nasycení rovný přibližně 0,75÷0,8.

Rychlost jednoduché destilace, vakuové destilace a destilace vodní parou je určena množstvím tepla přiváděného do kotle za jednotku času, tedy velikostí topné plochy a středního rozdílu teplot. Závisí také na maximální přípustné rychlosti par předdestilované kapaliny v parním prostoru kotle, která pak závisí na fyzikálních vlastnostech kapaliny.

Protože většinou nelze jednoduchou destilací dosáhnout dostatečného rozdělení destilované směsi, je třeba použít rektifikačních kolon, které slouží k obohacení destilátu i zbytku.[1][16]

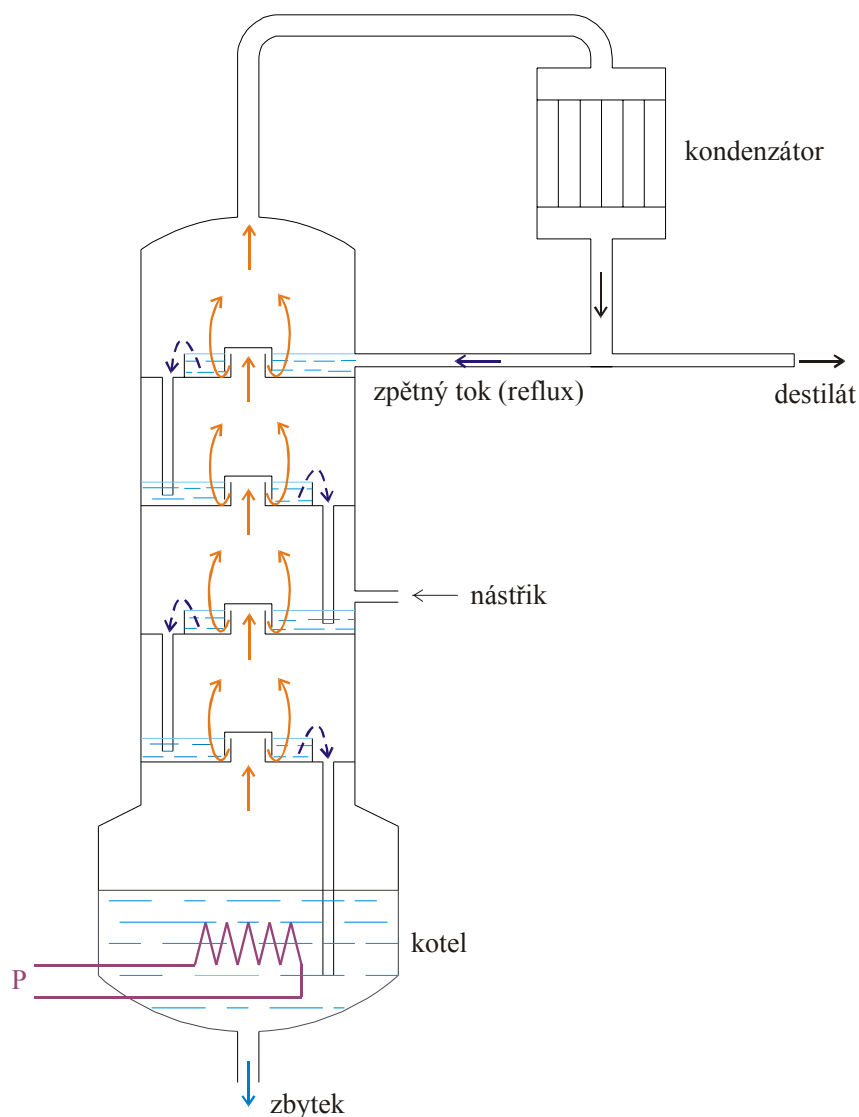
## 1.5 Rektifikace

Nejjednodušší způsoby obohacení destilátu těkavější složkou jsou **částečné vypaření kapaliny a kondenzace vzniklých par s odstraňováním kondenzátu a částečná kondenzace par s odstraněním kondenzátu**. Ovšem žádný z těchto pochodů sám o sobě nevede k tomu, abychom získali dostatečně čistý produkt, avšak, provádíme-li oba způsoby součastně a mnohokrát za sebou, lze dosáhnout rozdělení směsi na čisté složky. Takový pochod, při kterém se kapalně směsi rozdělují mnohonásobným součastným odpařováním a kondenzací, se nazývá **rektifikace** a provádí se v kolonách pracujících periodicky nebo nepřetržitě.

Rektifikační pochody tedy se docilují několikanásobným vypařením a kondenzací dělení složek lišících se ve vzájemné těkavosti, přičemž *jejich rozdíl není velký*. Jednoduše by bylo možné říct, že v kolonách nastává jakási mnohonásobná jednoduchá destilace.

Rektifikace se zpravidla uskutečňuje v kolonách s patry.[1][2]

Pozn.: dále v textu budu používat zkratku pro rektifikační kolonu = **RK**

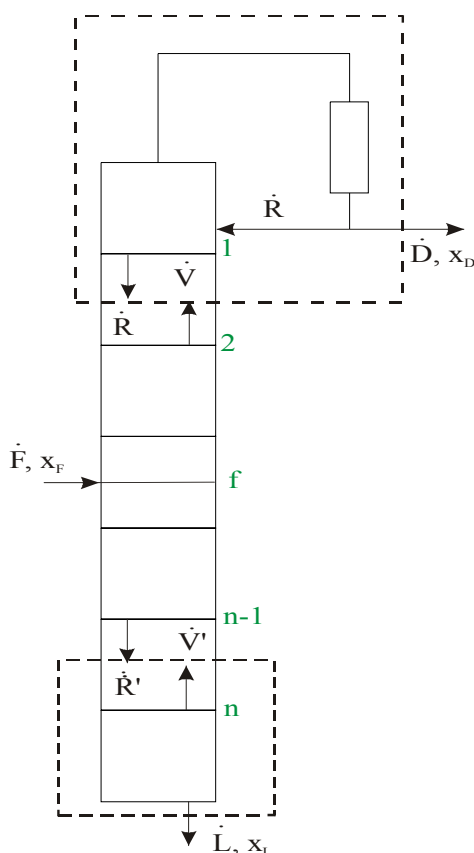


Obrázek 23 Schéma nepřetržitě pracující rektifikační kolony

Patro kolony je svou konstrukcí uzpůsobeno tak, že umožňuje prakticky dokonalý styk kapalně fáze s fází plynou. Důsledkem tohoto styku je, že odcházející proudy na patře jsou v termodynamické rovnováze. Tímto je dáno tzv. teoretické patro rektifikační kolony. Součástí rektifikační kolony je vařák (destilační kotel) a kondenzátor. K tomu, aby kolona mohla produkovat čisté složky, je třeba, aby část produktu (destilát) se vracela zpět do kolony ve formě zpětného toku tzv. refluxu  $R$ . Při návrhu kolony bývá obvykle dáno množství produktu, které se má podrobit rektifikaci (nástřik)  $F$  a jeho složení  $x_f$ , požadovaná čistota produktu  $x_D$  a dovolené ztráty těkavější složky ve zbytku kolony  $x_L$ . Pro výpočet je třeba ještě znát rovnovážná data, tj. některý z uvedených diagramů. Rektifikační kolona je dána *průměrem a výškou*. [2]

Průměr kolony závisí na množství zpracovaného nástřiku, zpětném toku a množství par proudící v koloně a stanovuje se metodami hydrodynamiky analogicky jako např. průměr potrubí.

Výška kolony přímo závisí na *počtu teoretických pater*. Je velmi mnoho rozmanitých postupů na stanovení výšky rektifikační kolony, které se s výhodou aplikují na konkrétní případ rektifikačního dělení. Jedna z nejpoužívanějších metod je grafické stanovení počtu teoretických pater, které pro svou poměrnou jednoduchost zde bude prezentováno. Při výpočtech se bude předpokládat, že jde o kontinuální rektifikaci dvou složek (těkavé a méně těkavé), jejíž schéma je ukázáno na **obrázku 23**.



Obrázek 24 Základní symboly pro odvození rovnic nepřetržité rektifikace

Teorie rektifikace se zakládá na představě existence *teoretického patra*. Je to tak pracující patro, že páry z něho odcházející jsou v rovnováze s kapalinou z něho stékající.

Nástřikovým patrem je kolona rozdělena na dvě části. Část nad nástřikovým patrem, sloužící na *obohacování pár destilátu na těkavější složku*, je tzv. *část obohacovací*, část

pod nástřikovým patrem, sloužící na *odstranění těkavější složky ze zbytku*, je tzv. **ochuzovací část**. [2]

**Počet teoretických pater bude stanoveno za těchto podmínek:**

- 1) Ustálený stav hydrodynamických veličin, čili počet kgmolů páry stoupající kolonou se od patra k patru nemění.
- 2) Směs se nástřikuje zahřátá na bod varu v daném místě rektifikační kolony (na nástřikovém patře)
- 3) Kondenzát má stejné složení jako páry vystupující z kolony
- 4) Nepřímý ohřev směsi v destilačním kotli

Pro určení počtu teoretických pater se využívá rovnovážný  $x$ - $y$  diagram a rovnice látkové bilance.

Jsou dány tyto veličiny:

$\dot{V}$  ...látkové množství par vycházející z vrcholu kolony (kmol)

$R$  ... **poměr** zpětného toku, tj. látkové množství zpětného toku v obohacovací části kolony (refluxu) (kmol)

$\dot{D}$  ...látkové množství produktu (destilátu) (kmol)

$\dot{L}$  ...látkové množství zbytku (kmol)

$x_F, x_L, x_D$  ...složení nástřiku, zbytku a destilátu

Aby se zjednodušily výpočty, považujeme množství destilátu, odebrané za jednotku času, za jednotkové, tj.  $\dot{D} = 1$ .

**Obohacovací část kolony:**

Pro první (horní) patro obohacovací části kolony má, není-li ztrát, platit rovnice :

$$\dot{V} = \dot{D} R + \dot{D} \quad (59)$$

nebo při  $\dot{D} = 1$ :

$$\dot{V} = R + 1 \quad (60)$$

Bilance těkavé složky pro vrchol kolony má pak tvar:

$$\dot{V} y_D = R x_D + 1 x_D \quad (61)$$

Předpokládáme-li, že množství páry, stoupající z libovolného patra, je konstantní, lze provést bilanci těkavější složky na základě předešlé rovnice takto[2]:

pro první patro kolony:

$$\dot{V} y_1 = R x_D + x_D \quad (62)$$

Látková bilance pro druhé patro má pak analogický tvar:

$$\dot{V} y_2 = R x_1 + x_D \quad (63)$$

a obecně pro **n+1** patro:

$$\dot{V} y_{n+1} = R x_n + x_D \quad (64)$$

Podělí-li se obě strany rovnice (64) výrazem  $V$  a bude-li za něj dosazeno z rovnice (60) bude získána rovnice:

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{1}{R+1}x_D \quad (65)$$

Označí-li se:

$$A = \frac{R}{R+1} \quad (66)$$

a

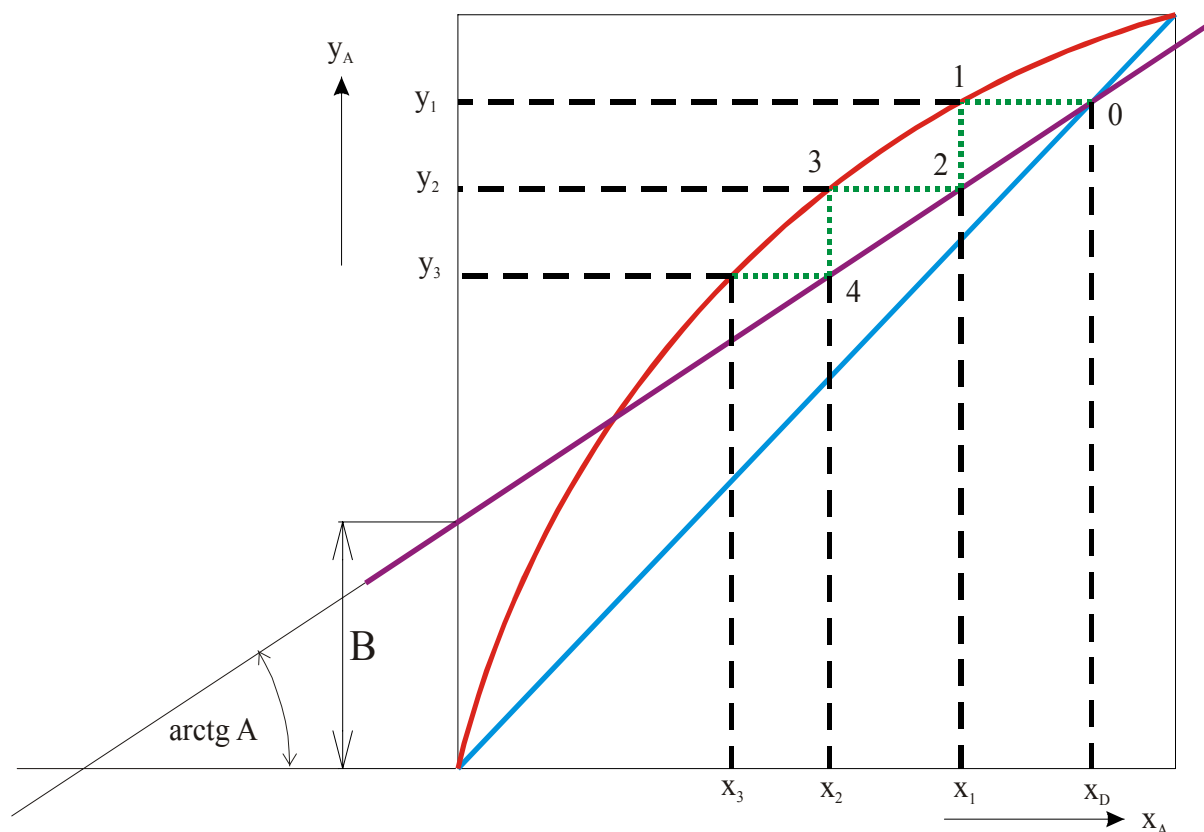
$$B = \frac{x_D}{R+1} \quad (67)$$

Potom:

$$y_{n+1} = Ax_n + B \quad (68)$$

Grafickým obrazem této rovnice prvního stupně je přímka, svírající s osou  $x$  úhel rovný  $\arctg A$  a utínající na ose  $y$  úsek  $B$ .

Rovnice (68) je tedy rovnicí přímky nazývá se **pracovní čarou** obohacovací části rektifikační kolony, která se zakresluje do rovnovážného  $x$ - $y$  diagramu.



Obrázek 25 Pracovní čára obohacovací části kolony

Při určení počtu teoretických pater se vychází ze složení produktu  $x_D$ , které je stejné jako složení par odcházejících z prvního patra kolony  $y_1$ , tj. leží na přímce  $y_1 = x_D$  (**bod 0**). Složení kapalně fáze odcházející z prvního patra, vzhledem k definici teoretického patra je na rovnovážné křivce  $x$ - $y$  diagramu  $x_1$  (**bod 1**). Složení par ve druhém patře kolony je dáno látkovou bilancí druhého patra, tj. obecně leží na pracovní čáře (**bod 2**). Složení kapalně fáze druhého patra je opět v rovnováze s odcházející parní fází, tj. jeho stav je určen průsečíkem konstantního složení parní fáze  $y_2$  a rovnovážné křivky  $x$ - $y$  diagramu. Další postup je analogický a opakuje se až do okamžiku, kdy pracovní čára pro obohacovací část se protíná s pracovní čarou pro ochuzovací část rektifikační kolony. Tímto postupem se získá řada pravoúhlých stupňů, jejichž počet je roven počtu teoretických pater v obohacovací části kolony.[2]

**Ochuzovací část kolony:**

$F$  - látkové množství nástřiku vztažené na 1 kmol produktu

$R'$  - látkové množství kapalného zpětného toku na 1 kmol produktu

$V$  - látkové množství par vztažené na 1 kmol produktu

$L$  - látkové množství destilačního zbytku vztažené na 1 kmol produktu

Celková bilance destilačního kotle:

$$R' = V + L \quad (69)$$

Bilance těkavé složky:

$$R'x_k = Vy_L + Lx_L \quad (70)$$

$x_k$  je molový zlomek těkavé složky v kapalině stékající z posledního patra do vařáku kolony,  $y_L$  je molový zlomek par těkavé složky vystupující z vařáku kolony a  $x_L$  je molový zlomek těkavé složky ve zbytku kolony.

Rovnice (70) je pak bilanční rovnicí pro těkavou složku u posledního patra. Analogicky bilanční rovnice pro těkavou složku pro **n-té** patro má tvar:

$$R'x'_n = Vy'_{n+1} + Lx_L \quad (71)$$

Čárkami je označeno, že se jedná o **ochuzovací** část .

Z celkové bilance rektifikační kolony plyne (viz **obrázek 23**)

$$F = L + D \quad (72)$$

$$\frac{F}{D} = \frac{L}{D} + 1 \quad (73)$$

$$F = L + 1 \quad (74)$$

Dále platí:

$$R' = F + R \quad (75)$$

Z (69) plyne:

$$V = R' - L \quad (76)$$

Aplikací (74) a (75) je možné rovnici (76) upravit na:

$$V = R + F - F + 1 = R + 1 \quad (77)$$

Dosazením vztahů (74), (75) a (77) do (71) za  $R'$ ,  $V$  a  $L$  je získána v konečném tvaru rovnice přímky pro ochuzovací část rektifikační kolony.[1][2]

$$(R + F)x'_n = (R + 1)y'_{n+1} + (F - 1)x_L \quad (78)$$

$$x'_n = \frac{R + 1}{R + F}y'_{n+1} + \frac{F - 1}{R + F}x_L \quad (79)$$

Stejně jako v obohacovací části kolony je zavedeno:

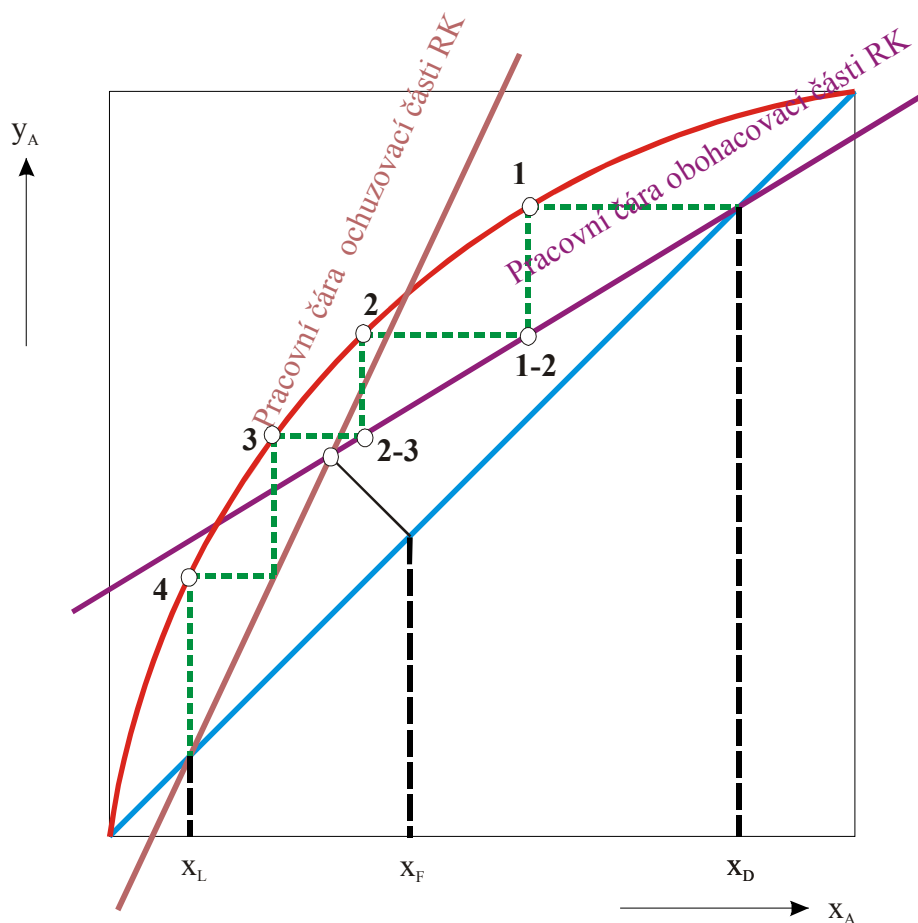
$$A' = \frac{R + 1}{R + F} \text{ a } B' = \frac{F - 1}{R + F}x_L$$

Potom:

$$x'_n = A'y'_{n+1} + B' \quad (80)$$

Jejíž obrazem je přímka svírající s osou  $y$  úhel  $\arctg A'$  a utínající na ose  $x$  úsek  $B'$ .

Konstrukce teoretických pater se provádí analogicky, jako tomu bylo u obohacovací části kolony. Celkový počet pater rektifikační kolony je dán **součtem pravoúhlých stupňů v obohacovací a ochuzovací části kolony**. Pravoúhlý stupeň (krok) – je to cesta z bodu 1-2 přes bod 1 do bodu 2-3[1][2]



Obrázek 26 Pracovní čáry RK - určení počtu pater

Čili z obrázku je zřejmé, že nám vyšly čtyři patra rektifikační kolony.

Ovšem počet skutečných pater se nejčastěji počítá *pomocí účinnosti patra* (v některé literatuře *celkové účinnosti kolony*), i když tento postup je méně správný:

$$\eta = \frac{PTP}{PSP} \quad (81)$$

Tedy skutečný počet pater:

$$PSP = \frac{PTP}{\eta} \quad (82)$$

Celková účinnost se zjišťuje pokusně a přesně platí jen pro **určitý druh kolony a dané podmínky destilace**. Existují sice vzorce a grafy pro výpočet  $\eta$ , ale ty mají pouze orientační charakter. Účinnost běžných **RK** je v rozmezí **0,4 až 0,8**.

Účinnost patra se dá vyjádřit také jako poměr mezi skutečnou změnou koncentrace těkavější složky v páře a stejnou veličinou při dokonalém promíchání kapaliny, tj. na teoretickém patře. Tuto míru účinnosti práce patra, vztaženou na jeden jediný bod patra se nazývá **místní účinností obohacování**.

Platí :

$$\eta' = \frac{y_{n+1} - y_n}{y_{n+1}^r - y_n} \quad (83)$$

kde:  $y_{n+1}$  a  $y_n$  je složení páry vstupující do daného patra a vystupující z něho;

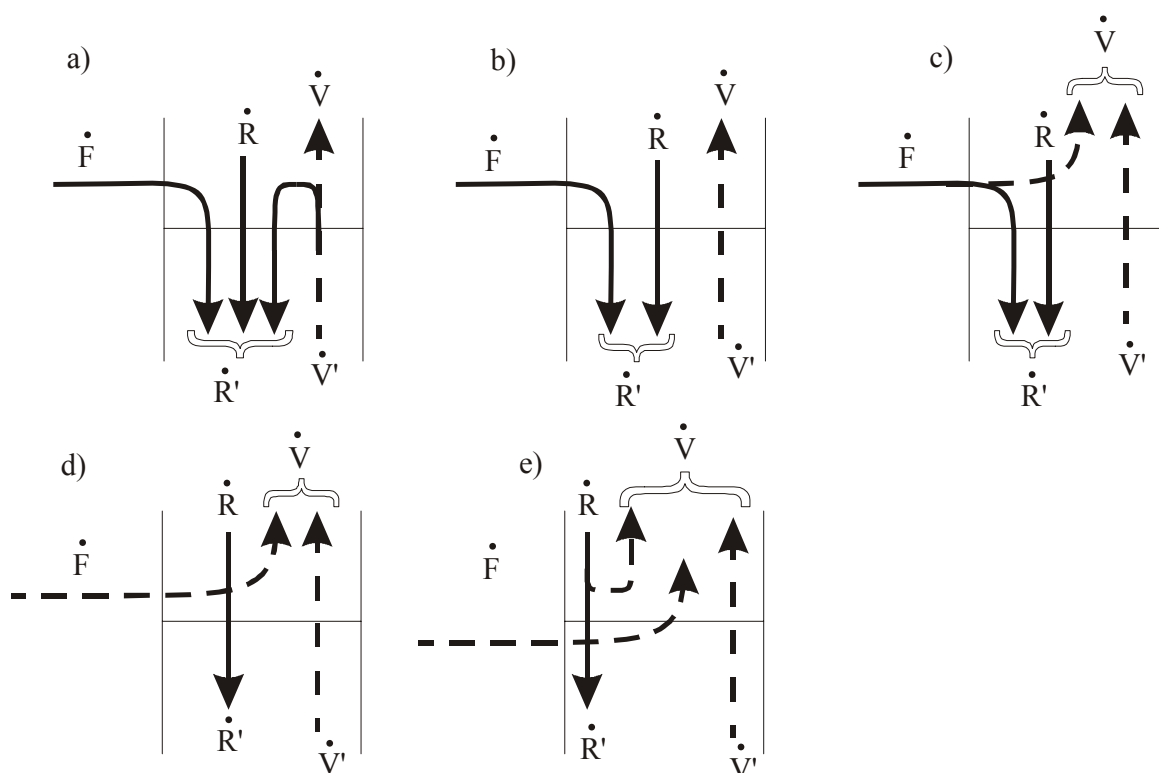
$y_{n+1}^r$  je složení páry, která je v rovnováze s kapalinou v daném bodě

Hodnota  $\eta'$  charakterizuje neúplnost přechodu hmoty na patře. Avšak tento způsob určení počtu pater je složitější než podle vzorce (82), kromě toho nebývají obvykle data pro výpočet podle vzorce (83) dosti přesná. Proto se při určování počtu pater **RK** doporučuje užívat vzorce (82).

### ***Nástřikové patro:***

Obohacovací a ochuzovací část se střetávají na nástřikovém patru. Průsečík obohacovací a ochuzovací přímky musí teda charakterizovat polohu nástřikového patra.

Přírozeně bude koncentrace těkavější složky na nástřikovém patře nižší jak v obohacovací části a vyšší jak v ochuzovací části RK. Když se nástřik přivádí ve formě kapaliny, stéká do ochuzovací části, zvyšuje se v ní (v části) koncentrace těkavější složky a její vrchní patro – nástřikové – se posune směrem k vyšším koncentracím těkavější složky. Když se nástřik přivádí jako směs kapaliny a páry nebo čistá pára, uniká do obohacovací části a sníží se v ní koncentrace těkavější složky. poloha nástřikového patra se posune směrem k nižším koncentracím.



a - nástřík je studená kapalina, b - nástřík je kapalina v bodě varu, c - nástřík je směs kapaliny a páry, d - nástřík je nasycená pára, e - nástřík je přehřátá pára

Obrázek 27 Proudové schéma nástříkového patra při různých druzích nástříku

Ovšem pokud je průtok zpětného toku o mnoho vyšší než průtok nástříku je posun polohy nástříkového patra se změnou druhu nástříku méně patrný.[10]

Aby bylo možné určit polohu průsečíku, a tím i druhý bod na ochuzovací přímce, je třeba matematicky popsat vliv druhu nástříku na průtok páry a kapaliny v koloně. Proto se definuje pomocná veličina  $q$  jako počet molů kapaliny, která přibude na nástříkovou kolonu přivedením 1 kmol nástříku. Pak z celkového  $\dot{F}$  kmol bude:

$$\text{přírůstek kapaliny:} \quad \dot{F} q \quad (84)$$

$$\text{přírůstek par:} \quad \dot{F} (1 - q) \quad (85)$$

Pomocí veličiny  $q$  se dá určit vztah mezi molovým přítokem a odtokem na nástříkovém patře.

Bilance pár na nástříkovém patře:

$$\dot{V}' = \dot{V} + \dot{F} (q - 1) \quad (86)$$

Bilance kapaliny na nástřikovém patře:

$$\dot{R}' = \dot{R} + \dot{F} q \quad (87)$$

Hodnota  $q$  se mění s druhem nástřiku:

Nástřik je kapalina  $q = 1$ , nástřik je směs kapaliny a páry  $0 < q < 1$ , nástřik je pára  $q = 0$

Ovšem jestli je nástřik kapalina pod teplotou varu nebo přehřátá pára bude výpočet  $q$  složitější. V první případě část par zkondenzuje a  $q$  je větší než 1, ve druhém případě je  $q$  menší než 0. Je tedy zřejmé, že hodnota  $q$  závisí na entalpii nástřiku. [1][2][16]

Jako referenční stav bude zvolen nástřik kapaliny v bodě varu. Když se zanedbají měrná tepla ( kromě měrného tepla nástřiku bude), směšovací teplo, tepelné ztráty a bude se předpokládat rovnost molových výparných tepel obou složek, bude tepelná bilance na nástřikové patře vypadat takto:

$$i_F \dot{F} + h_F \dot{V}' = h_F \dot{V} \quad (88)$$

kde  $i_F$  je entalpie nástřiku,  $h_F$  je výparné teplo par

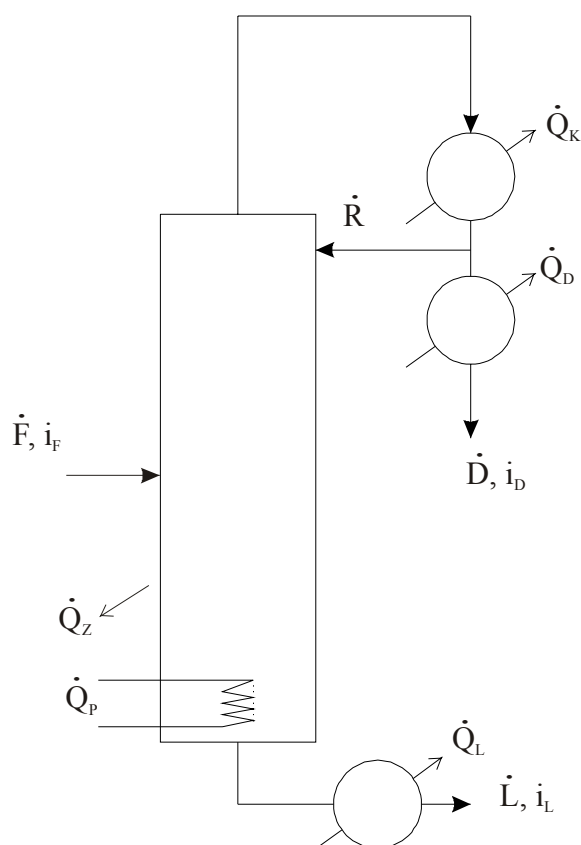
Po dosazení za  $\dot{V}$  a úpravě dostaneme:

$$i_F \dot{F} + h_F \dot{V}' = h_F \left[ \dot{V}' + \dot{F}(1 - q) \right] \quad (89)$$

$$q = \frac{h_F - i_F}{h_F} \quad (90)$$

## Tepelná bilance rektifikační kolony

Na **obrázku 28** je tepelné schéma nepřetržitě pracující **RK**. Tepelná bilance sestavená podle schéma má tvar:



Obrázek 28 Tepelné schéma rektifikační kolony

$$\dot{F} i_F + \dot{Q}_P = \dot{Q}_K + \dot{Q}_D + \dot{D} i_D + \dot{Q}_L + \dot{L} i_L + \dot{Q}_Z \quad (91)$$

kde:  $i$  je entalpie dané složky,  $\dot{Q}_P$  je teplo na odpaření kapaliny na dně kolony [10]

$\dot{Q}_K$  je teplo odevzdané párami v kondenzátoru

$\dot{Q}_D$  je teplo odevzdané v chladiči destilátu

$\dot{Q}_L$  je teplo odevzdané v chladiči zbytku

$\dot{Q}_Z$  jsou tepelné ztráty

Spotřeba vodní páry na dně kolony se vypočítá podle vztahu:

$$\dot{m}_P = \frac{\dot{Q}_P}{h_F} \quad (92)$$

kde  $h_F$  je výparné teplo vodní páry.

$\dot{Q}_P$  vypočítáme ze vztahu:

$$\dot{Q}_P = \dot{V}_m h_L \quad (93)$$

kde  $h_L$  je výparné teplo kapaliny na dně páry.

Pro výpočet spotřeby chladicí vody je možné odvodit tyto bilance:

Pro kondenzátor:

$$\dot{m}_K = \frac{\dot{Q}_K}{c_{pv}(t_1 - t_2)} \quad (94)$$

přičemž:

$$\dot{Q}_K = (\dot{R} + \dot{D})[r_D + c_{pD}(t_V - t_R)] \quad (95)$$

Pro chladič:

$$\dot{m}_D = \frac{\dot{Q}_D}{c_{pv}(t_1 - t_2)} \quad (96)$$

přičemž:

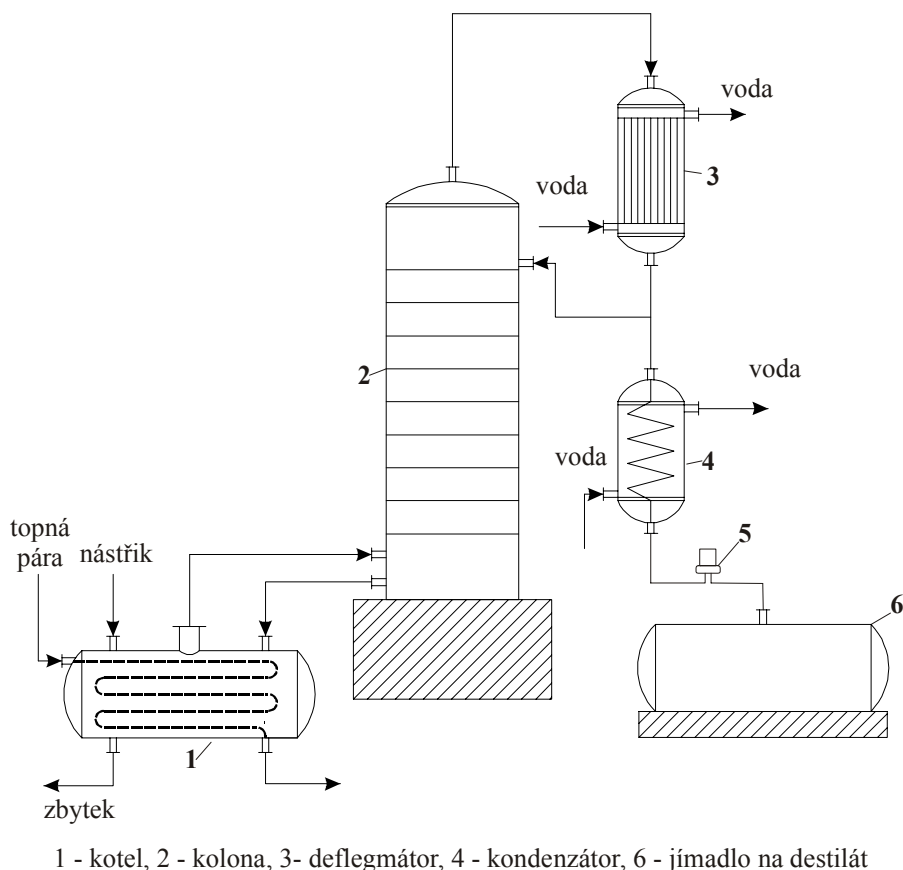
$$\dot{Q}_K = \dot{D}c_{pD}(t_R - t_D) \quad (97)$$

kde:  $c_{pv}$  je měrné teplo vody  
 $c_{pD}$  je měrné teplo destilátu  
 $t_R$  je teplota zpětného toku  
 $t_V$  je teplota par v hlavě kolony  
 $t_1, t_2$  je počáteční a koncová teplota chladicí vody  
 $r_D$  je kondenzační teplo[5][10][16]

### 1.5.1 Druhy a konstrukce rektifikačních kolon

#### Periodická rektifikace

Při periodické rektifikaci (**obrázek 29**) se destilovaná směs napustí do kotle **1**, ohřeje se nepřímo parou na teplotu varu a pak se neustále udržuje ve varu. V kotli vzniklá pára se vede do kolony **2**, tzv. obohacovací kolony, kde nastává rektifikace.



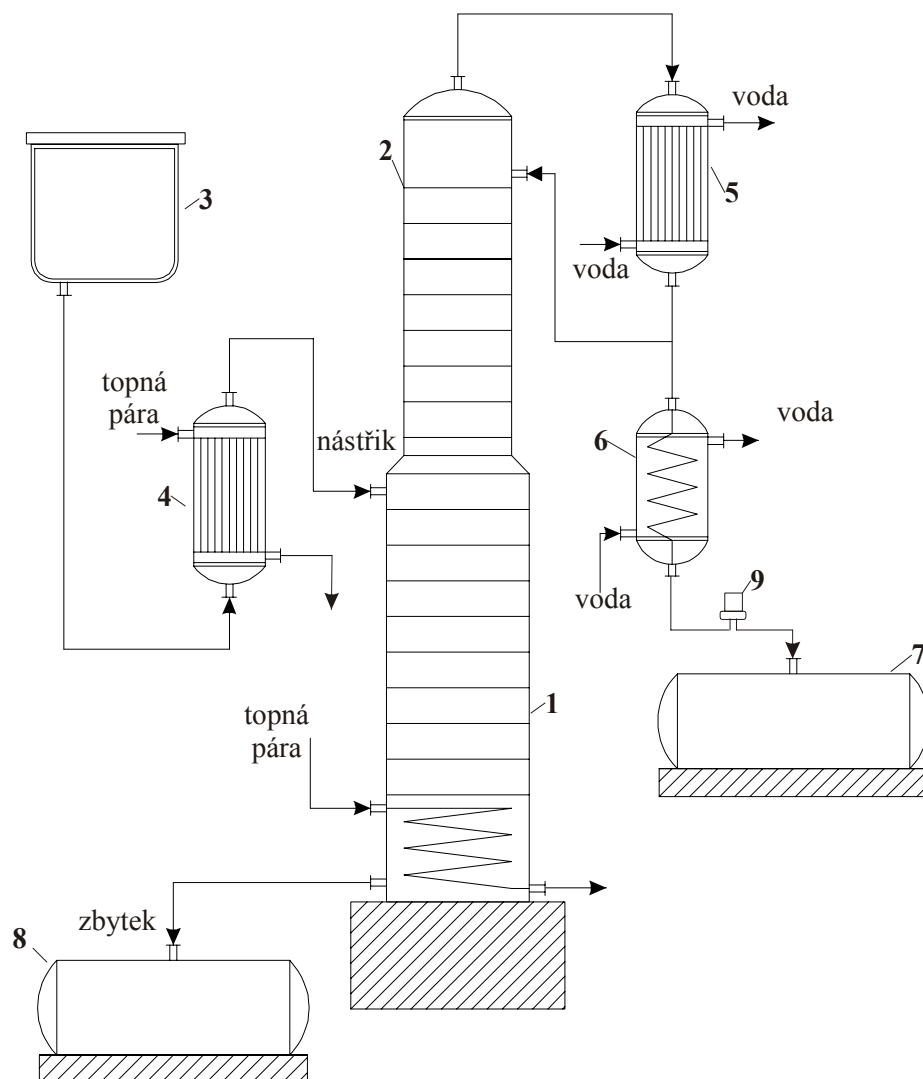
Obrázek 29 Schéma rektifikačního zařízení na periodický provoz

Pára stoupající z horního patra kolony se vede do deflegmátoru **3**, kde se část páry zkondenzuje, a jako kapalina – *zpětný tok* – stéká zpět na horní patro, aby smáčela kolonu. Páry, které v deflegmátoru nezkondenzovaly, postupují do kondenzátoru, kde se úplně zkondenzují a získaný destilát se ochladí na danou teplotu. Z chladiče odtéká destilát kontrolní lucernou **5** do jímadla **6**. V lucerně je hustoměr kterým lze kontrolovat koncentraci destilátu. Rektifikace s periodickým chodem se vede tak daleko, až se v kotli získá kapalina daného složení. Pak se zahřívání kotle zastaví, zbytek se vypustí do

příslušné nádrže a do kotle se napustí nová dávka původní směsi, která se znovu destiluje, až zase dostaneme destilát daného složení.[1]

## Nepřetržitá rektifikace

Při nepřetržitém provádění rektifikace je nutné, aby **nástřík přicházel do styku s parou o větší koncentraci méně těkavé (výševroucí) složky, než má sám**. [1]



1 - ochuzovací část kolony, 2 - obohacovací část kolony, 3 - zásobník, 4 - předehřívač nástříku, 5 - deflegmátor, 6 - kondenzátor, 7 - jímadlo na destilát, 8 - nádrž na zbytek, 9 - kontrolní lucerna

Obrázek 30 Schéma rektifikačního zařízení na nepřetržitý provoz

Proto se nepřetržitě pracující **RK (obrázek 30)** skládá ze dvou částí: z dolní neboli ochuzovací **1** a z horní čili obohacovací **2**. Původní kapalná směs se nepřetržitě přivádí samospádem z nádrže **3** na horní patro ochuzovací části kolony (tzv. nástříkové patro).

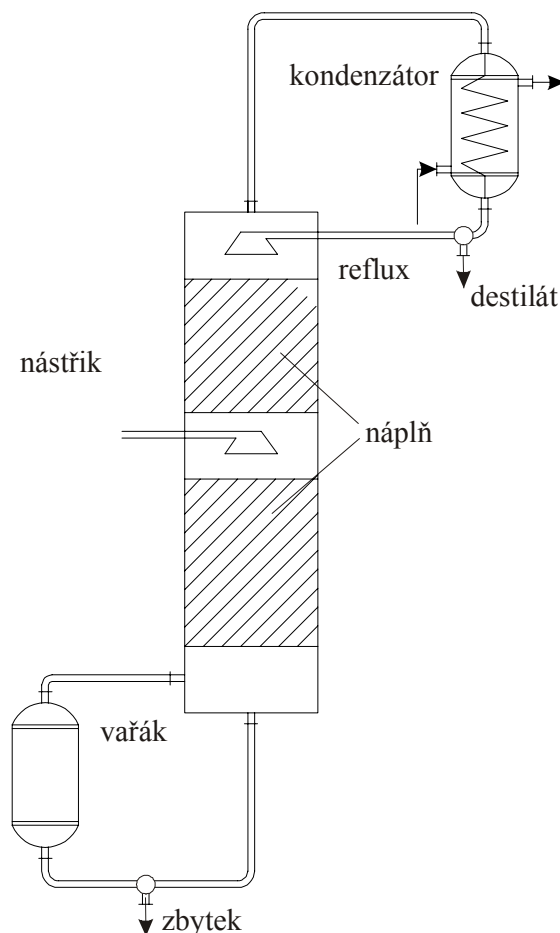
Ještě před tím prochází směs předehřívacem **4** a do kolony vstupuje obvykle ohřátá na teplotu varu na nástřikovém patře. Zde se kapalina mísí se zpětným tokem z obohacovací části kolony a stéká po patrech do destilačního kotle, přičemž na sebe vzájemně působí s parou stoupající proti ní, která je bohatší na méně těkavou (výševroucí) složkou. Při tom se z kapaliny odstraňuje těkavější (níževroucí) složka. Tak nastává v ochuzovací části rektifikace „ochuzování“ kapaliny. Do destilačního kotle pak stéká kapalina složená téměř úplně z méně těkavé složky. Určitá část, tzv. *zbytek*, se nepřetržitě odvádí a ostatní kapalina se vypařuje nepřímou parou, přiváděnou do spodní části kolony.

Páry procházející celou kolonou se odvádějí z vrchu kolony do deflegmátoru **5**. Zde část páry zkondenzuje a vrací se do kolony (zpětný tok). Zbytek páry jde do kondenzátoru **6**, kde se zkondenzuje a ochladí, výsledný destilát se odvádí do jímadla **8**.

Při nepřetržité rektifikaci vícesložkových směsí je schéma zařízení mnohem složitější, jelikož pro každou složku je *třeba postavit další kolonu s deflegmátorem*, která se musí také skládat z ochuzovací a obohacovací části.[1]

### *Náplňové kolony*

Náplňové kolony jsou válce vyplněné tělisky různých tvarů. Na **obrázku 31** je vidět od dělenou obohacovací a ochuzovací část. Každá z těchto částí má na spodku rošt, na kterém je uložena náplň. V mezeře mezi těmito částmi kolony je zařízení pro rozvádění nástřiku a nad náplní v obohacovací části je zařízení pro rozvádění zpětného toku. Ostatní příslušenství (vařák, chladič) je podobné jako u patrových kolon.



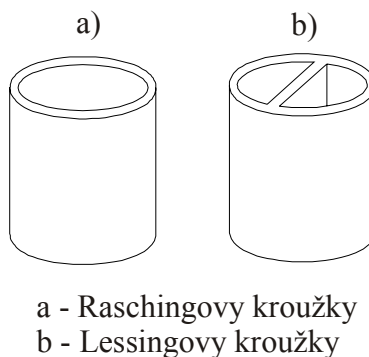
Obrázek 31 Schéma náplňové kolony

Princip náplňové kolony je založený na povrchovém styku kapaliny a páry. Po povrchu náplně stéká po tenké vrstvě zpětný tok. Proti zpětnému toku postupují ze dna kolony páry destilované kapaliny. Při styku pár s kapalinou *postupně kondenzuje z par méně těkavá látka* a současně se *páry obohacují o těkavější složku*, vypařenou ze zpětného toku vlivem uvolněného kondenzačního tepla.[16]

V náplňových kolonách *dochází k plynulému obohacování pár*, na rozdíl od patrových kolon, kde se *složení pár mění skokem z patra na patro*. ***V každém diferenciálním úseku náplňové kolony je složení pár jiné.***

Jako náplň se používají různorodé tělíska, nejčastěji umělá, vyrobená z nepolévané keramiky anebo z kovu. Aby byla náplň vyhovující, musí splňovat několik požadavků. Především musí mít co největší specifický povrch (povrch náplně v jednotkovém objemu kolony). Této podmínky se dosáhne vhodně voleným tvarem, přičemž je důležité, aby tělísko mělo tři, případně aspoň dva prostorové rozměry stejné (např. válec musí mít

stejnou výšku a průměr). Další požadavky jsou: dostatečně velký volný objem, nízká cena, mechanická a chemická odolnost.



Obrázek 32 Některé tvary náplní

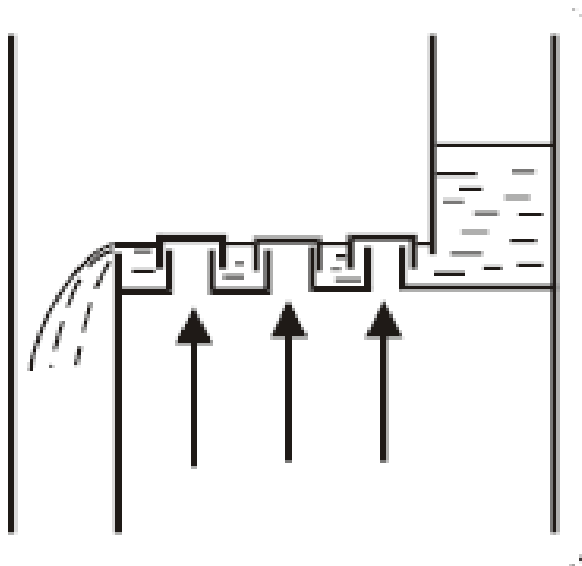
Výhodou náplňových kolon je jejich *jednoduchá konstrukce, malá tlakové ztráty v kolně* (co je důležité při vakuové destilaci), i to, že v těchto kolonách lze *destilovat značně korozivní kapaliny* (např. kys. dusičnou).

Ovšem mají i značné nevýhody, největší je že při malých průtocích zpětného toku způsobuje špatné rozlití kapaliny po náplni. Páry, které potom přecházejí přes nesmočená místa náplně se neobohacují, čímž se výrazně snižuje účinnost kolony. Proto se v praxi náplňové kolony konstruují s průměrem maximálně 1 m, nejčastěji však do 60 cm. [16]

### ***Kloboučkové kolony***

Kloboučkové kolony se používají ze všech druhů **RK** nejčastěji. Příčinou toho je jejich dobrá účinnost v širokém rozsahu rychlosti pár a velký výkon na jednotkový průřez.

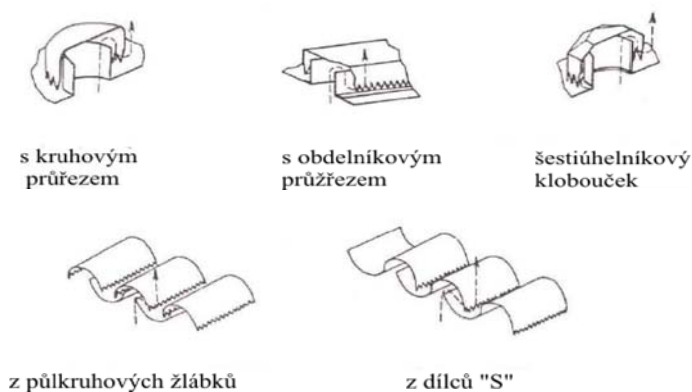
Činnost kloboučkového patra je na **obrázku 33 (také na obrázku 23)**. Páry z nižšího patra přechází přes parní nátrubek a v otvorech kloboučků se rozdělí na velké množství pramínků a bublinek. Bublínky stoupají velkou rychlostí přes kapalinu a v důsledku toho se vytváří nad hladinou kapaliny oblast drobných kapek, případně pěny.



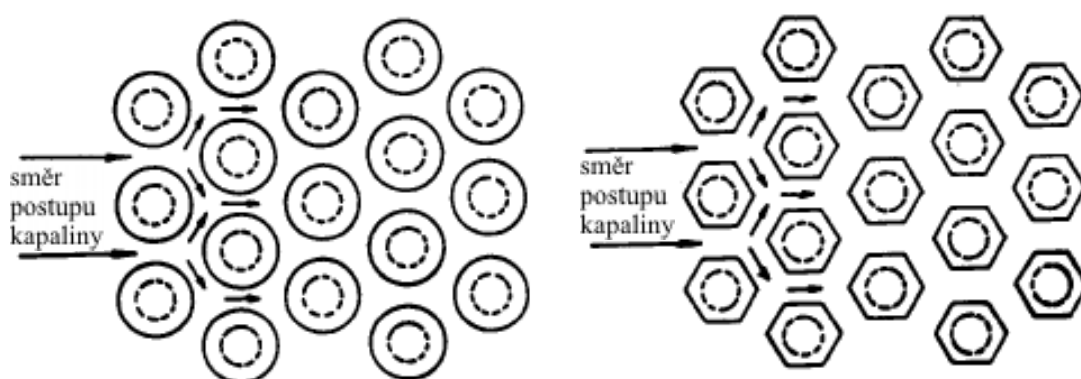
Obrázek 33 Schéma činnosti kloboučkové kolony

Pokusně se zjistilo, že značná část přestupu tepla a látky probíhá právě v této oblasti. Kapalina přichází na patro přes přepadovou rouru, která současně tvoří hydraulický uzávěr patra, pak přetéká skrz přítokovou přihrádku, postupuje okolo kloboučků a po přechodu nad odtokovou přehrádkou opouští patro přepadovou rourou. Odtoková přihrádka je na udržení výšky hladiny kapaliny na patře, kdežto přítoková přihrádka usměrňuje tok kapaliny rovnoměrně po patře.

Velké množství činitelů, často protichůdných, které mají vliv na činnost kolony, dalo za vznik mnohým konstrukcím (obrázek 34) kloboučkových etáží. Většina typů konstrukcí má určitou ohraničenou oblast použití, v které se jejich výhody nejvíc uplatňují.[16]



Obrázek 34 Základní typy kloboučků



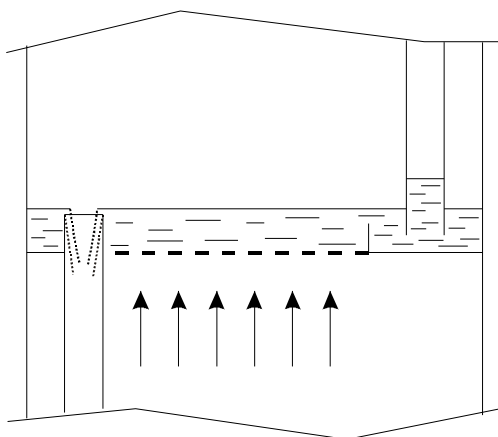
Obrázek 35 Ukázka směru postupu kapaliny

### *Sítové a roštové kolony*

Sítové kolony mají patra bez kloboučků, velkým počtem drobných otvorů průměru 0,8 až 3 mm. Kapalina se na patře udrží díky tlaku přebublávající páry. Výška hladiny se udržuje příhrádkami, nebo vyčnívajícími okraji přepadových rourek. V druhém případě bývají tyto ponořené do nádobek na nižším patře, čímž vytváří hydraulický uzávěr.

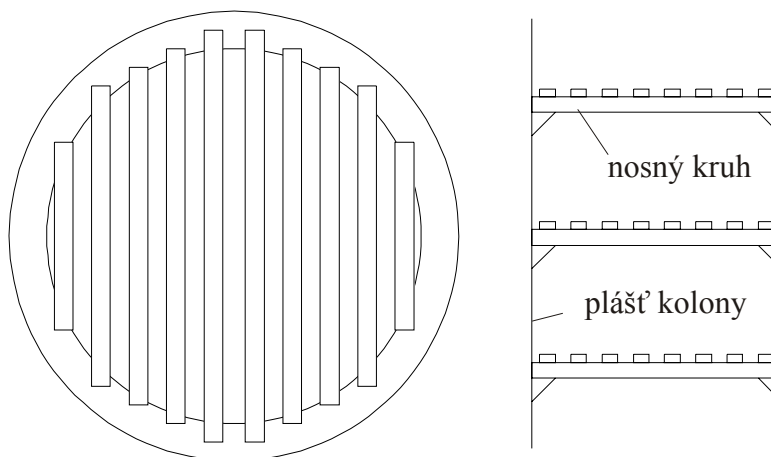
Páry přicházející na patro se v otvorech síťového dna rozptýlí na jemné pramínky a vytváří nad hladinou, tak jako u kloboučkových pater, vrstvu pěny a kapek.

Sítové patra jsou levnější než kloboučkové a když jsou pečlivě konstruované, mají i větší účinnost a přibližně stejné tlakové ztráty. V porovnání s kloboučkovými mají také některé nevýhody. Především nesnášejí tak velké výkyvy výkonu. Při vyšších rychlostech par dochází ke strhávání kapek a naopak při nízkých rychlostech kapalina protéká přes otvory na nižší patro. Také nelze destilovat kapaliny, které jsou náchylné tvořit usazeniny, jelikož se ucpávají otvory v patře.



Obrázek 36 Schéma síťového patra

Patra roštové kolony jsou tvořeny z roštů bez přepadových rour. Rošt se obvykle skládá z řady kovových pásů (**obrázek 37**), nebo je vyrobený z hrubě perforovaného plechu. Kapalina volně prosakuje přes otvory roštu, přičemž se rozdělí na velké množství pramínků a tak přichází do styku s protijdoucími párami. Roštové kolony jsou jakýmsi přechodem mezi náplňovými a patrovými kolonami.



Obrázek 37 Schéma roštového patra

Jednoduchá konstrukce a malá spotřeba materiálu umožňuje zhotovit roštové etáže z dražších, chemicky odolnějších materiálů, takže jsou tyto kolony vhodné i pro dělení agresivnějších kapalin. Vzhledem k otvorům mezi rošty, lze taky oddělovat i znečištěné kapaliny.

Roštové kolony snášejí větší zatížení jako kloboučkové a mají zhruba stejnou, někdy i větší účinnost. Malé tlakové ztráty na patrech umožňují jejich použití i pro vakuovou destilaci.[16]

## 2 VÝPOČETNÍ ČÁST

### 2.1 Řešené příklady

#### Příklad 1: Diferenciální destilace dvousložkové směsi[9]

5 tun roztoku obsahujícího 40% těkavější složky se dělí diferenciální destilací. Vypočítejte množství a složení destilátu, který má obsahovat 80% z celkového množství těkavější složky. Rovnovážné údaje jsou dány vztahem  $y = 4/3x$ , kde  $x, y$  jsou hmotnostní zlomky těkavější složky v kapalině a v páře.

Řešení:

Z materiálové bilance zařízení pro diferenciální destilaci se použije vztah:

$$\ln \frac{F}{L} = \int_{x_L}^{x_F} \frac{dx}{y-x}$$

- tato rovnice platí pro vyjádření množství a koncentrace jak v molových, tak v hmotnostních jednotkách

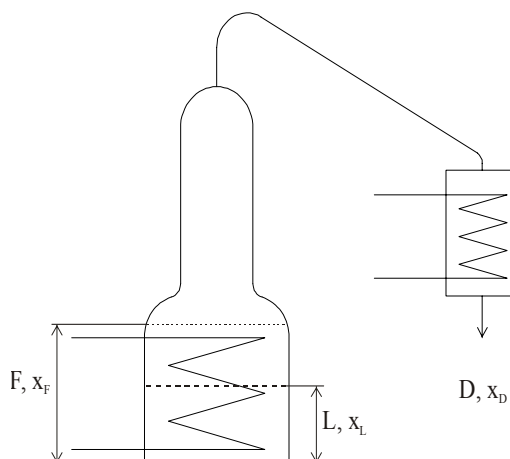


Schéma diferenciální destilace

- po integraci a úpravě:

$$\begin{aligned} \ln \frac{F}{L} &= \int_{x_L}^{x_F} \frac{dx}{\frac{4}{3}x - x} \Rightarrow \ln \frac{F}{L} = \int_{x_L}^{x_F} \frac{dx}{\frac{1}{3}x} \Rightarrow \ln \frac{F}{L} = 3 \int_{x_L}^{x_F} \frac{dx}{x} \Rightarrow \ln \frac{F}{L} = 3 [\ln x]_{x_L}^{x_F} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \ln \frac{F}{L} = 3 [\ln x_F - \ln x_L]_{x_L}^{x_F} \Rightarrow \ln \frac{F}{L} = 3 \ln \frac{x_F}{x_L} \Rightarrow \frac{F}{L} = \frac{x_F^3}{x_L^3} \end{aligned}$$

-tato rovnice obsahuje dvě neznámé  $L$  a  $x_L$ , na její řešení je potřeba ještě jednu rovnici sestavit:

$$Lx_L = Fx_F(1 - x_D)$$

Po dosazení:

$$Lx_L = 5000 \cdot 0,4 \cdot (1 - 0,8) = 400 \text{ kg} \Rightarrow L = \frac{400}{x_L}$$

Řešením předcházejících dvou rovnic dostáváme:

$$\frac{F}{L} = \frac{x_F^3}{x_L^3} \Rightarrow \frac{Fx_L}{400} = \frac{x_F^3}{x_L^3} \Rightarrow \frac{F}{400} = \frac{x_F^3}{x_L^4}$$

po dosazení:

$$\frac{5000}{400} = \frac{0,4^3}{x_L^4} \Rightarrow x_L = \sqrt[4]{\frac{0,064}{12,5}} = 0,2675$$

Množství zbytku:

$$L = \frac{400}{x_L} \Rightarrow L = \frac{400}{0,2675} = 1495 \text{ kg}$$

Celkové množství destilátu:

$$F = L + D \Rightarrow D = F - L$$

Po dosazení:

$$D = 5000 - 1495 = \underline{\underline{3505 \text{ kg}}}$$

Složení destilátu z materiálové bilance:

$$Fx_F = Lx_L + Dx_D \Rightarrow x_D = \frac{Fx_F - Lx_L}{D}$$

Po dosazení:

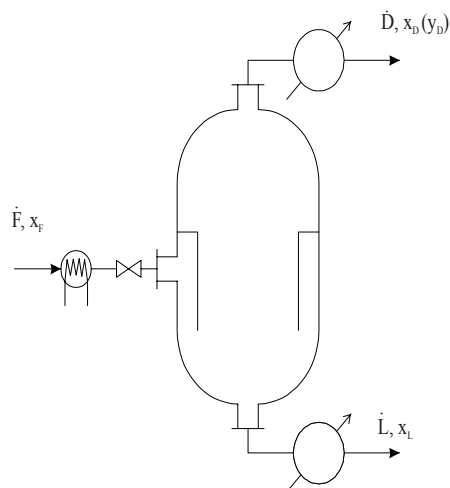
$$x_D = \frac{Fx_F - Lx_L}{D} = \frac{5000 \cdot 0,4 - 400}{3505} = 0,4564 = \underline{\underline{45,64 \text{ hm\%}}} \quad \text{těk. složky}$$

Složení destilátu, který má obsahovat 80 % těkavější složky z původního obsahu kotle, je  **$x_D = 45,64$  hmotnostních %**. A množství destilátu bude **3505 kg**.

## Příklad 2: Látková bilance destilačního zařízení[11]

..

Za provozu vzniká jako odpad vodný roztok obsahující 60 hmotn. % methylalkoholu. Má být destilací zkoncentrován na 98%ní. Odpad má být prakticky prost methanolu. Proved'te látkovou bilanci destilační kolony (hmotnostně a molově) na zpracování 120 litrů 60%ní suroviny za hodinu, je-



li známa její měrná hmotnost při 20°C,  $\rho=895 \text{ kgm}^{-3}$ .

### Řešení:

Podle schéma jsou proudy označeny takto:

$\dot{F}$  – nástřik (surovina),  $\dot{D}$  - destilát,  $\dot{L}$  - množství zbytku

Množství nástřiku:

$$\dot{F} = \frac{120}{1000} \cdot 895 = 107,4 \text{ kg} / \text{h}$$

Celková bilance proudů:

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

Složková bilance pro methanol:

$$\dot{F} x_F = \dot{D} x_D + \dot{L} x_L$$

Jelikož v zadání bylo řečeno, že zbytek neobsahuje methanol ( $x_L = 0$ ), stačí pro výpočet proudů  $\dot{D}$  složková bilance:

$$\dot{D} = \dot{F} \frac{x_F}{x_D}$$

Po dosazení: 
$$\dot{D} = \dot{F} \frac{x_F}{x_D} = 107,4 \cdot \frac{0,60}{0,98} = \underline{\underline{65,7 \text{ kg} / \text{h}}}$$

Množství zbytku se určí z celkové bilance proudů:

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{L} \Rightarrow \dot{L} = \dot{F} - \dot{D} = 107,4 - 65,7 = \underline{\underline{41,7 \text{ kg} / \text{h}}}$$

K provedení látkové bilance v molových jednotkách budou použity již sestavené rovnice látkové bilance. Ovšem proudy se musí vyjádřit v jednotkách látkového množství (kilomol) a jejich složení v molových zlomcích. Nebo můžeme určit látkové množství složek v jednotlivých proudech na základě jejich hmotností a molových hmotností (methylalkohol  $M_e = 32 \text{ kg/kmol}$  označíme jako složku 1 a vodu  $M_v = 18 \text{ kg/kmol}$  jako složku 2).

Látkové množství jednotlivých složek na vstupu:

$$\dot{n}_{1F} = \frac{\dot{F} x_F}{M_e} = \frac{107,4 \cdot 0,60}{32} = 2,01 \text{ kmol} / \text{h}$$

$$\dot{n}_{2F} = \frac{\dot{F} (1 - x_F)}{M_v} = \frac{107,4 \cdot (1 - 0,60)}{18} = 2,39 \text{ kmol} / \text{h}$$

Látkové množství nástřiku:

$$\dot{n}_F = \dot{n}_{1F} + \dot{n}_{2F} = 2,01 + 2,39 = 4,4 \text{ kmol} / \text{h}$$

Pro proud  $\dot{D}$  analogicky platí:

$$\dot{n}_{1D} = \frac{\dot{D} x_D}{M_e} = \frac{65,6 \cdot 0,98}{32} = 2,01 \text{ kmol} / \text{h}$$

Což odpovídá zadání, jelikož ve zbytku nemá být methanol, tak  $\dot{n}_{1F} = \dot{n}_{1D}$

$$\dot{n}_{2D} = \frac{\dot{D} (1 - x_D)}{M_v} = \frac{65,6 \cdot (1 - 0,98)}{18} = 0,07 \text{ kmol} / \text{h}$$

Látkové množství destilátu:

$$\dot{n}_D = \dot{n}_{1D} + \dot{n}_{2D} = 2,01 + 0,07 = \underline{\underline{2,08 \text{ kmol} / \text{h}}}$$

Poněvadž je ve zbytku obsažena pouze složka 2, tak:

$$\dot{n}_L = \dot{n}_{2L} = \frac{\dot{L}}{M_v} = \frac{41,7}{18} = \underline{\underline{2,32 \text{ kmol} / \text{h}}}$$

### **Příklad 3: Výpočet molového složení pár odcházejících z n-tého teoretického patra obohacovací části kolony[9]**

V patrové koloně se destiluje 2000 kg/h směsi obsahující 30 % benzenu a 70 % toluenu. Destilát obsahuje 90 % benzenu a zbytek 95 % toluenu (procenta jsou hmotnostní). Zpětného toku je 40 kmol/h. Je třeba vypočítat molový zlomek benzenu v párech odcházejících z **n-tého** teoretického patra obohacovací části kolony, když víme, že molový zlomek benzenu v kapalině stékající z **n-1** teoretického patra je  $x_{n-1} = 0,68$ . Účinnost etáže je  $\eta = 1$ .

**Řešení:**

Molový zlomek benzenu v parách odcházejících z **n-tého** patra  $y_n$  se stanoví z rovnice pracovní čáry (rovnice 63):

$$y_n = \frac{R}{R+1} x_{n-1} + \frac{1}{R+1} x_D \quad (1)$$

V této rovnici neznáme refluxní poměr  $R$ , který je definovaný rovnicí:

$$R = \frac{\dot{L}_{n+1}}{\dot{D}} = \frac{\dot{L}_D}{\dot{D}}$$

Zde není známo množství destilátu a proto se musí vypočítat molový zlomek těkavější složky (benzenu) v destilátu:

Z Tabulek nalezené molární hmotnosti složek  $M_B = 78 \text{ kg/kmol}$ ,  $M_T = 92 \text{ kg/kmol}$

$$x_B = \frac{\bar{x}_B / M_B}{\bar{x}_B / M_B + \bar{x}_T / M_T} = \frac{0,9 / 78}{0,9 / 78 + 0,1 / 92} = 0,914$$

kde:  $\underline{x}_B$  je molový zlomek a  $\bar{x}_B$  je hmotnostní zlomek

Nyní lze spočítat střední molovou hmotnost destilátu:

$$M_D = M_B x_B + M_T x_T = 78 \cdot 0,914 + 92 \cdot 0,086 = 79,2 \text{ kg / kmol}$$

Množství destilátu se získá z materiálových bilancí:

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

$$\dot{F} x_F = \dot{D} x_D + \dot{L} x_L$$

$$\dot{D} = \dot{F} \frac{x_F - x_L}{x_D - x_L} = 2000 \cdot \frac{0,3 - 0,05}{0,9 - 0,05} = 588,2 \text{ kg / h}$$

resp.

$$\dot{D}^* = \frac{\dot{D}}{M_D} = \frac{588,2}{79,2} = 7,43 \text{ kmol / h}$$

Ted' už lze vypočítat refluxní poměr **R**

$$R = \frac{40}{7,43} = 5,39$$

Nyní je už vše známo, tedy dosazením do rovnice **(1)** se získá výsledek:

$$y_n = \frac{R}{R+1} x_{n-1} + \frac{1}{R+1} x_D = \frac{5,39}{5,39+1} \cdot 0,68 + \frac{1}{5,39+1} \cdot 0,914 = \underline{\underline{0,717}}$$

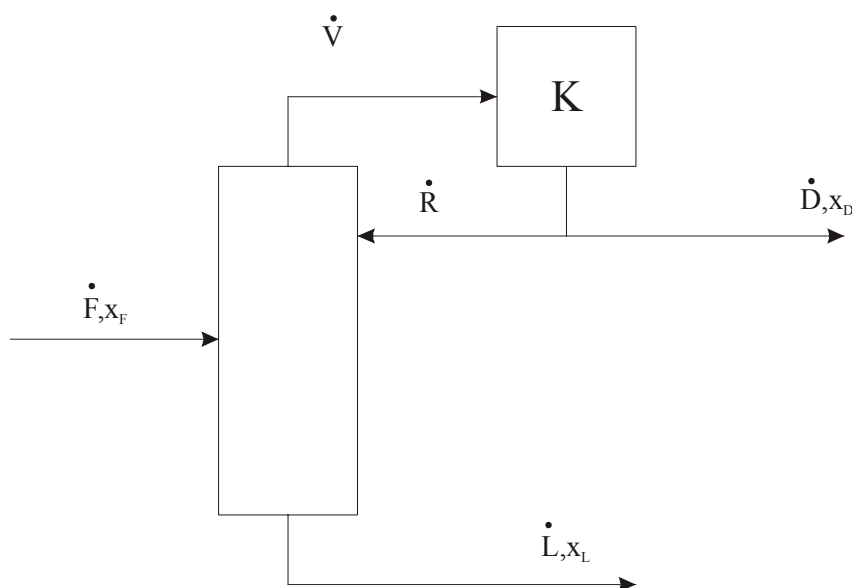
Molové složení pár odcházejících z **n-tého** teoretického patra **RK** je  $y_n = 0,717$ .

#### Příklad 4: Látková bilance destilační kolony s recyklem[11]

V destilační koloně se odděluje 100 kg/h směsi obsahující 40 hmotn. % ethylalkoholu a 60 hmotn. % vody. Produkt přicházející do hlavy kolony z kondenzátoru obsahuje 90 hmotn. % ethylalkoholu, zbytek 98 hmotn. % vody. Množství par odcházejících z hlavy kolony činí 136 kg/h. Část produktu je vrácena zpět do kolony jako zpětný tok (reflux), zbývající část se odebírá jako destilát. Je třeba určit poměr zpětného toku k množství odebíraného destilátu za předpokladu, že složení proudu opouštějícího hlavu kolony, zpětného toku i destilátu je identické.

**Řešení:**

Schéma:



Bilance kolony:

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

Pro ethylalkohol:

$$\dot{F} x_F = \dot{D} x_D + \dot{L} x_L$$

kde  $x_F$ ,  $x_D$  a  $x_L$  jsou hmotnostní zlomky

Řešením těchto dvou rovnic se postupně dostane:

$$\dot{F} x_F = \dot{D} x_D + (\dot{F} - \dot{D}) x_L$$

$$\dot{D} = \dot{F} \frac{x_F - x_L}{x_D - x_L}$$

Po dosazení:

$$\dot{D} = 100 \frac{0,4 - 0,02}{0,9 - 0,02} = 43,2 \text{ kg/h} \text{ a } \dot{L} = \dot{F} - \dot{D} = 100 - 43,2 = 56,8 \text{ kg/h}$$

Celková bilance kondenzátoru:

$$\dot{V} = \dot{R} + \dot{D}$$

z toho

$$\dot{R} = \dot{V} - \dot{D} = 136 - 43,2 = 92,8 \text{ kg/h}$$

Nyní zbývá určit poměr zpětného toku k množství odebíraného destilátu:

$$\frac{\dot{R}}{\dot{D}} = \frac{92,8}{43,2} = \underline{\underline{2,15}}$$

Poměr zpětného toku k množství odebíraného destilátu je **2,15**.

### **Příklad 5: Výpočet kondenzační teploty par[9]**

Vypočítejte kondenzační teplotu par, které obsahují 50 mol.% n-hexanu (**A**) a 50 mol.% n-oktanu (**B**). Závislost tlaku par n-hexanu a n-oktanu je dána Antoineovou rovnicí. Celkový tlak pár 89,3 kPa. Předpokládejte ideální chování dané směsi.

**Řešení:**

Počítáme podle rovnice :

$$y_A = \frac{P_A^0}{P} x_A \quad (1)$$

$$\alpha_A = \frac{(1 - y_A) y_A}{x_A (1 - y_A)} \quad (2)$$

resp. v případě ideálních binárních směsí:

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (3)$$

Rovnicí (1) se vyjádřila rovnováha kapalina – pára ideálních binárních směsí a rovnicí (2) je definována relativní těkavost binárních směsí. Řešením rovnic (1) a (2) bude získáno:

$$P_A^0 = P [\alpha (1 - y_A) + y_A] \quad (4)$$

Kondenzační teplota par se určí nepřímo metodou postupných aproximací tak, že se odhadne teplota, při které se vypočítá z Antoineovy rovnice tlak nasycených par n-hexanu a n-oktanu a z rovnice (4) relativní těkavost. Jestli je odhad teploty správný, rovnice (4) je identická. V opačném případě se provede další aproximace.

Hodnoty konstant v Antoineově rovnici:

| Složka  | A       | B        | C       |
|---------|---------|----------|---------|
| n-Hexan | 6,87773 | 1171,530 | 224,366 |
| n-Oktan | 6,92374 | 1355,126 | 209,517 |

Antoineovy rovnice (**AR**):  $\log P_i^0 = A - \frac{B}{T + C}$

1. Aproximace  $t_k = 105\text{ }^\circ\text{C}$

Tlaky par n-hexanu (A) a n-oktanu (B) z **AR** :

$P_i^0 = 10^{A - \frac{B}{T+C}}$  Jelikož tlak z **AR** vychází v Torrech násobí se pravá strana hodnotou

133,322 a bude si to jako  $w$ . čili pro složku A  $P_A^0 = w 10^{\frac{6,87773 - \frac{1171,53}{105 + 224,366}}{1}} = 279,06 \text{ kPa}$

pro složku B  $P_B^0 = 54,96 \text{ kPa}$

Relativní těkavost pak z rovnice (3):

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{279,06}{54,96} = 5,008$$

Tlak nasycených par n-hexanu:

$$P_A^0 * = P [\alpha (1 - y_A) + y_A] = 89,3 \cdot 10^3 [5,008 (1 - 0,5) + 0,5] = 273,49 \text{ kPa}$$

Z Antoineovy rovnice tlaku  $P_A^0 *$  odpovídá teplota:

$$T^* = \frac{B}{A - \log \frac{P_A^0 *}{w}} - C = \frac{1171,53}{6,87773 - 3,31204} - 224,366 = 104,19^\circ \text{C}$$

Odhad nebyl správný, tudíž provedeme další

2. Aproximace  $t_k = 104,3^\circ \text{C}$

pro složku A  $P_A^0 = 274,24 \text{ kPa}$

pro složku B  $P_B^0 = 53,76 \text{ kPa}$

Relativní těkavost pak z rovnice (3):

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{279,06}{54,96} = 5,101$$

Tlak nasycených par n-hexanu:

$$P_A^0 * = 274,566 \text{ kPa}$$

Z Antoineovy rovnice tlaku  $P_A^0 *$  odpovídá teplota:

$$T^* = \frac{B}{A - \log \frac{P_A^0 *}{w}} - C = 104,34^\circ \text{C}$$

Z Antoineovy rovnice tomuto tlaku odpovídá teplota  $104,3^\circ \text{C}$  což je teplota velmi blízká teplotě odhadnuté.

Správnost výsledku lze zkontrolovat rovnicí:

$$x_A + x_B = P \left( \frac{y_A}{P_A^0} + \frac{y_B}{P_B^0} \right) = 1$$

Tlaky pár složek při  $t = 104,34^\circ\text{C}$

$$P_A^0 = 274,51 \text{ kPa} \text{ a } P_B^0 = 53,82 \text{ kPa}$$

Tedy:

$$x_A + x_B = P \left( \frac{y_A}{P_A^0} + \frac{y_B}{P_B^0} \right) = 86,3 \left( \frac{0,5}{274,51} + \frac{0,5}{53,82} \right) = 0,99 \doteq 1$$

Výpočet je správný. Kondenzační teplota par 50 mol.% n-hexanu a 50 mol.% n-oktanu při celkovém tlaku  $P = 86,3 \text{ kPa}$  je  $t_k = 104,34^\circ\text{C}$ .

### Příklad 6: Výpočet složení parní fáze[9]

Roztok skládající se z 35 hmot.% benzenu, 40 hmot.% toluenu a 25 hmot.% o-xylynu vře při teplotě  $100^\circ\text{C}$ . Kapalná a parní fáze se chová ideálně.

Údaje: Molární hmotnosti složek:  $M_B = 78$ ,  $M_T = 92$ ,  $M_{O-X} = 106$  (vše v kg/kmol)

Závislost tlaku nasycených par na teplotě pro všechny složky je dána Antoineovou rovnicí

Hodnoty konstant A, B a C:

| Kapalina | A       | B        | C       |
|----------|---------|----------|---------|
| Benzen   | 6,89745 | 1206,35  | 220,237 |
| Toluen   | 6,95334 | 1343,943 | 219,377 |
| o-Xylen  | 7,00289 | 1477,519 | 214,024 |

Vypočítejte :

- Složení roztoku v molových zlomcích
- Celkový tlak pár při udaném bodě varu
- Složení parní fáze v molových zlomcích

Řešení:

- Nejprve se vzpočítá molový zlomek všech složek ve směsi:  
- molový zlomek benzenu

$$x_B = \frac{\bar{x}_B / M_B}{\bar{x}_B / M_B + \bar{x}_T / M_T + \bar{x}_{O-X} / M_{O-X}}$$

kde  $\bar{x}_B, \bar{x}_T, \bar{x}_{O-X}$  jsou hmotnostní zlomky daných látek

po dosazení:

$$x_B = \frac{0,35 / 78}{0,35 / 78 + 0,4 / 92 + 0,25 / 106} = \underline{\underline{0,4009}}$$

obdobně pro toluen a o-xylen

$$x_T = \frac{0,4/92}{0,35/78 + 0,4/92 + 0,25/106} = \underline{\underline{0,3884}}$$

$$x_{O-X} = \frac{0,25/106}{0,35/78 + 0,4/92 + 0,25/106} = \underline{\underline{0,2107}}$$

- b) Nyní se vypočítá celkový tlak pár v bodě varu  
 - z Antoineovy rovnice se spočítají tlaky nasycených par při 100 °C

$$\log P_i^0 = A - \frac{B}{T+C}$$

$$P_i^0 = 10^{A - \frac{B}{T+C}}$$

Tedy:

$$P_B^0 = 10^{A - \frac{B}{T+C}} = 10^{6,89745 - \frac{1206,35}{100+220,237}} = 180 \text{ kPa}$$

Obdobně pro toluen a o-xylen:

$$P_T^0 = 74,17 \text{ kPa}$$

$$P_{O-X}^0 = 26,47 \text{ kPa}$$

Parciální tlaky složek v kapalině z Raoultova zákona:

$$P_B = P_B^0 x_B$$

Tedy:

$$P_B = 180 \cdot 0,4009 = 72,162 \text{ kPa}$$

Obdobně pro toluen a o-xylen:

$$P_T = 74,17 \cdot 0,3884 = 28,81 \text{ kPa}$$

$$P_{O-X} = 26,47 \cdot 0,2107 = 5,577 \text{ kPa}$$

Celkový tlak se vypočítají z Daltonova zákona:

$$P = P_B + P_T + P_{O-X} = 72,162 + 28,81 + 5,577 = \underline{\underline{106,549 \text{ kPa}}}$$

- c) Složení parní fáze pak bude:

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{72,162}{106,549} = \underline{\underline{0,6773}}$$

$$y_T = \frac{P_T}{P} = \frac{28,81}{106,549} = \underline{\underline{0,2704}}$$

$$y_{O-X} = \frac{P_{O-X}}{P} = \frac{5,577}{106,549} = \underline{\underline{0,05234}}$$

Celkový tlak pár v bodě varu rovném 100 °C je **106,549 kPa**.

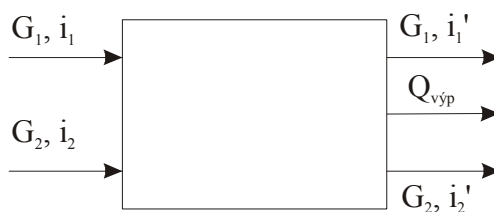
### Příklad 7: Výpočet destilační teploty a spotřeby páry při destilaci přeháněním vodní parou[9]

Z roztoku sulfolanu a benzenu potřebujeme oddestilovat benzen nasycenou vodní parou při celkovém tlaku 106,6 kPa. Stupeň nasycení vodní páry benzenem je 70 %. Do destilačního zařízení se přivádí nasycená pára o tlaku 2atm.

Vypočítejte destilační teplotu a spotřebu vodní páry na destilaci 1000kg benzenu. Destilační zařízení není ohříváno z venku. Tlak sulfonátu při destilační teplotě je prakticky zanedbatelný. Roztok přichází do destilačního zařízení zahřátý na destilační teplotu. Výparné teplo benzenu při destilační teplotě  $\Delta h_{\text{výp}} = 397,746 \text{ kJ/kg}$ . Závislost tlaku par benzenu na teplotě je dána Antoineovou rovnicí.

#### Řešení:

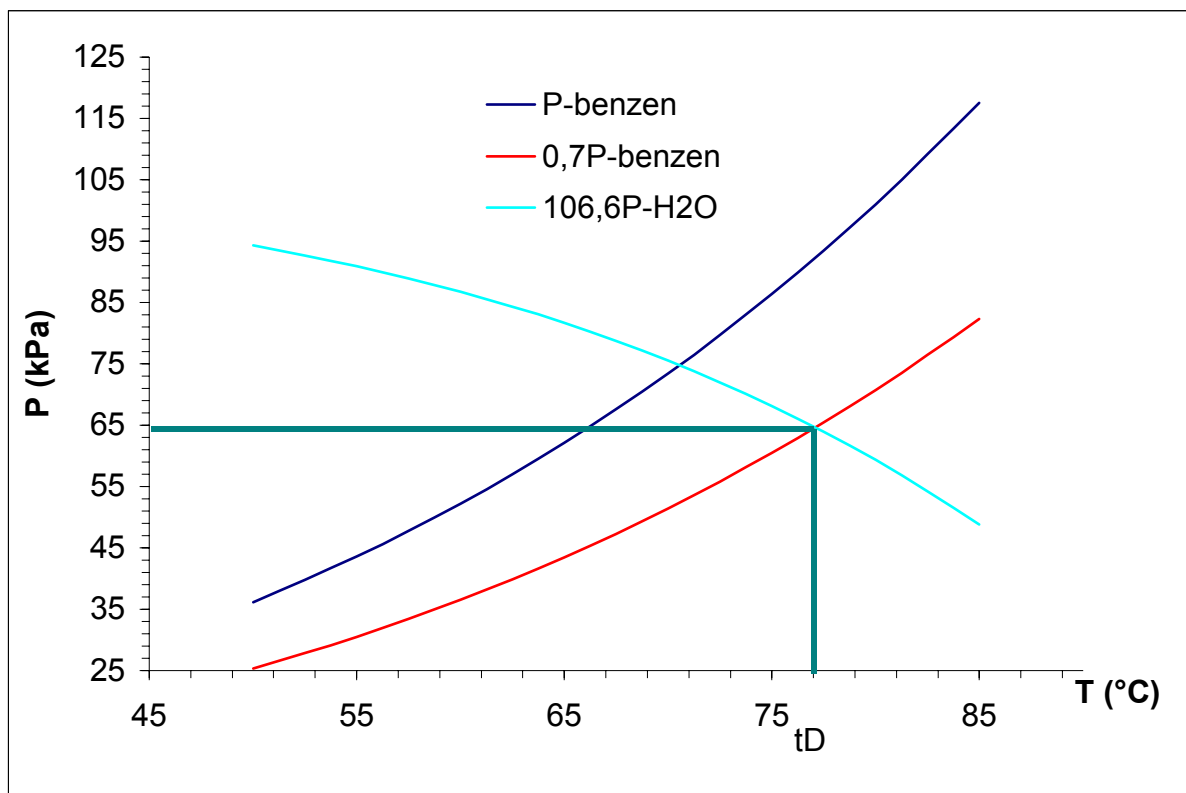
Schéma:



Destilační teplotu se určí graficky . Potřebné údaje jsou k sestrojení grafu:

| T (°C)                           | 50    | 55    | 60    | 65    | 70     | 75    | 80     | 85     |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| <b>P<sub>BENZ</sub> (kPa)</b>    | 36,17 | 43,60 | 52,20 | 62,10 | 73,45  | 86,37 | 101,00 | 117,54 |
| <b>P<sub>H2O</sub> (kPa)</b>     | 12,33 | 15,74 | 19,92 | 25,00 | 311,13 | 38,54 | 47,34  | 57,81  |
| <b>0,7P<sub>BENZ</sub> (kPa)</b> | 25,32 | 30,52 | 36,54 | 43,48 | 51,41  | 60,46 | 70,70  | 82,27  |
| <b>106,6-P<sub>H2O</sub></b>     | 94,32 | 90,92 | 86,74 | 81,65 | 75,50  | 68,11 | 59,31  | 48,85  |

Graf pro určení destilační teploty



Destilační teplotu za předpokladu 100 % nasycení vodní páry benzenem je možné určit graficky z průsečíků křivek  $P_{\text{BENZ}} = f(T)$  a  $106,6 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$ . Ale protože vodní pára je podle zadání nasycena benzenem jen na 70 %, do grafu byla vynesena ještě křivka závislosti  $0,7P_{\text{BENZ}} = f(T)$ . A průsečík této křivky s křivkou  $106,6 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$  udává destilační teplotu.

Destilační teplota  $T_D \cong 76^\circ\text{C}$ , korigovaný tlak par benzenu  $P_B = \beta P_D = 65000 \text{ Pa}$ . A tlak par vody  $P_G = 106,6 - \beta P_D = 41,6 \text{ kPa}$ .

Spotřeba páry se získá z materiálové bilance:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{1\text{H}_2\text{O}} + G_{2\text{H}_2\text{O}}$$

kde  $G_{1\text{H}_2\text{O}}$  je množství destilačního média

$G_{2\text{H}_2\text{O}}$  je pára potřebná na odpaření benzenu a na krytí ztrát tepla

Množství destilačního média se určí ze vztahu :

$$G_{1\text{H}_2\text{O}} = D \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} (P - \beta P_D)}{M_D \beta P_D} = \frac{18 \cdot (106,6 - 65)}{78 \cdot 65} = 147,7 \text{ kg}$$

Množství  $G_{2H_2O}$  se získá z tepelné bilance, která má tvar

$$G_{1H_2O}i_{1H_2O} + G_{2H_2O}i_{2H_2O} = Q_{výp} + G_{1H_2O}i'_{1H_2O} + G_{2H_2O}i'_{2H_2O}$$

Po dosazení:

$$147,7 \cdot 2708,9 + G_{2H_2O} 2708,9 = 1000 \cdot 397,746 + 147,7 \cdot 2637,7 + G_{2H_2O} \cdot 322,8$$

$$G_{2H_2O} = 162,3$$

$$G_{H_2O} = 147,7 + 162,3 = 310 \text{ kg}$$

Spotřeba páry vyšla **310 kg**.

### **Příklad 8: Výpočet rovnovážných dat pro soustavu chovající se ideálně[10]**

Vypočtete pro soustavu benzen – toluen izaobarická rovnovážná data a sestrojte diagramy závislostí:

- a)  $T_{bv} = f(x)$  a  $T_{rb} = f(y)$  (diagram  $t - x, y$ )
- b)  $k_B = f(T)$
- c)  $\alpha_{BT} = f(T)$

a proveďte srovnání pro celkový tlak 53,3 kPa, 101,3 kPa, a 200 kPa. Lze předpokládat, že směsi benzenu a toluenu se za daných podmínek chovají přibližně ideálně jak v plynné, tak i v kapalně fázi. K dispozici jsou údaje o závislostech tenze nasycených par čistých složek na teplotě.

#### **Postup:**

K výpočtu se použije Raoultův zákon. Po rozepsání pro obě složky a spojení se získá:

$$P_B + P_T = P = P_B^0 x_B + P_T^0 x_T$$

jelikož však musí platit  $x_B + x_T = 1$ , lze napsat pro molární zlomek **B** v kapalině vroucí za daného tlaku při určité zvolené teplotě, které odpovídají hodnoty  $P_B^0, P_T^0$ , výraz:

$$x_B = \frac{P - P_T^0}{P_B^0 - P_T^0}$$

Složení páry se vypočítá pak z rovnice:

$$y_B = \frac{P_B^0}{P} x_B$$

Výpočet relativní těkavosti a rovnovážného poměru se provede pomocí rovnic:

$$\alpha_{BT} = \frac{k_B}{k_T} = \frac{y_B}{x_B} \frac{x_T}{y_T} = \frac{P_B^0}{P_T^0} \text{ a } k_B = \frac{y_B}{x_B} = \frac{P_B^0}{P}$$

Výpočet:

Pro pohodlnější a rychlejší práci se nejprve sestrojí diagramy závislostí tenzí par obou čistých složek na teplotě. Požije se k tomu dat z tabulky. S použitím sestrojených grafů se nejdříve stanoví teplota varu čistých složek při daném celkovém tlaku, čímž se vymezí interval, ve kterém lze volit výpočtové teploty.

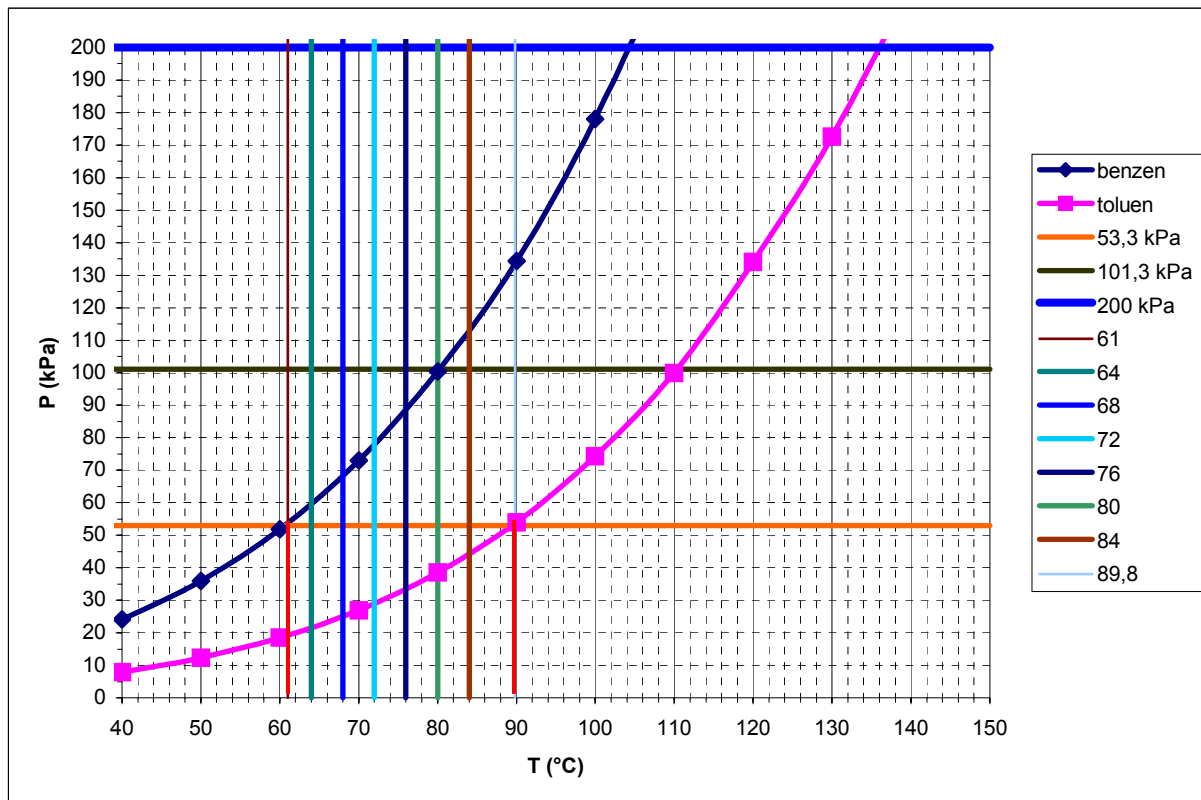
Závislost tenze par nasycených par některých látek (v kPa) na teplotě (°C)

| látko/T        | 40    | 50    | 60    | 70    | 80     | 90     | 100    | 110    | 120    | 130    | 140    | 150    |
|----------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Benzen</b>  | 24,14 | 35,86 | 51,81 | 72,98 | 100,47 | 134,39 | 177,98 | 231,98 | 297,31 | 375,97 | 469,29 | 577,95 |
| <b>Toluen</b>  | 7,88  | 12,35 | 18,60 | 26,98 | 38,62  | 53,94  | 73,49  | 99,86  | 133,99 | 172,65 | 220,25 | 277,71 |
| <b>m-Xylén</b> | 2,60  | -     | 6,75  | -     | 15,43  | -      | 31,76  | -      | 59,83  | -      | 104,60 | -      |
| <b>Metanol</b> | 34,73 | 54,13 | 83,33 | -     | 178,78 | 252,91 | 349,44 | 474,76 | 633,41 | -      | -      | -      |
| <b>Etanol</b>  | 18,04 | 29,62 | 47,02 | 72,33 | 108,34 | 158,25 | 225,71 | 314,77 | 429,96 | -      | -      | -      |

Teploty varu čistých složek při výpočtových tlacích:

|                            |      |       |       |
|----------------------------|------|-------|-------|
| <b>P (kPa)</b>             | 53,3 | 101,3 | 200   |
| <b>T<sub>vB</sub> (°C)</b> | 60,7 | 80,2  | 104,4 |
| <b>T<sub>vT</sub> (°C)</b> | 89,7 | 110,8 | 136,0 |

Po nalezení intervalu (pro 53,3 kPa 60,7 °C a 89,7 °C) si jej rozdělíme na několik úseků, v tomto případě bylo zvoleno šest hodnot. Pro všechny teploty v tomto intervalu (zvolené + krajní) se odečteme z grafu tlaky pro obě teploty



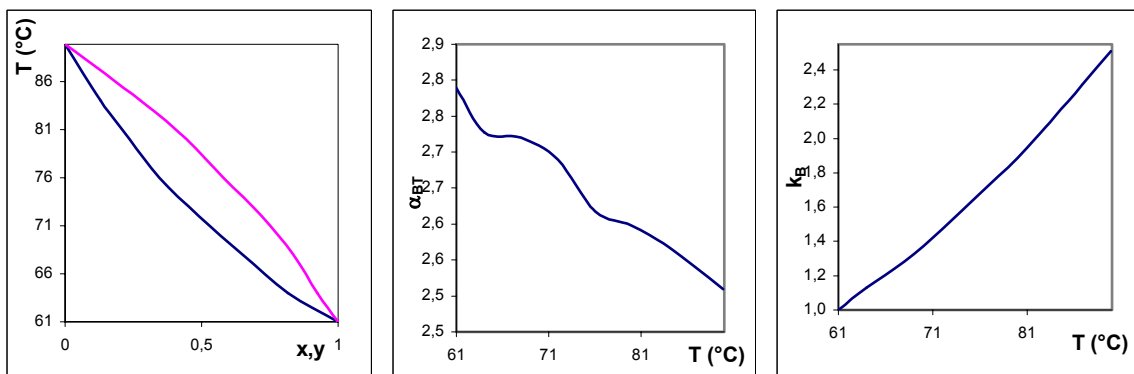
Poté stačí dopočítat hodnoty pomocí uvedených vztahů.

Vypočtené hodnoty:

Hodnoty jsou trochu zkreslené díky špatnému odečítání. (Např. v prvním řádku měla být teplota 60,7 °C a tlak 53,3 kPa)

| T (°C) | $P_B^0$ (kPa) | $P_T^0$ (kPa) | $P - P_T^0$ | $P_B - P_T^0$ | $x_B$ | $y_B$ | $k_B$ | $\alpha_{BT}$ |
|--------|---------------|---------------|-------------|---------------|-------|-------|-------|---------------|
| 61     | 53            | 19            | 34          | 34            | 1,00  | 1,00  | 1,00  | 2,79          |
| 64     | 60            | 22            | 31          | 38            | 0,82  | 0,92  | 1,13  | 2,73          |
| 68     | 68            | 25            | 28          | 43            | 0,65  | 0,84  | 1,28  | 2,72          |
| 72     | 78            | 29            | 24          | 49            | 0,49  | 0,72  | 1,47  | 2,69          |
| 76     | 89            | 34            | 19          | 55            | 0,35  | 0,58  | 1,68  | 2,62          |
| 80     | 100           | 38,5          | 14,5        | 61,5          | 0,24  | 0,44  | 1,89  | 2,60          |
| 84     | 113           | 44            | 9           | 69            | 0,13  | 0,28  | 2,13  | 2,57          |
| 89,9   | 133           | 53            | 0           | 80            | 0,00  | 0,00  | 2,51  | 2,51          |

Nyní se již lehce sestrojí požadované grafy:



## 2.2 Neřešené příklady

### Úloha 1

Diferenciální destilací je třeba rozdělit 2500 kg binárního roztoku, který obsahuje 35 hmot. % těkavější látky. Rovnice rovnovážné křivky v úseku, v kterém probíhá destilace, je vyjádřena rovnicí  $\bar{y} = \frac{3}{2} \bar{x}$ . ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  jsou hmotnostní zlomky). Vypočítejte:

- Hmotnostní zlomek těkavější složky ve zbytku, jestliže do destilátu přejde 80 % z původního množství těkavější složky.
- Množství zbytku
- Hmotnostní zlomek těkavější složky

$$(\bar{x}_L = 0,205; L = 854 \text{ kg}; D = 1646 \text{ kg}; \bar{x}_D = 0,425)$$

### Úloha 2

Vypočítejte kondenzační teplotu par, které obsahují 40 mol. % n-heptanu a 60 mol. % n-oktanu při tlaku 98,7 kPa. Závislost tlaku na teplotě je dána Antoineovou rovnicí.

Konstanty v rovnici :

| Složka   | A       | B        | C       |
|----------|---------|----------|---------|
| n-heptan | 6,90319 | 1268,586 | 216,954 |
| n-oktan  | 6,92374 | 1355,126 | 209,517 |

$$(t = 117 \text{ } ^\circ\text{C})$$

**Úloha 3**

Proveďte látkovou bilanci na zpracování 500 litrů suroviny za hodinu. Surovina obsahuje 55 hm % methanolu. Destilací má být zkoncentrován na 99 %ní. Zbytek prakticky nemá obsahovat methanol. Měrná hmotnost suroviny je  $915 \text{ kg/m}^3$ .

$$(D = 254,17 \text{ kg/h}; L = 203,33 \text{ kg/h}; n_D = 8,00 \text{ kmol/h}; n_L = 11,3 \text{ kmol/h})$$

**Úloha 4**

Do nepřetržitě pracující rektifikační kolony se nastříkuje kapalina, která obsahuje 24 % těkavější složky. Destilát obsahuje 95 %, zbytek 3 % těkavější složky (% jsou molové). Do deflegmátora přichází 850 kmol/h pár, průtok zpětného toku je 670 kmol/h. Jaké je množství zbytku?

$$(\dot{L} = 608,6 \text{ kmol/h})$$

**Úloha 5**

Do nepřetržitě pracující patrové kolony se přivádí při teplotě varu 6000 kg/h nástříku, který se skládá z 30 % benzenu a 70 % toluenu. Destilát obsahuje 90 % benzenu, zbytek 95 % toluenu (% jsou hmotnostní). Refluxní poměr  $R = 5,38$ .

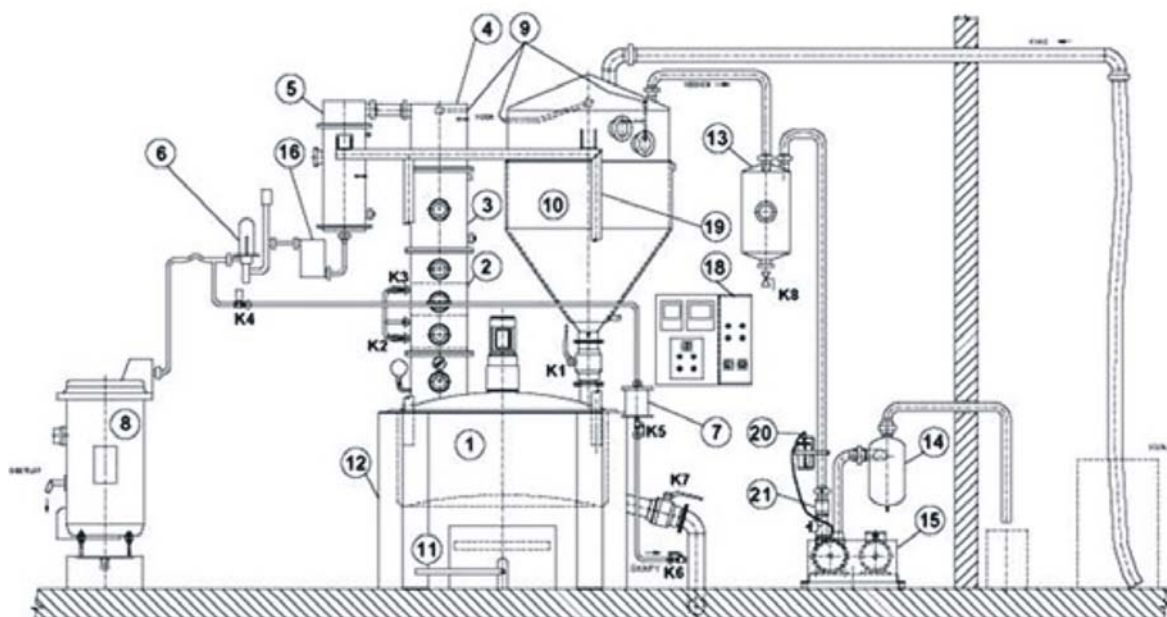
Vypočítejte molový zlomek benzenu v kapalině stékající na m-té patro v ochuzovací části kolony  $x_{m-1}$ , když molový zlomek benzenu v parách odcházejících z m-tého patra  $y_m = 0,28$ .

$$(x_{m-1} = 0,225)$$

### 3 PRAKTICKÉ APARATURY

#### 3.1 Pěstitecké pálenice se surovinovým kotlem a rektifikační kolonou

typ KPD



1. Vařák, 2. Rektifikační část kolony, 3. Deflegmátor, 4. Katalyzátor, 5. Kondenzátor, 6. Epruveta s lihoměrem, 7. Přepouštěcí aparatura, 8. Kontrolní objemové a lihové měřidlo, 9. Proplachovací zařízení, 10. Nádrž na kvas, 11. Plynový poloautomatický hořák, 12. Nerezová kotlina s vnitřní izolací, 13. Bezpečnostní a odlučovací nádoba, 14. Odlučovač oleje, 15. Vývěva, 16. Dochlazovač destilátu, 18. Ovládací panel, 19. Nosná konstrukce, 20. Mazací přístroj, 21. Zpětná klapka

#### Surovinový kotel

Plochá vertikální válcová nádoba, jejíž dno, válcová část nádoby a pokrývka kotle jsou měděné. K vybavení kotle patří měděné článkové míchadlo, které kopíruje tvar dna, elektromotor a převodovka se svislou hřídelí, nalévací hrdlo, výpustný kohout, nahlédací a čistící otvor. Pro vytápění tohoto typu pálenice doporučujeme plyn. Zařízení pro plynový otop je standardní součástí dodávky. Pod kotel dodáváme izolační desku pro ochranu podlahové dlažby.

#### Rektifikační kolona s deflegmátorem a katalyzátorem

Rektifikační část je 3-patrová, deflegmátor je tvořen trubkovým svazkem, katalyzátor má měděnou výplň.

Pára vstupuje z vařáku do dolní části kolony, která slouží k odlučování pěny a dostává se ke spodní části rektifikační kolony a probublává vrstvou kapaliny na jednotlivých

patrech. Na patrech se pára obohacuje o lihovou složku a odděluje od vody a dalších nežádoucích látek. Každé patro pracuje jako samostatný destilační stupeň. Poté pára odchází do deflegmátoru a nástavce s katalyzátorem a oplachovým zařízením. V deflegmátoru dochází ke zchlazení části lihových par. Páry zkondenzované v deflegmátoru vytváří zpětný tok (reflux). Velikostí zpětného toku (chlazením deflegmátoru) řídíme celý destilační proces. Při velkém zpětném toku dostáváme destilát o vyšší lihovitosti, při malém zpětném toku je výsledný destilát méně lihovitý. V horním nástavci kolony je umístěn katalyzátor na kterém se lihové páry zbavují karcinogenních ethylkarbamátů a kyanidů. Pro dokonalou regulaci destilačního procesu je kolona vybavena snímačem teploty lihových par, který slouží k regulaci přívodu chladicí vody do deflegmátoru prostřednictvím elektromagnetického ventilu. Tato regulace umožňuje optimalizaci spotřeby chladicí vody při ochlazování deflegmátoru a tím usnadňuje celkovou obsluhu. Současně zajišťuje stabilitu a citlivou regulaci celého procesu. K tomu přispívá i možnost velmi přesného měření teploty digitálním teploměrem. Provozní režim je řízen automaticky a nevyžaduje obsluhu.

### **Kondenzátor**

Nerezový aparát s trubkovým svazkem k postupnému zkondenzování lihových par. Za kondenzátorem je zařazen nerezový dochlazovač, kde se horký kondenzát ochlazuje na požadovanou teplotu a epruveta vybavená orientačním skleněným lihoměrem. Režim chlazení je řízen a nevyžaduje obsluhu.

### **Epruveta s kontrolním lihoměrem**

Nerezová sestava epruvety se skleněnou baňkou, která chrání uvnitř plovoucí lihoměr pro kontrolu lihovitosti destilátu před vtokem do lihového měřidla.

### **Přepouštěcí armatura**

Ventil s nádobkou sloužící k oddělení úkapů a dokapů od jádra destilátu

### **Kontrolní lihové měřidlo**

Nerezová měřicí soustava

**Proplachovací zařízení**

Mycí hlavice umístěná v horní části kolony – v nástavci s katalyzátorem, slouží k čištění (proplachu) celé kolony. Voda se rozstřikuje po celém průřezu nástavce, přes záklopký proteče dolů do vařáku, odkud se vypustí.

**Nádrž na kvas**

Nerezová nádoba o shodném objemu jako surovinový kotel, vyhřívána odpadní chladicí vodou, vybavena průzorem a vnitřní sprchovací hlavicí. Slouží k nasátí kvasu pomocí vývěvy a předebrátí kvasu před napouštěním do kotle.

**Plynový hořák**

Slouží k snadnému a bezpečnému ohřevu zpracovávaného kvasu. Změna výkonu se provádí přepínačem na ovládacím bloku automatiky.

**Kotlina**

Kotlina z nerez. materiálu tvoří hlavní nosný prvek celé aparatury a vytváří spalovací prostor pro hořák. Dokonalá vnitřní tepelná izolace brání nežádoucímu prohřátí povrchu a tím snižuje nebezpečí popálení.

**Bezpečnostní odlučovací nádrž**

Tato nádoba pracuje jako odlučovač případných kapek kvasu, které by se mohly dostat až do vývěvy a negativně ovlivnit její životnost.

**Odlučovač oleje**

Tato nádoba je součástí systému vývěvy, slouží k zamezení úniku oleje z vývěvy.

**Vývěva**

Zařízení pro získání podtlaku v systému sání kvasu. Používá se rotační, mazaná olejem.

**Dochlazovač**

Velmi malý nerezový výměník (chladič), který má za úkol ochladit získaný kondenzát na požadovanou teplotu při minimální spotřebě vody.

**Ovládání a rozvod vody**

Rozvaděč pro ovládání chladicích a oplachových vod je součástí zařízení včetně veškerých potřebných propojení a ventilů.

**Elektrovýbava**

Součástí dodávky je elektrorozvaděč a veškeré ovládací, regulační, signalizační a propojovací prvky, vše propojeno do plně funkčního celku. Zařízení se pouze připojí na třífázovou zásuvku.

**Nosná konstrukce**

Jednoduchá a lehká konstrukce z nerezového profilu, která přímo navazuje na nerez. kotlinu, nese veškeré prvky destilační aparatury. Tím je minimalizován nárok na prostor pro instalaci celého zařízení, obsluha má veškeré ovládací prvky soustředěny do přehledného celku a zařízení není závislé na stavební konstrukci budovy a může být umístěno v prostoru, v případě potřeby snadno přemístěno na jiné stanoviště.

Zařízení v uspořádání na schématu dovoluje řešit většinu problémů, se kterými se lze při destilaci setkat, je velmi flexibilní a dovoluje celou řadu pracovních režimů, které lze v praxi využívat. Zařízení se zabudovaným katalyzátorem splňuje nejpřísnější kritéria na obsah škodlivých látek v destilátu.

**Materiály a provedení jednotlivých částí**

Všechny části aparatury, které přicházejí do styku s technologickým médiem, jsou z nerezové oceli tř. 17. Vnější povrchy jsou broušeny. Varný kotel a katalyzátor jsou z mědi. Povrchy měděných pokrývek jsou leskle tepány a matově mořeny. Rozvody chladicích a oplachovacích vody jsou z měděných trubek. Řemeslné zpracování celé aparatury je na velmi vysoké úrovni, což zaručuje značnou spolehlivost a životnost.[14]



Obrázek 38 Ukázka destilační aparatury



plynový otop je standardní součástí dodávky. Pod kotel doporučujeme povrch podlahy ze žáruvzdorného materiálu, např. šamot.

### **Sběrná nádoba**

Horizontální nádoba opatřená stavoznakem. Nádoba je celonerezová, obsah podle velikosti surovinového kotle. Nádoba je uložena na podstavci.

### **Chladiče**

Válcové vertikální nádoby s nerezovým trubkovým svazkem. Teplosměnná plocha je dimenzovaná dle velikostní řady od 2,5 m<sup>2</sup> do 6 m<sup>2</sup>. Oba chladiče mají potřebné uložení.

### **Epruvety**

Nerezová sestava epruvety se skleněnou baňkou, která chrání uvnitř plovoucí lihoměr pro kontrolu lihovitosti destilátu před vtokem do lihového měřidla.

### **Propojovací potrubí**

Na straně par měděné, na straně kondenzátu nerezové včetně armatur. Součástí dodávky jsou dvě nerezové epruvety umístěné na výstupu destilátu z chladičů.

### **Kontrolní lihové měřidlo**

Nerezová měřicí soustava Zehr – malý typ.

### **Přídavný deflegmátor**

Válcová vertikální nádoba s nerezovým trubkovým svazkem.

### **Materiály a provedení jednotlivých částí**

Všechny části aparatury, které přicházejí do styku s technologickým médiem, jsou z mědi a nerezové oceli tř. 17. Vnější povrchy chladičů, sběrné nádoby a přídavného deflegmátoru jsou broušeny. Povrchy měděných pokryvek a deflegmátorů jsou leskle tepány a matově mořeny.[14]

## 4 ZÁVĚR

Hlavním cílem tvorby tohoto textu bylo seznámit studenty fakulty technologické, studující předmět Procesní inženýrství II, se základními principy zpracovatelského procesu destilace a rektifikace. V textu jsem se snažil uvést a vysvětlit co nejvíce informací o daném tématu. Jsem si vědom toho, že o destilaci a rektifikaci by bylo možné napsat daleko víc, ale myslím si, že pro účel jaký by tento text měl plnit, je uvedený obsah zcela postačující, jelikož tématickou náplní výše uvedeného předmětu je seznámit studenty se základními principy technologických procesů.

V první části tohoto dokumentu jsem se zaměřil na vysvětlení fázové rovnováhy kapalných směsí. Uvedl jsem zde nejdůležitější zákony, o které se teorie fázové rovnováhy opírá. Je zde ukázáno, jak vypadá rovnováha v ideální směsi a jak v reálné směsi. Popsal jsem zde také, jak lze sestavit fázové diagramy, které jsou velmi důležité při destilačních výpočtech.

V další části jsem se věnoval teoretickému rozboru jednotlivých principů, které jsou v praxi používány k destilaci směsí. U každého principu je uvedeno zjednodušené schéma zařízení, pro lepší pochopení funkce zařízení, a analytické výpočty, platící u daného principu.

V následující části jsou uvedeny řešené příklady, v nichž je ukázáno použití výše uvedených analytických vztahů v úkolech, které mají praktičtější charakter. Úkoly jsou vybírány tak, aby svou obtížností vyhovovaly osnovám předmětu. Dále je uvedeno několik neřešených příkladů, na kterých si student vyzkouší své poznatky z probraného učiva. Všechny příklady jsem si propočítal a ověřil tak správnost výsledků.

Na závěr jsem uvedl schéma a popis praktických zařízení pro destilaci surovin, aby si student představil, jak může vypadat skutečné zařízení, fungující na principech, o kterých se v předešlých kapitolách učil.

## 5 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

|           |      |                                              |           |
|-----------|------|----------------------------------------------|-----------|
| $\alpha$  | .... | relativní těkavost                           | [-]       |
| $A, B, C$ | .... | konstanty rovnic (19), (20)                  |           |
| $D$       | .... | destilát                                     | [kg]      |
| $\dot{D}$ | .... | tok produktu (destilátu)                     | [kmol/s]  |
| $w$       | .... | přepočítací konstanta                        | [Pa/Torr] |
| $F$       | .... | počáteční obsah kotle, nástřík               | [kg]      |
| $\dot{F}$ | .... | nástřík                                      | [kmol/s]  |
| $G$       | .... | množství páry                                | [kg]      |
| $h$       | .... | výparné teplo                                | [J/kg]    |
| $i$       | .... | entalpie dané složky                         | [J/kg]    |
| $\gamma$  | .... | aktivitní koeficient                         | [-]       |
| $L$       | .... | zbytek                                       | [kg]      |
| $\dot{L}$ | .... | tok zbytku                                   | [kmol/s]  |
| $M_i$     | .... | molární hmotnost dané látky                  | [kg/kmol] |
| $M$       | .... | obsah látkového množství v destilačním kotli | [kg]      |
| $M_p$     | .... | počáteční obsah destilačního kotle           | [kg]      |
| $M_k$     | .... | obsah zbytku v destilačním kotli             | [kg]      |
| $P$       | .... | tlak                                         | [Pa]      |
| $P_i$     | .... | parciální tlak složky $i$ v parní fázi       | [Pa]      |
| $P_i^0$   | .... | tlak nasycených par čisté složky $i$         | [Pa]      |
| $Q$       | .... | množství tepla                               | [J]       |
| $q$       | .... | pomocná veličina                             | [-]       |
| $r_D$     | .... | kondenzační teplo                            | [J/kg]    |
| $R$       | .... | refluxní poměr                               | [-]       |
| $\dot{R}$ | .... | zpětný tok                                   | [kg/s]    |
| $x$       | .... | molový zlomek složky v kapalině              | [-]       |
| $\bar{x}$ | .... | hmotnostní zlomek složky v kapalině          | [-]       |
| $y$       | .... | molový zlomek složky v páře                  | [-]       |
| $\bar{y}$ | .... | hmotnostní zlomek složky v páře              | [-]       |

$T$  .... teplota [°C]

Význam indexů:

$A$  .... vztahuje se k složce  $A$

$B$  .... vztahuje se k složce  $B$

$D, F, L, V$  .... vztahuje se ke složkám  $D, F, L, V$  nebo tokům  $\dot{D}, \dot{F}, \dot{L}, \dot{V}$

$k$  .... vztahuje se konečnému stavu

$K$  .... vztahuje se ke kondenzátoru

$p$  .... vztahuje se k počátečnímu stavu

$P$  .... vztahuje se k parnímu kotli

$Z$  .... vztahuje se ke ztrátám

## 6 SEZNAM OBRÁZKŮ

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázek 1 Ideální binární směs .....                                                                                    | 9  |
| Obrázek 2 Směs s kladnou odchylkou od Raoultova zákona, se složkami vzájemně nerozpustnými .....                        | 11 |
| Obrázek 3 Diagram $p$ - $x$ ideální binární směsi .....                                                                 | 12 |
| Obrázek 4 Diagram $t$ - $x$ ideální směsi .....                                                                         | 13 |
| Obrázek 5 Diagram $x$ - $y$ ideální binární směsi.....                                                                  | 14 |
| Obrázek 6 Diagram $p$ - $x$ pro směs, která nemá konstantní bod varu (benzen toluen) .....                              | 20 |
| Obrázek 7 Diagram $t$ - $x$ pro směs, která nemá konstantní bod varu (benzen toluen) .....                              | 21 |
| Obrázek 8 Diagram $x$ - $y$ pro směs benzen-toluen .....                                                                | 22 |
| Obrázek 9 Diagram $p$ - $x$ pro směs kys. dusičná – voda.....                                                           | 24 |
| Obrázek 10 Diagram $t$ - $x$ pro směs kys. dusičná-voda .....                                                           | 25 |
| Obrázek 11 Diagram $x$ - $y$ pro směs kyselina dusičná – voda .....                                                     | 26 |
| Obrázek 12 Diagram $p$ - $x$ a $t$ - $x$ pro směs s minimálním bodem varu (ethylalkohol-voda) .....                     | 27 |
| Obrázek 13 Diagram $x$ - $y$ pro směs ethanol-voda.....                                                                 | 27 |
| Obrázek 14 Diagram vzájemné rozpustnosti fenolu a vody.....                                                             | 29 |
| Obrázek 15 Diagram $t$ - $x$ pro nemísitelné kapaliny .....                                                             | 30 |
| Obrázek 16 Diagram $y$ - $x$ směsi dvou dokonale nerozpustných kapalin.....                                             | 31 |
| Obrázek 17 Základní schéma destilace binárních směsí a - přetržitá destilace, b- nepřetržitá destilace.....             | 35 |
| Obrázek 18 Schéma rovnovážné destilace .....                                                                            | 36 |
| Obrázek 19 Vliv poměru $L/D$ na složení destilátu při rovnovážné destilaci .....                                        | 37 |
| Obrázek 20 Schéma diferenciální destilace.....                                                                          | 39 |
| Obrázek 21 Grafický výpočet integrálu z rovnice 20 .....                                                                | 40 |
| Obrázek 22 Určení destilační teploty kapalin při destilaci vodní parou při tlacích a – 101.3, b - 40 a c – 9.3 kPa..... | 43 |
| Obrázek 23 Schéma nepřetržitě pracující rektifikační kolony.....                                                        | 46 |
| Obrázek 24 Základní symboly pro odvození rovnic nepřetržité rektifikace.....                                            | 47 |
| Obrázek 25 Pracovní čára obohacovací části kolony.....                                                                  | 51 |
| Obrázek 26 Pracovní čáry RK - určení počtu pater .....                                                                  | 54 |
| Obrázek 27 Proudové schéma nástřikového patra při různých druzích nástřiku .....                                        | 56 |
| Obrázek 28 Tepelné schéma rektifikační kolony .....                                                                     | 58 |
| Obrázek 29 Schéma rektifikačního zařízení na periodický provoz.....                                                     | 60 |
| Obrázek 30 Schéma rektifikačního zařízení na nepřetržitý provoz .....                                                   | 61 |
| Obrázek 31 Schéma náplňové kolony.....                                                                                  | 63 |
| Obrázek 32 Některé tvary náplní .....                                                                                   | 64 |
| Obrázek 33 Schéma činnosti kloboučkové kolony .....                                                                     | 65 |
| Obrázek 34 Základní typy kloboučků.....                                                                                 | 65 |
| Obrázek 35 Ukázka směru postupu kapaliny .....                                                                          | 66 |
| Obrázek 36 Schéma síťového patra .....                                                                                  | 67 |
| Obrázek 37 Schéma roštového patra .....                                                                                 | 67 |
| Obrázek 38 Ukázka destilační aparatury .....                                                                            | 90 |

## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kasatkin, G., A.: Základní pochody a zařízení chemické technologie II, SNTL Praha, druhé vydání, 1958
- [2] Kolomazník, K.: Teorie technologických procesů I, VUT Brno, FT Zlín, 1975
- [3] Míka, V.: Základy chemického inženýrství, SNTL Praha, II. vydání, 1981
- [4] Šimek, L., Hrnčířik, J.: Fyzikální chemie I, ediční středisko VUT Brno
- [5] [www.kchbi.stuba.sk/pedagogika/download.asp](http://www.kchbi.stuba.sk/pedagogika/download.asp), 2004-11-29
- [6] Pecha, I., Remtová, K.: Chemické procesy, SNTL Praha, první vydání, 1987
- [7] Štěrbáček, Z.: Kolony s perforovanými patry a přetoky, SNTL Praha, první vydání, 1968
- [8] Pilař, A., Nývlt, J., Machač, I.: Chemické inženýrství III, SNTL Praha, ALFA Bratislava, I. vydání, 1972
- [9] Heinrich, J., a kolektiv: Příklady a úlohy z chemického inženýrství, ALFA Bratislava, I. vydání, 1970
- [10] Pilař, A., a kolektiv.: Příklady chemicko – inženýrských výpočtů III, SNTL Praha, ALFA Bratislava, I. vydání, 1973
- [11] Pilař, A., a kolektiv.: Příklady chemicko – inženýrských výpočtů I, SNTL Praha, ALFA Bratislava, I. vydání, 1973
- [12] [www.merkat.cz](http://www.merkat.cz), 2005-02-04
- [13] [www.verkon.cz](http://www.verkon.cz), 2005-02-04
- [14] [www.destila.cz](http://www.destila.cz), 2005-02-04
- [15] Míka, V., Neužil, L., Vlček, J. a kol: Chemickoinženýrské výpočty II, Vydavatelství VŠCHT, třetí vydání, ISBN-80-7080-255-3, 1997
- [16] Kossaczky, E., Surový, J.: Chemické inženýrství II, ALFA Bratislava, II. vydání, 1968
- [17] [www.schoolscience.co.uk/content/4/chemistry/petroleum/know1/4/flash/distillation](http://www.schoolscience.co.uk/content/4/chemistry/petroleum/know1/4/flash/distillation), 2005-05-20
- [18] [www.answers.com](http://www.answers.com), 2005-05-20
- [19] <http://science.howstuffworks.com>, 2005-05-20
- [20] [www.vseved.cz](http://www.vseved.cz), 2005-05-15
- [21] [www.converter.cz](http://www.converter.cz), 2005-04-20