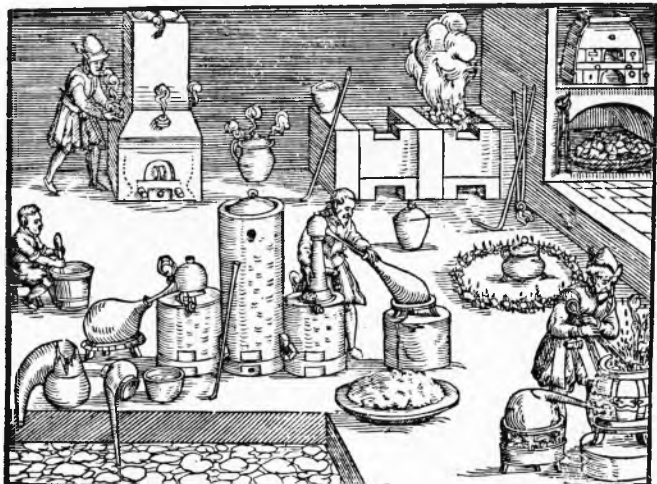


DESTILACIJA, u užem smislu (na koji se sve općenitije ograničava značenje tog termina u Evropi) laboratorijska ili industrijska operacija pri kojoj se grijanjem iz neke čvrste ili tekuće tvari istjeraju pare, ove odvoje od zaostale tvari i onda u hladilu kondenziraju u tekućinu, *destilat*. (Kad se para istjera iz čvrste tvari i onda kondenzira opet u čvrstu tvar, operacija se naziva sublimacijom.) Pri *suhom destilaciji* pare i plinovi razvijaju se uslijed pirolitičkog raspada čvrste tvari (v. npr. suhu destilaciju drva i ugljena u članku *Drvo, kemijska prerada* i *Ugljen, kemijska prerada*); kad se govori naprosto o destilaciji, po pravilu se podrazumijeva operacija vršena na tekućoj otopini radi potpunog ili djelomičnog razdvajanja njenih sastojaka. Kad se destilaciji podvrgava otopina nehlapljive tvari u hlapljivoj tekućini (npr. tvrda voda, morska i bočatna voda), destilacijom se hlapljivi sastojak smjese može potpuno odvojiti od nehlapljivih sastojaka (dobivanje destilirane vode iz tvrde, pitke vode iz slane); kad se isparava smjesa hlapljivih tekućina, razvita para sadrži sve sastojke tekuće smjese, ali po pravilu u drugom omjeru, te se stoga destilacijom može dobiti destilat obogaćen isparljivijim sastojcima smjese (npr. alkoholom pri destilaciji provrelih šećernih otopina). Pri destilaciji višekomponentne smjese može se, ako se odvojeno hvataju destilati koji prelaze u različitim temperaturnim intervalima, dobiti frakcije destilata obogaćene pojedinim sastojcima (*frakcijska destilacija*). Potpuno razdvajanje hlapljivih sastojaka tekuće smjese destilacijom se ne može provesti.

Pri tako definiranoj destilaciji ne nastaje izmjena materije među fazama, ona dakle ne ide među operacije procesne tehnike koje se nazivaju difuzijskim operacijama, a služe za razdvajanje sastojaka smjesa na osnovu razlika u njihovoj prirodnoj tendenciji da pređu iz jedne faze u drugu. Difuzijska operacija kojom se razdvajaju tekuće smjese na osnovu različite hlapljivosti njihovih sastojaka sistematski obnovljenim djelomičnim isparavanjem i kondenziranjem naziva se *rekifikacijom*.

U američkoj terminologiji pojam destilacija definiran je tako da obuhvaća i rekifikaciju, koja se u toj terminologiji naziva također frakcijskom destilacijom. Kad se hoće naglasiti da je posrijedi destilacija u gore navedenom užem («evropskom») smislu, govori se u toj terminologiji o «prosto destilaciji» (simple distillation).

U ovoj enciklopediji primijenjena je terminologija u kojoj izrazi destilacija, frakcijska destilacija i rekifikacija nisu sinonimi, nego imaju svaki svoje diferencirano značenje; njima označene operacije obrađene su odvojeno u ovome članku i u članku *Rekifikacija*.



Sl. 1. Kemijski laboratorij iz XVI st.

Destilacija radi odvajanja otapala (po pravilu vode) od otopljene nehlapljive tvari (soli itd.) razlikuje se od tehnike isparavanja otapala radi koncentracije otopine samo po tome što je u jednom slučaju produkt odvojeno otapalo a u drugom zaostala koncentrirana otopina. Tehnika je provođenja tih operacija zajednička i obrađena je u ovoj enciklopediji u članku *Isparivanje*. U nastavku će biti govora samo o destilaciji kojoj se podvrgavaju tekuće smjese hlapljivih sastojaka.

Destilacija se spominje već u najstarijim historijskim izvorima iz kojih crpemo znanje o kemiji u prošlosti. Tvrdi se da je već Aristotel znao o dobivanju pitke vode iz morske destilacijom. U spisima koji su se pripisivali arapskom alkemičaru Džabiru (Geberu) iz VIII st., a u stvari potječu iz početka X st., destilacija je spomenuta kao jedna od sedam alkemističkih operacija (grijanje, kuhanje, sublimacija, destilacija izravnom vatrom, destilacija na vodenoj ili pješčanoj kupelji, taljenje, kondenzacija) i vrlo tačno je opisana njena provedba. Albertus Magnus (1316—1390) tačno opisuje proces destilacije, koja se u to vrijeme već upotrebljavala za dobivanje destilirane vode i alkohola, za čišćenje octa i eteričnih ulja. Kroz mnoga stoljeća destilacija je bila jedini poznati postupak za mijenjanje koncentracije tekućih smjesa i za dobivanje nekih tekućina u čistom stanju; u kemijskim laboratorijima aparatura za destilaciju zauzimala je centralno mjesto (sl. 1), kemijski su se laboratoriji nazivali i «destilirnicama», a retorta, aparat za destilaciju, postala je simbol kemije. P. R. Glauber, osnivač tehničke kemije, naziva svoje prvo djelo «Furni novi philosophici oder Beschreibung einer new erfundenen Destillirkunst» (1646). Tek mnogo kasnije (1817) pronašli su, razvijajući dalje destilaciju, savršeniji način razdvajanja tekućih smjesa na osnovu različite hlapljivosti njihovih komponenta, rekifikaciju; ondoga je sama destilacija ostala ograničena u tehnici na manji broj primjena.

RAVNOTEŽA IZMEĐU TEKUĆINE I PARE

Binarni sistemi. Termičko stanje sistema koji se sastoji od jedne čiste tekuće tvari i njezinih para potpuno je određeno trima varijablama stanja: pritiskom p , volumenom V i temperaturom T . Napose, na određenoj temperaturi i uz određeni volumen, u sistemu vlada određen pritisak — *ravnotežni napon (tenzija) para* tekućine na toj temperaturi. Ako u sistemu ima više sastojaka, za određivanje termičkog stanja potrebna je četvrta varijabla, sastav smjese, izražen npr. s pomoću molarnih udjela x_i komponenta ($i = 1, 2, \dots$): $x_i = n_i / \sum n_i$, gdje je n_i broj molova komponente i (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324). Pretpostavlja li se za smjesu para važenje Daltonova zakona, ukupni pritisak sistema određenog volumena na određenoj temperaturi jednak je zbroju parcijalnih pritisaka komponenta. Zavisnost parcijalnih pritisaka komponenta (i , prema tome, ukupnog pritiska sistema) grafički je prikazan *izotermama*. Za binarne sisteme (sa dvije komponente 1 i 2) one se običavaju crtati u pravokutnom koordinatnom sistemu tako da za lakše hlapljivu komponentu 1 (komponentu s većim parcijalnim pritiskom para i nižom tačkom ključanja) apscise (molarni udio) rastu slijeva nadesno, a za teže hlapljivu komponentu 2 (budući da je $x_1 + x_2 = 1$) zdesna nalijevo. Za idealne otopine važi za obje komponente Raoultov zakon, te su izoterme prikazane pravicima:

$$p_1 = P_1 x_1, \quad p_2 = P_2 x_2, \quad P_u = p_1 + p_2 \quad (1)$$

(p_1 i p_2 su parcijalni pritisci a P_1 i P_2 ravnotežni naponi para komponenta na datoj konstantnoj temperaturi, P_u je ukupni pritisak; v. TE 1, str. 325). Sl. 2 prikazuje izoterme za idealnu otopinu tekućina. Pravac ukupnog pritiska P_u predstavlja *izotermnu liniju ključanja* smjese, tj. pokazuje za svaki sastav smjese $x_1 = 1 - x_2$ maksimalni ukupni pritisak pod kojim će one ključati. Na dijagramu je (crtkano) prikazana i *izotermna linija kondenzacije* (ili *rošenja*), tj. linija koja prikazuje sastav prve diferencijalne količine pare koja nastaje pri isparivanju smjese sastava x_1 kad joj se ukupni pritisak smanji na vrijednost P_u , odnosno, sastav vrlonovite smjese iz koje će se pri povišenju pritiska na vrijednost P_u kondenzirati prva diferencijalna količina tekućine sastava x_1 . Ako se sastav pare koja nastaje iz tekućine sastava x_1 označi sa y_1 , važi po Daltonovom i Raoultovom zakonu:

$$y_1 = \frac{p_1}{P_u} = \frac{P_1}{P_u} x_1, \quad (2)$$

i s jednadžbama (1)

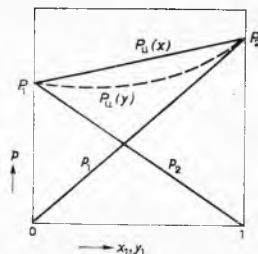
$$y_1 = \frac{P_1(P_u - P_2)}{P_u(P_1 - P_2)},$$

iz čega slijedi:

$$P = \frac{P_1 P_2}{P_1 + (P_2 - P_1) y_1},$$

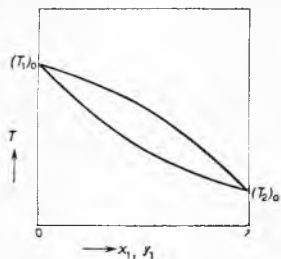
tj. izotermna linija kondenzacije je hiperbola koja prolazi kroz tačke s ordinatama P_1 i P_2 .

S povišenjem temperature rastu ravnotežni naponi para konstituenata smjese, te se u dijagramu izotermna linije ključanja i kondenzacije pomiču naviše. Nacrtaju li se te linije za niz temperatura



Sl. 2. Izoterme ravnoteže idealne binarne smjese tekućina

i presiječe li se dobivena familija linija horizontalnim pravcem koji prikazuje neki izabrani ukupni pritisak sistema (npr. 1 atm), apscise dobivenih sjecišta te horizontale s izotermnim linijama ključanja i kondenzacije predstavljaju sastave tekućih odn. plinovitih smjesa koje na odgovarajućim temperaturama i pod izabranim ukupnim pritiskom ključaju, odn. se kondenziraju. Drugim riječima, apscise dobivenih sjecišta i odgovarajuće temperature predstavljaju koordinate *izobarnih linija ključanja i kondenzacije* za izabrani pritisak.



Sl. 3. Izobare ravnoteže idealne binarne smjese tekućina

Sl. 3 prikazuje tako dobivene izobare (dijagram T, x, y) za idealnu smjesu tekućina. Dijagram na toj slici naziva se i (izobarnim) *dijagramom stanja* jer se u njemu može očitati ravnotežno stanje smjese određenog sastava na određenoj temperaturi. Ako se figurativna tačka te smjese nalazi ispod linije ključanja, smjesa je u tekućem stanju; ako se nalazi iznad linije rošenja, ona je u stanju pare, ako se nalazi između obje izoterme, smjesa nije homogena nego

se sastoji od tekućine i pare kojima je sastav prikazan tačkama u kojima horizontala kroz figurativnu tačku siječe odgovarajuće izoterme, a količine tekućine i pare u smjesi u obrnutom su omjeru udaljenosti figurativne tačke od izotermi po horizontali («pravilo poluge»; dokaz vidi dalje kod prikaza ravnotežne destilacije).

Dijagram T, x, y može se za idealne binarne smjese nacrtati ako su poznati ravnotežni pritisci para obiju komponenata u intervalu temperature između tačaka ključanja komponenata pod izabranim ukupnim pritiskom. Iz jednadžbi (1), sa $x_2 = 1 - x_1$, slijedi:

$$x_1 = \frac{P_u - P_2}{P_1 - P_2},$$

a iz toga se s pomoću jedn. (2) izračunava y_1 .

Ponekad je i za idealne smjese pri tom izračunavanju povoljno služiti se koeficijentom relativne hlapljivosti (*relativnim volatilitetom*) α_{12} , koji je općenito definiran jednadžbama:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (3)$$

gdje je $K_1 = y_1/x_1$, $K_2 = y_2/x_2$. Iz jedn. (1) slijedi da je za idealne smjese $K_1 = P_1$, $K_2 = P_2$, te je za takve smjese $\alpha_{12} = P_1/P_2$. Za idealne binarne smjese omjer je ravnotežnih pritisaka para komponenata u ne prevelikom intervalu temperatura konstantan, pa je konstantan i relativni volatilitet. U tom slučaju se x_1 i y_1 jednostavnije izračunavaju iz jednadžbi:

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1) x_1},$$

ili

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha_{12} + (\alpha_{12} - 1) y_1},$$

koje se dobivaju iz prethodnih, sa $y_2 = 1 - y_1$. Vrijednosti α_{12} za mnoge binarne smjese nalaze se u tablicama priručnikâ.

Može se dokazati da su izobare ključanja i rošenja jedna od druge to više razmaknute što je vrijednost α_{12} veća. Drugim riječima, što je α_{12} veće to je u inače jednake uvjete bogatiji hlapljivijom komponentom destilat koji se destilacijom dobiva.

Idealne otopine koje slijede Raoultov zakon daju uglavnom tvari koje su među sobom kemijski slične; takve su otopine, npr., smjese benzena i toluena. Kad ne vrijedi Raoultov zakon, zavisnost parcijalnih pritisaka od sastava smjese nije prikazana pravcima nego krivuljama. Jednadžbe (2) i (3) mogu se formalno održati na snazi i u slučaju neidealnih smjesa ako se primijene korekcijski faktori γ , koji se zovu koeficijenti aktiviteta, a zavisni su od sastava smjese, od temperature i od pritiska:

$$y_1 = \frac{p_1 \gamma}{P_u} = \frac{P_1}{P_u} x_1 \gamma, \quad \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1}{\gamma_2 P_2}.$$

Ako su koeficijenti aktiviteta veći nego 1 (njihovi logaritmi, dakle, pozitivni) krivulje parcijalnih pritisaka su konveksne prema gore,

kaže se da su odstupanja od idealnosti »pozitivna« (sl. 4 a); ako su koeficijenti aktiviteta manji od 1 (dakle njihovi logaritmi negativni), krivulje su konveksne prema dolje, odstupanja od idealnosti su »negativna« (sl. 4 b). Za čiste tvari na umjerenim temperaturama i pod umjerenim pritiscima koeficijent aktiviteta ne razlikuje se mnogo od 1, stoga u blizini sastava $x_1 = 1$ binarna smjesa slijedi Raoultov zakon: u tački s apscisom $x_1 = 1$ pravac idealne smjese tangira krivulju parcijalnog pritiska.

Između linija parcijalnih pritisaka binarnih smjesa postoji konjugacija, tj. njihovi su oblici u određenoj uzajamnoj vezi. To slijedi iz diferencijalne jednadžbe koja povezuje udjele i parcijalne pritiske komponenata smjese, na određenoj temperaturi i pod određenim pritiskom, tzv. Duhem-Margulesove jednadžbe:

$$x_1 \frac{d \ln p}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln p}{dx_2} + \dots = 0.$$

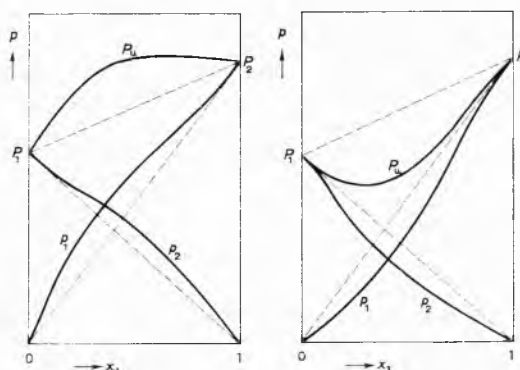
Budući da je za binarne smjese $dx_1 = -dx_2$, važi za njih jednadžba

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = x_2 \frac{d \ln p_2}{d \ln x_2},$$

koja se može pisati i ovako:

$$\frac{dp_1/dx_1}{p_1/x_1} = \frac{dp_2/dx_2}{p_2/x_2}. \quad (4)$$

dp/dx je priklon tangente na krivulju parcijalnog pritiska prema osi apscisa u tački (x, p) ; p/x je priklon tzv. osnovne linije, tj. pravca koji spaja ishodište koordinatnog sistema s tačkom (x, p) . (Ishodište je za svaku komponentu odgovarajuća tačka gdje su x i p jednaki nuli, a priklon je prema smjeru u kojem rastu odgovarajuće apscise.) Iz jednadžbe (4) proizlaze neka pravila konjugacije među krivuljama parcijalnih pritisaka komponenata: 1. ako je jedna krivulja idealna, pozitivna, ili negativna, takva mora biti i druga; 2. odnos između priklonâ tangente i osnovne linije u svakoj tački obiju krivulja je jednak; 3. ako tangenta na jednu krivulju u nekoj tački prolazi kroz odgovarajuće ishodište koordinatnog sistema, i tangenta na drugu krivulju prolazi u toj tački kroz njeno ishodište; 4. ako krivulja parcijalnog pritiska pare jedne komponente u određenom intervalu predstavlja pravac čije produženje prolazi kroz odgovarajuće ishodište (npr. $x_1 = 0$), i druga krivulja u tom intervalu ima pravocrtni odsječak čije produženje prolazi kroz drugo ishodište ($x_2 = 0$). Drugim riječima: u intervalu u kojem jedna krivulja slijedi Henryjev zakon (v. TE 1, str. 325 i sl. 2), druga slijedi Raoultov zakon. Budući da krivulje pritiska para (kod običnog pritiska i temperature) na svom završetku ($x_1 = 1$) slijede Raoultov zakon, iz prednjeg proizlazi da na svom početku ($x_1 = 0$) slijede Henryjev zakon, te moraju imati tačku infleksije.



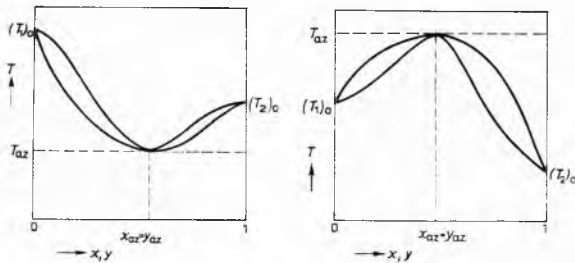
Sl. 4. Izoterme ravnoteže neidealne binarne smjese tekućina. Lijevo pozitivno desno negativno odstupanje od idealnosti

Ta pravila vrijede strogo za izoterme; za izobare vrijede to tačnije što se odnosi p_1/P_1 i p_2/P_2 manje mijenjaju s temperaturom. Za većinu poznatih binarnih sistema promjene tih omjera s temperaturom su malene, pa navedena pravila vrijede prilično tačno.

Usljed toga što su linije parcijalnih pritisaka zakrivljene, takva mora biti i izotermna linija ključanja, koja prikazuje sumu parcijalnih pritisaka: ona će biti zakrivljena bilo prema gore (pozitivna,

sl. 4 a) bilo prema dolje (negativna, sl. 4 b), a u oba slučaja može imati ekstremum (maksimum, odn. minimum).

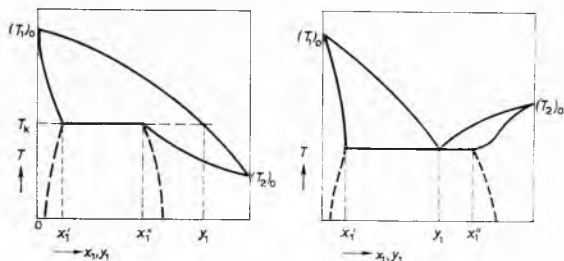
Kad izotermna linija ključanja ima ekstremum, isto takav ekstremum mora imati i izotermna linija kondenzacije i u tom ekstremumu krivulje se moraju dirati. (Kad bi te krivulje s ekstremumima bile jedna od druge razmaknute, to bi značilo da između njih postoji jedno područje pritiska pod kojim ključaju dvije smjese različitog sastava, a nema smjese koja se kondenzira, — što je apsurdno.) Tačka u kojoj se dodiruju te linije zove se *azeotropna tačka*, njezina apscisa je sastav tekuće azeotropne smjese (*azeotropna* i istovremeno sastav pare koja je s njome u ravnoteži na datoj temperaturi, njezina ordinata je pritisak pod kojim ta smjesa ključa. Pri ključanju azeotropne smjese nastaje para koja ima isti sastav kao tekućina iz koje je nastala, azeotropna se smjesa dakle u tom pogledu ponaša kao čista tvar i ona se destilacijom ne može ni djelomično razdvojiti na sastojke. (Naziv »azeotropan« izražava nepromjenljivost tačke ključanja: α a ne, $\zeta\acute{\epsilon}\omega$ zeo *ključam*, $\tau\rho\acute{\epsilon}\pi\omega$ trepo *mijenjam*.)



Sl. 5. Izobarni dijagrami stanja binarnih smjesa s azeotropijom. Lijevo pozitivna, desno negativna azeotropija

Iz izotermi neidealnih smjesa mogu se, na isti način kao iz izotermi idealnih smjesa, grafički konstruirati izobarne linije ključanja i kondenzacije. U dijagramu stanja smjesa koje daju azeotropnu smjesu te se linije dodiruju u azeotropnoj tački koja prikazuje sastav i konstantnu tačku ključanja azeotropne smjese pod datim ukupnim pritiskom. Primjere dijagrama stanja s azeotropnim smjesama prikazuje sl. 5. Kad izobarne linije ključanja i kondenzacije imaju minimum (a izotermne maksimum), govori se o pozitivnoj azeotropiji, a kad izobarne linije imaju maksimum (a izotermne minimum), o negativnoj azeotropiji.

Dosad opisani dijagrami odnose se na binarne sisteme s komponentama koje u tekućem stanju pomiješane jedna s drugom u bilo kakvom omjeru daju homogene smjese (otopine). Dijagrami



Sl. 6. Izobarni dijagrami stanja binarnih smjesa s područjem djelomične topljivosti

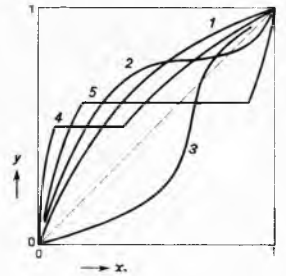
stanja za binarne sisteme komponenata koje se na danom pritisku u izvjesnim intervalima sastava ne miješaju, a ne daju azeotropnu smjesu, prikazani su na sl. 6. Smjese kojima figurativna tačka pada u interval sastava između x_1' i x_1'' na temperaturi ključanja T_k , koja je za sve te smjese jednaka, predstavljaju heterogeni sistem sa dvije tekuće faze sastava x_1' i x_1'' (u molarnom omjeru prema pravilu poluge) u ravnoteži s parom sastava y_1 . Pri grijanju takve smjese koja ključa, temperatura ostaje konstantna dok se lakše hlapljiva tekuća faza sasvim ne ispari; pri daljem grijanju, zaostala tekućina, sastava x_1' (u sistemu prikazanom u sl. 6 a) odn. x_1'' (u slučaju sl. 6 b) ponaša se kao binarna smjesa s potpunom topljivošću tekućih faza. Pri povišenju ili sniženju ukupnog pritiska interval heterogenosti može se širiti ili suživati, a

može i sužujući se degenerirati u jednu tačku, tj. nestati. U slučaju sl. 6 a dobiva se onda binarni sistem bez azeotropije, u slučaju sl. 6 b sistem s pozitivnom azeotropijom.

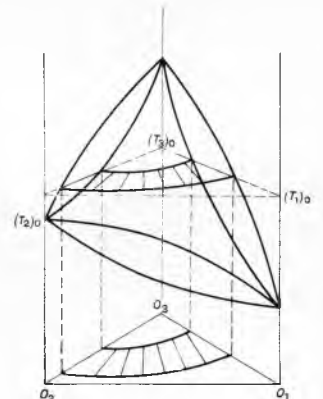
Na osnovu dijagrama stanja T, x, y može se konstruirati dijagram x, y koji prikazuje zavisnost između sastava tekućine i sastava pare u ravnoteži pod određenim pritiskom, a pri proračunavanju destilacijskih i rektifikacijskih uređaja mnogo se upotrebljava. Takav se dijagram dobije ako se u dijagramu T, x, y izobare presijeku horizontalama $T = \text{konst.}$ i apscise sjecišta svake horizontale s krivuljom ključanja i krivuljom kondenzacije nanesu kao apscisa (x) i ordinata (y) u pravokutnom koordinatnom sistemu. Sl. 7 prikazuje oblike takvih krivulja x, y . I na ovim se krivuljama vidi da u stanju ravnoteže para uvijek sadrži hlapljivije komponente više nego tekućina. U slučaju azeotropije, kad se odnos hlapljivosti mijenja, krivulja prelazi s jedne strane dijagonale $x = y$ na drugu, a sjecište s dijagonalom pri azeotropnom sastavu pokazuje da je za smjesu tog sastava u stanju ravnoteže sastav tekućine i pare jednak.

Ternarni sistemi. Stanje u ternarnim sistemima može se prikazati prostornim dijagramima. Sl. 8 prikazuje prostorni dijagram stanja za neki određeni konstantni ukupni pritisak. Budući da je $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ i $y_1 + y_2 + y_3 = 1$, sastav se određene ternarne smjese može prikazati tačkom u Gibbsovu trokutnom dijagramu $O_1 O_2 O_3$ (v. analogiju TE 2, str. 61, sl. 5 lijevo), a na okomici u toj tački nanose se temperature ključanja i kondenzacije smjese datog sastava. Skup svih tako dobivenih tačaka tvori *izotermne plohe ključanja i kondenzacije (rošenja)* $(T_1)_0, (T_2)_0, (T_3)_0$ koje se u prikazanom slučaju (bez azeotropije) dodiruju samo u tim tačkama. Budući da je prostornim dijagramom teško koristiti se, izotermne se plohe presijeku ravninama paralelnim s ravninom trokutnog dijagrama sastava, i dobiveni se presjeci projiciraju na tu ravninu. Tako se dobiju *izobarno-izotermni dijagrami* koji prikazuju stanje ternarnih smjesa na konstantnoj temperaturi i pod konstantnim pritiskom. Linija presjeka s plohom ključanja prikazuje sastave x smjesa koje ključaju na datoj konstantnoj temperaturi, a linija presjeka s plohom kondenzacije (rošenja), sastav pare y koja pri tom nastaje. Svakoj tački izobarno-izotermne linije ključanja odgovara jedna i samo jedna tačka na izobarno-izotermnoj liniji kondenzacije (prema zakonu faza); u izobarno-izotermnom dijagramu ucrtani su pravci što spajaju tačke x i y na objema linijama koje prikazuju tekućinu i paru u ravnoteži (v. *Fazne ravnoteže*). Te se linije zovu *konode*. (U binarnom dijagramu stanja konode su horizontale, kako se vidi i na sl. 8.)

Namjesto većeg broja izobarno-izotermnih dijagrama (za različite temperature) s ucrtanim konodama, može služiti dijagram s *linijama destilacije* za dani sistem pod danim pritiskom. U tom dijagramu (sl. 9), koji se može nacrtati ako su poznati dijagrami stanja s konodama, linije koje prikazuju promjenu sastava

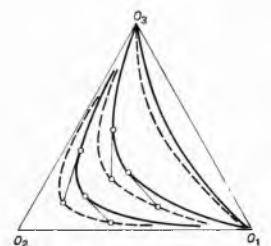


Sl. 7. Ravnotežni dijagrami (dijagrami x, y) binarnih smjesa. 1 Idealna smjesa, 2 smjesa s pozitivnom azeotropijom, 3 smjesa s negativnom azeotropijom, 4 i 5 smjese s područjem djelomične topljivosti



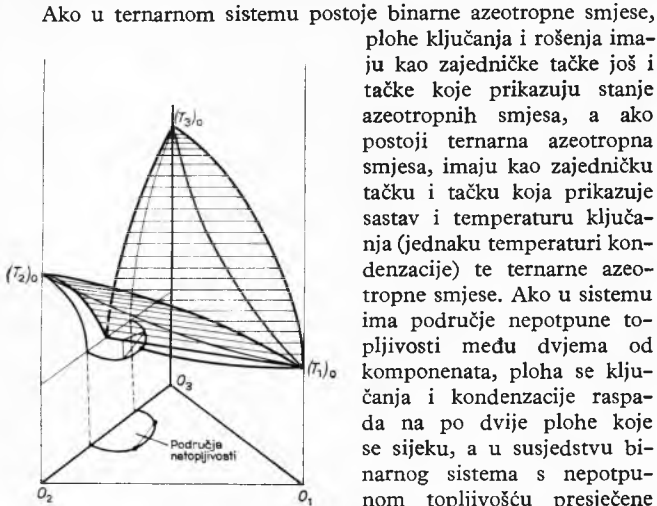
Sl. 8. Prostorni dijagram stanja T, x, y i izobarno-izotermni dijagram ternarne smjese

Sl. 9. Linije destilacije ternarne smjese tekućina



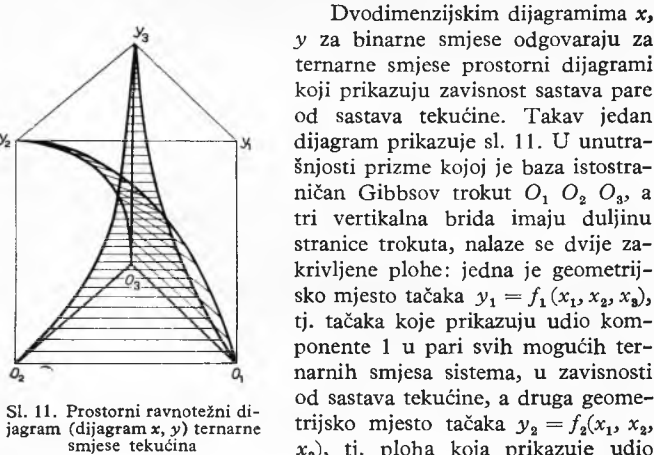
Sl. 9. Linije destilacije ternarne smjese tekućina

tekućeg ostatka pri isparivanju (pune linije) predstavljaju ovojnice konoda svih smjesa prikazanih tačkama tih linija (tj. konode su tangente u tim tačkama), linije trenutnog sastava pare koja se razvija iz tekućine (crtkane linije) predstavljaju geometrijsko mjesto drugih krajnjih tačaka konoda kojima su jedne krajnje tačke na liniji tekućeg ostatka. S pomoću takvog dijagrama može se očito naći konoda za svaki par tekućina-para kojoj je poznat sastav bilo tekućine bilo pare. Za istu svrhu služe (možda i bolje) ternarni dijagrami x, y o kojima će biti govora malo dalje.



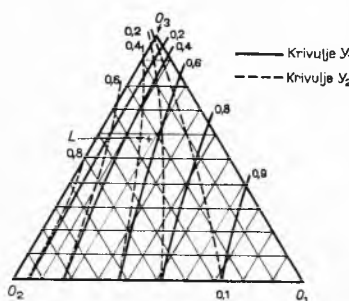
Sl. 10. Prostorni dijagram stanja T, x, y ternarne smjese tekućina s područjem djelomične topljivosti

Analogno kao izobarni prostorni dijagrami s dvodimenzijskim izobarno-izoternim presjecima, mogu se konstruirati i izoterni prostorni dijagrami s izoternno-izobarnim presjecima.



Sl. 11. Prostorni ravnotežni dijagram (dijagram x, y) ternarne smjese tekućina

smjesa, u zavisnosti od njihova sastava. Mogla bi se nacrtati i treća ploha, $y_3 = f_3(x_1, x_2, x_3)$, ali budući da se y_3 može iz jednadžbe $y_3 = 1 - (y_1 + y_2)$ lako izračunati, a unošenjem te treće plohe dijagram bi postao mnogo zamršeniji, ta se treća ploha izostavlja. Da bi se dobio dvodimenzijski dijagram praktičan za upotrebu, prostorni se dijagram presiječe pramenom ravnina paralelnih s bazom prizme, a na udaljenostima $y = 0,2, 0,4, 0,6$ i $0,8$ od nje, i presječne zakrivljene plohe s tim ravninama se projiciraju na Gibbsov trokut baze. Dobivaju se

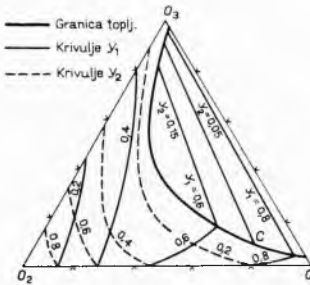


Sl. 12. Projekcija prostornog ravnotežnog dijagrama ternarne smjese, s linijama jednakog sastava pare

na trokutu dvije familije linija jednakog molarnog udjela y_1 odn. y_2 (sl. 12), i s pomoću tog dijagrama se može za svaki sastav tekućine odrediti sastav pare koji je s njome u ravnoteži.

Npr., tekućina sa sastavom $x_1 = 0,18, x_2 = 0,23$ i $x_3 = 0,59$ prikazana je u dijagramu (sl. 12) tačkom L , koja, kako se vidi, leži između linija $y_1 = 0,4$ i $y_1 = 0,6$ i između linija $y_2 = 0,2$ i $y_2 = 0,4$. Interpolacijom se nalazi $y_1 = 0,53, y_2 = 0,32$, a y_3 se izračuna: $y_3 = 1 - (0,53 + 0,32) = 0,15$.

Nije potrebno posebno obrazlagati da se takvi dijagrami zavisnosti između sastava pare i tekućine mogu bez načelnih teškoća konstruirati ako su poznate izobarne plohe ključanja i



Sl. 13. Projekcija ravnotežnog dijagrama za ternarni sistem s područjem djelomične topljivosti

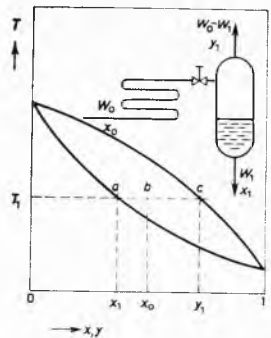
kondenzacije ternarnog sistema i konode koje povezuju njihove tačke. Ako u sistemu pod datim pritiskom ima područje nepotpune topljivosti dviju od tekućina, u dijagramu x, y pojavljuje se kriva linija koja razgraničuje to područje od područja homogenih otopina (sl. 13). U tom području linije jednakog sastava pretvaraju se u konode koje spajaju koncentracije dviju tekućina u ravnoteži. Svaka konoda pripada dvjema linijama konstantnog y , tj. linijama y_1 i y_2 koje sijeku granicu topljivosti (zapravo trima linijama, y_1, y_2 i y_3 , ali treća nije u dijagramu nacrtana). To izražava činjenicu da one dvije tekućine koje ključaju ne miješajući se daju paru jedinstvenog sastava (v. analogiju s binarnim sistemima).

METODE DESTILACIJE

Prema načinu kako se destilacija provodi u praksi, razlikuju se ravnotežna destilacija, diferencijalna destilacija i molekularna destilacija. Posebne modifikacije diferencijalne destilacije jesu: destilacija s vodenom parom ili u struji inertnog plina, frakcijska destilacija i destilacija s deflegmacijom. Molekularna destilacija, provedena pod vrlo niskim pritiskom, zauzima sasvim odvojeno mjesto u klasifikaciji metoda destilacije jer pod tim uvjetima sastav destilata određen je odnosom među brzinama kojima molekule pojedinih komponenata napuštaju površinu tekućine, a ne odnosima ravnoteže.

Ravnotežna destilacija provodi se po pravilu tako da se tekuća smjesa zagrije pod pogodno povišenim pritiskom na temperaturu ispod temperature ključanja i onda vodi u prostor gdje vlada niži (redovito atmosferski) pritisak, pod kojim je temperatura tekućine iznad temperature ključanja. Uslijed toga se osjetljivom toplinom tekućine ispari toliko smjese da temperatura padne na temperaturu ključanja zaostale smjese. U prostoru isparivanja nalazi se onda tekućina u ravnoteži s parom na temperaturi ključanja. Para se odvaja od tekućine i kondenzira, te se na kraju dobije destilat obogaćen hlapljivijom komponentom i ostatak obogaćen manje hlapljivom komponentom.

Budući da su para i tekućina prije odvajanja bili u ravnoteži, njihove relativne količine mogu se odrediti iz dijagrama stanja prema naprijed spomenutom »pravilu poluge«, koje ćemo na ovom primjeru dokazati. Uzmimo da je posrijedi ravnotežna destilacija binarne smjese komponenata koje su u svakom omjeru topljive jedna u drugoj i ne tvore azeotropne smjese (sl. 14). Neka je ukupna količina smjese W_0 molova, zaostala količina nakon isparivanja W_1 molova (isparena količina, prema tome, $W_0 - W_1$ molova), molarni udio hlapljivije komponente u tekućini prije isparivanja x_0 , u tekućini poslije isparivanja x_1 , a u pari u ravnoteži s tekućinom y_1 . Količina hlapljive komponente je prije i poslije isparivanja jednaka, vrijedi, dakle, ova jednadžba materijalne bilance:



Sl. 14. Ravnotežna destilacija binarne smjese

$$W_0 x_0 = W_1 x_1 + (W_0 - W_1) y_1,$$

odakle slijedi:

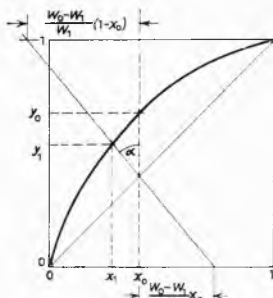
$$\frac{W_0}{W_1} = \frac{y_1 - x_1}{y_1 - x_0}$$

ili

$$\frac{W_0 - W_1}{W_1} = \frac{x_0 - x_1}{y_1 - x_0} \quad \text{ili} \quad \frac{W_0 - W_1}{W_0} = \frac{x_0 - x_1}{y_1 - x_1}.$$

Veličine $x_0 - x_1$, $y_1 - x_1$ i $y_1 - x_0$ predstavljene su na sl. 14 odrescima ab , ac i bc , količina plina i tekućine stoje jedna prema drugoj u obrnutom razmjeru udaljenosti figurativnih tačaka tekućine i pare od figurativne tačke sastava smjese kao cjeline. (Tako mase tereta i utega na kantar u ravnoteži stoje u obrnutom razmjeru prema duljinama poluge tereta i poluge utega — odatle naziv »pravilo poluge«.)

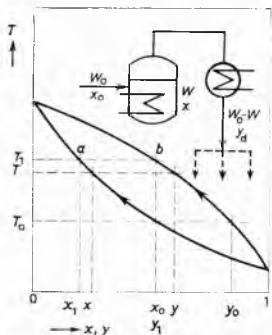
Sl. 14 pokazuje (u vezi s pravilom poluge) da je relativna količina pare (i prema tome destilata) to veća što je ravnotežna temperatura viša, ali udio hlapljivog u destilatu opada s porastom temperature. Želi li se destilat što bogatiji hlapljivim sastojkom, treba temperaturu ravnoteže birati što nižu, mada će se onda dobiti destilata manje. (Pri isparivanju smjese dijelom njene osjetljive topline, ravnotežna temperatura destilacije zavisi od temperature na koju se smjesa pod pritiskom zagrijava, od specifične topline tekućine i njene latentne topline isparivanja.) Ako je zadan omjer količine destilata i ostatka, s pomoću dijagrama stanja i pravila poluge može se potrebna temperatura ravnoteže odrediti kušanjem. Konstrukcijom može se ta temperatura odrediti uz pomoć dijagrama x, y (sl. 15). Kroz tačku s apscisom x_0 povuče se vertikala, kroz sjecište te vertikale s dijagonalom pod kutom $\alpha = \arctg (W_0 - W_1)/W_1$ povuče se pravac; sjecište tog pravca s krivuljom x, y predstavlja tačku s koordinatama x_1, y_1 , te se temperatura koja odgovara tim ravnotežnim udjelima hlapljivijeg sastojka može očitati na dijagramu stanja. (Kut α može se naći konstrukcijom označenom na slici.)



Sl. 15. Grafičko određivanje sastava ostatka i destilata pri ravnotežnoj destilaciji

Ravnotežna destilacija može se provoditi kontinuirano (neprekidno) i diskontinuirano (prekidno, u šaržama). Za razdvajanje binarnih smjesa nema tehničke važnosti; njezinu primjenu na višekomponentne smjese predstavlja destilacija nafte u tzv. cijevnim destilatorima (pipe still). U njima se nafta, strući kroz cijevi grijane izvana dimnim plinovima, zagrijava na normalnu temperaturu ključanja najmanje hlapljivog sastojka; pri ekspanziji iz cijevi u isparivač, nafta se dijelom ispari. Tekući ostatak i nastala para se odvojeno odvođe na dalju preradu.

Diferencijalna destilacija, zvana također prosta destilacija, metoda je destilacije koja se sastoji u tome da se tekuća smjesa isparava ključanjem i para, čim se razvije, odvodi na kondenzaciju. Razmotrimo najprije odnose pri prekidnoj destilaciji binarne smjese. Budući da je para koja se razvija bogatija hlapljivijom komponentom nego tekućina iz koje je nastala, tekućina postaje sve siromašnija hlapljivijom komponentom, njena figurativna tačka (sl. 16) u dijagramu T, x, y , pomiče se po izobarnoj liniji ključanja naviše, temperatura ključanja joj raste i para koja iz nje izlazi sve je siromašnija hlapljivijom komponentom (njezina figurativna tačka pomiče se po izobarnoj liniji kondenzacije naviše). Kad bi para ostala u doticaju s tekućinom, isparivanje tekuće smjese sastava x_0 završilo bi se kad bi se sva tekućina isparila; para bi onda na kraju imala sastav koji je na početku imala tekućina (figurativna tačka b) a po-



Sl. 16. Diferencijalna destilacija binarne smjese

sljednja kap tekućine koja se isparila imala bi sastav prikazan apscisom tačke a . U svakom momentu para bi bila u ravnoteži s tekućinom, — to bi bila, u stvari, prekidna ravnotežna destilacija. Ako se para, čim nastane, odvodi na kondenzaciju, samo diferencijalna količina pare koja se u svakom trenutku razvija u ravnoteži je s tekućinom, dok destilat, sastavljen od sume diferencijalnih količina kondenzirane pare, nije u svakom momentu u ravnoteži sa zaostalom tekućinom, nego ima srednju vrijednost koja se može izračunati iz bilance hlapljivijeg sastojka u trenutku kad je njegov udio u zaostaloj tekućini jednak x :

$$W_0 x_0 = W x + (W_0 - W) y_d.$$

(W_0 je početna količina smjese, x_0 njen početni sastav, W količina smjese u trenutku kad je sastav tekućine x a sastav destilata y_d). Iz te bilance slijedi sastav destilata

$$y_d = \frac{\frac{W_0}{W} (x_0 - x)}{\frac{W_0}{W} - 1}. \quad (5)$$

Odnos između početne količine smjese, trenutne količine zaostale smjese i trenutnih sastava x, y proizlazi iz Rayleighjeve jednadžbe koja predstavlja bilancu hlapljivijeg sastojka pri isparivanju diferencijalne količine dW pare sastava y iz količine W smjese sastava x . Zaostala tekućina, koje ima količina $W - dW$, ima sastav $x - dx$. Ta jednadžba glasi:

$$W x = y dW + (W - dW)(x - dx).$$

Zanemarujući beskonačno malu veličinu drugog reda $dW dx$ i integracijom između granica W_0 i W , odn. x_0 i x , dobiva se iz te jednadžbe:

$$\ln \frac{W_0}{W} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y - x}. \quad (6)$$

Budući da je diferencijalna količina pare u ravnoteži s tekućinom iz koje je nastala, pretpostavlja se pri primjeni Rayleighjeve jednadžbe da su x i y sastavi tekućine i pare u ravnoteži, ma da to izvod te jednadžbe ne zahtijeva. Za rješenje jednadžbe potrebno je poznavati odnos između x i y . Ako je posrijedi idealna smjesa, taj je odnos izražen razmjerno jednostavnom funkcijom, pa se integral može izračunati algebarski, ali općenito je najjednostavnije integraciju provesti grafički.

Ako se može pretpostaviti da je relativni volatilitet konstantan, vrijedi za binarnu smjesu:

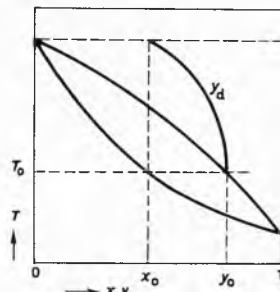
$$y = \frac{a x}{1 + (a - 1) x},$$

pa Rayleighjeva jednadžba prelazi u ovu:

$$\ln \frac{W_0}{W} = \frac{1}{a - 1} \ln \frac{x(1 - x_0)}{x_0(1 - x)} + \ln \frac{1 - x_0}{1 - x}.$$

Iz nje se za svaki početni i konačni sastav x_0 i x može izračunati odnos između početne i konačne količine tekućine. S pomoću jednadžbe (5) može se onda lako izračunati sastav destilata.

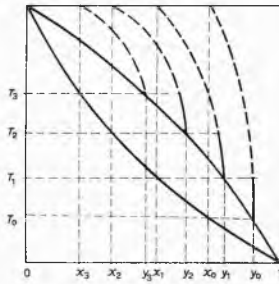
Ako se isparivanje tekućine nastavlja dok se ispari posljednja kap, u jedn. (6) postaje $W = 0$, lijeva strana jednadžbe postaje beskonačno velika, pa mora i desna strana postati beskonačno velika. Budući da je suma diferencijala od x uvijek konačna, integral može postati beskonačno velik samo kad je $y - x = 0$, tj. $x = y$. Sastav pare jednak je sastavu tekućine samo ako su posrijedi čiste komponente ili koja njihova azeotropna smjesa, tj. kad je $x = y = 0$ ili 1, ili izražava sastav azeotropne smjese. Alternativa da je $x = 1$ ili sastav pozitivnog azeotropa otpada jer posljednja kap koja se isparava ne može imati sastav najhlapljivije komponente sistema. Ostaje, dakle, samo mogućnost da je $x = y = 0$, ili da odgovara sastavu negativne azeotropne smjese (s maksimumom); to znači



Sl. 17. Sastav destilata pri diferencijalnoj destilaciji

da pri isparivanju cjelokupne smjese pod uvjetima prekidne diferencijalne destilacije, posljednja kap ima sastav čiste manje hlapljive komponente ili negativnog azeotropa. To dalje znači da je destilat pri diferencijalnoj destilaciji u svakom trenutku bogatiji hlapljivijom komponentom nego što to odgovara ravnoteži sa zaostalom tekućinom u istom trenutku. Krivulja y_d na sl. 17 prikazuje kako se mijenja sastav destilata s promjenom tačke ključanja (tj. sastavom) tekućine u slučaju sistema bez azeotropije.

Ako se destilat hvata u frakcijama (*frakcijska destilacija*), destilacija svake frakcije može se smatrati odvojenom destilacijom sa svojom krivuljom y_d . Kako se vidi iz sl. 18, ako je krivulja y_d dovoljno zakrivljena (što zavisi od zakrivljenosti krivulja ključanja i rošenja), frakcijskom se destilacijom može dobiti mali broj vrlo oštih frakcija, tj. frakcije vrlo različite srednje tačke ključanja i vrlo jedinstvenog sastava.



Sl. 18. Sastav destilata pri frakcijskoj diferencijalnoj destilaciji

U slučaju da u sistemu ima azeotropna smjesa s maksimum tačke ključanja, ona — prema naprijed rečenom — predstavlja krajnju granicu do koje se može koncentrirati tekućina pri destilaciji; ako azeotropna smjesa ima minimum tačke ključanja, ona predstavlja krajnju granicu do koje se može koncentrirati destilat. Azeotropna smjesa dijeli, prema tome, dijagram stanja u dva dijela među kojima nema prelaza destilacijom i koji se ponašaju svaki za sebe kao sistemi bez azeotropije.

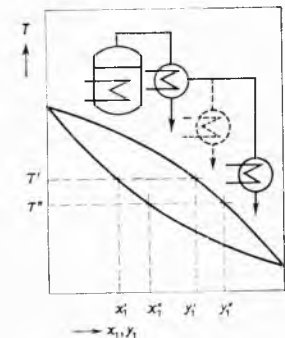
Za ternarne sisteme može se uz pomoć dijagrama stanja i linija destilacije provesti proračun diferencijalne destilacije analogno kao za binarnu smjesu. Bilance komponenata 1 i 2 daju u tom slučaju jednadžbe:

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx_1}{y_1 - x_1} = \frac{dx_2}{y_2 - x_2} \quad (7)$$

Ako je poznat sastav tekućeg ostatka do kojeg se produžuje destilacija, s pomoću krivulja destilacije koje prolaze kroz tačke $(x_1)_0, (x_2)_0$, odn. $(y_1)_0, (y_2)_0$ (figurativne tačke sastava tekućeg ostatka i pare koja je s njome u ravnoteži) mogu se očitati vrijednosti x_1, x_2, y_1, y_2 , uvrstiti ih u jednadžbu (7) i izračunati W za dati W_0 . Iz bilance ukupnog materijala i pojedinih komponenata izračunava se količina i sastav destilata.

Destilacija s deflegmacijom. Da bi se poboljšalo razdvajanje tekuće smjese na destilat bogatiji hlapljivijom komponentom i ostatak bogatiji manje hlapljivom, destilacija, tj. djelomično isparivanje tekućine, često se kombinira s djelomičnom kondenzacijom pare, *deflegmacijom*. Kako se vidi iz dijagrama sl. 19, ako se para sastava y_1' , nastala iz tekućine sastava x_1' na temperaturi T' , ohladi na temperaturu T'' , iz nje se kondenzira tekućina sastava x_1'' i zaostaje para sastava y_1'' , dakle bogatija hlapljivijom komponentom. Omjer između količine kondenzata (*flegme*) i nekondenzirane pare dat je pravilom poluge.

Načelno postoje, kao i u slučaju destilacije, dva načina deflegmacije: ravnotežna deflegmacija, pri kojoj kondenzat ostaje u doticaju s kondenziranom parom te se među njima uspostavlja ravnoteža, i diferencijalna deflegmacija, pri kojoj se svaka nastala diferencijalna kapljica kondenzata odmah ukloni, tako da konačno dobiveni ukupni kondenzat (*flegma*) nije u ravnoteži sa zaostalom nekondenziranom parom. U kombinaciji s prostom (diferencijalnom) destilacijom upotrebljava se diferencijalna deflegmacija. Para dobivena destilacijom djelomično se kondenzira u kondenzatoru koji se naziva *deflegmatorom*; nekondenzirana para vodi se u

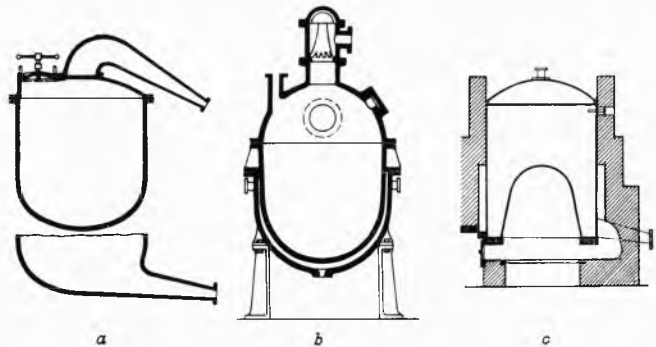


Sl. 19. Diferencijalna destilacija s deflegmacijom

završni kondenzator iz kojeg se dobiva destilat, flegma se vraća u destilacijski kotao. Proračun procesa diferencijalne deflegmacije provodi se sasvim analogno proračunu diferencijalne destilacije; dobivaju se analogne jednadžbe s pomoću kojih se može izračunati odnos količine destilata, flegme i ostatka destilacije, kao i njihov sastav.

Deflegmacija se može obaviti i u više deflegmatora spojenih u seriji; takvom se postepenom deflegmacijom dobivaju frakcije flegme sa sve većim sadržajem lakše hlapljive komponente. Destilacija u kombinaciji s takvom deflegmacijom predstavlja frakcijsku destilaciju pri kojoj se frakcije dobivaju istovremeno, a ne jedna za drugom.

Provedba diferencijalne destilacije i destilacije s deflegmacijom. Uređaj za diferencijalnu (prostu) destilaciju sastoji se od destilacijskog kotla, kondenzatora i posude za prihvatanje destilata, tzv. *predloške*. Uređaj za destilaciju s deflegmacijom ima osim toga deflegmator, uređaj za frakcijsku destilaciju ima toliko predložaka koliko ima frakcija, a ako je primijenjena destilacija s frakcijskom deflegmacijom, ima i više deflegmatora. Destilacijski kotlovi su obično vertikalne ili horizontalne valjkaste posude snabdjevene ogrjevnim površinama za grijanje parom ili dimnim plinovima. Materijal od kojeg su napravljeni (čelik, gvožđe, obojeni metali itd.) zavisi uglavnom od agresivnosti destilirane tekućine. Pri grijanju dimnim plinovima u nekim slučajevima (npr. pri destilaciji smolâ), radi povećanja ogrjevne površine i radi isparivanja tekućine u tankom sloju, upotrebljavaju se kotlovi kojima je dno jako ubočeno. Pri grijanju parom upotrebljavaju se ponekad kotlovi s ogrjevnim plaštom, ali s obzirom na ograničenost ogrjevne površine takvih kotlova češće se upotrebljavaju parne zmijače i cijevni grijači umetnuti u unutrašnjost kotla. Za grijanje parom visokog pritiska upotrebljavaju se i kotlovi s ogrjevnim cijevima privrenim na vanjsku površinu. Umjesto pare ili dimnih plinova upotrebljavaju se i tekući prenosioci topline, kao ključala voda pod visokim pritiskom, mineralna ulja visokog plamništa, difil (eutektična smjesa difenila i difeniloksida) itd. Svi dosad spomenuti kotlovi i načini grijanja upotrebljavaju se i drugdje u industriji, te je o njima opširnije riječ na drugom mjestu u ovoj enciklopediji.



Sl. 20. Kotlovi za diferencijalnu destilaciju. a kotao za grijanje plinovima, b Kotao s parnim plaštom, c kotao za destilaciju katrana s grijanjem direktnim plamenom

Kondenzatori (i deflegmatori) koji se upotrebljavaju za kondenziranje pare pri destilaciji, a tako i posude za prihvatanje destilata, također se ne razlikuju načelno od kondenzatora i posuda upotrebljivanih drugdje u tehnici, te su i oni obrađeni na drugom mjestu u ovoj enciklopediji. Primjera radi prikazano je na sl. 20 shematski nekoliko oblika destilacijskih kotlova.

Destilacija s vodenom parom i u struji inertnog plina. Kad je tačka ključanja tekuće smjese visoka, obična destilacija postaje neekonomična i/ili nepraktična zbog potrebe da se za grijanje upotrijebi para visokog pritiska ili otvoreni plamen, a nikako ne dolazi u obzir kad se stvari koje bi trebalo destilirati na temperaturi ključanja raspadaju. U nekim slučajevima može se sniziti temperatura destilacije primjenom vakuumâ; ali kako to iziskuje složeniju i skuplju aparaturu, kadgod je moguće, temperatura se destilacije snizuje time što se pari tekućine koja se destilira dodaje izvana para neke druge tekućine ili inertni plin; budući da je ukupni pritisak jednak sumi parcijalnih pritisaka dodate pare (plina) i

pare destilirane tvari, to se smanjenjem udjela destilirane tvari u pari, a time i udjela njenog parcijalnog pritiska u ukupnom pritisku, postiže da se ta tvar isparava na temperaturi koja odgovara datom ukupnom pritisku kao da se nalazi sama pod ukupnim pritiskom koji je jednak njenom parcijalnom pritisku u smjesi para, tj. kao da se isparava u vakuumu koji odgovara razlici ukupnog i njenog parcijalnog pritiska. Ako tvar koja se destilira sadrži u tekućem stanju tako malo nehlapljivih onečišćenja da se sastav tekućine i parcijalni pritisak pare te tvari mogu smatrati konstantnim, broj molova dodate pare odnosi se prema broju molova isparene destilirane tvari kao parcijalni pritisci sastojaka pare:

$$\frac{W_p}{W_A' - W_A''} = \frac{p_p}{P_A} = \frac{P_u - p_A}{P_A} \quad (8)$$

gdje je W broj molova, p parcijalni pritisak, P_u ukupni pritisak, indeksi p i A odnose se na dodatu paru i destiliranu tvar, a crticama je označeno stanje na početku (') i na kraju (") destilacije. Masa pare plina koju treba dodati da bi se isparila jedinica mase destilirane tvari iznosi prema tome

$$\frac{m_p}{m_A} = \frac{P_u - p_A}{p_A} \cdot \frac{M_p}{M_A}, \quad (9)$$

gdje je m masa, a M molekularna težina ($W = m/M$). Količina pare (plina) koju treba dodati to je dakle veća što je viši ukupni pritisak, što je manji parcijalni pritisak destilirane tvari (tj. što je ona manje hlapljiva i što niža treba da bude temperatura destilacije) i što je veći omjer molekularnih težina dodate pare i destilirane tvari.

Ako količina nehlapljivih komponenta u tekućoj smjesi nije zanemarljiva, mijenja se u toku destilacije sastav tekućeg ostatka, a s njime se mijenja i sastav pare koja nastaje. Jednadžbu (8) treba za taj slučaj napisati u diferencijalnom obliku:

$$-\frac{dW_p}{dW_A} = \frac{P_u - p_A}{p_A}.$$

Ako se u tu jednadžbu uvrsti jednadžba

$$p_A = \eta x_A P_A = \eta \frac{W_A}{W_A + W_B} P_A,$$

[gdje je η koeficijent korisnosti isparavanja, kojim se uzima u obzir i odstupanje od Raoultova zakona $P_A = x_A P_A$ (iznosi između 0,5 i 0,9); indeks B se odnosi na nehlapljivu komponentu], dobiva se nakon sređenja:

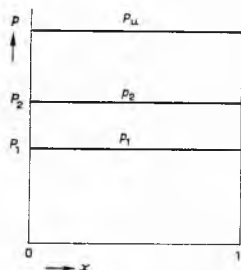
$$dW_p = - \left(\frac{P_u}{\eta P_A} - 1 \right) dW_A - \frac{P_u W_B}{\eta P_A W_A} dW_A.$$

Uz konstantnu temperaturu destilacije P_A je konstanta, te se integriranjem dobije

$$W_p = \left(\frac{P_u}{\eta P_A} - 1 \right) (W_A' - W_A'') + \frac{P_u W_B}{\eta P_A W_A} \ln \frac{W_A'}{W_A''}, \quad (10)$$

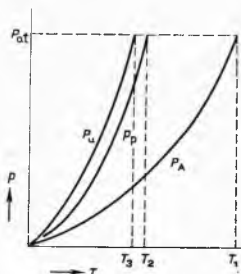
gdje su W_A' i W_A'' broj molova komponente A na početku i na kraju destilacije. Iz te jednadžbe i s pomoću molekularnih težina M_p , M_A , M_B može se izračunati količina pare koju treba dovesti po jedinici mase isparene tvari A.

Plinovita tvar koja se dodaje najčešće je vodena para, pa se takva destilacija zove *destilacija s vodenom parom*. U širem smislu primjenjuje se taj izraz ponekad i kad se destilat s vodom miješa u svakom omjeru (npr. za destilaciju glicerola), ali se redovito razumijeva u užem smislu, kao postupak za destilaciju tekućina koje se s vodom ne miješaju. U tom je slučaju princip destilacije s vodenom parom naročito efektivan. Kako je naprijed rečeno, i prikazano na sl. 6, u intervalu sastava u kojem se dvije tekućine ne miješaju, temperatura ključanja i sastav pare nezavisni su od sastava smjese, a na konstantnoj temperaturi su u tom intervalu sastava nezavisni od sastava parcijalni pritisci uzajamno netoplji-



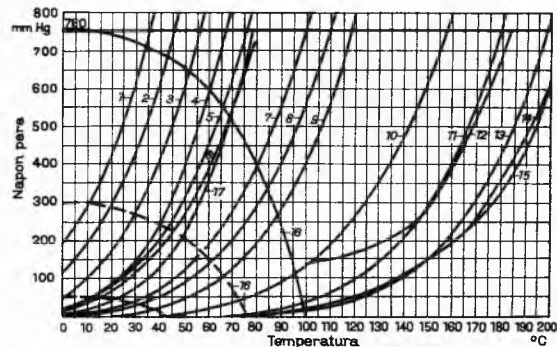
Sl. 21. Izoterme ravnoteže smjese dviju uzajamno netopljivih tekućina

vih komponentata. Sl. 21 prikazuje izoterme sistema od dviju komponentata koje se praktički ni u kojem omjeru jedna u drugoj ne otapaju (teorijski je savršena netopljivost nemoguća). Parcijalni su pritisci komponentata nezavisni od sastava i jednaki ravnotežnom naponu para na datoj temperaturi, ukupni pritisak je suma parcijalnih pritiska i prema tome uvijek je veći od ravnotežnih napona para obiju komponentata na datoj temperaturi. Znači, pri ključanju manje se hlapljiva komponenta (a tako i hlapljivija) ponaša kao da se isparuje sama pod ukupnim pritiskom jednakim njezinom ravnotežnom naponu para na datoj temperaturi. Kako je taj pritisak samo mali dio ukupnog pritiska (jer je tvar koja se destilira redovito mnogo manje hlapljiva nego voda) to se — ako je ukupni pritisak atmosferski — isparuje kao u znatnom vakuumu. Na sl. 22 prikazano je to grafički u dijagramu T, p . Na njemu su nacrtane krivulje koje prikazuju kako od temperature zavise ravnotežni naponi para



Sl. 22. Destilacija s vodenom parom

vode i jedne teže hlapljive tekućine koja se u vodi ne otapa, i njihova suma, ukupni pritisak. Apscise sjecišta krivulja s horizontalom koja prikazuje atmosferski pritisak predstavljaju normalne temperature ključanja čistih komponentata i njihove smjese. Vidi se da destilacija manje hlapljive tvari same iziskuje temperaturu T_1 znatno višu od normalne tačke ključanja vode T_2 (100 °C), dok destilirana s vodom ključa već na temperaturi T_3 nižoj i od normalne tačke ključanja vode. Ako se u destilacijskoj posudi uspostavi pritisak niži od atmosferskog, temperatura se destilacije s vodenom parom može, razumije se, još i dalje sniziti. Iz jedn. (8) i (9) se razabira da i pri malom odnosu p_A/P_p količina destilirane tvari može biti razmjerno velika ako je molekularna težina te tvari znatno veća od molekularne težine vode.



Sl. 23. Napon para organskih tekućina koje se destiliraju s vodenom parom. 1 Etileter, 2 ugljik-disulfid, 3 aceton, 4 metilalkohol, 5 tetraklormetan, 6 benzen, 7 mravlja kiselina, 8 toluen, 9 octena kiselina, 10 terpentinsko ulje, 11 fenol, 12 anilin, 13 krezol, 14 nitrobenzen, 15 nitrotoluen, 16 voda, 17 etilalkohol

Količine pare koje se izračunavaju iz jedn. (9) i (10) predstavljaju samo količine potrebne za snižavanje parcijalnog pritiska destilirane tvari. Ako se parom također grije tekućina od ulazne temperature do tačke ključanja i onda isparuje, potrošak pare za grijanje izračunava se iz toplinskog kapaciteta tekućine i latentne topline isparivanja na temperaturi destilacije. Veliki potrošak pare, pored toga što povećava pogonske troškove, zahtijeva i veliku aparaturu za kondenzaciju. Radi štednje vodene pare povoljno je destilaciju provoditi na najvišoj dopuštenoj temperaturi i uz sprečavanje kondenzacije vodene pare u destilacijskom kotlu. Stoga je općenito povoljnije tekućinu grijati do temperature ključanja indirektnom parom, a ne direktnom.

Temperatura destilacije određuje se načelno postupkom prema sl. 22; koristan je za to dijagram prema sl. 23, u kojemu su, kao funkcije temperature, pored ravnotežnih napona para većeg broja organskih tvari (koje se većinom ne miješaju s vodom) unijete krivulje $760 - P_{H_2O}$, $300 - P_{H_2O}$ i $50 - P_{H_2O}$. Apscise sjecišta tih

krivulja s krivuljama napona para organskih tvari predstavljaju temperature na kojima je suma napona para vode i dotične tvari jednaka 760, 300 odn. 50 mm Hg.

Destilacija s vodenom parom, pored navedenih prednosti, ima niz nedostataka koji ograničavaju ili onemogućavaju njenu upotrebu. To je: velik potrošak pare, s tim povezani veliki potrošak rashladne vode za kondenzaciju, vlažnost produkta, gubici produkta njegovim otapanjem u vodi, kemijsko djelovanje vodene pare na produkt. Za mnoge produkte temperatura destilacije s vodenom parom pod atmosferskim pritiskom još je uvijek previsoka, a primjena vakuma zahtijeva složeniju aparaturu i poskupljuje pogon. Navedeni nedostaci mogu se izbjeći ako se za sniženje parcijalnog pritiska destilirane tvari upotrijebi, umjesto vodene pare, neki inertni plin (*destilacija s inertnim plinom*). Otpada utrošak topline za proizvodnju pare i rashladne vode za njenu kondenzaciju, otpadaju gubici koji nastaju djelovanjem vode na produkt i potreba da se produkt suši; otpada i neophodnost da se proces vodi na temperaturi ključanja, jer se može tekućina destilirati i na bilo kojoj nižoj temperaturi isparivanjem sa granične površine između nje i plina. (U tom slučaju destilacija postaje identična s desorpcijom i stripovanjem, o kojima je riječ u članku *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 332.)

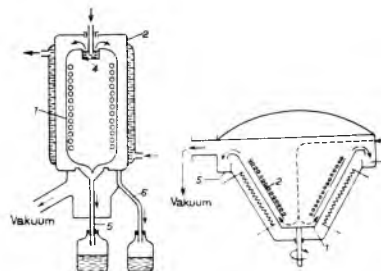
Količina inertnog plina koja je potrebna za isparivanje jedinice mase destilirane tvari izračunava se kao i količina pare, tj. s pomoću jednadžbe (9). Za p_A se uvrštava ravnotežni napon para destilirane tvari na izabranoj temperaturi destilacije, a za M_p molekularna težina inertnog plina. Temperatura plina treba da je viša od temperature destilacije, da bi on doveo i toplinu potrebnu za isparivanje destilirane tvari i pokrivanje gubitaka topline.

I destilacija u struji inertnog plina ima niz nedostataka koji ograničavaju područje primjene te destilacije. Najvažniji su od tih nedostataka teškoća potpunog izlučivanja destilirane tvari iz struje plina i potreba velikih površina za izmjenu topline u predgrijačima i kondenzatorima uslijed niskog koeficijenta prelaza topline s plina na njih.

Sl. 24 pokazuje, primjera radi, jedan kotao za destilaciju vodenom parom.

Molekularna destilacija upotrebljava se za razdvajanje i čišćenje visokomolekularnih toplinski nepostojanih tvari. Provodi se u vrlo visokom vakuumu (10^{-3} – 10^{-4} mm Hg) i na što nižoj temperaturi. U tako velikom razrjeđenju molekule koje se izdvajaju iz površine tekućine mogu preći relativno velike razmake a da se ne sukobe s drugom molekulom i ne vrate se na površinu tekućine. Ako se nasuprot površine tekućine na udaljenosti manjoj od srednjeg slobodnog puta molekula postavi hladena površina, zahvatit će se njome i na njoj kondenzirati dobar dio molekula koje su izletjele iz površine, prije nego dospiju sukobiti se s drugom molekulom (ne sve, jer sve ne izlete pod pravim kutom iz površine, i nekima je stvarni slobodni put manji od prosječnog). Brzina kojom se molekule izdvajaju iz površine veća je nego brzina kojom u mirujućoj tekućoj smjesi molekule isparene tvari difundiraju iz unutrašnjosti na površinu, pa u mirujućem debljem sloju površina tekućine osiromašuje isparenom tvari. Stoga se tekućina podvrgava isparivanju u vrlo tankom sloju (0,01–0,05 mm) kojom se površina stalno obnavlja i koji ostaje kroz razmjerno kratko vrijeme u doticaju s ogrjevnom plohom (što je potrebno zbog toplinske osjetljivosti materijala koji se destilira). Prema tome kako se postiže rasprostiranje tekućine u tanki sloj, razlikuju se dvije grupe molekularnih destilatora koji su danas u industrijskoj upotrebi: destilatori s padajućim filmom i centrifugalni destilatori. Sl. 25

prikazuje shematski po jednu izvedbu aparata s padajućim filmom (lijevo) i centrifugalnog aparata (desno). U lijevom aparatu tekućina koja ulazi na vrhu raspodjeljuje se dodavačem 4 tako da pada u tankom sloju (0,1–0,5 mm) preko cilindrične ogrjevne površine 1 koja je iznutra grijana električnom spiralom; koaksijalno s ogrjevnom površinom smještena je cilindrična kondenzacijska površina 2 hladena izvana vodom. Neispareni ostatak i destilat koji padaju s ogrjevne i kondenzacijske površine hvataju se odvojeno na dnu i odvođe, jedan kroz cijev 5, drugi kroz cijev 6. U centrifugalnom



Sl. 25. Molekularni destilatori. 1 Ogrjevna površina, 2 kondenzacijska površina, 3 sabirni žlijeb za ostatak destilacije, 4 dodavač, 5 odvod ostatka, 6 odvod destilata

destilatoru (po Hickmannu) ogrjevnu površinu tvori konični rotor 1, izvana električki grijani otpornim spiralama, kondenzator je koaksijalno s rotorom smještena nepomična konična površina 2 hladena rashladnom zmijom. Smjesa koju treba destilirati dovodi se na dno rotora koji se brzo okreće, centrifugalna sila je jednoliko rasprostire u tankom sloju (prosječno 0,05 mm) i pokreće je naviše prema rubu rotora; tekućina proboravi na ogrjevnoj površini svega 0,03–1,2 s. Neispareni ostatak prelijeva se preko ruba u sabirni žlijeb 3 iz koga se odvođi kod 5, a destilat se odvođi s kondenzacijske površine uređajem koji na slici nije prikazan. Uz promjer rotora 1,5 m i ogrjevnu površinu 4 m² takav aparat može proizvesti 750 kg/h destilata.

Brzina kojom se komponenta i isparuje s površine tekuće smjese iznosi prema Langmuiru:

$$n_i = P_i A \sqrt{\frac{1}{2\pi M_i R T}}$$

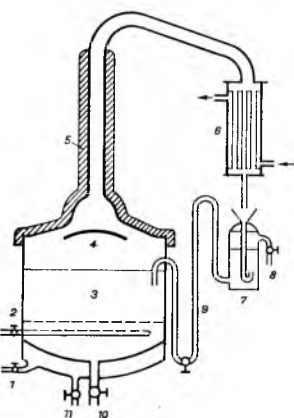
gdje je n brzina isparivanja u molovima po jedinici vremena, P_i napon para, A površina isparivanja, M molekularna težina, R plinska konstanta, T apsolutna temperatura. Relativna količina komponente i koja se ispari proporcionalna je brzini njenog isparivanja; za binarnu smjesu je odnos molova komponente 1 i 2 u destilatu, prema tome:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1}{P_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Iz te se jednadžbe vidi da se molekularnom destilacijom mogu razdvojiti i komponente koje imaju isti napon para (npr. i azeotropne smjese) ako su im molekularne težine različite. Obrnuto, ako je $P_1/\sqrt{M_1} = P_2/\sqrt{M_2}$, smjesa se (na datoj temperaturi) ne može molekularnom destilacijom razdvojiti, i pored toga što komponente imaju različite napone para.

Molekularna je destilacija industrijski primijenjena za čišćenje estera ftalne, sebacinske, stearinske, oleinske i dr. kiselina, za izdvajanje vitaminâ iz riblji i različitih vegetabilnih ulja, za proizvodnju medicinskih preparata i sterola, u proizvodnji plastifikatora, vakuumskih ulja, maziva i dr.

LIT.: E. Hausbrand, Die Wirkungsweise der Destillier- und Rektifizierapparate, Berlin 1921. — S. Young, Distillation principles and processes, London 1922. — C. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Leipzig 1923. — N. Marillier, Distillation et rectification des liquides industriels, Paris 1925. — J. Barbaudy, Les bases physico-chimiques de la distillation, Paris 1928. — A. M. Treubov, Теория перегонки и ректификации, Баку 1946. — H. I. Гельперн, Дестилляция и ректификация, Москва 1947. — C. S. Robinson, R. E. Gilliland, Elements of fractional distillation, New York 1950. — J. Jacobs, Destillier- und Rektifizieranlagen und ihre wärmetechnische Berechnung, München 1950. — G. Kortüm, H. Buchholz-Meisenheimer, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. — В. И. Мамозов, Аппаратура для молекулярной дистилляции, Москва 1954. — E. Kirschbaum, Destillier- und Rektifizier-technik, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960. — R. J. Hengstebach, Distillation: principles and design procedures, New York 1961. V. tiskar **R. Podhorsky**



Sl. 24. Uređaj za dobivanje eteričnog ulja s pomoću destilacije s vodenom parom. 1 Dovod zasićene pare, 2 dovod pregrijane pare, 3 biljni materijal u vodi, 4 deflektor kapljica, 5 izolacija, 6 kondenzator, 7 florentinska boca, 8 izlaz ulja, 9 automatsko vraćanje vode u kotao, 10 ispuh, 11 izlaz kondenzata