



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

Laboratoř oboru

Ústav organické technologie (111)

I

Rektifikace

Vedoucí práce: Ing. Jana Vostrá, Ing. Marie Kaňková

Umístění práce: budova A, místnost S31

1. Úvod

Destilace a rektifikace patří mezi nejčastěji používané procesy separace organických látek. Široce jsou využívány jak v chemické laboratoři, tak i v průmyslu. S teoretickými základy destilace a rektifikace jsou studenti seznamováni v bakalářských kurzech fyzikální chemie a chemického inženýrství a pro tuto práci jsou předpokládány znalosti získané v těchto předmětech.

Destilace je jednoduchý proces separace látek založený na jejich rozdílné těkavosti. Částečným odpařením kapalně směsi a kondenzací vzniklých par se získává destilát, který je obohacen o těkavější složku a destilační zbytek obohacený o složku méně těkavou. Vícenásobné opakování tohoto pochodu s protiproudým uspořádáním toku kapaliny a par se nazývá **rektifikace**.

1.1. Účinnost rektifikace

Na účinnost dělení látek rektifikací má vliv řada parametrů, které lze rozdělit do tří skupin:

- vlastnosti separovaného systému látek
- účinnost rektifikační kolony
- technologické (provozní) parametry

1.1.1. Vlastnosti separovaného systému látek

Rovnováha kapalina-pára

Základní podmínkou fázové rovnováhy je rovnost fugacit v kapalně a parní fázi (1).

$$f_i^L = f_i^G \quad (1)$$

Odvozením z definic jednotlivých fugacit zjistíme platnost Raoultova zákona pro ideální směsi látek. Celé odvození zde pro jednoduchost nebudeme uvádět. Za předpokladu ideálního chování látek v parní fázi a neideálního chování v kapalně fázi je výsledkem odvození vztah 2.

$$p_i = y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^s, \quad (2)$$

kde p_i je parciální tlak složky i v systému, y_i je molární zlomek složky i v parní fázi, x_i je molární zlomek složky i v kapalně fázi, p je celkový tlak systému, p_i^s je tlak nasycených par čisté složky i a veličina γ_i je aktivitní koeficient, který vyjadřuje zmíněnou neidealitu v kapalně fázi. K určení aktivitních koeficientů se používají empirické rovnice, např. NRTL, Wilsonova nebo Uniquac. Zanedbáme-li neidealitu v kapalně fázi ($\gamma_i = 1$), získáme výše zmíněný Raoultův zákon (3).

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^s \quad (3)$$

K výpočtu tlaku nasycených par čisté látky p_i^s se obvykle používá Antoineova rovnice

$$\ln p_i^s = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}, \quad (4)$$

kde A_i, B_i, C_i jsou koeficienty určené na základě experimentálních dat a u mnoha látek jsou uvedeny v literatuře, T je teplota v K . Používají se ale i další a složitější empirické rovnice, jako např. Wagnerova nebo Coxova.

Při popisu rovnovážného chování látek se setkáváme také s pojmem relativní těkavost (α_{AB}), která je definovaná vztahem

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A}, \quad (5)$$

kde A je těkavější složka. Pro ideální chování je relativní těkavost rovna poměru tlaků nasycených par čistých složek p_A^s/p_B^s . Aby mohla být separace látek rektifikací uskutečněna, musí být relativní těkavost větší než 1. Obecně platí, že čím vyšší je relativní těkavost, tím snazší je dělení látek rektifikací. Je-li relativní těkavost blízká nebo rovna 1, látky se rektifikací dělí velmi obtížně a je tedy zapotřebí zvolit jiný způsob separace, např. extrakci.

Tlak v koloně

Tlak, který se při konkrétní rektifikaci používá, závisí na vlastnostech separovaných látek. Nejjednodušší je rektifikace za normálního tlaku. Jsou ale případy, kdy je výhodné pracovat za tlaku nižšího, nebo naopak vyššího. Pro volbu pracovního tlaku je hlavním kritériem tepelná stabilita separovaných látek. Jsou případy, kdy je relativní těkavost látek závislá na teplotě, respektive tlaku při rektifikaci. Potom lze volit vhodný tlak i s ohledem na separovatelnost látek ve směsi.

1.1.2. Účinnost rektifikační kolony

Počet teoretických pater

Obecně lze říci, že průmyslové rektifikační kolony dělíme podle typu výplně do dvou skupin. První skupinou jsou kolony patrové. Patrem se obvykle rozumí deska, která je opatřena otvory pro průchod páry. Historickými variantami jsou např. kloboučková nebo síťová patra. Dnes se používají především patra ventilová. Druhou skupinou jsou kolony s výplní, které mohou být buď se sypanou výplní, jako jsou např. Raschigovy nebo Pallovy kroužky, nebo s orientovanou výplní, jako je např. Mellapak. Uvedené typy výplní zajišťují intenzivní výměnu hmoty při ustalování fázové rovnováhy. Účinnost rektifikační kolony je dána počtem teoretických pater. Teoretickým patrem se rozumí takový úsek v rektifikační koloně, ve kterém dojde k ustavení rovnováhy mezi složením kapalně a parní fáze. Pro

stanovení počtu teoretických pater se používají modelové binární směsi kapalin, pro které je znám popis rovnováhy kapalina-pára nejčastěji ve formě x-y diagramů.

Zatížení kolony parami (F-faktor)

Ustavení rovnováhy mezi fázemi závisí na hydrodynamických podmínkách. Účinnost rektifikační kolony (počet teoretických pater) není tedy jen konstantou, ale závisí na zatížení kolony parami. Tento vliv se vyjadřuje ve formě závislosti účinnosti patra (u patrových kolon) resp. počtu teoretických pater na jednotku výšky výplně (u kolon s výplní) na F-faktoru, který je definován následovně:

$$F = W \cdot \sqrt{\rho_G}, \quad (6)$$

kde W je rychlost průtoku par vztažená na celý průřez kolony a ρ_G je hustota par. Rychlost toku par se vypočítá ze vztahu

$$W = \frac{\dot{V}_g}{S}, \quad (7)$$

kde $\dot{V}_g$ je objem par v m^3/s procházející kolonou a S je průřez kolony v m^2 . Hustotu par můžeme vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\rho_G = \frac{p \cdot M_S}{R \cdot T \cdot 1000}, \quad (8)$$

kde tlak p je udáván v Pa , R je univerzální plynová konstanta, T je teplota par na hlavě kolony udávaná v K a M_S je střední molární hmotnost destilátu v g/mol a pro dvousložkový systém se počítá ze vztahu:

$$M_S = x_1 M_1 + x_2 M_2, \quad (9)$$

kde x_1 a x_2 jsou molární zlomky první resp. druhé složky ve směsi a M_1 a M_2 jsou jejich molární hmotnosti. Na hodnotu F-faktoru má vliv především množství par, které prochází kolonou.

1.1.3. Technologické parametry

Při provozování existující rektifikační kolony o určité účinnosti je možné dělení látek ovlivnit například refluxním poměrem (R). U kontinuálních kolon pak také polohou nástřikového patra.

1.2. Sdílení tepla s okolím

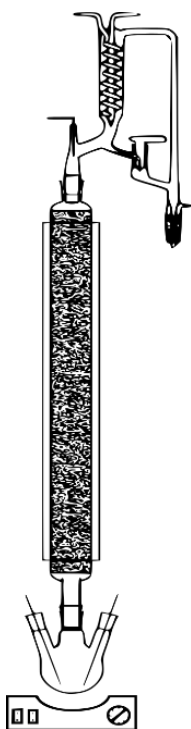
Rektifikační kolona by měla pracovat za adiabatických podmínek a nemělo by tedy docházet k výměně tepla s okolím, čili k jeho ztrátám. Toho samozřejmě nelze dosáhnout, ale některé průmyslové kolony se tomuto požadavku blíží. Pokud bychom měli v laboratoři kolonu o malém průměru a velké výšce, páry by destilovaly již v koloně. Kolona by se zahřívila a natlakovala. Z tohoto důvodu je nutné kolonu tepelně izolovat nebo ztráty tepla do okolí kompenzovat přidáním vyhříváním pláště kolony.

2. Cíl práce

- Seznámit studenty se standardním laboratorním zařízením pro vsádkovou rektifikaci směsi dvou organických látek za normálního tlaku při třech různých hodnotách F-faktoru za podmínek totálního refluxu.
- Na základě rektifikace binární směsi n-heptan – toluen určit účinnost dané kolony (zjistit počet teoretických pater) s použitím programu MATLAB.

3. Popis zařízení pro rektifikaci

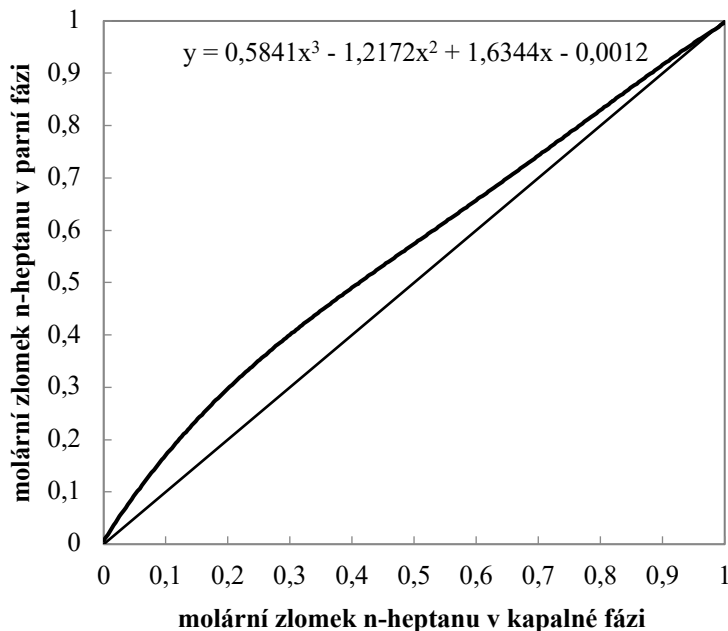
Zařízení se skládá z tříhlavé baňky o objemu 2 l opatřené teploměrem a kapilárou pro odběr vzorku. Baňka je umístěna v topném hnízdě a spojena zábrusem s náplňovou kolonou, která je opatřena elektricky vyhřívaným topným pláštěm. Teplota v plášti je měřena elektronickým teploměrem s termočlánkem. Příkon topného pláště je regulován tyristorovým regulátorem. Na horní část kolony je připojena destilační hlava s teploměrem a magnetem pro řízení refluxu. Destilát se odebírá do předem předvážené baňky. Schéma zařízení je uvedeno na Obrázku 1.



Obrázek 1: Schéma zařízení

4. Systém n-heptan – toluen

Na Obrázku 2 je uvedeno složení kapalné a parní fáze systému n-heptan – toluen i rovnice popisující rovnováhu za normálního tlaku.



Obrázek 2: Rovnováha kapalina-pára systému n-heptan – toluen

5. Analýza odebraných vzorků

Analýza odebraných vzorků se provádí pomocí metody plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem. Charakterizace plynového chromatografu a podmínky analýzy budou vysvětleny při daném měření. Při každé analýze směsi známých látek je nutné stanovit jejich kalibrační faktory, protože výstupem analýzy je obsah složek v plošných procentech a pro zpracování dat se obvykle využívají hmotnostní nebo molární procenta. Kalibrační faktor se počítá podle vzorce 10.

$$f_i = \frac{m_i}{m_R} \cdot \frac{A_R}{A_i}, \quad (10)$$

kde m_i je navážená hmotnost látky, m_R je navážená hmotnost druhé látky, která je určena jako referenční ($f=1$), A_R je plocha píku referenční látky a A_i je plocha píku látky i .

6. Postup měření

6.1. Určení počtu teoretických pater

Počet teoretických pater se stanoví ze složení destilátu a obsahu vařáku kolony v ustáleném stavu při totálním refluxu kolony. Měřením se zjišťuje závislost počtu teoretických pater na zatížení kolony parami, vyjádřené ve formě F-faktoru. Hodnota F-faktoru závisí na množství par procházejících kolonou a můžeme ho ovlivnit množstvím tepla dodaným do varné baňky topným hnízdem.

Varná baňka obsahuje na počátku směs o složení cca 90 hm. % toluenu a 10 hm. % n-heptanu. K zabránění utajeného varu musí být ve varné baňce varný kamínek. Všechna hrdla varné baňky musí být uzavřena. Po uzavření kolony (varnou baňkou z jedné strany a destilační hlavou z druhé strany) zapneme topení pláště kolony. Regulátor se nastaví tak, aby se teplota v plášti ustálila asi na 100 °C. Během ustalování teploty pláště se pustí voda do chladiče destilační hlavy a začne se s ohřevem vařáku. Regulátor příkonu topení vařáku nesmí být nastaven na maximální hodnotu, neboť by se směs vařila příliš intenzivně a mohlo by dojít k zahlcení kolony. Konkrétní hodnoty nastavení příkonu topení vařáku budou sděleny při vlastním měření.

Když začne směs ve varné baňce vřít, páry postupně pronikají kolonou, až se dostanou k chladiči na hlavě kolony. Při ustalování kolony se jednak ustavuje profil koncentrací látek podél kolony, jednak se ustaluje tepelný režim kolony. Asi po 30 minutách, kdy se ustavilo množství par kondenzujících na hlavě kolony, se odeberou vzorky destilátu a obsahu vařáku. Vzorek destilátu je odebírán do předem zvážené baňky po dobu 5-20 s. Z hmotnosti odebraného destilátu se vypočte zatížení kolony parami (g/s). Takto odebraný destilát slouží současně jako vzorek pro analýzu. Injekční stříkačkou se pomocí kapiláry pro odběr vzorků odebere vzorek obsahu vařáku. Po 30 minutách se měření zopakuje. Jestliže výsledky analýz ukazují shodu, pokračuje se v měření při další hodnotě příkonu topení vařáku. Uvedený postup se zopakuje tak, aby bylo změřeno dělení při třech různých zatíženích kolony parami.

Stanovení počtu pater při různém zatížení kolony a při totálním refluxu se určí s předem připraveným souborem naprogramovaným v programu MATLAB. S obsahem souboru budou studenti seznámeni při vlastním měření. Do hlavního menu programu napíšeme rovnici zadání ve tvaru:

<<<patra (molární zlomek heptanu ve vařáku, molární zlomek heptanu v destilátu)

Provedeným výpočtem získáme počet teoretických pater.

6.2. Odstavení aparatury

Po ukončení měření nebo v případě potřeby „havarijního“ odstavení kolony, např. při zahlcení kolony, je třeba, kromě vypnutí topného hnízda, topné hnízdo oddálit od varné baňky pomocí zvedáku a zabránit tak dalšímu případnému dodávání tepla varné baňce. Při ukončení měření je vypnuto topení

plášť kolony. Po ochladnutí hlavy kolony na teplotu asi 40 °C je možné uzavřít přívod vody do chladiče destilační hlavy.

7. Zpracování dat

Pro každý z 3 nastavených příkonů topného hnízda uveďte alespoň dvě hodnoty složení destilátu a obsahu vařáku odebraných v intervalu minimálně 30 minut, které se od sebe neliší.

Protokol k úloze bude obsahovat krátký úvod do problematiky rektifikací, cíl práce, postup měření, ukázkou výpočtu hodnot F-faktoru a tabulku získaného počtu teoretických pater v závislosti na F-faktoru. Spolu s výpočty odevzdejte vybraný graf z programu MATLAB. Získané výsledky je třeba okomentovat a vyvodit z nich příslušné závěry.

8. Data

Tabulka 1: Data

látka	vzorec	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	n.b.v. (°C)
toluen	C ₇ H ₈	92,14	0,867	110,58
n-heptan	C ₇ H ₁₆	100,20	0,684	98,04
vnitřní průměr kolony: 28 mm				