

SVETOMIR MILOJEVIĆ

Fakultet tehničkih nauka,  
Kosovska Mitrovica,  
Kosovo and Metohia, Serbia

STRUČNI RAD

620.168.3+66.048.3:661.185-3+  
+661.722

## OSVEŽIMO NAŠE ZNANJE SEPARACIONI PROCESI I – Azeotropska rektifikacija

*U seriji od dva članka analizira se problematika razdvajanja azeotropskih smeša (I deo) i projektovanje destilacionih uređaja (II deo). U ovom članku se definiše ravnoteža između pare i tečnosti kako kod idealnih tako i kod neidealnih sistema, značaj koeficijenata aktivnosti koje treba definisati kod razmatranja ravnoteže neidealnih sistema, teorijski aspekt azeotropne rektifikacije i izbor optimalnog ravnotežnog modifikatora (azeotropnog agensa).*

Pri projektovanju separacionih procesa u kojima je suštinski fenomen prenosa mase, neophodno je poznavanje ravnoteže sistema, materijalnog bilansa i kinetike procesa, jer od toga upravo zavisi konstruktivno rešenje postrojenja i izbor optimalnih uređaja koji se uklapaju u željeno postrojenje.

Razume se da ovakav generalni pristup može da bude jednostavniji ili komplikovaniji za rešenje, pre svega u zavisnosti od broja komponenata u sistemu, idealnosti ili neidealnosti ravnoteže sistema, industrijskog zahteva u pogledu separabilnosti komponenata itd.

Upravo se sa ovako složenom problematikom susrećemo pri projektovanju destilacionih postrojenja za separaciju izrazito neidealnih smeša iz kojih treba dobiti približno čiste komponente azeotropnom ili ekstraktivnom rektifikacijom. Poznato je da se azeotropna rektifikacija koristi za razdvajanje komponenata vrlo bliskih isparljivosti, ili kod binarnih sistema kod kojih se javlja azeotrop, tako da je relativna isparljivost jednaka jedinici. Kako, na primer, se kod sistema etanol–voda i izopropanol–voda stvaraju azeotropne smeše, a kod sistema sirćetna kiselina–voda postoji oblast gde je relativna isparljivost bliska jedinici, za potpuno uklanjanje vode iz ovih binarnih smeša koristiti se azeotropna rektifikacija.

Princip separacije, azeotropnom rektifikacijom, svodi se na to da se u polaznu binarnu smešu doda određena komponenta (tzv. entrejner) koja ima ulogu ravnotežnog modifikatora, tj. povećava relativnu isparljivost početnog binarnog rastvora.

Mehanizam ovog fenomena zasniva se na činjenici da je dodatna komponenta (enterijer) tako odabrana da ima jači afinitet za jednu od komponenata iz binarne smeše, stvarajući sa njom pojačanu isparljivost zbog pozitivnog koeficijenta aktivnosti. Dodatna komponenta treba da ima još jednu važnu kvalitativnu osobinu da,

pored pojačane isparljivosti sa datom komponentom ili sa obe komponente, gradi heterogeni azeotrop sa minimumom tačke ključanja. Na taj način se na vrhu azeotropne rektifikacione kolone, kao najisparljivija, pojavljuje para azeotropne smeše, čijom kondenzacijom nastaje dvofazni tečni sloj. Od praktičnog inženjerskog značaja je upravo najvažnije kakva je raspodela komponenata početne binarne smeše, ali i dodatne komponente u jednom i drugom tečnom sloju heterogenog azeotropa.

Na slici 1 je prikazan osnovni koncept azeotropne rektifikacije. U azeotropnoj koloni se formira azeotrop koji u obliku pare odlazi na vrhu K–1 u kondenzator IT–2.

Posle kondenzacije heterogeni azeotrop se hladi i odvodi u separator gde se raslojava na organski i vodeni sloj. Organski sloj se vraća kao refleksna tečnost u azeotropnu kolonu, a vodeni sloj odlazi u drugu kolonu gde se vrši razdvajanje, na vrhu azeotropne smeše, a sa dna se odvodi čista voda. Ovim se omogućuje kontinualno izdvajanje jedne i druge komponente sa dne kolone K–1 i K–2, a da se pri tome dodatna komponenta permanentno održava u gornjim delovima obe kolone recirkulišući preko kondenzatora, hladnjaka i dekantera tečnih faza.

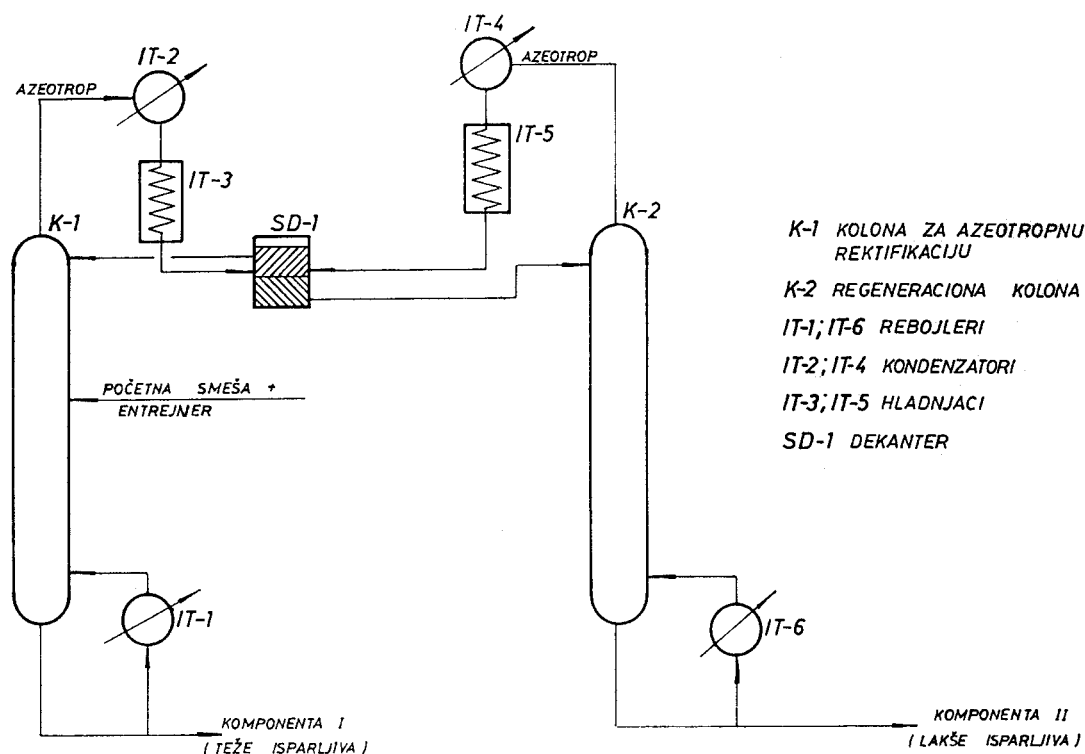
Ovaj osnovni koncept rešavanja rektifikacione separacije azeotropskog sistema se često u cilju efikasnije i bolje separacije upotpunjuje dopunskim elementima (dopunskom kolonom, istiskivačem entrejnera i sl.).

Metodologija projektovanja rektifikacije azeotropskog sistema počiva na istim principima koji važe za rektifikaciju multikomponentnih sistema, pošto je azeotropski sistem izrazito neidealan trokomponentni sistem.

Proračun može da bude aproksimativan, rigorozan od poda do poda i to raznim metodama, a interesantno je i razmatranje trokomponentnog azeotropskog sistema grafički na trojnom dijagramu.

Upotreba samo klasičnog proračuna za multikomponentnu, odnosno azeotropsku rektifikaciju, za koji se danas u svetu koriste gotovi programi za računar, za projektanta je rizično iz više razloga.

Adresa autora: S. Milojević, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Knjaza Miloša br. 7, Kosovo i Metohija  
Rad primljen: Januar 20, 2005  
Rad prihvaćen: April 30, 2005



Slika 1. Uređaj za azeotropnu rektifikaciju  
Figure 1. Unit for azeotrope rectification

Prvi razlog je što se na startu u ovom slučaju ne javlja samo binarna azeotropna smeša, već je prisutna multikomponentna smeša, po pravilu raznih komponenta koje najčešće iako su niske koncentracije mogu da ozbiljno poremete ravnotežu tako da je upotreba ravnotežnih podataka već u prvoj fazi izradi projekta diskutabilna, nesigurna. Čak i onda kad se zaista prisustvo drugih komponenta može da zanemari, postavlja se pitanje koliko su ravnotežni podaci pouzdani za proračun multikomponentne rektifikacije. Svakako da je za ubeđljiv odgovor za ovu nedoumicu najbolje izvesti odgovarajući eksperiment.

Drugi razlog za rizik, koji se na osnovu našeg iskustva može samo eksperimentalno otkloniti, vezan je za sklop i razmere uređaja koji se uklapaju u konačno postrojenje. Tu pre svega dolazi pitanje koliko kolona je potrebno za izgradnju optimalne azeotropne rektifikacije konkretnog sistema. Da li je dovoljna samo azeotropna i regeneraciona kolona ili ih treba više? Da li je potrebna preliminarna separacija neželjenih lakših, odnosno težih komponenta nekom fleš destilacijom ili pak nekom drugom separacijom?

Pored ostalog, postoji još tipičan problem za koji je potreban eksperiment, a to je pitanje brzine razdvajanja dve tečne faze heterogenog azeotropa. Naime, tečne faze heterogenog azeotropa se brže ili sporije razdvajaju pre svega u zavisnosti od prirode komponenta i eventualnog prisustva malih količina primesa, kao i od temperature tečne smeše. Poznato je da refluksna tečnost

treba da se vrati u kolonu što bliže temperaturi ključanja da ne bi deo kolone pri vrhu bio nepotrebno upotrebljen samo kao toplotni razmenjivač. Znači, potrebno je eksperimentalno utvrditi optimalne uslove za separaciju dvofazne tečnosti, jer od toga zavisi konstrukciono rešenje separatora-dekantera. Za sve ove probleme sigurno je eksperiment najbolje rešenje. Na osnovu sopstvenog iskustva, jedino treba oceniti koji i kakvi eksperimenti su najcelishodniji da se upotrebe.

Eksperimenti većih razmera – pilot plant – tipa, ne dolaze u obzir zbog velikih investicionih troškova, tako da su eksperimenti izvedeni na manjoj laboratorijskoj aparaturi, koja je prema potrebi sastavljena od azeotropne kolone odgovarajuće veličine i pratećih elemenata neophodnih za praćenje procesa separacije na njoj, u najvećem broju slučajeva dovoljni za prikupljanje neophodnih projektnih parametara za proračun industrijskog postrojenja.

Polazeći od glavnog problema, pitanja ravnotežnih uslova i njihovog uticaja na potreban broj teorijskih podova, dolazi se lako do zaključka da se na laboratorijskoj koloni može vrlo dobro simulirati i odrediti potreban broj teorijskih podova koristeći konkretnu industrijsku smešu za koju se azeotropna rektifikacija projektuje. Imajući na raspoloženju set laboratorijskih staklenih kolona kojima se poznatim metodama sa standardnim smešama odredili broj teorijskih podova i pored toga glave kolone za azeotropnu rektifikaciju kao i ostalu opremu, može se sklopiti laboratorijski rektifikacioni uređaj upravo onakav kakav odgovara za konkretan azeo-

tropski sistem. Koristeći literaturu o laboratorijskoj rektifikaciji [1–4], metodologija eksperimentalnog istraživanja se može definisati na sledeći način. Najpre se teorijski uradi proračun azeotropnog sistema i odredi potreban broj teorijskih podova. Na osnovu ovako izvedenog proračuna, od laboratorijskih elemenata se sklopa diskontinualna laboratorijska kolona, i ispita razdvajanje smeše pri totalnom refleksu. Na ovaj način je određen broj teorijskih podova, dovoljan da se na vrhu azeotropne kolone oformi azeotropna smeša. Određivanjem sastava na vrhu i dnu kolone, utvrdi se podudarnost, odnosno odstupanje računskih i eksperimentalno dobijenih rezultata. Ove informacije posluže da se na kraju sklopi aparatura za kontinualnu rektifikaciju na kojoj se realizuju glavni eksperimenti. Ispitivanjem smeše najpre pri diskontinualnom a zatim pri kontinualnim uslovima rada, konačno se potpuno simulira kontinualan rad azeotropne rektifikacione kolone. Ovom relativno jednostavnom eksperimentalnom tehnikom dobija se potvrda potrebnog, prethodno proračunatog broja stupnjeva, ali i stiče neposredno iskustvo sa karakteristikama separacije konkretne industrijske azeotropne smeše, što projektantu daje veliko pouzdanje pri konačnom uobličavanju separacionog procesa. Navedna metodologija praćena eksperimentalnim istraživanjem je korisna posebno kod separacije sistema izopropanol–voda–benzol.

## RAVNOTEŽA FAZA

### Ravnoteža para–tečnost

Preduslov za definisanje operacije destilacije je poznavanje ravnotežnih parametara komponenata u sistemu koji se definiše. U najopštijem obliku za zatvoren višefazni sistem koji je u mehaničkoj ravnoteži, kriterijum ravnoteže pri  $P=\text{const.}$  i  $T=\text{const.}$  izražava se Gibbsovom funkcijom:

$$d(G)_{PT} = 0 \quad (1)$$

Fizičko značenje ove funkcije je u sledećem: sve promene sistema koje se odigravaju u ravnotežnom stanju (pri konstantnom  $P$  i  $T$ ) neće izazvati promenu Gibbsove slobodne energije.

Za kvantitativno opisivanje ravnoteže uveden je pojam idealan gas, idealna tečnost, idealna gasna smeša i idealna tečna smeša.

Idealan gas se pokorava jednačini idealnog gasnog stanja:

$$PV = RT \quad (1)$$

Kod idealnih smeša ne postoji interakcija između različitih molekula komponenata koje se mešaju. Nema nikakve pojave toplote mešanja, a zapremine su aditivne.

Uvođenje pojma idealnosti bitno je pre svega zbog mogućnosti definisanja realnih gasova, realnih gasnih smeša, realnih tečnosti i realnih tečnih rastvora. Kod realnih komponenata zapremine nisu aditivne pri mešanju, a takođe pojavljuje se određena toplota mešanja. Ra-

zlog ovome je pojava interakcije između različitih molekula komponenata koje se mešaju.

Neidealnost je izražena kod tečnih smeša i gasovitih smeša na višim pritiscima, dok se gasne smeše na niskim pritiscima mogu tretirati kao idealne. Posebno bitne veličine za destilaciju su one koje povezuju koncentracije komponenata u tečnosti i pari kada su one u ravnoteži. To su koeficijent raspodele  $K_i$  i relativna isparljivost  $\alpha_{ij}$ ,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (3)$$

### Idealni ravnotežni sistemi

Kod idealnih tečnih sistema ravnoteža zavisi samo od temperature i pritiska. Koeficijent raspodele se naziva ravnotežna konstanta i obeležava se sa  $K^\circ$ .

Idealna gasna smeša se u čitavoj oblasti koncentracije pokorava Daltonovom, a idealan rastvor Raulovom zakonu.

Prema Daltonovom zakonu, ukupni pritisak u gasnoj smeši jednak je sumi parcijalnih pritisaka komponenata koje čine tu smešu.

$$P = \sum_{i=1}^{i=n} p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (4)$$

Takođe, parcijalni pritisak komponente  $i$  u gasnoj smeši je proporcionalan molskom udelu te komponente.

$$p_i = P y_i \quad (5)$$

Raulov zakon povezuje parcijalni pritisak  $p_i$ , komponente  $i$  u parnoj smeši sa koncentracijom te komponente u tečnosti  $x_i$ , sa kojom je parna smeša u ravnoteži. Konstanta proporcionalnosti je napon pare te komponente na temperaturi sistema.

$$p_i = P_i^\circ \cdot x_i \quad (6)$$

Na osnovu Daltonovog i Raulovog zakona, koeficijent raspodele  $K_i$  jednak je:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^\circ}{P} = K_i^\circ \quad (7)$$

i naziva se konstanta ravnoteže.

Takođe, relativna isparljivost se izražava kao odnos napona pare komponenata  $i$  i  $j$  na temperaturi smeše.

$$(\alpha_{ij})_{id} = \frac{K_i^\circ}{K_j^\circ} = \frac{P_i^\circ}{P_j^\circ} \quad (8)$$

Na konstantnoj temperaturi  $\alpha_{ij}$  je konstantna vrednost.

### Neidealni ravnotežni sistemi

Stepen odstupanja neidealnosti nakog realnog sistema određuje se preko pomoćnih termodinamičkih fun-

koja, kao što su: stišljivost, fugacitet, aktivnost, koeficijent fugaciteta i koeficijent aktivnosti.

Primenom kriterijuma ravnoteže (1), na zatvoren višefazni multikomponentni sistem pri konstantnoj temperaturi i pritisku, dobija se važna jednačina ravnoteže:

$$\mu_i = \mu_i'' = \mu_i''' = \dots \quad (9)$$

Veličina  $\mu_i$  predstavlja parcijalnu molarnu Gibbsovu slobodnu energiju, definisana je jednačinom:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = G_T \quad (10)$$

( $n_j$  – molovi svih ostalih komponenti osim  $n_i$ ) i naziva se hemijski potencijal.

Za idealnu gasnu smešu hemijski potencijal komponente  $i$  izražen preko pritiska jednak je:

$$d(\mu_i)_T = (RT d \ln p_i)_T \quad (11)$$

Identična jednačina za realnu gasnu smešu glasi:

$$d(\mu_i)_T = (RT d \ln \bar{f}_i)_T \quad (12)$$

Lewis je prvi uveo veličinu ( $\bar{f}_i$ ) koju je nazvao fugacitet. Na osnovu jednačina (11) i (12) vidi se da fugacitet kod realnih odgovara parcijalnom pritisku kod idealnih smeša.

Na niskim pritiscima i kod realnih smeša fugacitet postaje jednak parcijalnom pritisku. Korišćenjem fugaciteta za tečnu i parnu fazu u ravnoteži, na osnovu jednačine (9) sledi:

$$\bar{f}_{iv} = \bar{f}_{il} \quad (13)$$

U stanju ravnoteže fugacitet komponente  $i$  u parnoj fazi jednak je fugacitetu te komponente u tečnom rastvoru. Veza fugaciteta i pritiska ostvarena je preko koeficijenta fugaciteta  $\varphi_i$ , za čistu komponentu  $i$  koeficijent fugaciteta je:

$$\varphi_i^o = \frac{\bar{f}_i^o}{P} \quad (14)$$

Za komponentu  $i$  u parnoj smeši:

$$\varphi_{iv} = \frac{\bar{f}_{iv}}{y_i \cdot P} \quad (15)$$

a za komponentu  $i$  u tečnom rastvoru:

$$\bar{\varphi}_{il} = \frac{\bar{f}_{il}}{x_i \cdot P} \quad (16)$$

Lewis i Randall su povezali fugacitet čiste komponente  $f_i^o$  sa fugacitetom te komponente u idealnoj smeši  $f_i$ .

Za parnu fazu:

$$\bar{f}_{iv} = y_i \cdot f_{iv}^o \quad (17)$$

Za tečnu fazu:

$$\bar{f}_{il} = x_i \cdot f_{il}^o \quad (18)$$

Na niskim pritiscima neidealni gas se približava idealnom  $\bar{f}_{iv} \rightarrow p_i$ ;  $\bar{\varphi}_{iv} \rightarrow 1$ ; a približavanjem idealnom rastvoru u tečnosti:  $f_{il}^o \rightarrow P_i^o$ ;  $\varphi_{il}^o \rightarrow P_i^o/P$ ;  $\bar{f}_{il} \rightarrow x_i P_i^o$ ;  $\bar{\varphi}_{il} \rightarrow P_i^o/P$ .

Aktivnost predstavlja odnos fugaciteta komponente u smeši prema njenom fugacitetu u nekom standardnom stanju.

Kod proučavanja ponašanja smeša kao standardno stanje često se usvaja stanje čiste komponente  $i$  na pritisku i temperaturi smeše. Pri tome se aktivnost predstavlja jednačinom:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i^o} \quad (19)$$

Na osnovu jednačina (17), (18) i (19) za idealnu parnu smešu je  $a_i = y_i$ , a za idealni tečni rastvor  $a_i = x_i$ .

$$a_{iv} = \gamma_{iv} \cdot y_i \quad (20)$$

$$a_{il} = \gamma_{il} \cdot x_i \quad (21)$$

Koeficijent aktivnosti  $\gamma \rightarrow 1$ , kada se ponašanje smeše približava idealnom. Korišćenjem pomoćnih termodinamičkih funkcija i osnovne jednačine ravnoteže (13), ravnotežni odnos  $K_i$  može se izraziti na različite načine:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_{il} \cdot f_{il}^o}{\gamma_{iv} \cdot f_{iv}^o} = \frac{\bar{\varphi}_{il} \cdot P}{\gamma_{iv} \cdot f_{iv}^o} = \frac{\gamma_{il} \cdot f_{il}^o}{\bar{\varphi}_{iv} \cdot P} \quad (22)$$

Jednačina (22) ima veliku primenu kod proračuna destilacionih uređaja za separaciju realnih (smeša) sistema, a koristi se i na višim pritiscima. Na atmosferskom i nižim pritiscima većina sistema pokazuje približno idealno ponašanje u pari, dok tečni rastvori pokazuju, realno ponašanje. Za  $f_{il}^o = P_i^o$  kada  $\bar{\varphi}_{iv} \rightarrow 1$ , iz jednačine (22) dobija se koeficijent raspodele  $K_i$  u funkciji od ravnotežne konstante  $K_i^o$ .

$$K_i = \frac{\gamma_{il} \cdot f_{il}^o}{\bar{\varphi}_{iv} \cdot P} = \frac{\gamma_{il} \cdot P_i^o}{1 \cdot P} \approx \gamma_{il} \cdot \frac{P_i^o}{P} = \gamma_{il} \cdot K_i^o \quad (23)$$

Primena jednačine (23) za izračunavanje destilacionih uređaja, moguća je ako za komponente tečne smeše, koja se separiše, postoje podaci o koeficijentima aktivnosti u tečnosti, kao i krive napona pare u funkciji od temperature. U praksi se ova jednačina najčešće koristi za proračun industrijskih destilacionih sistema koji rade na atmosferskom i nižim pritiscima.

### Značaj koeficijenta aktivnosti

Prethodna diskusija pokazuje da je koeficijent aktivnosti izuzetno bitna veličina za praktičan proračun ravnotežnih sastava realnih para i tečnosti. Ravnoteža je ispitivana na različitim pritiscima i temperaturama tako da su i ravnotežni podaci sakupljeni u literaturi dati za različita stanja [5]. Da bi koeficijent aktivnosti prilagodili za korišćenje, treba poznavati funkcije:

$$\gamma_i = f(P)_{T, x_1, x_2, \dots, x_n} \quad (24)$$

$$\gamma_i = f(T)_{P, x_1, x_2, \dots, x_n} \quad (25)$$

$$\gamma_i = f(x_i)_{P, T} \quad (26)$$

Zavisnost koeficijenta aktivnosti od pritiska pri konstantnoj temperaturi i sastavu izračunava se jednačinom:

$$\ln \frac{(\gamma_i)_{P_2}}{(\gamma_i)_{P_1}} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} (\bar{V}_i - V_i^\circ) dP \quad (27)$$

Za izračunavanje integrala potrebno je poznavanje zavisnosti podintegralne funkcije od pritiska. Praktično, zbog nestišljivosti kod tečnih i čvrstih faza, razlika  $(\bar{V}_i - V_i^\circ)$  malo zavisi od pritiska, tako da je  $(\bar{V}_i - V_i^\circ) = \text{const.}$  Ova aproksimacija uprošćava izračunavanje integrala tako da se jednačina (27) transformiše u oblik:

$$\ln \frac{(\gamma_i)_{P_2}}{(\gamma_i)_{P_1}} = \frac{\bar{V}_i - V_i^\circ}{RT} (P_2 - P_1) \quad (28)$$

Zavisnost koeficijenta aktivnosti od temperature pri konstantnom pritisku i sastavu data je jednačinom:

$$\ln \frac{(\gamma_i)_{T_2}}{(\gamma_i)_{T_1}} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} (\bar{H}_i - H_i^\circ) \frac{dT}{T^2} \quad (29)$$

Za izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponente  $i$  na različitim temperaturama neophodno je poznavati funkciju:

$$(\bar{H}_i - H_i^\circ) = f(T)_{P, x_1, x_2, \dots, x_n} \quad (30)$$

Ako se temperature  $T_1$  i  $T_2$  malo razlikuju, zavisnost (30) može se aproksimirati sa  $(\bar{H}_i - H_i^\circ) = \text{const.}$  U tom slučaju jednačina (29) se transformiše u pogodan oblik za korišćenje:

$$\ln \frac{(\gamma_i)_{T_2}}{(\gamma_i)_{T_1}} = \frac{K}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \quad (31)$$

Funkcije, koje izražavaju zavisnost aktivnosti i koeficijent aktivnosti od sastava pri konstantnoj temperaturi i konstantnom pritisku, baziraju na Gibbs–Dixem–ovoj jednačini. Za jedan mol smeše ona je definisana jednačinom:

$$x_1 \frac{\partial \mu_i}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_i}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \mu_i}{\partial x_3} + \dots + x_k \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} = 0 \quad [T, P] \quad (32)$$

Analogna jednačina koja povezuje koeficijente aktivnosti ima oblik:

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + \dots + x_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial x_k} = 0 \quad [T, P] \quad (33)$$

Jednačina (33) se rešava na osnovu relativno malog broja eksperimentalnih podataka. Pri tome se dobija eksplicitna zavisnost koeficijenata aktivnosti u funkciji od sastava, pri konstantnom pritisku i temperaturi.

Neki karakteristični primeri zavisnosti koeficijenta aktivnosti od sastava tečne faze dati u literaturi [6], prikazani su na slici 2.

Sistem metanol–voda pokazuje umereno pozitivno odstupanje. Sistem etanol–voda pokazuje značajno pozitivno odstupanje tako da se stvara azeotrop sa minimalnom temperaturom ključanja. Kod sistem hloroform–benzol odstupanje je negativno ali nema azeotrop, dok se kod sistema hloroform–acetone zbog velikog negativnog odstupanja formira azeotrop sa maksimalnom temperaturom ključanja.

Pogodna veličina za razmatranje odstupanja sistema od neidealnosti jeste i relativna isparljivost  $\alpha_{ij}$ . Kod sistema sa idealnom parnom i realnom tečnom fazom, ona se može predstaviti jednačinom:

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_{ij}}{\gamma_{ji}} (\alpha_{ij})_{id} \quad (34)$$

ili jednačinom:

$$\frac{\alpha_{ij}}{(\alpha_{ij})_{id}} = \frac{\gamma_{ij}}{\gamma_{ji}} \quad (35)$$

Vidi se da odnos koeficijenta aktivnosti datih komponenta u tečnoj fazi kvantitativno pokazuje stepen odstupanja sistema od idealnosti.

Kako koeficijenti aktivnosti zavise od pritiska, temperature i sastava, i relativna isparljivost kod neidealnih sistema zavisi od istih veličina.

Definisanje ravnoteže binarnog ili multikomponentnog sistema preko relativne isparljivosti ima prednosti kod praktičnog proračunavanja separacije. Na osnovu vrednosti  $\alpha_{12}$  kod binarnih sistema ili  $\alpha_{ik,tk}$  kod multikomponentnih sistema ocenjuje se da li je razdvajanje moguće prostom destilacijom, slučaj kada je  $\alpha_{12} > 1$ , odnosno  $\alpha_{k,tk} > 1$ , ili je neophodno primeniti azeotropnu rektifikaciju kada su vrednosti  $\alpha_{12}$  i  $\alpha_{k,tk}$  bliske ili jednake jedinici u određenoj oblasti koncentracija.

Upravno snimanje krivih  $\lg \alpha_{ij} = f(x_i)$  omogućava da se utvrdi da li dati sistem ima azeotrop ili ne. Matematička formulacija azeotropnog sastava preko relativne isparljivosti data je jednačinom:

– za binarni sistem:

$$\lg \alpha_{12} = 0, \text{ odnosno } \alpha_{12} = 1 \quad (36)$$

– za multikomponentalni sistem:

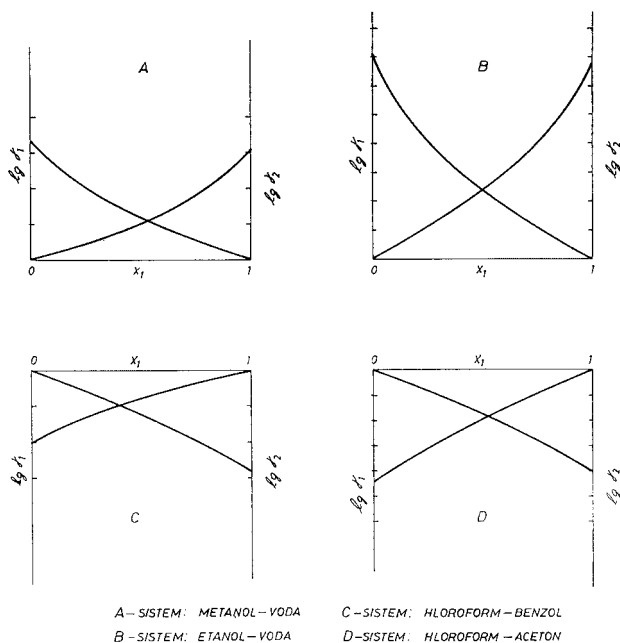
$$\lg \alpha_{ij} = 0, \text{ odnosno } \alpha_{ij} = 1 \quad (37)$$

Na osnovu jednačine (34) za azeotropni sastav važi:

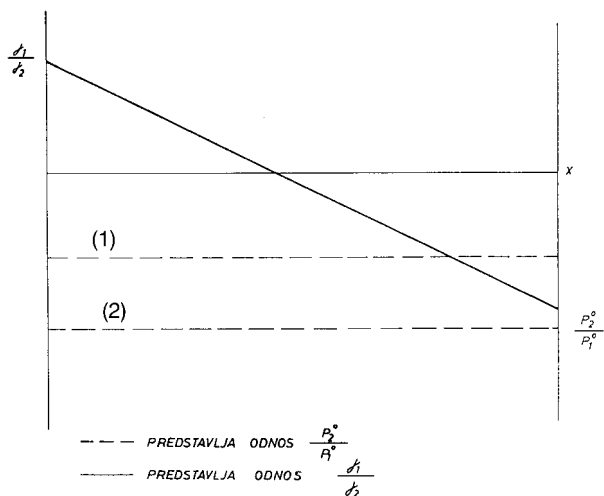
$$\frac{\gamma_{ij}}{\gamma_{ji}} = \frac{P_i^\circ}{P_j^\circ} \quad (38)$$

Snimanjem odnosa  $\gamma_{ij} / \gamma_{ji} = f(x_i, P)_T$  za neki binarni sistem i ucrtavanjem konstante  $P_i^\circ / P_j^\circ = P_2^\circ / P_1^\circ = \text{const.}$  za dato  $T$  može se utvrditi da li sistem na toj temperaturi ima azeotrop ili ne (slika 3).

Koeficijenti  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  izraženi preko odnosa  $\gamma_1 / \gamma_2$  odgovaraju određenom sastavu ali i njemu odgovarajućem



Slika 2. Tipična zavisnost koeficijenta aktivnosti od sastava tečnog rastvora pri konstantnom pritisku  
Figure 2. Characteristic dependence of the activity coefficient on the composition of the liquid solution at constant pressure



Slika 3. Prikaz binarnog sistema koji ima azeotropnu smešu i binarnog sistema koji nema azeotropnu smešu  
Figure 3. Graphical presentation of binary systems which have and do not have an azeotrope mixture

pritisku, jer se  $P$  menja u funkciji od sastava za svaku temperaturu ( $T = \text{const.}$ ), za koju se sistem posmatra.

Na slici 3 je predstavljen binarni sistem sa azeotropom i bez azeotropa. Gornja isprekidana linija se odnosi na sistem koji ima azeotrop, a donja na sistem koji nema azeotrop.

Vrednost relativne isparljivosti bliska jedinici pokazuje da je sistem teško separisati, odnosno da za njegovu separaciju treba rektifikaciona kolona sa velikim brojem teorijskih podova. Ako, pak, sistem ima azeo-

trop, komponente koje ga grade nije moguće razdvojiti ni sa kolonom koja odgovara beskonačnom broju podova. U tom slučaju iz polazne smeše se može odvojiti komponenta koja je u višku u odnosu na azeotropni sastav.

### Teorijsko razmatranje azeotropne rektifikacije i izbor ravnotežnog modifikatora (azeotropnog agensa)

Teorijski, azeotropna rektifikacija se razmatra na osnovu dopunske energije mešanja neidealnih sistema  $g^E$ , odnosno funkcije:

$$\Phi = \frac{g^E}{2,303RT} = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \cdot \lg \gamma_i \quad (39)$$

Za trokomponentni sistem koji se sastoji iz komponenta zadate smeše 1 i 2 i azeotropnog agensa  $\langle p \rangle$  navedena funkcija ima oblik:

$$\Phi = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_p \lg \gamma_p \quad (40)$$

Diferenciranjem jednačine (40) za  $x_p = \text{const.}$ , dobija se:

$$d\Phi = \left[ \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] dx_1 \quad (41)$$

Uvođenjem relativnih koncentracija umesto apsolutnih  $x_1$  i  $x_2$

$$x_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} = \frac{x_1}{1 - x_p} \quad (42)$$

$$x_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2} = \frac{x_2}{1 - x_p} \quad (43)$$

i zamenom  $dx_1$  sa  $(1 - x_p) dx$ , dobija se oblik diferencijala:

$$\frac{d\Phi}{1 - x_p} = \left[ \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] dx_1 \quad (44)$$

Pošto je  $\Phi$  funkcija stanja sistema, integral jednačine (44) u granicama od  $x_1 = 0$  do  $x_1 = 1$  se može predstaviti na sledeći način:

$$\int_0^1 \left[ \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] dx_1 = \frac{\Phi_{1p} - \Phi_{2p}}{1 - x_p} \quad (45)$$

Vrednosti  $\Phi_{1p}$  i  $\Phi_{2p}$  se izračunavaju iz jednačine (39) na osnovu poznatih koeficijenata aktivnosti binarnih sistema 1-p i 2-p.

Ako je  $x_p = 0$ , sistem postaje binaran a desna strana jednačine (45) jednaka nuli, što odgovara Rendliih-Kirstenovoj jednačini za binarni sistem:

$$\int_0^1 \left[ \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] dx_1 = 0 \quad (46)$$

Ravnoteža dvofaznog binarnog sistema, čija se parna faza može posmatrati kao idealna gasna smeša iznad realnog tečnog rastvora, opisana je jednačinom (47):

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \alpha_{12} \frac{p_2^0}{p_1^0} \quad (47)$$

Zamenom odnosa  $\gamma_1 / \gamma_2$  iz jednačine (47) u jednačine (45) i (46) dobijaju se sledeće dve jednačine:

$$\int_0^1 \lg \alpha_{12p} dx_1 = \frac{\Phi_{1p} - \Phi_{2p}}{1 - x^p} + \lg \frac{p_1^0}{p_2^0} \quad (48)$$

$$\int_0^1 \lg \alpha_{12} dx_1 = \lg \frac{p_1^0}{p_2^0} \quad (49)$$

Oduzimanjem jednačine (49) od jednačine (48) i uvođenjem srednjih vrednosti koeficijenta relativne isparljivosti  $\alpha_{12p, sr}$  i  $\alpha_{12, sr}$

$$\log \alpha_{12p, sr} = \int_0^1 \log \alpha_{12p} dx_1 \quad (50)$$

$$\log \alpha_{12, sr} = \int_0^1 \log \alpha_{12} dx_1 \quad (51)$$

dobija se vrlo bitna jednačina za ocenu uticaja azeotropnog agensa na separaciju polazne smeše:

$$\lg S = \lg \frac{\alpha_{12p, sr}}{\alpha_{12, sr}} = \frac{\Phi_{1p} - \Phi_{2p}}{1 - x_p} \quad (52)$$

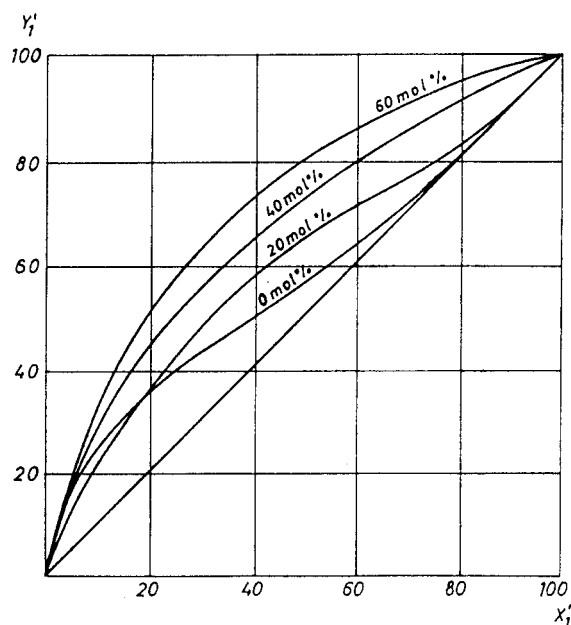
Veličina S se naziva selektivnost i predstavlja odnos srednje vrednosti koeficijenta relativne isparljivosti posmatrane dve komponente pri molskoj koncentraciji azeotropnog agensa  $x_p$  prema srednjoj vrednosti koeficijenta relativne isparljivosti tih komponenta kad su same u smeši.

Očigledno je da azeotropski agens p poboljšava razdvajanje komponente 1 od komponente 2 ako je ispunjen uslov  $(\Phi_{1p} - \Phi_{2p}) > 0$ .

Da bi bio zadovoljen prethodni uslov, sistem 1-p treba da daje veće pozitivno odstupanje od sistema 2-p, ili sistem 2-p veće negativno odstupanje od sistema 1-p. Ako sistemi 1-p i 2-p pokazuju idealno ponašanje, ne postoji uticaj azeotropnog agensa p na razdvajanje komponente 1 od komponente 2, jer je  $\Phi_{1p} = 0$  i  $\Phi_{2p} = 0$ . Prema tome, poznavanje ravnotežnih podataka binarnih sistema 1-p i 2-p pruža mogućnost da se predvidi uticaj azeotropnog agensa p na razdvajanje komponenta polazne binarne smeše.

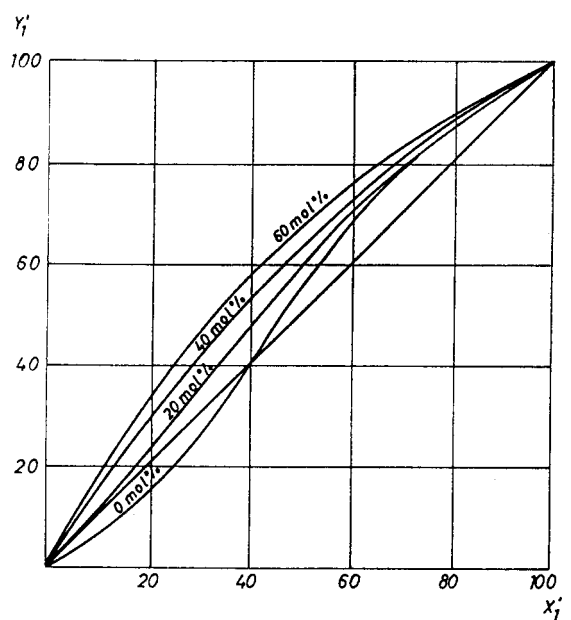
Prethodna analiza pokazuje uticaj koncentracije azeotropnog agensa na stepen uvećanja srednje vrednosti koeficijenta relativne isparljivosti komponenta polazne smeše. Na osnovu iznetog, ne može se utvrditi da li se to uvećanje odnosi na čitavu oblast koncentracije polaznih komponenta, što je od izuzetnog značaja za izbor azeotropnog agensa za rektifikaciju. Ispitivanje ravnotežnih podataka trokomponentalnih sistema pokazala su da sa povećanjem koncentracije azeotropnog agensa raste razdvajanje komponenta polazne smeše. Tako, veće prisustvo azeotropnog agensa smanjuje uticaj koncentracije polaznih komponenta na promenu koeficijenta relativne isparljivosti  $\alpha_{12p}$ .

Radi ilustracije navedenih zakonitosti prikazani su ravnotežni podaci za nekoliko trojnih sistema na slikama 4, 5 i 6. Podaci su uzeti iz literature [8].



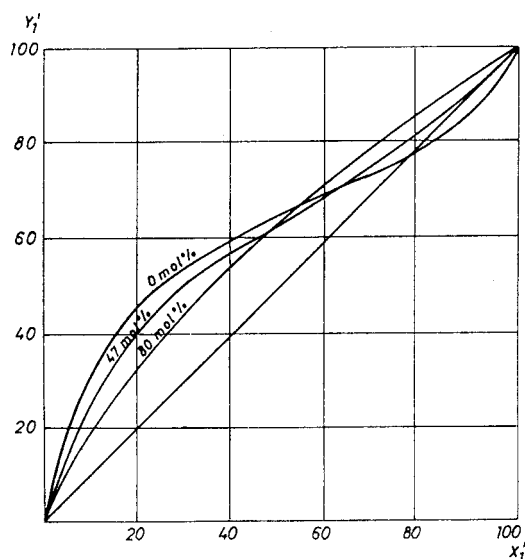
Slika 4. Ravnotežne krive za smešu aceton-metanol pri različitim koncentracijama vode;  $X_1$  i  $Y_1$  su relativne koncentracije acetona (mol%).

Figure 4. Equilibrium curves for an acetone-methanol mixture at various water concentrations,  $X_1$  and  $Y_1$  are the relative acetone concentration (mol%).



Slika 5. Ravnotežne krive za smešu aceton-hloroform pri različitim koncentracijama metil-izobutil ketona;  $X_1$  i  $Y_1$  su relativne koncentracije acetona (mol%).

Figure 5. Equilibrium curves for an acetone-chloroform mixture at various methyl-isobutyl ketone concentrations,  $X_1$  and  $Y_1$  are the relative acetone concentrations (mol%).



Slika 6. Ravnotežne krive za smešu metil etil keton – heptan pri različitim koncentracijama toluola u tečnosti;  $X_i$  i  $Y_i$  su relativne koncentracije metil etil ketona (mol%)

Figure 6. Equilibrium curves for a methyl-ethyl ketone-heptane mixture at various toluene concentrations,  $X_i$  and  $Y_i$  are the relative methyl-ethyl ketone concentrations (mol%)

Ovaj generalni teorijski pristup je primenjen na sistem etanol-voda u koji se kao azeotropni agens ubacuje benzol. Na slikama 8 i 9 se vidi očigledan uticaj benzola na pomeranje ravnoteže u smeru povećanja isparljivosti vode. U oblasti koncentracije binarnog azeotropa etanol-voda, slika 8, gde je  $\alpha_{HA} \approx 1$  ili  $\alpha_{HA} = 1$  za azeotrop, dodatak benzola do 10% mol. već omogućava izvlačenje vode iz azeotropne smeše etanol-voda. Zapravo to i jeste osnovni cilj upotrebe benzola kao treće komponente koja ima ulogu ravnotežnog modifikatora (azeotropnog agensa).

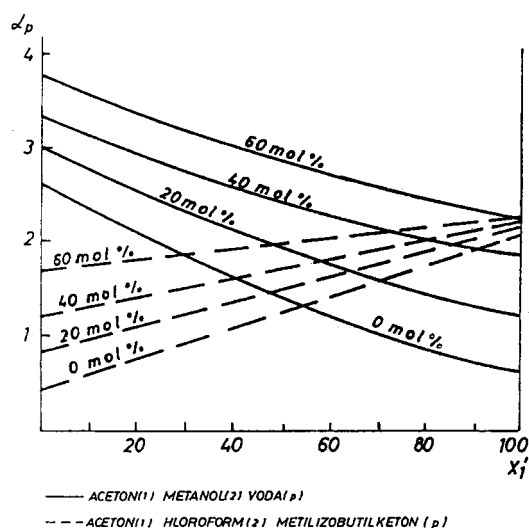
Na slici 4 je dat uticaj koncentracije vode na ravnotežu sistema aceton-metanol, na slici 5 uticaj metil-izobutil ketona na ravnotežu sistema aceton-hloroform, a na slici 6 uticaj toluola na ravnotežu sistema metiletilketon-heptan.

Slika 7 pokazuje uticaj koncentracije komponenata polazne smeše na koeficijent relativne isparljivosti  $\alpha_{1,2p}$ , pri različitim konstantnim koncentracijama azeotropnog agensa.

Na slici 8 je prikazan uticaj koncentracije benzola na ravnotežu sistema voda-etanol u jednofaznoj oblasti, a na slici 9 uticaj relativne koncentracije vode na koeficijent relativne isparljivosti  $\alpha_{HA}$  pri različitim, konstantnim vrednostima koncentracije benzola kao azeotropnog agensa.

Slike 8 i 9 su dobijene preračunavanjem ravnotežnih podataka za trojni sistem voda-etanol-benzol koji su dati u literaturi [8].

Kod binarnih sistema kod kojih su krive koeficijentata aktivnosti simetrične, koeficijent relativne isparljivosti binarne smeše u prisustvu azeotropnog agensa  $p$  (kao treće komponente) može se izraziti jednačinom:

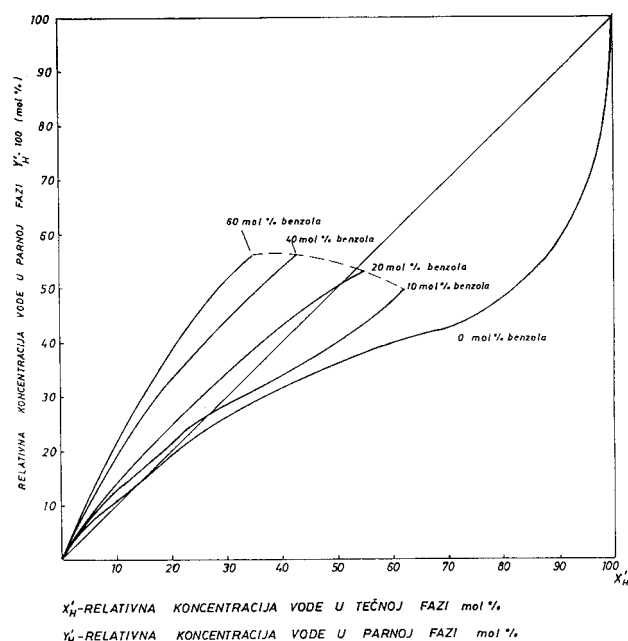


Slika 7. Zavisnost  $\alpha_p$  od  $X_1'$

Figure 7. Dependence of  $\alpha_p$  on  $X_1'$

— acetone (1) methanol (2) water (p)

--- acetone (1) chloroform (2) methyl iso-butyl ketone (p)



Slika 8. Krive ravnoteže za sistem voda-etanol pri različitim koncentracijama benzola

Figure 8. The equilibrium curve of water-ethanol system at various benzene concentration

$$\lg \alpha_{1,2p} = \lg \left( \frac{p_1^0}{p_2^0} \right)_{T_3} + x_p (A_{1p} - A_{2p}) + A_{1,2} (1 - x_p)(1 - 2x_1) \quad (53)$$

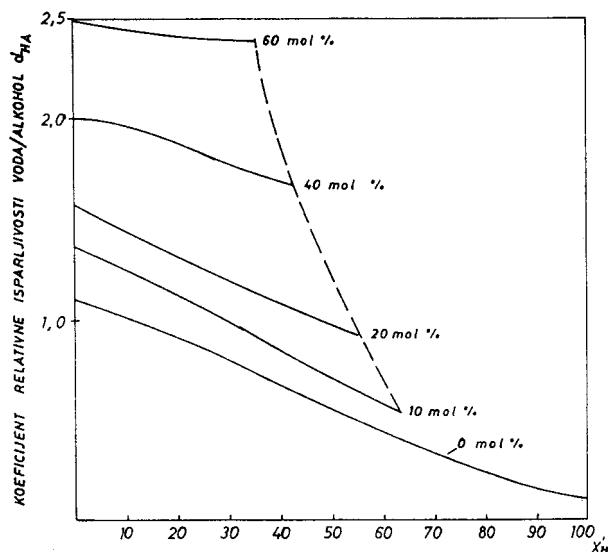
Konstante  $A_{ik}$  karakterišu meru neidealnosti odgovarajućeg binarnog sistema:

$$A_{ik} = 0,5 [\lg \gamma_i + \lg \gamma_k] \quad (54)$$

$$i \rightarrow 0 \quad i \rightarrow 1$$

$$k \rightarrow 1 \quad k \rightarrow 0$$





Slika 9. Zavisnost  $\alpha_{HA}$  od relativne koncentracije vode pri konstantnim koncentracijama benzola za sistem etanol–voda–benzol  
Figure 9. Dependence of  $\alpha_{HA}$  and relative water concentration at constant benzene concentrations for ethanol–water–benzene system

Za binarni sistem iz jednačine (53) koeficijent relativne isparljivosti  $\alpha_{12}$  je jednak:

$$\lg \alpha_{12} = \lg \left( \frac{P_1^o}{P_2^o} \right)_{T_3} + A'_{12}(1 - 2x_1) \quad (55)$$

Ako se odnos napona pare ( $P_1^o/P_2^o$ ) malo menja sa promenom temperature iz jednačina (53) i (55) se, za  $x_1 = x'_1$ , dobija važna jednačina:

$$\lg \frac{\alpha_{12p}}{\alpha_{12}} = x_p [A'_{1p} - A'_{2p} - A'_{12}(1 - 2x'_1)] \quad (56)$$

Analizom desne strane jednačine (56) može se odgovoriti na pitanje da li azeotropni agens povećava relativnu isparljivost  $\alpha_{12}$  u čitavom opsegu koncentracije polaznih komponenata.

Ako je zadovoljen uslov:

$$A'_{1p} - A'_{2p} - |A'_{12}| > 0 \quad (57)$$

selektivnost je veća od jedinice u čitavom opsegu koncentracije. Ako nejednačina (57) nije zadovoljena, za binarni sistem sa pozitivnim odstupanjem od Raulovog zakona  $A'_{12} > 0$ , u oblasti koncentracije  $0 < x'_1 < x'_2$ , dodatak azeotropnog agensa pogoršava uslove razdvajanja u poređenju sa uslovima razdvajanja polazne smeše ako je zadovoljen uslov:

$$A'_{1p} - A'_{2p} < A'_{12}(1 - 2x'_1) \quad (58)$$

Kod binarnog sistema sa negativnim odstupanjem od idealnosti  $A'_{12} < 0$  nejednačina (58) može biti zadovoljena pri koncentracijama  $x'_2 < x'_1 < 1$ . U toj oblasti azeotropni agens ima negativan uticaj na razdvajanje komponenata polazne smeše. Članovi  $A'_{12}(1 - 2x'_1)$  i  $A'_{12}$

( $1 - 2x'_1$ ) u jednačinama (55) i (56) su suprotnog znaka tako da azeotropni agens u najvećoj meri povećava isparljivost  $\alpha_{12}$  u onom opsegu konstrukcije u kome je bez njegovog prisustva koeficijent relativne isparljivosti  $\alpha_{12}$  najmanji. Suprotno tome, u oblasti koncentracije u kojoj je  $\alpha_{12}$  najveće, efekat azeotropnog agensa napovećanje razdvajanja komponenata polazne smeše je najmanje. To se može videti na slikama 7 i 9.

Sa povećanjem koncentracije azeotropnog agensa uticaj koncentracije komponenata polazne smeše na koeficijent relativne isparljivosti  $\alpha_{12p}$  opada. Za  $x_p = 1$  iz jednačine (53),  $\lg \alpha_{12p}$  postaje konstantna vrednost.

$$\lg \alpha_{12p} = \lg \frac{p_1^o}{p_2^o} + (A'_{1p} - A'_{2p}) \quad (59)$$

Treći član u jednačini (53) se zanemaruje kao u slučaju kada polazna binarna smeša pokazuje idealno ponašanje. Sa dodavanjem azeotropnog agensa u polaznu binarnu smešu, interakcija između njenih molekula slabi. Pri koncentraciji azeotropnog agensa  $x_p \approx 1$ , ta interakcija se gubi, tako da se te dve komponente ponašaju kao u idealnom rastvoru. Mehanizam dejstva azeotropnog agensa najbolje se može sagledati preko jednačine (53). Drugi član  $x_p (A'_{1p} - A'_{2p})$ , na desnoj strani jednačine (53) izaziva promenu koeficijenta relativne isparljivosti komponenata polazne smeše usled različite intenzivnosti uzajamnog dejstva između molekula 1–p i 2–p. Treći član,  $[A'_{12}(1 - x_p)(1 - 2x'_1)]$ , pak utiče na promenu koeficijenta relativne isparljivosti  $\alpha_{12p}$  na račun razblaživanja polazne smeše sa azeotropnim agensom.

Kod sistema sa velikim pozitivnim ili negativnim odstupanjem od idealnosti, dodatak treće komponente može poboljšati razdvajanje u određenoj oblasti koncentracije i kada je  $(A'_{1p} - A'_{2p}) < 0$ . Ovakvi azeotropni agensi su naročito pogodni za korišćenje kod sistema čije komponente imaju veliku razliku u temperaturama ključanja ali grade azeotrop ili kod sistema kod kojih je u određenoj oblasti koncentracije koeficijent relativne isparljivosti blizak jedinici.

Iz prethodne diskusije, proističu pravila na osnovu kojih se pravi izbor agenasa razdvajanja:

1. Najpovoljniji razdvajajući agensi su oni koji povećavaju koeficijent relativne isparljivosti komponenata zadate smeše u čitavom opsegu koncentracija.

2. Kod sistema sa relativno malim odstupanjem od Raulovog zakona i malom razlikom u temperaturama ključanja komponenata, najpogodniji azeotropni agensi su oni sa najvećom razlikom u intenzitetu dejstva između molekula 1–p i 2–p.

3. Kod sistema sa izrazitim odstupanjem od Raulovog zakona, biraju se oni azeotropni agensi koji povoljno deluju na razdvajanje u oblasti koncentracije gde je  $\alpha_{12}$  približno jednako jedinici.

Praktičan izbor azeotropnog agensa vrši se na sledeći način: na osnovu ravnotežnih podataka para-tečnost za sistem koji se razdvaja, utvrdi se da li je razdvajajući agens potreban ili ne. Ako je potreban, na-

pravi se orijentacioni izbor pretpostavljenih razdvajajućih agenasa. Zatim se za sve kombinacije između komponenata polazne smeše i odabranih razdvajajućih agenasa eksperimentalno odrede ravnotežni podaci para-tečnost. na osnovu tih podataka utvrde se konstante  $A'_{ij}$ , koje se koriste u jednačini (56) za izračunavanje selektivnosti. Poređenjem selektivnosti u čitavom opsegu koncentracija ili samo u opsegu koncentracija bitnom za razdvajanje polaznih komponenata, izabere se najpovoljniji razdvajajući agens.

Navedena procedura omogućava samo orijentacionu ocenu efikasnosti razdvajajućeg agensa, tako da se pri projektovanju nekog separacionog uređaja mora ispitati ravnoteža para-tečnost trojnog sistema sastavljenog od polaznih komponenata i odabranog azeotropnog agensa.

## LITERATURA

- [1] E.S. Perry, A. Weissberger, Distillation, Technique of organic chemistry, vol. IV, Interscience Publishers, 1962.
- [2] Z. Krelj, Rukovodstvo po laboratornoj peregonke "Himija", Moskva 1980.
- [3] M.I. Rosengart, Die Technik der Destillation und Rektifikation im Laboratorium, VEB Verlag Technik BErlin, 11954.
- [4] T.P. Carnay, Laboratory Fractional Distillation, The Macmillan Comp. N.Y. 1949.
- [5] Grupa autora, Hemijsko-tehnološki priručnik (hemijsko inženjerstvo), Rad, Beograd, 1987.
- [6] E. Hala, I. Pík, V. Frid, O. Vilim, Ravnovesie meždu židkosti i parom, Izdateljstvo inostranoj literaturi, Moskva 1962.
- [7] V.B. Kogan, Azeotropna i ekstraktivnaja rektifikacija, "Himija", Leningradskoe otdelenie, 1971.
- [8] C.S. Robinson, E.R. Gilliland, Elements of Fractional Distillation, Mc Graw Hill, N.Y. 1950.

## SUMMARY

### REFRESHMENT TOPICS

#### SEPARATION PROCESSES. I – Azeotropic rectification

(Professional paper)

Svetomir Milojević

Faculty of technical sciences, Kosovska Mitrovica, Kosovo and Metohia, Serbia

In a series of two articles, the problems of azeotrope separation (part I) and the design of separation units (part II) were analyzed. The basic definition and equations of vapour-liquid equilibria for ideal and non-ideal systems, the importance of the activity coefficient calculation necessary for the analysis of non-ideal equilibrium systems, as well as theoretical aspects of azeotrope rectification and the determination of the optimal third component (modifier or azeotrope agent) are presented in the first part.

Key words: Separation • Rectification • Azeotrope • VLE • Equilibria • Activity Coefficient •

Ključne reči: Separacija • Rektifikacija • Azeotrop • Ravnoteža • Para-tečnost • Koeficijent aktivnosti • Azeotropni modifikator •