DIE EFFEKTIWITEIT VAN GESELEKTEERDE EKSTRAHEERMIDDELS VIR DIE SKEIDING VAN n-PROPANOL EN 2-BUTANOL TYDENS EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE

WOUTER ADRIAAN BADENHORST

B.Sc (Honns)(PU vir CHO)

Verhandeling goedgekeur as gedeeltelike nakoming van die vereistes vir die graad Magister in Ingenieurswese in die Fakulteit Ingenieurswese van die Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys.

POTCHEFSTROOM

MAART 1992

VERKLARING

Hiermee verklaar ek dat die materiaal wat in hierdie verhandeling vervat is, my eie werk is, behalwe waar anders aangedui. Dit is ook nie by enige ander universiteit aangebied om te kwalifiseer vir 'n graad nie.

W A BADENHORST

VOORWOORD

Die skrywer wil hiermee graag sy opregte dank betuig aan die volgende persone en instansies:

Prof J Davidz vir sy bekwame leiding tydens hierdie studie.

Dr H Mulder vir sy ondersteuning en insette tydens hierdie studie.

Dr G Rall en Mnr R Wiggett vir hul ondersteuning aan die begin van hierdie studie.

Izak Nieuwoudt vir sy hulp met die rekenaarwerk.

Sastech vir finansiële hulp en die verskaffing van alle apparaat en benodigdhede om die projek te kon voltooi.

Kollegas wat direk of indirek betrokke was, hetsy deur hulp met analises, sinvolle raad en wenke of slegs deur opregte belangstelling.

Hanri, my vrou, vir haar liefde en aanmoediging.

Bowenal aan die Hemelse Vader vir Sy krag en genade.

UITTREKSEL

DIE EFFEKTIWITEIT VAN GESELEKTEERDE EKSTRAHEERMIDDELS VIR DIE SKEIDING VAN N-PROPANOL EN 2-BUTANOL TYDENS EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE

In hierdie studie is die effektiwiteit van geselekteerde ekstraheermiddels vir die skeiding van n-propanol en 2-butanol met behulp van 'n sirkulerende vloeistof-damp ewewigapparaat geëvalueer. Die kookpuntverskil tussen n-propanol en 2-butanol is 2,1 °C met 'n ooreenstemmende relatiewe vlugtigheid van 1,09. Hierdie ekstraheermiddels en ooreenstemmende relatiewe vlugtighede van n-propanol ten opsigte van 2-butanol is gekorreleer met die suiwer fisiese eienskappe van hierdie ekstraheermiddels. Wit olie 2 (C_{12} - C_{14} isoparaffien), 'n hoogkokende koolwaterstof het tot 'n gemiddelde relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol van 1,57 gelei, wat die potensiaal om n-propanol vanaf 2-butanol te skei, aansienlik verhoog.

Waterstofbinding en polariteit dra hoofsaaklik by tot selektiwiteit van 'n ekstraheermiddel. Hierdie resultaat bevestig die bevinding van Yeh (1984). Akkurate voorspelling van 'n selektiewe ekstraheermiddel kan dus op grond van fisiese eienskappe van die ekstraheermiddel gemaak word en kan op polêre sisteme in die algemeen toegepas word.

Die mees potensiele ekstraheermiddel, Wit olie 2, is op 'n loodsaanlegdistillasiekolom aangewend om die uitvoerbaarheid van ekstraktiewe distillasie tydens die skeiding van n-propanol uit 'n naby-kokende Fischer-Tropsch alkoholmengsel, te evalueer. Deur die alkoholmengsel aan ekstraktiewe distillasie met Wit olie 2 te onderwerp in 'n 32-plaat kolom, is 'n n-propanolsuiwerheid van 99,85 % behaal.

Bepaling van binêre interaksieparameters vanuit vloeistof-damp ewewigdata is met behulp van UNIQUAC uitgevoer waarna dit aangewend is vir simulasiedoeleindes van die ekstraktiewe distillasiekolom.

Resultate wat met modellering van die ekstraktiewe distillasiekolom verkry is, lewer goeie voorspellings en stem goed ooreen met wat eksperimenteel verkry is.

ABSTRACT

THE EFFECTIVENESS OF SELECTED EXTRACTIVE AGENTS (SOLVENTS) FOR THE SEPARATION OF n-PROPANOL AND 2-BUTANOL DURING EXTRACTIVE DISTILLATION

The effectiveness of selected extractive agents for the separation of n-propanol and 2-butanol was evaluated with the aid of a circulation vapour-liquid equilibrium still. The difference in boiling points between n-propanol and 2-butanol is 2,1 °C and the corresponding relative volatility is 1,09. The extractive agents and respective relative volatilities of n-propanol achieved were correlated with the physical properties of the pure exctractive agent. In the presence of a high-boiling hydrocarbon cut, White oil 2 (C_{12} - C_{14} isoparaffin), a relative volatility of 1,57 was achieved. This significantly improves the potential to separate n-propanol from 2-butanol.

Hydrogen bonding and polarity mainly contribute to the selectivity of an extractive agent. This result is in agreement with the findings of Yeh (1984). Accurate selection can be made using physical properties and can be applied to polar systems in general.

The most promising extractive agent, White oil 2, was evaluated and found feasible on pilot plant scale. This evaluation was performed on a close-boiling Fischer-Tropsch alcohol mixture. This extractive distillation was done on a 32 theoretical plate distillation column and a n-propanol purity of 99,85 % was achieved.

Binary interaction parameters from VLE data were determined with UNIQUAC. These parameters were employed for simulation purposes of the extractive distillation column.

Results obtained from modelling of the extractive distillation column furnished good predictions and were in agreement with experimental results.

INHOUDSOPGAWE

VERKLARING i

ERKENNING ii

UITTREKSEL iii

ABSTRACT v

INHOUDSOPGAWE vii

LYS VAN TABELLE xii

LYS VAN FIGURE xiv

HOOFSTUK 1. INLEIDING 1

HOOFSTUK 2. LITERATUUROORSIG 3

2.1 Beginsel van ekstraktiewe distillasie 3

2.2 Relatiewe vlugtigheid as skeidingsmaatstaf 5

2.3 Keuse van ekstraheermiddel 6

2.3.1 Kapasiteit 6

2.3.2 Selektiwiteit 7

2.3.3 Vlugtigheid 7

2.3.4 Prys 8

2.3.5 Korrosiwiteit 8

2.3.6 Toksisiteit 8

2.4 Selektiwteit 8
2.4.1 Fisiese benadering 9
2.4.1.1 Molêre volumes 10
2.4.1.2 Die induksie energie 11
2.4.2 Chemiese benadering 12
2.4.2.1 Kompleksstabiliteit 12
2.4.2.2 Waterstofbinding 15
2.4.3 Die Hansen oplosbaarheidsparametersisteem 17
2.4.4 Algemene riglyne vir die keuse van 'n ekstraheermiddel 21
2.5 Skeiding van n-propanol en 2-butanol 22
2.6 Evaluering van die effektiwiteit van ekstraheermiddels 24
2.6.1 Aktiwiteitskoëffisiente 24
2.6.2 Kookpuntafwyking/variasie 25
2.6.3 Bepaling van kritiese mengsel temperatuur 25
2.6.4 Gaschromatografie 25
2.6.5 Vloeistof-vloeistof ekstraksiedata 26
2.6.6 Direkte meting van vloeistof-damp ewewig 26
2.6.6.1 Beginsel van 'n vloeistof-damp ewewigapparaat 27
2.6.6.2 Vereistes van 'n vloeistof-damp ewewigapparaat 29

HOOFSTUK 3. EKSPERIMENTEEL 31
3.1 Vloeistof-damp ewewigapparaat 31
3.1.1 Bou 31
3.1.2 Werking 32
3.1.3 Bepaling van die tydsduur vir ewewigbereiking 32

3.1.4 Verkryging van binêre data van die n-propanol/2-butanol sisteem 35
3.1.5 Evaluering van ekstraheermiddels 35
3.1.6 Bepaling van interaksieparameter met ekstraheermiddel 36
3.2 Loodsaanleg ekstraktiewe distillasiekolom........ 39
3.2.1 Bou 39
3.2.2 Ekstraktiewe distillasies 39
3.2.2.1 Evaluering van 'n potensiële ekstraheermiddel 39
3.2.2.1.1 Ekstraheermiddelkonsentrasie 40
3.2.2.1.2 Ligging van ekstraheermiddelvoerpunt 40
3.3 VDE-modellering 40
3.3.1 Rekenaarregressies en simulasies 40
3.3.1.1 n-Propanol/2-butanol sisteem 40
3.3.1.2 n-Propanol/2-butanol/ekstraheermiddel sisteem 40
3.3.2 Ekstraktiewe distillasie simulasies 41

HOOFSTUK 4. EVALUERING VAN EKSTRAHEERMIDDELS VANAF VLOEISTOF-DAMP EWEWIGMETINGS 43
4.1 Resultate en Bespreking 43
4.1.1 n-Propanol/2-butanol sisteem 43
4.1.2 Evaluering van ekstraheermiddels 44
4.1.2.1 Water 44
4.1.2.2 Sulfolaan 45
4.1.2.3 Furfuraldehied 46
4.1.2.4 Fenol 46
4.1.2.5 Etileenglikol 46

4.1.2.6 Anilien 47

4.1.2.7 Propioonsuur 47

4.1.2.8 DMSO 47

4.1.2.9 Tri-etielamien 48

4.1.2.10 Koolwaterstofsnitte 48

4.1.2.10.1 Aromaatolie.. 48

4.1.2.10.2 Wit olie 1 48

4.1.2.10.3 Wit olie 2 48

4.1.3 Vergelyking van ekstraheermiddels 50

HOOFSTUK 5. EKSTRAKTIEWE DISTILLASIETOETSLOPE EN MODELLERING VAN DIE EKSTRAKTIEWE DISTILLASIEKOLOM MET KEROSOL 200 AS EKSTRAHEERMIDDEL 73

5.1 Resultate en Bespreking 73

5.1.1 Ekstraheermiddelkonsentrasie 73

5.1.2 Ligging van die ekstraheermiddelvoerpunt 74

5.2 Modellering van die loodsaanlegdistillasiekolom 74

5.2.1 Interaksieparameters met Wit olie 2 74

5.2.2 Korrelering van rekenaarsimulasie met eksperimentele ekstraktiewe distillasietoetslope 74

5.3 Gevolgtrekking 75

5.3.1 Vergelyking en ekstraktiewe distillasie ten opsigte van fraksionele distillasie 75

HOOFSTUK 6. SAMEVATTING, GEVOLGTREKKINGS EN AANBEVELINGS 82

6.1 Samevatting 82

6.2 Gevolgtrekking 82

6.3 Aanbevelings 83

BIBLIOGRAFIE.. 84

BYVOEGSEL 1 Eksperimentele vloeistof-damp ewewigdata van
n-Propanol/2-butanol met geselekteerde ekstraheermiddels 87

BYVOEGSEL 2 Regressie van binêre interaksieparameters van
die ternêre sisteem : n-Propanol/2-Butanol/Wit olie 2 94

BYVOEGSEL 3 Modellering van ekstraktiewe distillasiekolom 97

LYS VAN TABELLE

Tabel 2.1 Die verband van relatiewe vlugtigheid op aantal plate benodig om 'n 99 % suiwer produk te lewer. 5

Tabel 2.2 Donor- en akseptorgetalle van sekere suiwer komponente. 14

Tabel 2.3 Groep bydraes tot die polêre- en waterstofbindingsparameters van molekules. 20

Tabel 2.4 Relatiewe vlugtighede van n-propanol tot 2-butanol in teenwoordigheid van verskillende waterkonsentrasies. .. 22

Tabel 2.5 Relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol by 90 mol % alkilaatfraksie by verskillende konsentrasies sleutelkomponente. 23

Tabel 2.6 Relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v 2-butanol in afwesigheid en teenwoordigheid van verskillende ekstraheermiddelkonsentrasies. 23

Tabel 3.1 Fisiese eienskappe van chemikalieë gebruik by 20 °C. 37

Tabel 3.2 Konsentrasies waarby ekstraheermiddels evalueer is op die n-propanol/2-butanol sisteem. 38

Tabel 3.3 Bedryfskondisies tydens vloeistof-damp ewewigmeting. 38

Tabel 4.1 Eksperimentele VDE-data van n-propanol/2-butanol sisteem by 840 mBar. 68

Tabel 4.2 UNIFAC VDE-data van die n-propanol/2-butanol sisteem. 69

Tabel 4.3 Opsomming van die gemiddelde relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol op 'n ekstraheermiddelvrye basis. 70

Tabel 4.4 Fisiese eienskappe van geselekteerde ekstraheermiddels. .. 71

Tabel 5.1 Bedryfskondisies van ekstraktiewe distillasie van alkoholsmengsel met Wit olie 2 by voerverhouding van 2:1 (konfigurasie 1). 76

Tabel 5.2 Bedryfskondisies van ekstraktiewe distillasie van alkoholmengsel met Wit olie 2 by voerverhouding van 3:1 (konfigurasie 1). 77

Tabel 5.3 Bedryfskondisies van ekstraktiewe distillasie van alkoholmengsel met Wit olie 2 by voerverhouding 4:1 (konfigurasie 1). 78

Tabel 5.4 Bedryfskondisies van ekstraktiewe distillasie van alkoholmengsel met Wit olie 2 by voerverhouding van 4:1 (konfigurasie 2). 79

Tabel 5.5 VDE-data en binêre interaksieparameters van die n-propanol/Wit olie 2 sisteem by 840 mBar. 80

Tabel 5.6 VDE-data en binêre interaksieparameters van die 2-butanol/Wit olie 2 sisteem by 840 mBar. 80

Byvoegsel 1 VDE-data van die n-propanol/2-butanol sisteem met geselekteerde ekstraheermiddels. 87

LYS VAN FIGURE

Figuur 2.1 'n Tipiese proses vloeidiagram van ekstraktiewe distillasieen gepaardgaande herwinningskolom. 4

Figuur 2.2 Die effek van ekstraheermiddelkonsentrasie op die relatiewe vlugtigheid van tolueen t.o.v. nie-tolueen. 6

Figuur 2.3 Fisiese intermolekulêre interaksies in mengsels tussen verskillende tipes molekules. 9

Figuur 2.4 Polariteitsdiagram van die A/B-sisteem. 19

Figuur 2.5 Beginsel van 'n sirkulasie ewewigsapparaat. 28

Figuur 3.1 'n Skematiese voorstelling van die vloeistof-damp ewewigsapparaat. 33

Figuur 3.2 Eksperimentele opstelling tydens vloeistof-damp ewewigmeting. 34

Figuur 3.3 Die sirkulasie vloeistof-damp ewewigapparaat. 34

Figuur 3.4 Diagrammatiese voorstelling van die ekstraktiewe distillasiekolom. 42

Figuur 4.1 Eksperimentele en UNIFAC VDE-data van die n-propanol/2-butanol sisteem. 54

Figuur 4.2 Eksperimentele en UNIFAC relatiewe vlugtighede van die n-propanol/2-butanol sisteem. 54

Figuur 4.3 VDE-kurwe van n-propanol/2-butanol met water as ekstraheermiddel. 55

Figuur 4.4 Relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol by verskillende waterkonsentrasies. 55

Figuur 4.5 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met sulfolaan as ekstraheermiddel. 56

Figuur 4.6 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met sulfolaan as ekstraheermiddel. 56

Figuur 4.7 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met furfuraldehied as ekstraheermiddel. 57

Figuur 4.8 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met furfuraldehied as ekstraheermiddel. 57

Figuur 4.9 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met fenol as ekstraheermiddel. 58

Figuur 4.10 Relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol met fenol as ekstraheermiddel. 58

Figuur 4.11 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met etileenglikol as ekstraheermiddel. 59

Figuur 4.12 Relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol met etileenglikol as ekstraheermiddel. 59

Figuur 4.13 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met anilien as ekstraheermiddel. 60

Figuur 4.14 Relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol met anilien as ekstraheermiddel. 60

Figuur 4.15 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met propioonsuur as ekstraheermiddel. 61

Figuur 4.16 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met propioonsuur as ekstraheermiddel. 61

Figuur 4.17 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met DMSO as ekstraheermiddel. 62

Figuur 4.18 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met DMSO as ekstraheermiddel. 62

Figuur 4.19 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met tri-etielamien as ekstraheermiddel. 63

Figuur 4.20 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met tri-etielamien as ekstraheermiddel. 63

Figuur 4.21 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met Aromaatolie as ekstraheermiddel. 64

Figuur 4.22 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met Aromaatolie as ekstraheer-midddel. 64

Figuur 4.23 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met Wit olie 1 as ekstraheermiddel. 65

Figuur 4.24 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met Wit olie 1 as ekstraheermiddel. 65

Figuur 4.25 VDE-kurwes van n-propanol/2-butanol met Wit olie 2 as ekstraheermiddel. 66

Figuur 4.26 Relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol met Wit olie 2 as ekstraheermiddel. 66

Figuur 4.27 Polariteitsdiagram van die n-propanol/2-butanol sisteem met geselekteerde ekstraheermiddels. 67

Figuur 5.1 Produksuiwerheid versus opbrengs tydens ekstraktiewe distillasie van alkoholmengsel. 81

HOOFSTUK 1

INLEIDING

Distillasie is tot op hede een van die belangrikste en mees toegepaste skeidingsprosesse in die chemiese industrie en daar word nie voorsien dat hierdie situasie in die nabye toekoms sal verander nie (Malanowski, 1981).

Die groterwordende vraag na suiwerder produkte in die petrochemiese bedryf, veral waar komponente aseotrope vorm en waar hul kookpunte byna identies is, het groot druk op fraksionele distillasie geplaas vanweë groot kapitale uitgawes betreffende die toerusting benodig hiervoor.

Ekstraktiewe distillasie is bewys as 'n handige tegniek om beperkings wat sekere sisteme op hul skeidingsvermoë plaas, te oorkom. Die keuse van 'n ekstraheermiddel (ook na verwys as oplosmiddel) is die mees bepalende kriterium vir die suksesvolle toepassing van ekstraktiewe distillasie (Carlson, 1965).

Kriteria om 'n ekstraheermiddel vir 'n spesifieke sisteem te bepaal, kom geredelik in die literatuur voor, veral by skeiding van koolwaterstowwe. Literatuurverwysings is egter beperk wanneer dit kom by die skeiding van polêre komponente in die algemeen en spesifiek vir komponente met soortgelyke funksionaliteite, byvoorbeeld alkohol-alkohol sisteme.

Sasol produseer 'n reeks alkohole via die Fischer-Tropsch sinteseweg en word bemark as mengsels wat oorwegend vir die petrolpoel bestem is. Sasol se strategie tot waardetoevoeging aan sy produkte het die behoefte geskep om 'n ekonomies uitvoerbare proses daar te stel om onder andere suiwer propanol as chemikalie te produseer en te bemark.

Gedurende die toepassing van skeidingsprosesse van naby- kokende komponente, of waarby 'n hoë graad van suiwerheid van komponente verlang word, is hoogs akkurate vloeistof-damp ewewigsdata onmisbaar tydens ontwerp van toerusting. In die meeste gevalle moet betroubare en akkurate metings uitgevoer word.

Die doelstellings van die ondersoek is:

(i) Om 'n ekstraheermiddel te identifiseer wat selektief is ten opsigte van die n-propanol/2-butanol sisteem.

(ii) Om lig te werp op die keuse van 'n ekstraheermiddel op alkohol (polêre) sisteme vir toepassing op ekstraktiewe distillasie.

(iii) Om 'n uitvoerbare proses daar te stel vir die veredeling van n-propanol vanuit 'n mengsel van ligte alkohole.

HOOFSTUK 2

LITERATUUROORSIG

2 EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE

2.1 BEGINSEL VAN EKSTRATIEWE DISTILLASIE

Ekstraktiewe distillasie is die metode om naby-kokende komponente van mekaar te skei in 'n distillasiekolom in die teenwoordigheid van 'n toegevoegde vloeistof of vloeistofmengsel wat 'n kookpunt besit wat hoër is as die komponente wat geskei moet word. Die ekstraheermiddel word naby aan die bopunt van die kolom gevoer en vloei afwaarts totdat dit die verdamper bereik. Die teenwoordigheid van ekstraheermiddel op elke plaat van die distillasiekolom verander die relatiewe vlugtigheid (α) van die naby-kokende mengsel tot só 'n mate dat skeiding op elke plaat verhoog word. Gevolglik word minder plate benodig om soortgelyke skeiding te bewerkstellig óf verhoogde skeiding word bewerkstellig met soortgelyke aantal plate (Berg, 1987).

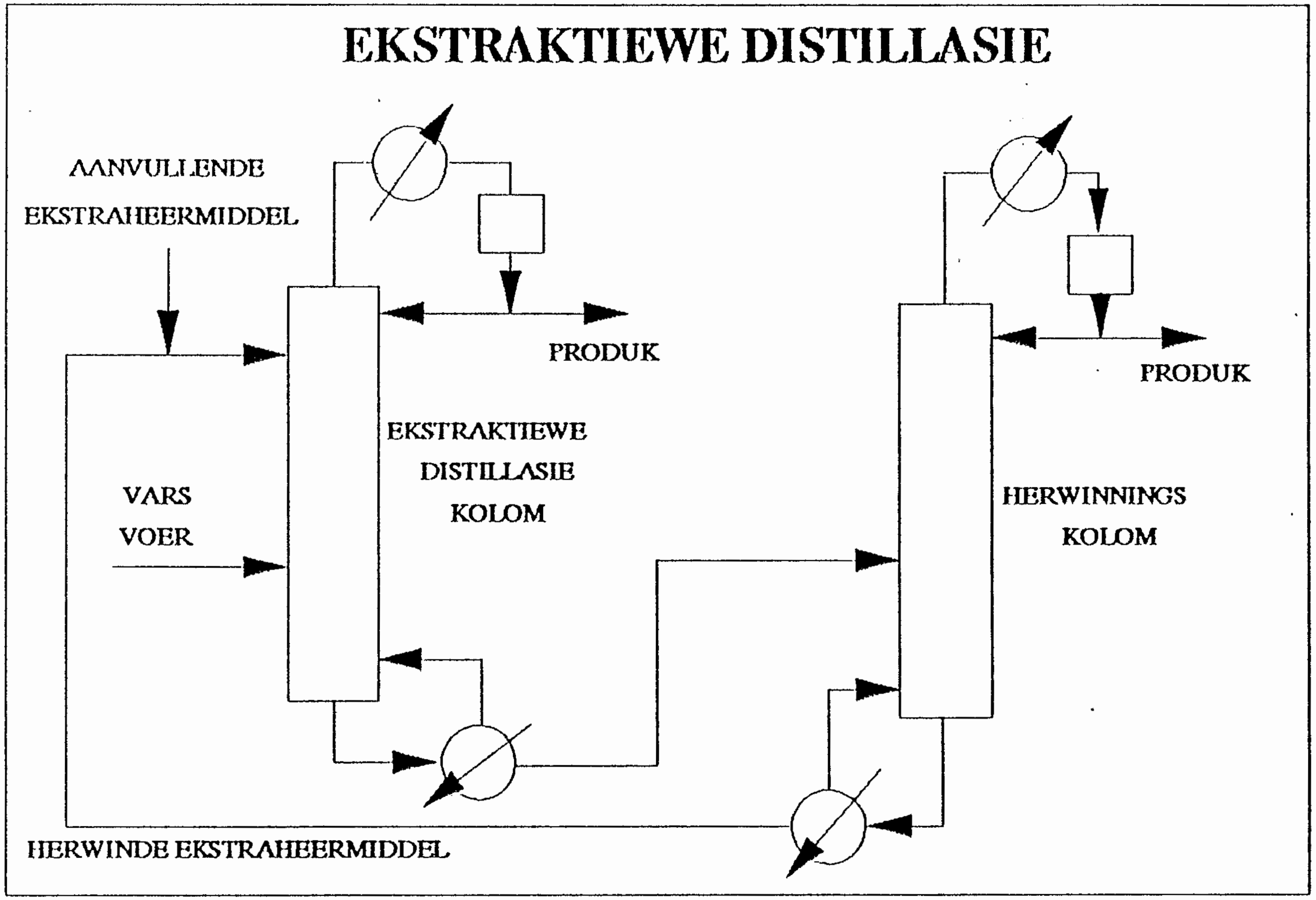
Gewoonlik word die ekstraheermiddel 'n paar plate vanaf die bo-punt van die kolom ingevoer om oordrag saam met die ligste komponent te voorkom. Figuur 2.1 dui 'n tipiese ekstraktiewe distillasie opstelling aan (Carlson, 1965). Ekstraktiewe distillasie verskil van aseotropiese distillasie o.a. in die belangrike essensie dat die ekstraheermiddel wat aangewend word 'n genoegsame lae vlugtigheid ten opsigte van alle ander komponente in die voerstroom besit, wat maklike herwinning van ekstraheermiddel tot gevolg sal hê.

Ekstraktiewe distillasie is 'n baie kragtige skeidingstegniek wat kommersiëel suksesvol aangewend is vir skeiding van verskeie naby-kokende komponente, bv:

(1) skeiding van butadieen vanaf butaan en butene met behulp van dimetielformamied (Hopper et al, 1946),

(2) propileen-propaanskeiding met behulp van akrielnitriel (Hafslund, 1969),

(3) skeiding van ander versadigde koolwaterstowwe en olefiene (Preusser et al, 1972).



FIGUUR 2.1: N TIPIESE PROSESVLOEIDIAGRAM VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE
EN GEPAARDGAANDE HERWINNINGSKOLOM.

2.2 RELATIEWE VLUGTIGHEID AS SKEIDINGSMAATSTAF

'n Gerieflike metode om die moeilikheidsgraad van skeiding tydens fraksionele distillasie te meet is om die relatiewe vlugtigheid (α) te meet. Hierdie faktor word gedefineer as:

$$\alpha_{ij} = \frac{Yi * Xj}{Xi * Yj}$$

waar Xi, Yi en Xj, Yj onderskeidelik die vloeistof en dampewewigskonsentrasies van komponente i en j voorstel (Hachmith, 1952).

In onderstaande tabel illustreer die resultate van Berg (1987) die effek van verhoogde relatiewe vlugtigheid op die aantal plate benodig by totale refluks om 'n produk van 99 % suiwer te produseer.

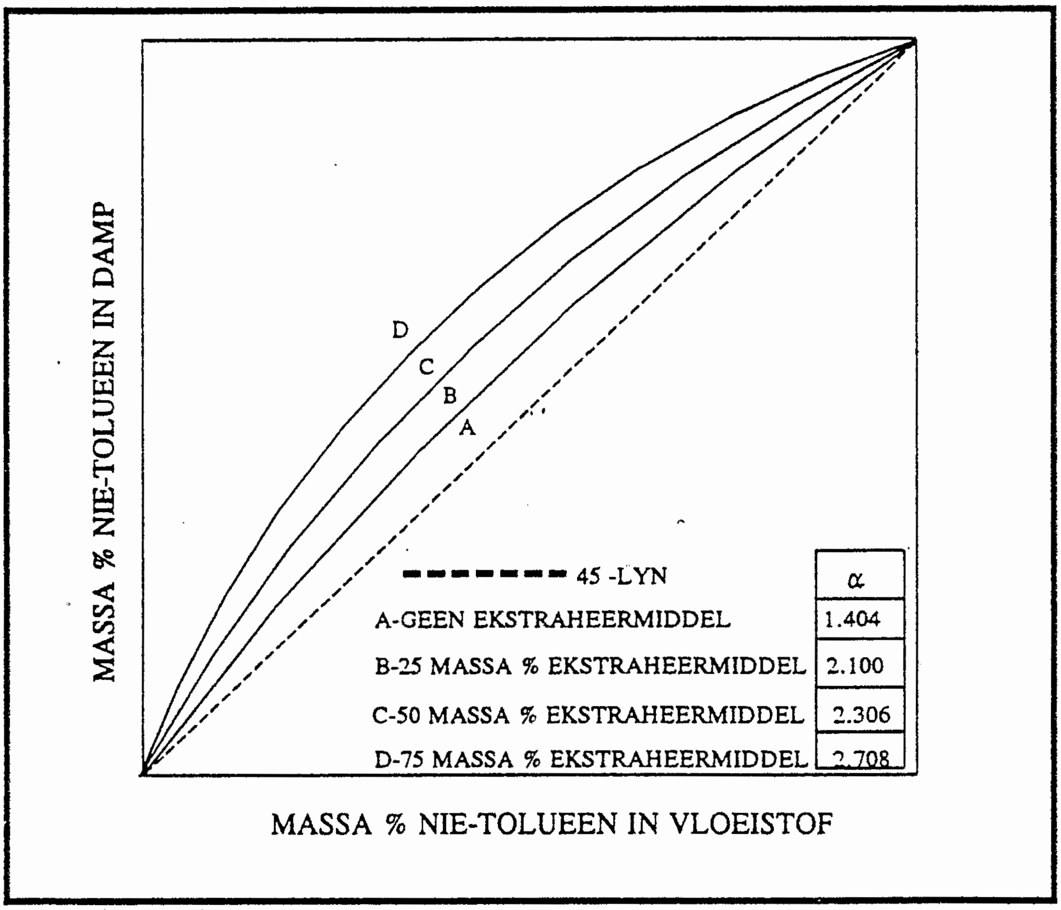
TABEL 2.1 DIE VERBAND VAN RELATIEWE VLUGTIGHEID OP AANTAL PLATE BENODIG OM 'N 99 % SUIWER PRODUK TE LEWER

RELATIEWE VLUGTIGHEID (α)	TEORETIESE PLATE	WERKLIKE PLATE (75 % EFFEKTIWITEIT)
1,07 (n-propanol/2-butanol)	136	181
1,09 (etanol/isopropanol)	88	117
1,25	41	55
1,35	31	41
1,60	20	27

Die sukses van toepassing van ekstraktiewe distillasie om skeiding tussen komponente te bewerkstellig hang primêr af van die keuse van ekstraheermiddel (Carlson, 1965).

Die effek van ekstraheermiddel word duidelik op die ewewigskurwe van tolueen ten opsigte van nie-tolueen weerspieël in onderstaande figuur waartydens fenol geëvalueer is as potensiële ekstraheermiddel. In teenwoordigheid van ekstraheermiddel verskuif die ewewigskurwe verder weg van die X=Y-lyn en relatiewe vlugtigheid neem toe met toenemende ekstraheermiddelkonsentrasie (Dunn, 1946).

VDE-KURWES VAN MENGELS VAN TOLUEEN T.O.V. NIE-TOLUEEN



FIGUUR 2.2: DIE EFFEK VAN EKSTRAHEERMIDDELKONSENTRASIE OP DIE RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN TOLUEEN T.O.V. NIE-TOLUEEN

2.3 KEUSE VAN EKSTRAHEERMIDDEL

Hachmuth (1952) stel verskeie kriteria voor wat in ag geneem moet word voordat op 'n spesifieke ekstraheermiddel besluit word, naamlik:

2.3.1 KAPASITEIT

Hoe hoër die kapasiteit van 'n ekstraheermiddel hoe beter die ekstraheermiddel. Kapasiteit word soms beskryf as die aantal mol ekstraheermiddel wat benodig word om 'n enkele mol nie-ekstraheermiddel te behandel.

2.3.2 SELEKTIWITEIT

Die relatiewe vlugtigheid (α) van 'n sleutelkomponent ten opsigte van 'n ander by 'n spesifieke ekstraheermiddelkonsentrasie dien as maatstaf van die selektiwiteit van daardie ekstraheermiddel. So is byvoorbeeld met die skeiding van tolueen en paraffien, relatiewe vlugtighede van 2,90 en 2,33 onderskeidelik met fenol en o-cresol verkry. Fenol het tot 'n hoër α gelei, dien as beter ekstraheermiddel en het verhoogde verryking per plaat tot gevolg gehad. Ekstraheermiddels wat slegs gedeeltelik oplosbaar is in een of beide komponente in die mengsel wat geskei word, is gewoonlik baie selektief. Daar bestaan dus 'n balans tussen ekstraheermiddelselektiwiteit en oplosbaarheid ten opsigte van nie-ekstraheermiddel. Indien 'n homoloë reeks van ekstraheermiddels beskikbaar is, word maksimum selektiwiteit verkry met die ekstraheermiddel wat net-net mengbaar is in een of beide van die komponente.

2.3.3 VLUGTIGHEID

Die ekstraheermiddel moet oor 'n genoegsame hoër kookpunt as die voermateriaal beskik om aseotroopvorming te voorkom. Indien die ekstraheermiddel oor 'n hoër kookpunt ten opsigte van voerkomponente besit word gewoonlik geen probleem ondervind om die ekstraheermiddel te herwin nie. Berg (1987) stel 'n mimimum van 25 °C kookpuntverskil voor.

Dit moet egter nie sò hoog wees dat dit die energie-insette vir ekstraheermiddelherwinning onnodig hoog maak nie. Vlugtigheid van ekstraheermiddel beïnvloed verryking per plaat op 2 maniere, naamlik:

(1) hoe laer die relatiewe vlugtigheid van die ekstraheermiddel ten opsigte van komponente wat geskei moet word, hoe hoër die molfraksie ekstraheermiddel in die damp met gevolglike swakker skeiding vir 'n gegewe verdamper energie inset,

(2) hoe hoër die relatiewe vlugtigheid van ekstraheermiddel ten opsigte van nie-ekstraheermiddel, hoe hoër die ekstraheermiddelkonsentrasie in die vloeistof en hoe groter die skeiding wat verkry word vir 'n gegewe verdamper energie inset.

2.3.4 PRYS

'n Goedkoop ekstraheermiddel kan bydra tot die ekonomie van die proses, maar is nie essensiëel nie aangesien dit 'n eenmalige uitgawe is en slegs van tyd tot tyd aangevul moet word .

2.3.5 KORROSIWITEIT

Die ekstraheermiddel moet nie korrosief wees ten opsigte van die toerusting wat gebruik word nie.

2.3.6 TOKSISITEIT

Die ekstraheermiddel moet nie toksies wees teenoor aanlegpersoneel nie.

2.4 SELEKTIWITEIT

Vir die doel van hierdie studie word hoofsaaklik na selektiwiteit gekyk, d.i. die selektiewe interaksie tussen ekstraheermiddel en nie-ekstraheermiddel.

Volgens Tassios (1969) dui selektiwiteit op die vermoë van 'n ekstraheermiddel om met een komponent van 'n mengsel sterker interaksie te ondergaan as met die ander. Hierdie interaksie sien hy as van fisiese of chemiese aard, of 'n hibried van beide. Hy definieer selektiwiteit van 'n ekstraheermiddel as:

$$S_{ij} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j}$$

en is verwant aan die relatiewe vlugtigheid van die komponente, deur die uitdrukking:

$$\alpha_{ij} = \frac{\frac{yi}{xi}}{\frac{yj}{xj}} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j} * \frac{P_i^o}{P_j^o} = S_{ij}\frac{P_i^o}{P_j^o}$$

met
- y = dampfase molfraksie.
- x = vloeistoffase molfraksie.
- P = dampdruk van suiwer komponent.
- γ = aktiwiteitskoëffisiënt van die komponent.
- S = selektiwiteit
- i,j = komponente wat geskei moet word.

Tydens evaluasie van potensiële ekstraheermiddels op koolwaterstofsisteme druk Prausnitz (1961) selektiwiteit van polêre ekstraheermiddels uit in terme van 'n benaderde teorie van oplossings/mengsels.

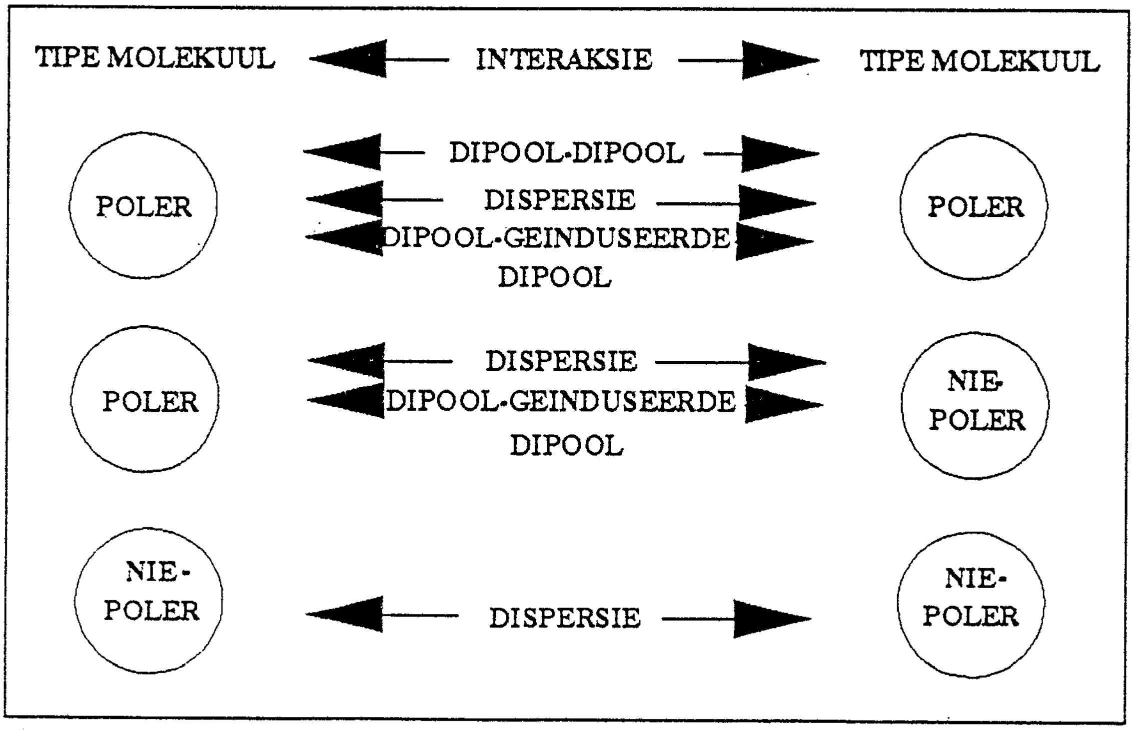
Vir maksimale benutting van 'n model beweer Prausnitz moet die model slegs afhanklik wees van die eienskappe van die suiwer komponente waaruit die mengsel bestaan (1961). Vir 'n benaderde beskrywing van mengselgedrag en vir 'n semi- kwantitatiewe beskrywing van oplosbaarheidsverskynsels word twee modelle voorgestel:

(a) 'n Fisiese benadering.
(b) 'n Chemiese benadering.

2.4.1 FISIESE BENADERING

Alle afwykings van idealiteit, word aanvaar, is die gevolg van fisiese, intermolekulêre (van der Waals) kragte met gevolglike afstoting of aantrekking van molekules sonder dat chemiese bindings gebreek of gevorm word.

Interaksies tussen verskillende tipes molekules word in onderstaande figuur geïllustreer.



FIGUUR 2.3: FISIESE INTERMOLEKULERE INTERAKSIES IN MENGSELS TUSSEN VERSKILLENDE TIPES MOLEKULES

2.4.1.1 MOLÊRE VOLUMES

In die afwesigheid van chemiese effekte hang selektiwiteit primêr af van die verskil in molêre volume van koolwaterstowwe wat geskei moet word (Prausnitz, 1961).

$$RT \ln S_{23} = P + D + I$$

$$met\ P = \delta_1^{P2} (V_2 - V_3)$$

$$D = V_2 (\delta_1^n - \delta_2)^2 - V_3 (\delta_1^n - \delta_3)^2$$

$$I = 2 V_3 \zeta_{13} - 2 V_2 \zeta_{12}$$

en R = gaskonstante
T = temperatuur
δ = oplosbaarheidsparameter
P = polêre bydrae
n = nie-polêre bydrae
V = molêre volume
S = selektiwiteit
ζ = induksie energie per eenheidsvolume
1 = ekstraheermiddel
2,3 = komponente wat geskei moet word

Die 3 terme dui onderskeidelik die bydraes tot selektiwiteit deur die polêre effek, dispersie effek en die induktiewe effekte van die ekstraheermiddel aan.

Vir koolwaterstowwe verskil die induktiewe energie baie min en speel dus 'n geringe rol in die bydrae tot selektiwiteit. Die polêre effek is direk eweredig aan die verskil in molêre volume tussen 2 koolwaterstowwe. Indien die molêre volume van 2 koolwaterstowwe aansienlik verskil sal die polêre bydrae domineer.

Die resultaat wat daarop dui dat die polêre bydrae afhang van die verskil in molêre volumes volg vanuit die aanname in die mengselmodel dat potensiële energie van 'n mengsel 'n funksie is van volume fraksie in plaas van molfraksie. Op molekulêre vlak beteken dit dat 'n kleiner koolwaterstof-molekuul eerder met 'n polêre ekstraheermiddel interaksie sal ondergaan as die groter koolwaterstof. Die polêre effek het tot gevolg dat die groter

koolwaterstofmolekuul oor 'n groter aktiwiteitkoëffisiënt beskik en gevolglik oorhoofs in die distillasiekolom geneem sal word. Bogenoemde resultaat is in ooreenstemming met Volkova (1981) se bevinding dat die aktiwiteitskoëffisiënt afneem in die volgende C_8-reeks : oktaan > okteen > etielbenseen > o-zileen > stireen, waartydens selektiwiteit van C_8-koolwaterstowwe met polêre ekstraheermiddels ondersoek is. Bogenoemde C_8-molekules is in volgorde van afnemende molêre volumes.

Vergelyking 1 dui daarop dat die effektiwiteit van 'n ekstraheermiddel afhang van sy polariteit, wat groot moet wees en sy molêre volume wat klein moet wees mits aan die vereiste van hoogkokendheid voldoen word. Vir koolwaterstowwe van ongeveer dieselfde molêre volume sal selektiwiteit verkry word indien die polêre oplosbaarheidsparameter van die ekstraheermiddel hoog is. Die polêre oplosbaarheidsparameter verteenwoordig die bydrae van permanente dipool-dipool interaksies tot die totale oplosbaarheidsparameter.

2.4.1.2 DIE INDUKSIE ENERGIE

Indien 'n polêre molekuul 'n polariseerbare molekuul nader word 'n dipool geïnduseer wat altyd 'n aantrekkingskrag tot gevolg het. Addisioneel tot hierdie induktiewe effek kan energie geassosieer met 'n spesifieke (chemiese) krag aanleiding gee tot kompleksvorming (Prausnitz, 1961).

Beskou 'n puntdipool met moment u by die middelpunt van 'n sferiese molekuul met radius a. Indien die dipool in 'n diëlektriese medium geplaas word, met 'n di-elektrisiteitskonstante ζ, word die energie nodig om die dipool van die di-elektriese medium te skei gegee deur:

$$\Delta E^i = \frac{\zeta - 1}{2\zeta + 1}\frac{\mu}{a^3}$$

met E = induksie energie

ζ = di-elektrisiteitskonstante van die koolwaterstof

μ = polariteit van die ekstraheermiddel

a = molêre grootte van die ekstraheermiddel

Induktiewe energie (in die afwesigheid van chemiese kragte) dra nie by tot ekstraheermiddelselektiwiteit tydens skeiding van koolwaterstowwe nie. Hierdie gevolgtrekking is gebaseer daarop dat die enigste eienskap van koolwaterstowwe in vgl 4, die di-elektrisiteitskonstante is. Vir 'n polêre ekstraheermiddel om 'n sterker induktiewe effek vir een koolwaterstof ten opsigte van 'n ander te openbaar, moet die di-elektrisiteitskonstante van die koolwaterstowwe beduidend van mekaar te verskil. Di-elektrisiteitskonstantes van alle koolwaterstowwe is egter baie soortgelyk. Die induktiewe energie vir 'n polêre ekstraheermiddel/koolwaterstofsisteem hang sterk af van die polariteit (μ) en die molêre grootte (a) van die ekstraheermiddel, maar baie min van die aard van die koolwaterstof.

Volgens vergelyking 1 moet die polêre oplosbaarheidsparameter van die ekstraheermiddel groot wees om skeiding tussen koolwaterstowwe met byna dieselfde molêre volume te laat realiseer. Alternatiewelik moet selektiwiteit gebaseer word op chemiese kragte wat die interaksie energie tussen ekstraheermiddel en een koolwaterstof sal verhoog.

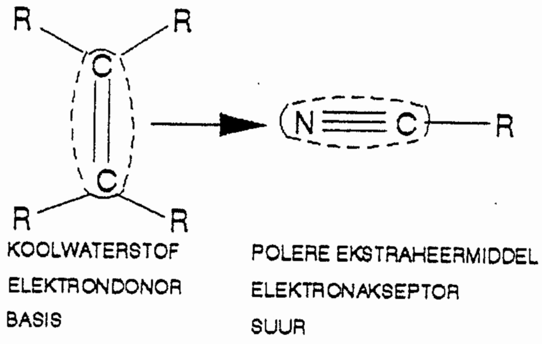
2.4.2 CHEMIESE BENADERING

Alle afwykings van idealiteit word aanvaar is die gevolg van nuwe spesies wat gevorm word as 'n uitvloeisel van die mengselvormingsproses. Los gebonde aggregate of komplekse tussen twee of meer molekules van dieselfde (assosiasie) en van verskillende (solvering) tipes is die gevolg van Lewis-suur/basis interaksie. Volgens die Lewis definisies is 'n suur 'n komponent met 2 elektrone minder as dié van 'n gevulde valensorbitaal en 'n basis is 'n komponent met 'n ongedeelde elektronpaar (Guttmann 1978). Aangesien die π -elektrone in onversadigde koolwaterstowwe sterk polariseerbaar is, volg dit dat aromate, olefiene en alkyne oor basiese eienskappe beskik.

2.4.2.1 KOMPLEKSSTABILITEIT

Die ekstraheermiddelselektiwiteit is verwant aan die vermoë van die ekstraheermiddel om komplekse van verskillende grade van stabiliteit met komponente wat geskei moet word, te vorm. Die komponent wat die mees stabiele kompleks met die ekstraheermiddel vorm, sal oor die laagste vlugtigheid beskik.

Skematiese diagram van chemiese interaksie (kompleksering).

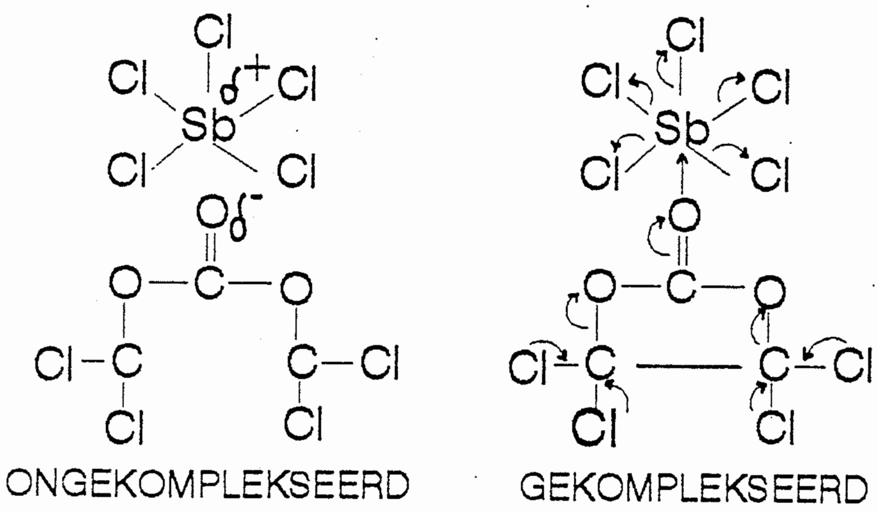


Guttman (1978) stel 'n donor-akseptor benadering voor waarby 'n donorgetal en 'n akseptorgetal aan suiwer komponente toegeken word.

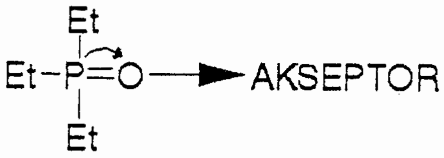
Die donorgetal word gedefinieer as die molêre entalpie waarde vir die reaksie van die donor (D) met $SbCl_5$ as 'n verwysingsakseptor in 'n 10^{-3} M-oplossing van dichlooretaan.

$$D + SbCl_5 \rightarrow D.SbCl_5 \qquad (-\Delta H_{D.SbCl_5} = DG)$$

Vir ander ekstraheermiddels is donorgetalle indirek afgelei vanaf Na KMR-chemiese verskuiwings van $NaClO_4$ in die onderskeie ekstraheermiddels.



'n Empiriese parameter vir die akseptoreienskappe van suiwer komponente is gebasseer op die ^{31}P KMR chemiese verskuiwing in trifosfienoksied in die onderskeie suiwer komponente. Die akseptorgetal word gedefinieer as 'n dimensielose getal wat verband hou met die relatiewe chemiese verskuiwing van ^{31}P in Et_3PO in die spesifieke komponent met heksaan as een grens en ET_3PO-$SbCL_5$ in 1,2 dichlooretaan as die ander grens, met akseptorgetalle as 0 en 100 onderskeidelik.



Donor- en akseptorgetalle van sekere suiwer komponente word gegee in tabel 2.2.

TABEL 2.2 DONOR- EN AKSEPTORGETALLE VAN SEKERE SUIWER KOMPONENTE

KOMPONENT	AKSEPTORGETAL	DONORGETAL
DMSO	19,3	29,8
WATER	54,8	18,0
ETANOL	37,1	20,0
I-PROPANOL	33,5	-

Tydens ekstraktiewe distillasie van etanol en iso-propanol met water as ekstraheermiddel word iso-propanol as oorhoofse produk van die etanol/waterkompleks as bodemsproduk geskei (Berg, 1987). Guttman (1978) se teorie stem ooreen met Berg se bevinding dat etanol 'n sterker donor as iso-propanol is en dus eerder met water sal komplekseer.

'n Molekulêre adduk word gevorm deur 'n donor-akseptor interaksie so lank as die aangrensende bindings gepolariseer word tot só 'n beperkte mate dat heterolitiese splyting nie plaasvind nie. Met ander woorde, 'n molekulêre adduk is die gevolg van goed gebalanseerde donor-akseptor interaksie wat nie genoegsaam is om heterolise van enige van die bindings te veroorsaak nie (Guttman, 1978).

Die stabiliteit van komplekse hang primêr af van ionisasiepotensiaal van 'n koolwaterstof (omgekeerde van die mate van basisiteit) en elektronaffiniteit (mate van suurheid) en sal hoog wees indien 'n basis met lae ionisasiepotensiaal en 'n suur met 'n hoë elektronaffiniteit interaksie ondergaan, bv. 1-3 Butadiëen (ionisasiepotensiaal = 9,07 eV) ondergaan sterker kompleksvorming met furfural as in die geval van iso-buteen (ionisasie-potensiaal : 10,8 eV).

2.4.2.2 WATERSTOFBINDING

Berg (1969) korreleer en klassifiseer vloeistofgedrag op grond van waterstofbindingsvermoë om ekstraheermiddelkeuse uit te oefen. Vloeistowwe word in die volgende groepe geklassifiseer op grond van hul vermoë om waterstofbinding te ondergaan.

KLASSIFIKASIE

KLAS 1

Vloeistowwe wat sterk drie-dimensionele netwerke van waterstofbinding kan ondergaan, bv. water, glikole, hidroksielamiene, amiede, ens.

KLAS 2

Vloeistowwe bestaande uit molekules met beide aktiewe waterstofatome en donoratome (suurstof, stikstof en fluoor) bv. alkohole, sure, fenole, primêre- en sekondêre amiene, nitroverbindings, ens.

KLAS 3

Vloeistowwe bestaande uit molekules met donoratome maar geen aktiewe waterstofatome bv. eters, ketone, aldehiede, esters, tersiêre amiene, nitro- en nitriel-verbindings met geen alfa waterstofatome, ens.

KLAS 4

Vloeistowwe met molekules wat aktiewe waterstofatome bevat maar geen donoratome. Molekules met twee of drie chlooratome op dieselfde koolstofatoom as die waterstofatoom, of een chlooratoom op dieselfde koolstofatoom en een of meer chlooratome op die aangrensende koolstofatoom bv. $CHCl_3$, $CH_3 - CHCl_2$, ens.

KLAS 5

Alle ander vloeistowwe met geen waterstofbindingsvermoë bv koolwaterstowwe, CS_2, sulfiede, halokoolwaterstowwe nie in klas 4, merkaptane, ens.

Klas 1, 2 en 3 vloeistowwe is wateroplosbaar. In die algemeen sal enige vloeistof of vastestof wat waterstofbinding met water kan ondergaan, in water oplos. Klas 2 vloeistowwe soos bv. alkohole kan waterstofbinding met water op 2 maniere ondergaan, vanaf die suurstof van water na die waterstof van die alkohol en vanaf die suurstof van die alkohol na die waterstof van die watermolekuul. Klas 3 vloeistowwe soos ketone kan waterstofbinding slegs vanaf die suurstof vanaf die ketoon na die waterstof van water ondergaan.

Terwyl alle klas 2 en 3 vloeistowwe neig om in water op te los, is die mate van oplosbaarheid afhanklik van die aantal CH_2-groepe wat in die oplossing deur waterstofbindende groepe ingetrek moet word. Selfs hoë molmassa komponente soos koolhidrate, proteïene en gomsoorte is wateroplosbaar aangesien hul vele waterstofbindings per molekuul kan aangaan. Die veralgemening dat polêre stowwe in mekaar oplos en nie-polêre stowwe in nie-polêre stowwe oplos, is dus onwaar. So los water (polêr) nie op in etieljodied (polêr) nie. Etieljodied (polêr) los op in naftaleen (nie-polêr). Hierdie voorbeelde demonstreer dus dat oplosbaarheid hoofsaaklik 'n waterstofbindingsverskynsel is en baie min, indien enige, verband met die polariteit (dipoolmoment) van die komponente.

An-J Yeh en Lloyd Berg (1984) illustreer die bydrae van H-binding tydens skeiding van etanol en water met behulp van 1-pentanol as ekstraheermiddel. Pentanol-1 veroorsaak dat water meer vlugtig as etanol is met konsentrasies van minder as 40 % water. Fisiese aantrekkingskragte is gewoonlik groter vir homoloë molekules. 'n Etanolmolekule is ongeveer drie maal groter as 'n watermolekule en sal dus meermalig met pentanol-1 botsings ondergaan en sodoende sal die groter etanolmolekule in die bodemsproduk rapporteer. Water het egter sterk waterstofbindingsvermoë en dit kan bogenoemde effek teëwerk. By hoë waterkonsentrasies kompeteer water met die molekulêre interaksie tussen die homoloë komponente en sal water sterker interaksie met 1-pentanol ondergaan as etanol en gevolglik sal etanol in die oorhoofse produk rapporteer.

2.4.3 DIE HANSEN OPLOSBAARHEIDSPARAMETERSISTEEM

Die Hansen oplosbaarheidsparametersisteem bevat elemente van die fisiese en chemiese benaderings. Die oplosbaarheidsparameter van 'n vloeistof (δ) word gedefinieer as die vierkantswortel van sy kohesie energie digtheid, d.i. die energie wat benodig is om 1 cm^3 van die vloeistof te verdamp.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E^v}{V_m}}$$

met ΔE^v *= energie van verdamping*

V_m *= molêre volume*

Teoreties sal vloeistowwe met soortelyke δ-waardes mengbaar wees en waardes wat beduidend verskil aanleiding gee tot nie-mengbaarheid van vloeistowwe.

Intermolekulêre kragte van vloeistowwe kan in 3 hoofkategorieë verdeel word, nl: dispesiekragte, polêre krage en waterstof-bindingskragte. Aan elkeen kan 'n parameterwaarde toegeken word.

DISPERSIEKRAGTE (LONDONKRAGTE)

Hierdie kragte bestaan tussen molekules van alle tipes en by koolwaterstowwe is dit die enigste kragte wat tussen hul molekules bestaan. Dit is die gevolg van elektrostatiese aantrekkingskragte tussen oombliklike dipole teenwoordig in alle molekules, as gevolg van die dinamiese gedrag van hul elektrone.

POLêRE KRAGTE

Dit is die aantrekkingskragte as gevolg van interaksie tussen permanente dipole (Keesom kragte) of tussen dipole en geïnduseerde dipole (Debye kragte).

WATERSTOF-BINDING KRAGTE

Indien 'n H-atoom gebind is aan 'n elektronegatiewe atoom, in besonder suurstof of stikstof, stel die waterstofatoom 'n gedeelte van sy elektrondigtheid aan die elektronegatiewe atoom vry. Die waterstofatoom verkry dus 'n parsiële positiewe lading en die elektronegatiewe atoom

'n parsiële negatiewe lading. Die waterstofatoom in een molekule kan dan interaksie met 'n elektronegatiewe atoom in 'n tweede molekule ondergaan om 'n sogenaamde waterstofbinding te vorm.

Die kohesie-energie digtheid van 'n oplosmiddel soos gemeet deur die energie van verdamping, is die somtotaal van al drie die bydraes deur alle molekules in die vloeistof.

$$\frac{\Delta E^v}{V_m} = \frac{\Delta E_d^v}{V_m} + \frac{\Delta E_p^v}{V_m} + \frac{\Delta E_h^v}{V_m}$$

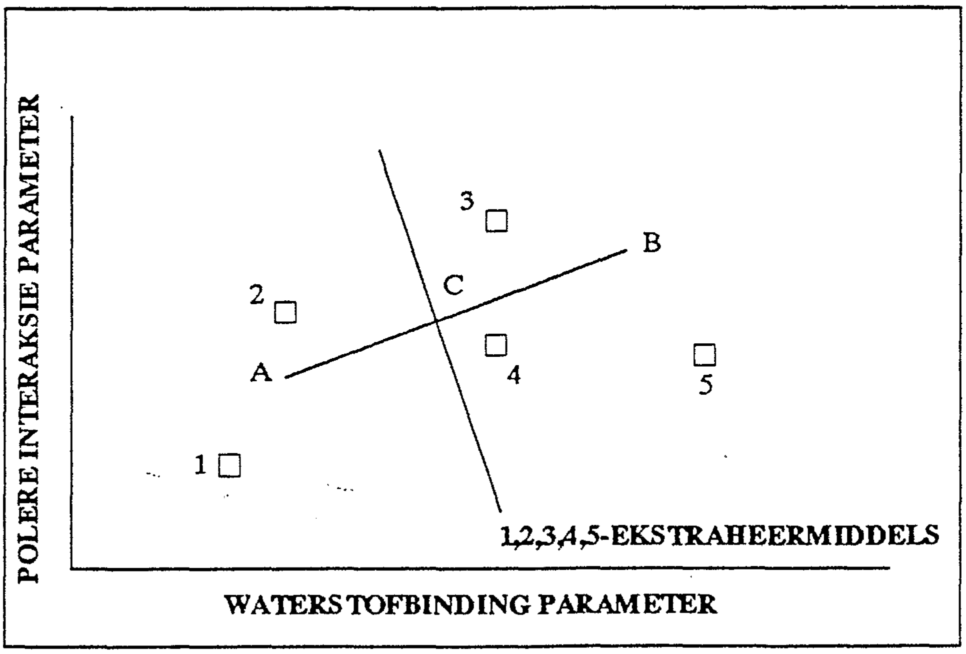
met E_d^v, E_p^v en E_h^v onderskeidelik die energie per mol oplosmiddel as gevolg van dispersie, polêre en waterstofbinding. Die ekwivalent aan die vergelyking wat die oplosbaarheidsparameter definieer is:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

met d, p en h die oplosbaarheidsparameters met die onderskeie bydraes deur dispersie, polêre en waterstofbinding.

Verder poog An J- Yeh en Lloyd Berg (1984) om molekules met soortgelyke eienskappe wat tot aantrekkingskragte lei, te kategoriseer wat die keuse van ekstraheermiddel sal vergemaklik. Oplosbaarheidsparameters wat onderverdeel word in disperse kragte (δ_d), polêre interaksie (δ_p) en H-bindingskragte (δ_h) word hier aangewend sowel as die molare volumes van suiwer komponente onder beskouing. Aangesien dispersiekragte nie beduidend van mekaar verskil nie, word hierdie parameter geïgnoreer. Polêre interaksie parameters en waterstofbindingsparameters word teen mekaar geplot. Twee punte, A en B, word onderskeidelik geplot vir die 2 komponente wat geskei moet word en die 2 punte word met mekaar verbind. 'n Lyn deur A en B word op C loodreg gekruis sodat die verhouding van AC tot CB is gelyk aan die verhouding van die spesifieke molêre volumes van die komponente wat geskei moet word (figuur 2.4). Ekstraheermiddels aan die kant van A sal groter affiniteit met A openbaar en ekstraheermiddel aan die kant van B sal groter affiniteit met B ondergaan. Hierdie affiniteit van ekstraheermiddels het tot gevolg dat die onderskeie A en B komponente in die bodemproduk beland.

POLARITEITSDIAGRAM VAN DIE A/B-SISTEEM



FIGUUR 2.4: POLARITEITSDIAGRAM VAN DIE A/B-SISTEEM

Hoy wend die sommering-van-groep konsep aan en ken 'n polêre parameter aan 'n funksionele groep toe en 'n ooreenstemmende waterstofbindingsparameter vir onderskeidelik die ooblywende alifatiese en aromatiese gedeelte van die molekule (1970). Hierdeur word die navorser instaat gestel om en δ_h waardes te bereken sodat 'n geskikte ekstraheermiddel akkuraat vir 'n spesifieke sisteem voorspel te kan word (sien tabel 2.3).

Hierdie parameters moet dan toegepas word op die polariteitsdiagram soos voorgestel deur Yeh et al (1984) (figuur 2.3).

TABEL 2.3 GROEP BYDRAES TOT DIE POLêRE- EN WATERSTOFBINDINGSPARAMETERS VAN MOLEKULES

FUNKSIONELE GROEP	POLêRE PARAMETER $V\delta_p$ (CAL.CC)$^{\frac{1}{2}}$/MOL)	WATERSTOFBINDINGSPARAMETER $V\delta_{H^2}$ (CAL/MOL)	
		ALIFATIES	AROMATIES
-F	225	0	0
-Cl	300	100	100
>Cl_2	175	165	180
-Br	300	500	500
-I	325	1000	
-O-	200	1150	1250
>CO	390	800	400
-COO-	250	1250	800
-CN	525	500	550
-NO_2	500	400	400
-NH_2	300	1350	2250
>NH	100	750	
-OH	250	4650	4650
$(-OH)_n$	n(170)	n(4650)	n(4650)
-COOH	220	2750	2250

Beerbower (1969) stel 'n vereenvoudigde vergelyking voor vir die bepaling van die polariteitsparameter van 'n ekstraheermiddel vir toepassing op die polariteitsdiagram.

$$\delta_p = 18.3\,\mu\sqrt{V}$$

met δ_p = *polêre interaksieparameter*

μ = *dipoolmoment*

V = *molêre volume*

2.4.4 ALGEMENE RIGLYNE VIR DIE KEUSE VAN 'N EKSTRAHEERMIDDEL

Carlson (1965) stel algemene riglyne voor tydens die keuse van 'n ekstraheermiddel vir 'n spesifieke sisteem.

(a) Binêre sisteem, hoogs polêr : Kies 'n polêre- of nie-polêre ekstraheermiddel wat meer oplosbaar is met die hoër kokende komponent.

(b) Binêre sisteem, nie-polêr : Kies 'n polêre ekstraheermiddel meer oplosbaar met die hoër kokende komponent.

(c) Binêre mengsel, die meer vlugtige komponent polêr en die ander nie-polêr : Kies 'n polêre of nie-polêre komponent. Eersgenoemde kan die relatiewe vlugtigheid omkeer.

(d) Binêre sisteem, die meer vlugtige komponent nie-polêr, die ander polêr : Kies 'n polêre ekstraheermiddel.

(e) Binêre sisteem, matig polêr : Kies soos in (a).

Volgens Tassios (1969) word die effek van ekstraheermiddelkonsentrasie op selektiwiteit deur een van drie uitstaande patrone uitgebeeld. Eerstens 'n kontinue, byna linêere toename van selektiwiteit met ekstraheermiddelkonsentrasie. Hierdie verband kom die meeste voor. Tweedens vind 'n skerp toename in selektiwiteit plaas met verhoging in ekstraheermiddelkonsentrasie, gewoonlik wanneer nie-mengbaarheid met een sleutelkomponent by hoë ekstraheermiddelkonsentrasie voorkom. Derdens bestaan 'n ongewone patroon, nl maksimum selektiwiteit wat voorkom by 'n intermediêre ekstraheermiddelkonsentrasie.

Die relatiewe konsentrasies van die sleutelkomponente beïnvloed ook selektiwiteit. Indien die meer nie-ideale sleutelkomponent (komponent j) met betrekking tot die ekstraheermiddel se konsentrasie afneem, neem die selektiwiteit, S_{ji} toe vir 'n konstante ekstraheermiddelkonsentrasie.

Vermenging van ekstraheermiddels om selektiwiteit te verhoog word dikwels in die literatuur raakgeloop. 'n Tipiese voorbeeld is die byvoeging van klein hoeveelhede water om selektiwiteit van die ekstraheermiddel te verhoog. Om

oplosbaarheid van 'n ekstraheermiddel te verhoog, word 'n tweede ekstraheermiddel soms bygevoeg. Hierdie verskynsel kan beskryf word as 'n tipe sinergistiese effek (Tassios, 1969).

2.5 SKEIDING VAN n-PROPANOL EN 2-BUTANOL

Vir die skeiding van n-propanol vanaf 2-butanol is dit noodsaaklik geag om te kyk na werk wat alreeds op hierdie spesifieke sisteem gedoen is.

Tydens evaluering van water as ekstraheermiddel met behulp van 'n vloeistof-damp ewewigsapparaat, het Carlson (1954) resultate uitgedruk as relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol soos aangedui in tabel 2.4. 2-Butanol word ten spyte van sy hoër kookpunt as oorhoofse produk geproduseer.

TABEL 2.4 RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN N-PROPANOL TOT 2-BUTANOL IN TEENWOORDIGHEID VAN VERSKILLENDE WATERKONSENTRASIES

WATERKONSENTRASIE (MOL %)	RELATIEWE VLUGTIGHEID (α) (n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL)
0	1,098
90	0,775 - 0,641
91	0,746 - 0,657
95	0,684 - 0,641
97	0,528 - 0,584

Skeiding van oksigenate bestaande uit enige 2 funksionaliteite bv. 'n aldehied en alkohol, vind baie makliker plaas in die teenwoordigheid van water as skeiding tussen 2 soorgelyke funksionaliteite bv, 2 alkohole. Die hoër molekulêre massa molekuul gaan gewoonlik oorhoofs terwyl die laer molmassa komponente as bodems verwyder word.

Ekstraktiewe distillasie waartydens water as ekstraheermiddel aangewend word vir die skeiding van ligte alkohole is deur Katzen (1969) gepatenteer.

Vir die skeiding van Fischer-Tropsch-sintese ligte alkohole wend Morrell (1952) 'n 90 mol % alkilaat bodemsfraksie (kookgrense 290 - 398 °F) aan as ekstraheermiddel vir die skeiding van n-propanol-2-butanol. Resultate is uitgedruk as relatiewe vlugtigheid by verskillende sleutelkomponentkonsentrasies soos aangedui in tabel 2.5.

TABEL 2.5 RELATIEWE VLUGTIGHEDE VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL BY 90 MOL % ALKILAATFRAKSIE BY VERSKILLENDE KONSENTRASIES SLEUTELKOMPONENTE

KONSENTRASIE VAN SLEUTEL= KOMPONENTE (MOL %)			
n-PROPANOL	2-BUTANOL	RELATIEWE VLUGTIGHEID (α)	TEMPERATUUR (°C)
90	10	1,46	120,2
70	30	1,39	120,2
50	50	1,40	120,2
30	70	1,55	117,8
10	90	1,43	119,2

Bensoaatderivate is met behulp van 'n Othmer-tipe VDE-apparaat geëvalueer om skeiding tussen n-propanol en 2-butanol te bewerkstellig. Mengsels van ekstraheermiddels is ook evalueer. Metielbenzoaat en bensoësuur was effektief wanneer dit alleen gebruik is (Berg, 1987) (sien tabel 2.6).

TABEL 2.6 RELATIEWE VLUGTIGHEDE VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL IN AFWESIGHEID EN TEENWOORDIGHEID VAN VERSKILLENDE EKSTRAHEERMIDDELKONSENTRASIES

EKSTRAHEERMIDDELS	VERHOUDINGS (MOL/MOL)		RELATIEWE VLUGTIGHEID (α)	
Geen			1,07	
Metielbensoaat	1	6/5	1,20	1,24
Metielsalisilaat	1	6/5	1,17	1,13
Bensoësuur, ftaalsuuranhidried, metielsalisilaat	(1/3)	(2/5)	1,25	1,26
Salisielsuur, metielbensoaat	(1/2)	(3/5)	1,24	1,27

Die verhoudings is dele ekstraheermiddel per deel n-propanol - 2-butanol mengsel. Die twee relatiewe vlugtighede stem ooreen met die twee verhoudings ekstraheermiddel aangewend: bv. een deel metielbensoaat per deel alkoholmengsel lewer 'n relatiewe vlugtigheid van 1,20. 'n Derde deel van bensoësuur, ftaalsuuranhidried en metielsalisilaat lewer 'n relatiewe vlugtigheid van 1,25 wanneer dit tot een deel alkoholmengsel gevoeg is.

2.6 EVALUERING VAN DIE EFFEKTIWITEIT VAN EKSTRAHEERMIDDELS

Verskeie metodes bestaan waarvolgens 'n geskikte ekstraheermiddel vir 'n spesifieke sisteem evalueer word (Carlson, 1965).

2.6.1 AKTIWITEITSKOËFISIËNTE

Walas (1985) vergelyk indiwiduele aktiwiteitskoëfisiënt korrelasiemetodes en som sy gevolgtrekkings as volg op:

(1) Die Margules en Van Laar vorme het die voordeel van matematiese eenvoud en gemak van evaluering van parameters vanaf aktiwiteitskoëfisiëntdata. Gedeeltelike nie-mengbare vloeistofsisteme en matige nie-ideale linêre mengsels word redelik verteenwoordig. Hierdie vergelykings kan nie toegepas word op mutikomponentsisteme sonder ternêre of hoër interaksieparameters nie.

(2) Die Wilson vergelyking verteenwoordig vloeistof-damp ewewig van binêre- en multikomponentmengsels baie goed met behulp van slegs binêre parameters. Vanweë Wilson se eenvoud mag dit voorkeur geniet bo die NRTL en UNIQUAC vergelykings.

(3) Die NRTL vergelyking verteenwoordig vloeistof-damp en vloeistof vloeistof ewewig van binêre en multikomponentsisteme goed en word dikwels as meerderwaardig vir waterige sisteme beskou. Dit is eenvoudiger as UNIQUAC, maar het die nadeel dat drie parameters vir elke paar komponente benodig word.

(4) Alhoewel UNIQUAC slegs twee parameters per komponentpaar aanwend, is hierdie vergelyking die mees komplekse een. Inligting met betrekking tot molekulêre oppervlaktes en -volumes van die suiwer

komponente wat moet bepaal word, word vereis. Dit is om hierdie rede dat hierdie metode besonder toepaslik is vir mengsels met groot verskille vir molekulêre groottes. UNIQUAC is die basis van die UNIFAC groep-bydrae metode vir aktiwitietskoëffisiënte vanaf struktuur en geniet baie aandag in die literatuur. 'n Kenmerk van UNIQUAC is sy ingeboude temperatuurafhanklikheid oor ten minste 'n redelike gebied.

2.6.2 KOOKPUNTAFWYKING/VARIASIE

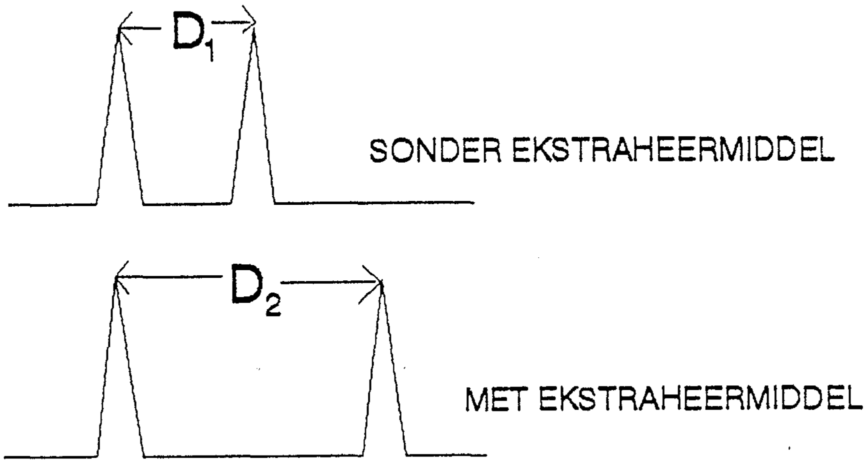
Die beginsel van skeiding deur ekstraktiewe distillasie is die afwyking van idealiteit van die komponente wat geskei moet word deurdat die afwyking van een komponent groter is as die ander komponent in teenwoordigheid van 'n ekstraheermiddel. Dus sal 'n vergelyking van die werklike kookpunte van die onderskeie individuele komponente in gelyke dele met die ekstraheermiddel gemeng, met die kookpunte voorspel by idealiteit, 'n redelike aanduiding wees van die effektiwiteit van die ekstraheermiddel. Indien die verskil in kookpunt van een komponent groter as 10 °C is, word die ekstraheermiddel as voldoende selektief beskou. 'n Kookpuntverskil van 20 °C word egter verkies.

2.6.3 BEPALING VAN KRITIESE MENGSEL TEMPERATUUR (KMT)

Baie ekstraheermiddels wat toegepas word tydens ekstraktiewe distillasie is nie totaal mengbaar by kamertemperatuur met een of beide komponente wat geskei moet word nie. Die maksimum temperatuur waarby enige mengsel van komponent en ekstraheermiddel as 2 vloeistoffases kan bestaan word gedefinieer as die KMT. Die mate van verskil van die KMT van die komponente wat geskei moet word, is 'n aanduiding van die effektiwiteit van die ekstraheermiddel.

2.6.4 GASCHROMATOGRAFIE

Ekstraheermiddel ($\pm$3 ml) word in 'n gaschromograaf met 'n inerte stasionêre fase gespuit. 'n Mengsel van komponente word gespuit en skeidingsfaktore (F12) word bereken.



$F_{12} = D_1/D_2$ met F_{12} = skeidingsfaktor

'n Goeie korrelasie tussen skeidingsfaktor en relatiewe vlugtighede (α) gemeet met 'n VDE-apparaat is gevind.

2.6.5 VLOEISTOF-VLOEISTOF EKSTRAKSIEDATA

Voor die ontwikkeling van ekstraktiewe distillasie is skeiding van naby-kokende komponente bewerkstellig deur toepassing van vloeistof-vloeistof ekstraksie. Ekstraheermiddels geskik vir vloeistof-vloeistof ekstraksie kan soms aangewend word vir toepassing op ekstraktiewe distillasie mits aan vereistes soos bv. hoogkokendheid, voldoen word. So kan n-heptaan en metielsikloheksaan met anilien via vloeistof-vloeistof ekstraksie sowel as ekstraktiewe distillasie geskei word.

2.6.6 DIREKTE METING VAN VLOEISTOF-DAMP EWEWIG

Aangesien hierdie tegniek aangewend is tydens die studie, word meer aandag hieraan gewy.

Die direkte meting van vloeistof-damp ewewig is steeds 'n belangrike bron van inligting met betrekking tot die ewewigseienskappe van mengsels. Data in bestaande literatuur is die gevolg van vermoeiende metings, en sluit soms nie drukke en temperatuurgrense waarby data verlang word, in nie. Vir beide isotermiese en isobariese kondisies, bestaan geen inligting vir die spesifieke siteem onder beskouing nie. Oor die algemeen gedurende die toepassing van

skeidingsprosesse van naby kokende komponente, of waarby 'n hoë graad van suiwerheid van komponente verlang word, is hoogs akkurate VDE-data onmisbaar tydens ontwerp van toerusting en in die meeste gevalle moet betroubare en akkurate metings uitgevoer word (Malanowski, 1981).

2.6.6.1 BEGINSEL VAN VLOEISTOF-DAMP EWEWIGSAPPARAAT

Die beginsel van alle sirkulerende metodes vir VDE-data bepalings, is die kontinue skeiding van die dampfase van die vloeistoffase onder gestadigde kondisies, meting van die termodinamiese parameters wat die ewewigstoestand beskryf, en die hersirkulering van die dampstroom terug na die vloeistoffase. Al die termodinamiese parameters (temperatuur, druk en samestellings van die bestaande fases) word gelyktydig gemeet of slegs die parameters nodig vir die bepaling van ewewig.

'n Volledige stel vloeistof-damp ewewig data is 'n versameling ($X_i;Y_i;T;P$) van samestellings, temperature en drukke. Meeste lae druk studies word uitgevoer onder isotermiese of isobariese kondisies en sal onderskeidelik (X_iY_iP) of (X_iY_iT) data bevat (Abbot, 1986).

Die apparaat sien as volg daaruit : Die damp gevorm vanaf die kokende mengsel in die verdamperfles A word opgevang in fles B na volledige kondensasie (figuur 2.5). Nadat fles B gevul is loop die kondensaat oor en sirkuleer terug na die verdampingsfles A. 'n Val word ingesluit sodat die terugvloei van die kondensaat voorkom word. Die inhoud van fles B is tydens aanvang van 'n eksperiment ryker in die meer vlugtige komponent as die damp bokant die kokende mengsel in die verdamper fles A. Met verdere bedryf van die ewewigsapparaat word die samestelling van die verdamperfles weer effens ryker in die meer vlugtige komponent en die ontvangerfles, armer. Bedryf word voortgesit totdat gestadigde toestande verkry word. Die samestellings van beide flesse verander nie met tyd nie sodat:

$$\frac{dX_{1A}}{dt} = \frac{dX_{1B}}{dt} = 0 \quad \ldots\ldots(1)$$

met X_{1A} en X_{1B} die molfraksie van die meer vlugtige komponent in die flesse A en B onderskeidelik.

Die distillasie verloop teen 'n konstante tempo en tydens 'n tydinterval dt, beweeg dn mole van die mengsel van fles A na fles B en dieselfde hoeveelheid distillaat beweeg van fles B na fles A. Aangesien die kapasiteit van fles B konstant is geld:

$$\frac{\overrightarrow{dn}}{dt} = \frac{\overleftarrow{dn}}{dt} \quad ....(2)$$

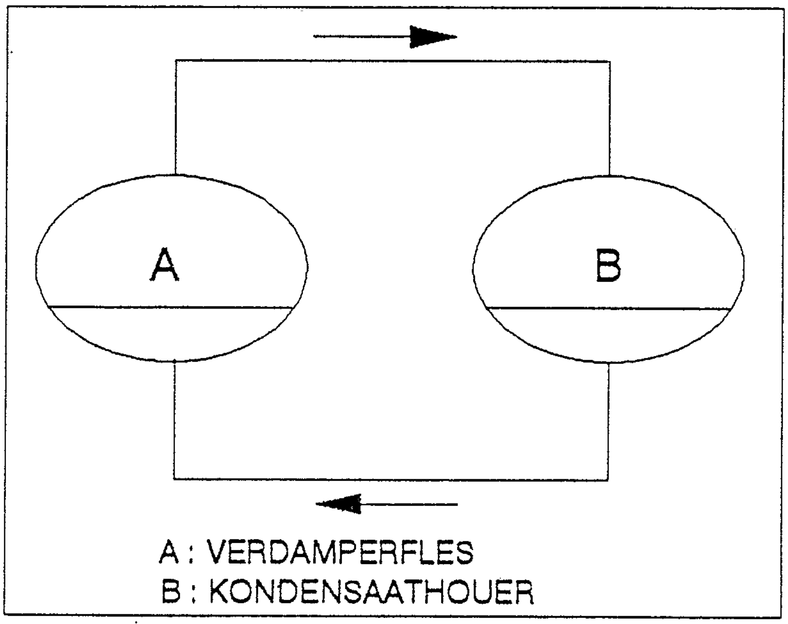
Indien die damp gevorm bokant mengsel met samestelling X_{1A}, Y_{1A} is, dan is die hoeveelheid vlugtige komponente wat beweeg van fles A na fles B gelyk aan $\overrightarrow{Y_{1A}\ dn}$ en die hoeveelheid van hierdie fraksie oorgedra van fles B na fles A, $\overleftarrow{X_{1B}\ dn}$. Ter bevrediging van vgl 1 sowel as die kondisie van konstante kapasiteit van fles B, word met 'n massabalans vir die meer vlugtige komponent:

$Y_{1A}dn = X_{1B}dn$ wat in kombinasie met vgl (2)

$(Y_{1A}-X_{1B})\frac{dn}{dt} = 0......(3)$ lewer.

Aangesien 'n definitiewe snelheid van distillasie bestaan, is $\frac{dn}{dt} \neq 0$, en kan vgl 3 bevredig word slegs as $X_{1B} = Y_{1B}$.

Bogenoemde lewer die bewys, dat met die aanname van ewewig tussen die vloeistoffase en die gevormde damp in fles A, die samestelling in fles B by gestadigde toestande, identiese samestelling van die gevormde damp in fles A tot gevolg het, dit is, gestadigde toestand stem ooreen met fase ewewig.



FIGUUR 2.5: BEGINSEL VAN N SIRKULASIE EWEWIGSAPPARAAT

2.6.6.2 VEREISTES VAN 'N VLOEISTOF-DAMP EWEWIGSAPPARAAT

Die volgende kondisies van 'n behoorlik ontwerpte ewewigsapparaat soos voorgestel deur R F Fouler en Hala et al (1967) moet nagekom word:

(1) Die kolom moet 'n eenvoudige vorm besit.

(2) Klein hoeveelhede chemikalië moet gebruik word vir meting.

(3) Fasiliteite wat akkurate bepaling van ewewigsdruk en temperatuur aangee, moet ingesluit word.

(4) 'n Kort tydsverloop moet nodig wees om gestadigde bedryf te verkry nadat begin is, of na enige verandering in ewewigsparameters.

(5) Parsiële kondensasie of oorverhitting van damp in die omgewing van die temperatuursensor moet nie plaasvind nie.

(6) Geen vloeistofdruppels moet in die dampstroom wat die ewewigskamer na skeiding vanaf die vloeistoffase verlaat, voorkom nie.

(7) Die hersirkulerende damp of sy kondensaat moet perfek met die vloeistoffase vermeng word om uniforme samestelling te verseker en om sekondêre verdamping gedurende vermenging te verseker.

(8) Geen skommelings in die samestelling en vloeie moet in die sirkulerende strome voorkom nie.

(9) Ruimtes wat dooie volumes veroorsaak wat akkumulering van stowwe buite die sirkulasieweë van die apparaat teweeggebring, moet nie bestaan nie.

(10) Byvoeging en ontrekking van monsters sonder versteuring van gestadigde toestande moet moontlik wees.

Tydens 'n gesprek met Raal is moontlike foute tydens vloeistof- damp ewewigbepaling geïdentifiseer (1990).

(a) Totale ewewig word nie verkry nie.

(b) Parsiële kondensasie van ewewigsdamp (mees algemene fout).

(c) Foutiewe temperatuurmeting.

(d) Foutiewe drukmeting.

(e) Beweging van vloeistof in dampstroom (maklik meetbaar).

(f) Onbevredigende monsterneming, di vloeistof/gekondenseerde damp is nie uniform tydens monstername.

(g) Verandering in samestelling van monster tydens monstername of voor analise.

(h) Versteuring van ewewig nadat vloeistof- of dampmonster geneem is of voordat vloeistof- of dampmonster geneem is as gevolg van drukveranderings.

(i) Temperatuurgradiënte in ewewigskamer het foutiewe vloeistof-damp ewewigsdata tot gevolg.

HOOFSTUK 3

EKSPERIMENTEEL

Tydens eksperimentele werk is 'n Othmer-tipe vloeistof-damp ewewigapparaat, 'n loodsaanleg ekstraktiewe distillasiekolom en "REGRESS", 'n rekenaarsimulasieprogram, gebruik. Die vloeistof-damp ewewigapparaat is gebruik om vloeistof-damp ewewigdata te genereer ter evaluering van verskillende ekstraheermiddels op die n-propanol/2-butanol sisteem. Om die uitvoerbaarheid van e8straktiewe distillasie te evalueer met die mees belowende ekstraheermiddel is verskeie distillasietoetslope op loodsaanlegskaal uitgevoer. Regressie en rekenaarmodellering is met behulp van UNIQUAC uitgevoer ten einde die ekstraktiewe distillasie-proses te beskryf vir moontlike implementering op 8ommersiëleskaal.

3.1 VLOEISTOF-DAMP EWEWIGAPPARAAT (VDE)

3.1.1 KONSTRUKSIE

Die VDE-apparaat bestaan uit drie dele, nl. 'n verdamper (1), ewewigskamer (2) en 'n kondensaathouer (3)(figuur 3.1). Die ontwerp van die VDE-apparaat berus op die beginsel van die Cottrel-pomp deurdat 'n dun glasbuis (4) die verdamper met die ewewigskamer verbind en rondom die ewewigskamer strek en sodoende as 'n tipe isolasie vir die ewewigskamer dien. Eksterne isolasiemateriaal (5) is rondom die ewewigskamer aangebring om isotermiese kondisies te verseker. Aan die bo-punt van die ewewigskamer is 'n J-tipe ysterkonstantaan termokoppel (6) aangebring wat tot 0,1 °C akkuraat is. 'n Interne afloopbuis (7) verbind die temokoppel met die verdamper. Tussen die interne afloopbuis en die ewewigskamer is 'n ruimte wat verbind is met die ewewigskamer deur gaatjies (8) aan die basisgedeelte van die ewewigskamer. Die ewewigskamer en die kondensaathouer is verbind deur 'n vertikale dampaftrekarm (9) wat deur eksterne windings van weerstandfilament verhit word. Die temperatuur van hierdie dampaftrekarm kan verstel en gemeet word.

Aan die bokant van die kondensaathouer (12) is 'n waterkoeler geplaas wat op sy beurt onderskeidelik aan 'n RK20 Lauda termostaatbeheerde waterbad en 'n NGW Vakuumat VPI gekoppel is. Tussen die vakuumpomp en die VDE-apparaat is 'n 20 liter rondebolfles geplaas wat dien as 'n lugreservior om klein drukveranderings of pulse wat deur die vakuumpomp veroorsaak word, te elimineer.

Die verdamper is toegerus met 'n 350 Watt staafelement (10) wat beheer word vanaf 'n verstelbare Varian transformator. Die kondensaathouer en die verdamper is onderskeidelik toegerus met magnetiese roerders (11) wat deur eksterne roterende magnete aangedryf word. Dit het tot gevolg dat konsentrasie- en temperatuurgradiënte van die vloeistoffraksies tot 'n minimum beperk word.

Figure 3.2 en 3.3 toon onderskeidelik die eksperimentele opstelling tydens vloeistof-damp ewewigmeting en 'n gedetailleerde weergawe van die vloeistof-damp ewewig apparaat aan.

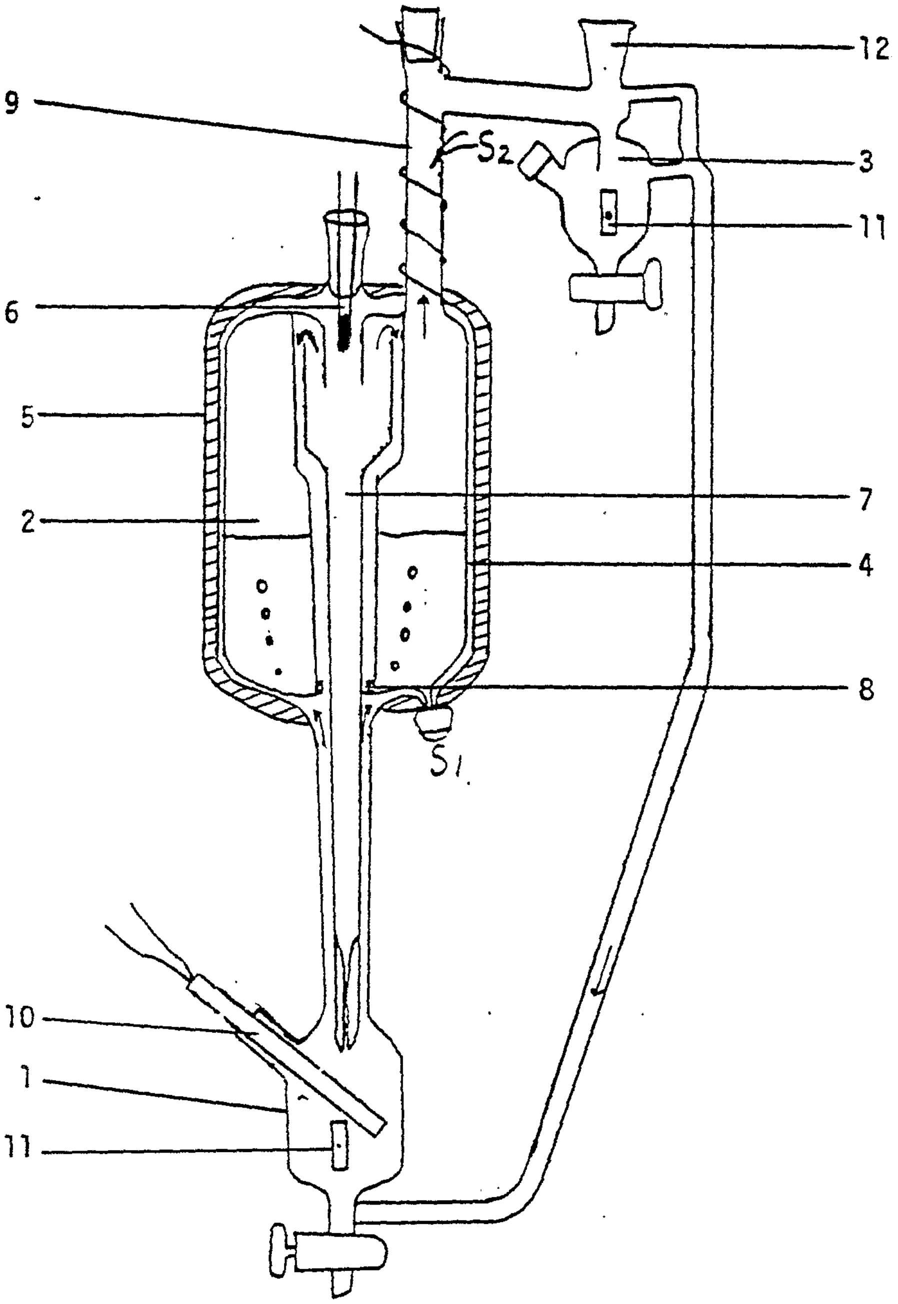
3.1.2 WERKING

Die toetsmonster word via die termokoppelopening in die VDE-apparaat gevoeg. Die temperatuur word stelselmatig met die verstelbare transformator verhoog totdat die mengsel in die verdamper kook. Die kokende vloeistof dampmengsel spuit opwaarts deur die Cottrelbuis wat rondom die ewewigskamer strek direk op die termokoppel wat akkurate temperatuurmeting tot gevolg het. Die vloeistof- en dampfraksies skei van mekaar deurdat die vloeistof afwaarts deur die interne afloopbuis na die verdamper terugbeweeg. Die dampfraksie beweeg in die ruimte tussen die interne afloopbuis en die ewewigskamer, beweeg deur die gaatjies aan die basisgedeelte van die ewewigskamer waarna dit deur die vloeistof in die ewewigskamer borrel. Massa-oordrag tussen vloeistof en damp vind hier plaas. Die damp beweeg verder opwaarts deur die dampaftrekarm wat 4 grade Celsius hoër is as die ewewigskamertemperatuur om parsiële kondensasie te voorkom.

Die damp begin kondenseer nadat dit die dampaftrekarm verlaat en vloei na die kondensaathouer. Die waterkoeler verseker volledige kondensasie van die damp. Nadat die kondensaathouer volgeloop het, loop kondensaat oor, deur 'n dun glasbuis wat aan die verdamper gekoppel is, waarna 1 volledige siklus voltooi is. Hierdie proses word herhaal totdat ewewig verkry is.

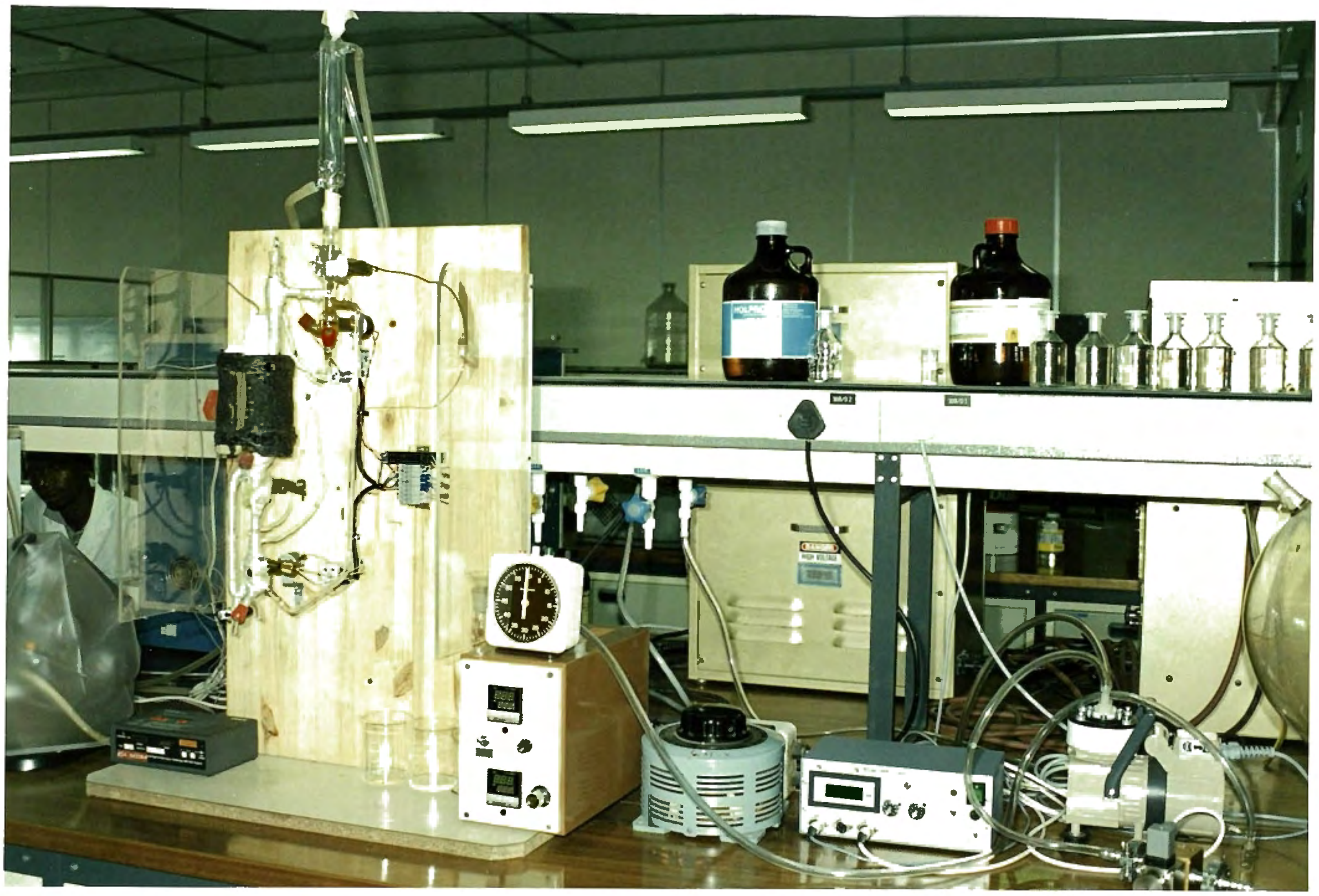
3.1.3 BEPALING VAN DIE TYDSDUUR VIR EWEWIGSBEREIKING

'n Toetsmengsel is in die VDE-apparaat gevoeg en toegelaat om te sirkuleer. Halfuurliks, totdat 3 uur verstryk het, is vloeistof- en dampmonsters onderskeidelik geanaliseer. Na 2½ uur het die vloeistof- en dampsamestellings

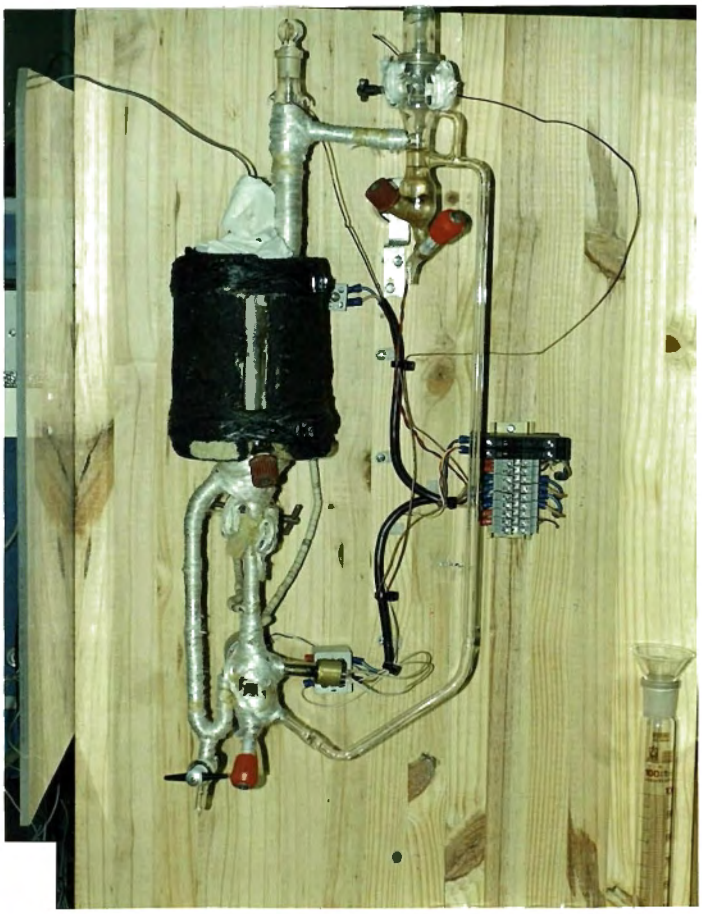


1. Verdamper
2. Ewewigskamer
3. Kondensaathouer
4. Cottrelbuis
5. Isolasiemateriaal
6. Termokoppel
7. Afloopbuis
8. Gaatjies
9. Dampaftrekarm
10. Staafelement
11. Magnetiese roerders
12. Koppelstuk vir waterkoeler

FIGUUR 3.1 'N SKEMATIESE VOORSTELLING VAN DIE VLOEISTOF-DAMPEWEWIGAPPARAAT



FIGUUR 3.2 EKSPERIMENTELE OPSTELLING TYDENS VLOEISTOF-DAMP EWEWIGMETING



FIGUUR 3.3 DIE SIRKULASIE VLOEISTOF-DAMP EWEWIGAPPARAAT

nie beduidend verander nie. Vir toekomstige VDE-metings is op 2 3/4 uur besluit vir mengsels om ewewig te bereik voordat monsters vir analises geneem word. Hierdie tydsduur stem ooreen met Raal (1972) wat van 'n VDE-apparaat gebruik gemaak het van 'n soortgelyke ontwerp.

3.1.4 VERKRYGING VAN BINêRE DATA VIR DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM

Aangesien die skeiding van n-propanol en 2-butanol die onderwerp van hierdie studie is, is 'n volledige stel eksperimentele VDE data van hierdie sisteem by 840 m Bar gegenereer.

3.1.5 EVALUERING VAN EKSTRAHEERMIDDELS

Ekstraheermiddels is so gekies dat dit industriële en fundamentele oorwegings insluit. Dit is ten doel gestel om 'n basiese insig te verwerf oor die kriteria vir 'n geskikte ekstraheermiddel vir die n-propanol/2-butanol sisteem. Die mees geskikte ekstraheermiddel moet ook aangewend kan word vir toepassing op grootskaalse distillasie. Potensiële ekstraheermiddels, soos aangedui in tabel 3.1, is gekies op grond van die volgende oorwegings:

(i) Belangrikste funksionaliteite is ingesluit bv. alkohol, aldehied, suur, 'n primêre en sekondêre amien, swaelverbindings en paraffiene.

(ii) 'n Kombinasie van funksionaliteite in 'n spesifieke ekstraheermiddel is beperk om interprestasie van die bydrae van 'n funksionaliteit te vereenvoudig.

(iii) Ekstraheermiddels, met uitsondering van water, is hoogkokend om herwinbaarheid van die ekstraheermiddels moontlik te maak.

(iv) Ekstraheermiddels, met uitsondering van propioonsuur, word geredelik óf kommersieël in verskeie toepassings as ekstraheermiddel aangewend óf word na verwys as tipiese ekstraheermiddels in literatuur.

(v) Water as ekstraheermiddel vir die n-propanol/2-butanol sisteem is reeds deur Carlson (1954) gerapporteer. Herhaling van VDE-metings sal dui op die mate van ooreenstemmigheid van hierdie werk met die werk van Carlson.

(vi) Op grond van sukses wat behaal is met hoogkokende koolwaterstowwe as ekstraheermiddel (Morrel 1952) is Sasolstrome, nl Wit olie 1 (isoparaffiniese C_9-C_{13}) , Wit olie 2 (isoparaffiniese C_{12}-C_{13}) en Aromaatolie (50 % aromatiese C_9-C_{13}) aangewend.

As aanduiding van die suiwerheid van chemikalieë is fisiese eienskappe (literatuur en eksperimenteel) in tabel 3.1 aangegee.

Potensiële ekstraheermiddels is geëvalueer by verskillende konsentrasies ten opsigte van die n-propanol/2-butanol sisteem soos aangedui in tabel 3.2. Daar is gekonsentreer op hoë konsentrasies ekstaheermiddel (75- en 85 mol %) aangesien dit bekend is dat die duimreël van 4:1 ekstraheermiddel tot voer gewoonlik effektiewe skeiding tot gevolg het (Berg, 1969). Die evaluering van 'n ekstraheermiddelkonsentrasie van 48 mol % is geskoei op ekonomiese oorwegings. Bedryfskoste, koste van herwinning van die ekstraheermiddel en deursnee van die ekstraktiewe distillasiekolom is 'n funksie van die aanwending van 'n spesifieke ekstraheermiddelkonsentrasie. Uitermatige hoë waterkonsentrasies is gebruik aangesien slegs hoë waterkonsentrasies (>80 mol %) 'n beduidende invloed op skeidings het (Carlson, 1954).

n-Propanol en 2-butanol konsentrasies is by 'n spesifieke ekstraheermiddelkonsentrasie ten opsigte van mekaar gevarieër om sodoende die hele konsentrasiegebied vanaf 0 mol % tot 100 mol % op 'n ekstraheermiddelvrye basis te dek. Bedryfskondisies tydens VDE-metings is vir alle toetslope konstant gehou (tabel 3.3).

3.1.6 BEPALING VAN INTERAKSIEPARAMETERS MET EKSTRAHEERMIDDEL

Binêre data is vir die n-propanol/ekstraheermiddel en 2-butanol/ekstraheermiddel onderskeidelik by 840 mBar oor die hele konsentrasiegebied gegenereer. Die oogmerk was om tesame met die ternêre data n-propanol/2-butanol/ekstraheermiddel, binêre n-propanol/2-butanol-data en bg. data, genoegsame data beskikbaar te hê vir die uitvoering van korrelasies en modellering van die sisteem.

TABEL 3.1 FISIESE EIENSKAPPE VAN CHEMIKALIEë GEBRUIK BY 20 °C

OPLOSMIDDEL	DIGTHEID (kg/l)		BREKINGSINDEKS	
	EKSPERIMENTEEL	LITERATUUR	EKSPERIMENTEEL	LITERATUUR
n-Propanol	0,8040	0,8035	0,3843	1,3850
2-Butanol	0,8065	0,8080	1,3962	1,3954
Water (gedistilleer)	0,9975	1,0000	1,3324	1,3330
Sulfolaan	1,2620	1,260 - 1,270	1,4789	1,4840
Furfuraldehied	1,1610	1,1594	1,5251	1,5261
Fenol (60 °C)	1,0420	1,0576	1,5331	1,5408
Etileenglikol	1,1130	1,1088	1,4305	1,4318
Anilien	1,0214	1,0217	1,5860	1,5863
Propioonsuur	1,0040	0,9930	1,3872	1,3809
DMSO	1,1015	1,1014	1,4774	1,4770
Tri-ëtielamien	0,7299	0,7326	1,4002	1,3980

KOOLWATERSTOF-STROME	DIGTHEID (kg/l)	KOOKGRENSE (°C)	VISKOSITEIT BY 40 °C (cSt)	FLITSPUNT (°C)	ANILIENPUNT (°C)
Wit olie 1 (C_9-C_{13})	0,7620	161,0 - 202,3	1,2	54	80,1
Wit olie 2 (C_{12}-C_{14})	0,7845	192,5 - 232,0	1,8	78	82,5
Aromaatolie (C_9-C_{13})	0,8330	156,3 - 199,7	1,0	50	20,4

TABEL 3.2 KONSENTRASIES WAARBY EKSTRAHEERMIDDELS EVALUEER IS OP DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM

	KONSENTRASIE (MOL %)					
EKSTRAHEERMIDDEL	48	75	85	90	93	95
Water			X	X	X	X
Sulfolaan			X			
Furfuraldehied			X			
Fenol	X	X	X			
Etileenglikol	X	X	X			
Anilien			X			
Propioonsuur			X			
DMSO	X	X	X			
Tri-etielamien			X			
Wit olie 1	X	X	X			
Wit olie 2	X	X	X			
Aromaatolie	X	X	X			

TABEL 3.3 BEDRYFSKONDISIES TYDENS VLOEISTOF-DAMP EWEWIGMETING

PARAMETER	KONDISIE
Druk	840 Mbar
Temperatuur van dampaftrekarm	4 °C hoër as temperatuur van ewewigskamer
Temperatuur van waterkoeler	15 °C
Tempo van sirkulasie	± 3 druppels per sekonde

3.2 LOODSAANLEG EKSTRAKTIEWE DISTILLASIEKOLOM

3.2.1 KONSTRUKSIE

Die glaskolom se dimensies is as volg:
Hoogte : 8 meter
Interne deursnee : 80 mm.

Die kolom is gevul met Sulzer gestruktureerde pakkingsmateriaal met agt moontlike voerpunte 1 m van mekaar. Die kolom is toegerus met 'n waterverkoelde parsiële kondensator en 'n 6 liter rondebolfles wat dien as verdamper. Twee kwartsvoorverhitters is aangewend om voermateriaal en ekstraheermiddel onderskeidelik te verhit na 'n verlangde temperatuur voordat dit in die kolom gepomp word. 'n Aantal plate is tussen die ekstraheermiddelvoerpunt en oorhoofse aftrekpunt toegelaat om ekstraheermiddeloordrag na die oorhoofse produk te voorkom.

Bodemsproduk kan teen 'n vasgestelde tempo met behulp van 'n pomp verwyder word, wat kontinue bedryf van die kolom moontlik maak. Termokoppels is langs die lengte van die kolom gemonteer om die temperatuurprofiel te monitor. Refluksverhoudings is aan die bo-punt van die kolom met 'n elektromagneet beheer.

Beheer oor die bedryf van die kolom is vergemaklik deur 'n sentrale beheereenheid wat enige inligting ten opsigte van bedryfskondisies aan die operateur beskikbaar stel. Figuur 3.4 dui 'n diagramatiese voorstelling van die ekstraktiewe distillasiekolom aan.

3.2.2 EKSTRAKTIEWE DISTILLASIES

3.2.2.1 EVALUERING VAN 'N POTENSIëLE EKSTRAHEERMIDDEL

Vanuit resultate verkry met die VDE-apparaat is die mees belowende ekstraheermiddel geïdentifiseer en geëvalueer as potensiële ekstraheermiddel in die loodsaanleg. Die volgende kondisies is gebruik:

3.2.2.1.1 EKSTRAHEERMIDDELKONSENTRASIE

Voerverhoudings van ekstraheermiddel tot Fischer-Tropsch sintese alkohol-mengsel is gevarieër na 2:1; 3:1; 4:1 (vol/vol) waartydens refluksverhoudings gevarieër is om verband tussen n-propanolsuiwerheid en -opbrengs te bepaal. Refluksverhoudings van 3:1; 8:1; 11:1 en 15:1 is aangewend.

3.2.2.1.2 LIGGING VAN DIE EKSTRAHEERMIDDELVOERPUNT

By bogenoemde toetslope waartydens die invloed van ekstraheermiddelkonsen-trasie ondersoek is, is ekstraheermiddel op die 6de teoretiese plaat (van bo af) gevoer (konfigurasie 1). Addisionele toetslope met 'n voerverhouding van ekstraheermiddel tot alkoholmengsel van 4:1 is uitgevoer waar die ekstraheer-middel op die 3de teoretiese plaat gevoer is (konfigurasie 2). Konfigurasies word in Figuur 3.4 aangetoon.

3.3 VDE-MODELLERING

3.3.1 REKENAARREGRESSIES EN SIMULASIES

Regressies en simulasiewerk is met behulp van die rekenaarprogram REGRESS uitgevoer. Die volgende simulasies is gedoen:

3.3.1.1 n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM

'n Volledige stel VDE-data van die binêre sisteem, n-propanol/2-butanol, is by 840 m bar gegenereer met behulp van UNIFAC.

Die huidige bedryfsopset vir die distillasie van n-propanol is gekorreleer met behulp van UNIFAC binêre VDE data.

'n Regressie van eksperimentele VDE data van n-propanol/2-butanol vir die bepaling van die binêre interaksieparameters is met UNIQUAC uitgevoer.

3.3.1.2 n-PRONALOL/2-BUTANOL/EKSTRAHEERMIDDEL-SISTEEM

'n Regressie van die ternêre VDE data van n-propanol/2-butanol en die mees belowende ekstraheermiddel wat in paragraaf 3.1.4 gegenereer is, is met UNIQUAC uitgevoer.

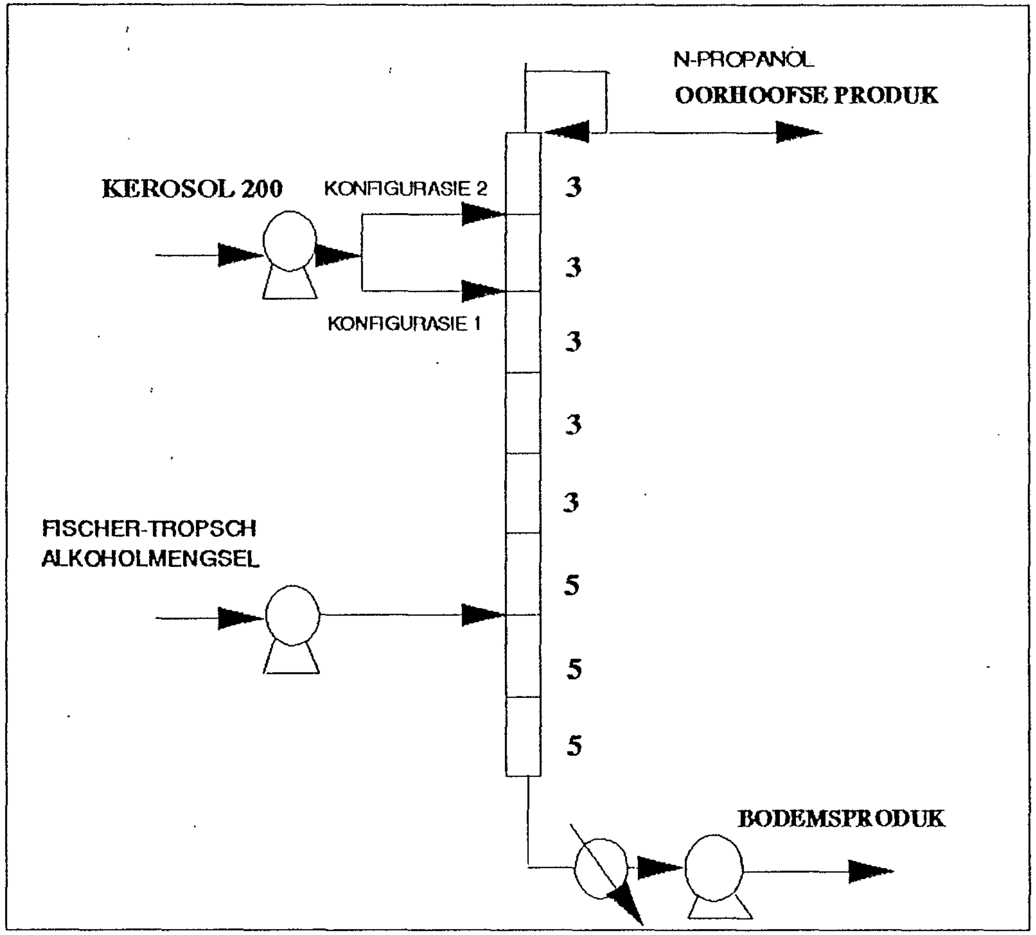
'n Verdere regressie van onderskeidelik die binêre pare n-propanol/ekstraheermiddel en die 2-butanol/ekstraheermiddel VDE data soos gegenereer in paragraaf 3.1.5, is met UNIQUAC uitgevoer.

Dit is ten doel gestel om met behulp van die binêre interaksieparameters van die sisteme, n-propanol/2-butanol, n-propanol/ekstraheermiddel en 2-butanol/ekstraheermiddel sowel as met behulp van die ternêre interaksieparameters n-propanol/2-butanol/ekstraheermiddel 'n akkurate beskrywing en voorspelling te maak vir 'n meer ekonomiese uitvoerbare metode om suiwer n-propanol te produseer.

3.3.2 EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE-SIMULASIES

Met behulp van die volledige stel interaksieparameters, soos bepaal in paragraaf 3.3.1.2, is die loodsaanlegdistillasiekolom gemodelleer volgens eksperimentele bedryfskondisies, soos beskryf in paragraaf 3.2.2.1.2 (konfigurasie 2).

EKSPERIMENTELE OPSTELLING VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE



FIGUUR 3.4: N DIAGRAMMATIESE VOORSTELLING VAN DIE EKSTRAKTIEWE DISTILLASIEKOLOM

HOOFSTUK 4

EVALUERING VAN EKSTRAHEERMIDDELS M.B.V. VLOEISTOF-DAMP EWEWIGMETINGS

4.1 RESULTATE EN BESPREKING

In hierdie hoofstuk word resultate van vloeistof-damp ewewigsmetings van die n-propanol/2-butanol sisteem afsonderlik en in teenwoordigheid van geselekteerde ekstraheermiddels bespreek. Daar word gepoog om lig te werp op die keuse van 'n ekstraheermiddel vir alkohol sisteme vir toepassing in ekstraktiewe distillasie.

4.1.1 n-PROPANOL/2-BUTANOL-SISTEEM

Eksperimentele VDE-data (tabel 4.1) van die binêre sisteem verkry m.b.v. die Othmerapparaat in afwesigheid van 'n ekstraheermiddel is in figuur 4.1 geplot. Resultate van die regressie met behulp van UNIQUAC, d.i. binêre interaksieparameters, verskyn onderaan tabel 4.1. VDE-data wat by soortgelyke kondisies met UNIFAC gegenereer is (tabel 4.2), is op dieselfde assestelsel geplot (figuur 4.1). Dit mate van ooreenstemming van hierdie twee kurwes is opvallend. Die moeilikheidsgraad om n-propanol en 2-butanol van mekaar te skei is duidelik, aangesien die ewewigskurwes baie naby aan die x=y-lyn geleë is.

Relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol van eksperimentele en gesimuleerde data is onderskeidelik op grafiek 4.2 geplot. 'n Effense afwyking met betrekking tot helling van die ewewigslyne kom voor, maar blyk nie beduidend te wees nie. Met die aanname dat die relatiewe vlugtigheid van alkohole met wisselende konsentrasies ten opsigte van mekaar konstant bly (Walas, 1985), is die gemiddelde relatiewe vlugtigheid van eksperimentele en gesimuleerde data onderskeidelik bereken as 1,092 en 1,092 (tabel 4.1 en 4.2).

Aangesien UNIFAC gebaseer is op termodinamiese konsistensie, kan aanvaar word dat die VDE-apparaat wat gebruik is, geskik is vir genering van betroubare VDE-data.

4.1.2 EVALUERING VAN EKSTRAHEERMIDDELS

Vir 'n sinvolle bespreking en afleidings met betrekking tot die interaksie tussen ekstraheermiddel en alkoholpaar onder beskouing, is dit nodig om die verskille tussen n-propanol en 2-butanol uit te lig.

n-Propanol is 'n primêre alkohol en 2-butanol is 'n sekondêre alkohol. n-Propanol beskik oor 'n hoër polariteit as 2-butanol met 'n hoër di-elektrisiteitskonstante, nl 20,1 en 15,8 onderskeidlik. Barton (1983) bevestig ook hierdie verskil in polariteit deurdat 'n groter polêre interaksieparameter aan n-propanol (3,3) as aan 2-butanol (2,8) toegeken word (tabel 4.4). Verder beskik n-propanol oor 'n groter waterstofbindingspotensiaal, waarskynlik as gevolg van die terminale suurstofatoom wat steries meer begunstig is as in die geval van 2-butanol. Waterstofbindingsparameter, d.i. die vermoë tot waterstofbinding van n-propanol en 2-butanol, is onderskeidelik deur Barton gerapporteer as 8,5 en 7,0 (1983).

Die volgende ekstraheermiddels is geëvalueer op grond van redes soos in paragraaf 3.1.5 weergegee is. Volledige eksperimentele VDE-data en berekende relatiewe vlugtighede (α) verskyn in bylaag 1. Vir die doel van die bespreking word slegs na die VDE-kurwes en gemiddelde relatiewe vlugtighede (tabel 4.3) verwys.

4.1.2.1 WATER

VDE-data (bylaag 1) en berekende relatiewe vlugtighede (tabel 4.3) van water as ekstraheermiddel by konsentrasies van onderskeidelik 85-; 90-; 93,5 en 97 mol % is onderskeidelik in figure 4.3 en 4.4 geplot. Die relatiewe vlugtighede van n-propanol ten opsigte van 2-butanol word kleiner as 1 in teenwoordigheid van hoë waterkonsentrasies met 2-butanol wat meer vlugtig is as n-propanol ten spyte van 2-butanol se hoër kookpunt. 'n Aansienlike verskuiwing van die ewewigskurwe onder die x=y-lyn is verkry met slegs geringe toenames in waterkonsentrasie. Die relatiewe vlugtigheidsverwantskap van n-propanol ten opsigte van 2-butanol stem goed ooreen met Carlson (1954) se bevinding. Interessant egter is die geweldige afname in relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol met 'n toename in n-propanol konsentrasie. Hierdie verskynsel vergroot met toenemende waterkonsentrasie.

Volgens Carlson (1954) moet water altyd eerste oorweeg word as 'n potensiële ekstraheermiddel. Water is die enigste molekuul wat waterstofbande kan doneer en ontvang van genoegsame sterkte om voordeel van sy gunstige geometrie te verkry (Coetzee, 1969). Berg (1969) klassifiseer water dan ook as 'n klas 1 oplosmiddel op grond van sy sterk waterstofbindingsvermoë. Water beskik oor 'n baie hoë polariteit (di-elektrisiteitskonstante = 80,37) en 'n polêre interaksieparameter van 8,8.

4.1.2.2 SULFOLAAN

Vanuit VDE-kurwes en berekende relatiewe vlugtighede met 85 mol % Sulfolaan (figure 4.5 en 4.6) is geen beduidende verskuiwing in relatiewe vlugtigheid van die twee sleutelkomponente ten opsigte van mekaar waargeneem nie. 'n Gemiddelde relatiewe vlugtigheid van 0,983 met sulfolaan is nie betekenisvol nie aangesien dit baie naby aan 1,09 is wat verkry word in afwesigheid van ekstraheermiddel. Aseotroopvorming van Sufolaan met die alkoholpaar het ook voorgekom, soos dit duidelik blyk vanuit die gemete ewewigstemperature (bylaag 1). As gevolg van beide faktore is sulfolaan nie verder oorweeg as potensiële ekstraheermiddel nie.

Die elektronskenkende tetrametielgroep asook die elektrononttrekkende suurstofatome van sulfolaan gee aanleiding tot 'n hoë mate van polariteit (di-elektrisiteitskonstante = 43,30). Verder is die suurstofatome van sulfolaan steries begunstig omdat dit uit die vlak van die vyflidring gerig is. Die vermoë van die suurstofatome om waterstofbinding te kan ondergaan, behoort na verwagting dus baie goed te wees, maar het nie met enige van die alkohole onder beskouing, enige spesifieke interaksie van n-propanol t.o.v. 2-butanol ondergaan nie. Anders as in die geval van water kan sulfolaan slegs waterstofbinding ondergaan vanaf die suurstofstoom vanaf n-propanol na die suurstofatome van sulfolaan. Moontlik is hierdie waterstofbinding nie van genoegsame sterkte om voorkeurassosiasie met n-propanol te ondergaan nie.

4.1.2.3 FURFURALDEHIED

VDE-metings en berekende relatiewe vlugtighede verkry in teenwoordigheid van furfuraldehied dui op 'n effense toename in relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol (figure 4.7 en 4.8).

Hierdie onbeduidende assosiasie van furfuraldehied met 2-butanol is in teenstelling met wat verwag sou word, aangesien n-propanol oor 'n sterker waterstofbindingsvermoë beskik as 2-butanol. Furfuraldehied is in staat om waterstofbinding vanaf die proton van die aldehiedsuurstofatoom met 'n propanol te kan ondergaan. Hierdie proton is egter nie aktief ten opsigte van waterstofbinding nie (Berg, 1969).

4.1.2.4 FENOL

Die relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol neem tot 'n geringe mate toe met toename in fenolkonsentrasie (figure 4.9 en 4.10).

Berg (1969) klassifiseer fenol as 'n klas 2 vloeistof as gevolg van fenol se vermoë tot waterstofbinding. Hierdie vermoë kan toegeskryf word aan 'n aktiewe waterstof- en donoratoom (suurstof). Voorkeurassosiasie met die sterker waterstofbindende sleutelkomponent, n-propanol is verwag wat egter nie die geval is nie. Fenol beskik egter nie oor 'n hoë polariteit nie (di-elektrisiteitskonstant = 31,0).

4.1.2.5 ETILEENGLIKOL

Teenwoordigheid van ± 47 mol % etileenglikol het aanleiding gegee dat die normale relatiewe vlugtigheidsverwantskap omkeer en 2-butanol die meer vlugtige komponent raak. 'n Beduidende toename in relatiewe vlugtigheid van 2-butanol tot n-propanol vind plaas met verhoging in etileenglikolkonsentrasie (figure 4.11 en 4.12).

Net soos in die geval van water is hierdie Klas 1 glikol instaat tot vorming van drie-dimensionele waterstofbande met n-propanol (Berg, 1969). Verder besit etileenglikol twee alkoholgroepe wat tot verskeie waterstofbindingsmoontlikhede lei, nl vanaf die 2 termiese protone van die glikol na die suurstofatome van n-propanol en vanaf die proton vanaf die alkohol na die 2 suurstofatome van etileenglikol. Etileenglikol beskik verder oor 'n besonder hoë polariteit (di-elektrisiteitskonstante = 37,0).

Ten spyte van die groot verskil in die relatiewe vlugtigheid wat etileenglikol (85 mol %) tot gevolg het (van 1,092 na 0,829), is die effek teëgewerk deur die hoër-kokende 2-butanol wat tot gevolg het dat die absolute relatiewe vlugtigheid nie genoegsaam vanaf een (α = 0,829) afwyk nie (tabel 4.3).

4.1.2.6 ANILIEN

In teenwoordigheid van 85 mol % anilien het die relatiewe vlugtigheid van n-propanol tot 2-butanol tot 'n baie geringe mate toegeneem (figure 4.13 en 4.14).

Hierdie basis wat tot swak waterstofbinding instaat is (Morrison et al, 1983) en 'n ooreenstemmende lae polariteit het, het selektief met n-propanol interaksie ondergaan, maar van 'n nie-beduidende grootte (α = 1,137).

4.1.2.7 PROPIOONSUUR

'n Geringe toename in relatiewe vlugtigheid van n-propanol tot 2-butanol is waargeneem nadat propioonsuur as potensiële ekstraheermiddel evalueer is (figure 4.15 en 4.16). Bevestiging van die skerp helling van relatiewe vlugtigheid met toename in molfraksie n-propanol (figure 4.16) kon nie uitgevoer word nie omdat aanduidings ontstaan het die propioonsuur vanweë sy korrosiwiteit die magnetiese roerders aangeval het.

Ten spyte van propioonsuur se waterstofbindingsvermoë en suureienskappe is geen beduidende selektiwiteit teenoor 'n spesifieke alkohol waargeneem nie. Propioonsuur se polariteit is van ongeveer dieselfde grootte as dié van n-propanol en 2-butanol. Op grond van propioonsuur se korrosiwiteit teenoor metale is propioonsuur in elke geval onaantreklik as potensiële ekstraheermiddel.

4.1.2.8 DMSO

In teenwoordigheid van 'n lae DMSO konsentrasie ($\pm$ 47 mol %) keer die relatiewe vlugtigheidsverwantskap van n-propanol ten opsigte van 2-butanol om sodat 2-butanol die meer vlugtige komponent raak (figure 4.17 en 4.18). 'n Toename in DMSO konsentrasie van 75 mol % na 85 mol % het 'n geringe verskil in relatiewe vlugtigheid tot gevolg gehad.

Hierdie aprotiese oplosmiddel beskik oor 'n betreklike hoë di-elektriese konstante (tabel 4.4) en 'n blootgestelde suurstofatoom met ongedeelde elektronpare wat voorkeur waterstofbinding met n-propanol kan ondergaan. Hierdie verskuiwing in relatiewe vlugtigheid na 0,906 is nie genoegsaam vir DMSO om gunstige oorweging as ekstraheermiddel te geniet nie.

4.1.2.9 TRI-ETIELAMIEN

Geen verskil in die relatiewe vlugtigheidsverwantskap van n-propanol ten opsigte van 2-butanol is in teenwoordigheid van hoë konsentrasies tri-etielamien waargeneem nie (figure 4.19 en 4.20).

Enige vorm van interaksie vanaf die sentrale stikstofatoom van tri-etielamien d.i. waterstofbinding en aktiwiteit as gevolg van die ongedeelde elektronpaar, word moontlik aan bande gelê vanweë steriese afskerming van die drie etielgroepe. Tri-etielamien beskik oor 'n polariteit van ongeveer dieselfde grootte as n-propanol en 2-butanol (tabel 4.4).

4.1.2.10 KOOLWATERSTOFSNITTE

4.1.2.10.1 AROMAATOLIE (50 % AROMATE; C_9-C_{13} SNIT)

Groot toenames in relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol het in teenwoordigheid van lae Aromaatolie konsentrasies (48 mol %) plaasgevind (figure 4.21 en 4.22). 'n Beduidende toename in relatiewe vlugtigheid het plaasgevind nadat Aromaatolie konsentrasies verhoog is na 75 mol % en 85 mol % onderskeidelik.

4.1.2.10.2 WIT OLIE 1 (ISO-PARAFFINIESE C_9-C_{13} SNIT)

In teenwoordigheid van Wit olie 1 het die relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol beduidend verhoog (figure 4.23 en 4.24). Met verhoging van die Wit olie 1 konsentrasies van groter as 48 mol % is klein toenames in relatiewe vlugtigheid waargeneem.

4.1.2.10.3 WIT OLIE 2 (ISO-PARAFFINIESE C_{12}-C_{14} SNIT)

Groot toenames in relatiewe vlugtigheid is met Kerosol 200 as ekstraheermiddel verkry. Met 'n verhoging in Wit olie 2 konsentrasie van 48 mol % na 75 mol % het die vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol verder beduidend verhoog, maar na verhoging van Wit olie 2 konsentrasie na 85 mol % het die relatiewe vlugtigheid nie beduidend verhoog nie (figure 4.25 en 4.26).

Vergelyking van die koolwaterstofsnitte met betrekking tot die relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol kan op 2 wyses geskied, nl.:

Ten eerste kan die aromatiese (± 50 %) koolwaterstof (C9 - C13) en iso-paraffiniese Wit olie 1 (C9 - C13) met mekaar vergelyk word aangesien slegs die aromaatinhoud van mekaar verskil. Beide ekstraheermiddels is nie-polêr en sal gevolglik voorkeurassosiasies met die minder polêre alkohol, 2-butanol ondergaan. Klein toenames in relatiewe vlugtigheid met Wit Olie 1 konsentrasies is waarskynlik die gevolg dat hierdie hoë molêre volume iso-paraffien reeds by lae konsentrasies (± 48 mol %) die alkoholpaar effektief van mekaar afskerm en dat elke alkoholmolekule reeds by lae konsentrasies omring is deur paraffienmolekules. Met verhoogde Wit Olie 1 konsentrasies word 'n situasie betree dat Wit olie 1 molekules mekaar "sien" en dus slegs 'n klein toename in relatiewe vlugtigheid tot gevolg het. Daarenteen is die Aromaatolie molekules van laer molêre volumes en vind hierdie afskermingseffek eers by hoër konsentrasies plaas.

Die π-elektronsisteem in aromatiese molekule word beskou as 'n relatiewe blootgestelde gebied van negatiewe lading, effektief in 'n rigting parallel aan die aromatiese ring (Lagowski, 1970). Aromatiese koolwaterstowwe en ander π-elektrondonor koolwaterstowwe dien as goeie proton akseptors. Die elektronskenkende aard van die alkielgroepe na die sekondêre koolstofatoom in 2-butanol veroorsaak dat die suurstofatoom sterk gepolariseer word. Hierdie groot negatiewe lading op die suurstofatoom het tot gevolg dat die bindingslente tussen die suurstofatoom en die waterstofatoom vergroot. Hierdie blootgestelde positiewe puntlading (H-atoom) lei moontlik daartoe dat 'n tipe waterstofbinding met die negatiewe lading van die planêre π-elektronsisteem van die aromatiese molekule voorkom. Die grootte van die elektronskenkende effek van die alkielgroep in n-propanol is baie kleiner as in die geval van 2-butanol. As gevolg hiervan kan aangevoer word dat Aromix meer selektief ten opsigte van 2-butanol optree as Wit olie 1.

Ten tweede kan die iso-paraffiniese Wit olie 1 (C9 - C13) met die iso-paraffiniese Wit olie 2 (C12 - C15) vergelyk word met die enigste veranderlike die verskil in die gemiddelde koolstofkettinglente. Wit olie 2 het met konsentrasies van 48-, 75- en 85 mol % hoër gemiddelde relatiewe vlugtighede tot gevolg gehad as in die geval van Wit olie 1. Die langer

koolstofkettinglengte iso-paraffien, Wit olie 2 is instaat om alkohol-molekules te "sien" en dusby laer konsentrasies individuele alkoholmolekules beter af te skerm as in die geval van die kleiner molêre volume Wit olie 1 molekules. Met ander woorde, Wit olie 2 beskik oor 'n groter volume per mol wat tot verhoogde interaksiemoontlikhede lei.

4.1.3 VERGELYKING VAN POTENSIëLE EKSTRAHEERMIDDELS

Op grond van bogenoemde resultate wat behaal is met die onderskeie ekstraheer-middels vir die n-propanol/2-butanol sisteem (tabel 3.2) kan die ekstraheer-middels in 3 hoofkategorieë verdeel word.

(i) Ekstraheermiddels wat aanleiding gegee het tot 'n verhoogde relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol d.i. Aromaatolie, Wit olie 1 en Wit olie 2.

(ii) Ekstraheermiddels wat tot gevolg gehad het dat die relatiewe vlugtigheidsverwantskap omkeer en 2-butanol meer vlugtig raak ten opsigte van n-propanol, d.i. etileenglikol en water.

(iii) Ekstraheermiddels wat nie 'n beduidende verandering van die normale relatiewe vlugtigheid van 1,09 tot gevolg gehad het nie, d.i. alle ander ekstraheermiddels behalwe bogenoemde.

In 'n poging om ekstraheermiddelgedrag te koppel aan die fisiese eienskappe van die suiwer komponente onder beskouing, word na eienskappe soos weergegee in tabel 4.4 verwys. Fisiese eienskappe waarna in die verdere bespreking verwys word, is die molêre volume, dipoolmoment, di-elektrisiteitskonstante, polêre interaksieparameter en waterstofbindingsparameter. Potensiële ekstra-heermiddels (by 85 mol %) is in tabel 4.4 gerangskik in volgorde van gevolg-like toenemende relatiewe vlugtigheid van n-propanol t.o.v. 2-butanol, d.i. vanaf sterkste assosiasie met n-propanol aan die een uiterste na sterkste assosiasie met 2-butanol aan die ander uiterste.

Indien die polêre- en waterstofbindingsparameter van die sleutelkomponente wat geskei moet word sowel as dié van die potensiële ekstraheermiddels geplot word, en die lyn wat die n-propanol en 2-butanol punte met mekaar verbind

deur 'n loodregte snylyn gekruis word met relatiewe afstande volgens die verhouding van die spesifieke molêre volumes van die komponente wat geskei moet word, sal volgens Yeh die volgende verkry word (1984) (figuur 4.27): Ekstraheermiddels aan die n-propanolkant van die snylyn beskik oor eienskappe wat aanleiding gee tot interaksie met n-propanol. Resultate wat met water en etileenglikol verkry is bevestig Yeh se bevinding (par. 2.4.3). Water wat 'n groter verhoging in relatiewe vlugtigheid van 2-butanol ten opsigte van n-propanol tot gevolg gehad het as in die geval van etileenglikol, beskik oor 'n groter polêre- en waterstofbindingsparameter en lê dus ook verder aan die n-propanolkant van die snylyn op die polariteitsdiagram.

Verste weg van die snylyn aan die 2-butanolkant, is die koolwaterstowwe, nl. aromate en iso-paraffiene wat oor soortgelyke polêre- en waterstofbindings-parameters beskik (figuur 4.27). Resultate wat met Aromaatolie, Wit olie 1 en Wit olie 2 verkry is, d.i. sterkste assosiasie met 2-butanol, met gevolglike verhoging in die relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol, stem ooreen met dit wat op die polariteitsdiagram voorkom.

Water en etileenglikol beskik oor 'n groot polariteitsinteraksieparameter sowel as 'n groot waterstofbindingsparameter en het sterk interaksie met n-propanol ondergaan (tabel 4.3, figure 4.3 en 4.4). Die koolwaterstowwe beskik elk oor 'n lae polariteitsinteraksieparameter en 'n lae waterstof-bindingsparameter en het op hul beurt voorkeurassosiasie met 2-butanol ondergaan.

Interessant egter, is dat ten spyte van die groot polêre interaksieparameter van DMSO, geen selektiewe interaksie met n-propanol voorgekom het nie, soos weerspieël uit gemete relatiewe vlugtighede (tabel 4.3) asook figure 4.17 en 4.18. DMSO beskik egter oor 'n waterstofbindingsparameter soortgelyk aan n-propanol en 2-butanol.

Ander ekstraheermiddels, bv. anilien, fenol en furfural propioonsuur en tri-etielamien, lê aan die 2-butanolkant van die snylyn en het aanleiding gegee tot onbeduidende hoër relatiewe vlugtighede van n-propanol t.o.v. 2-butanol as in afwesigheid van ekstraheermiddel. Hierdie ekstraheermiddels het waterstofparameters en polariteitsparameters van ongeveer dieselfde grootte as n-propanol en 2-butanol geopenbaar.

Dus kan afgelei word dat waterstofbinding en polariteit tesame 'n bydrae lewer tot selektiewe assosiasie tussen molekules. Waterstofbinding of polariteit afsonderlik blyk nie tot genoegsame interaksie te lei nie. Daar bestaan 'n tipe sinergisme tussen polariteit en waterstofbinding om assosiasie van ekstraheermiddel te bewerkstellig.

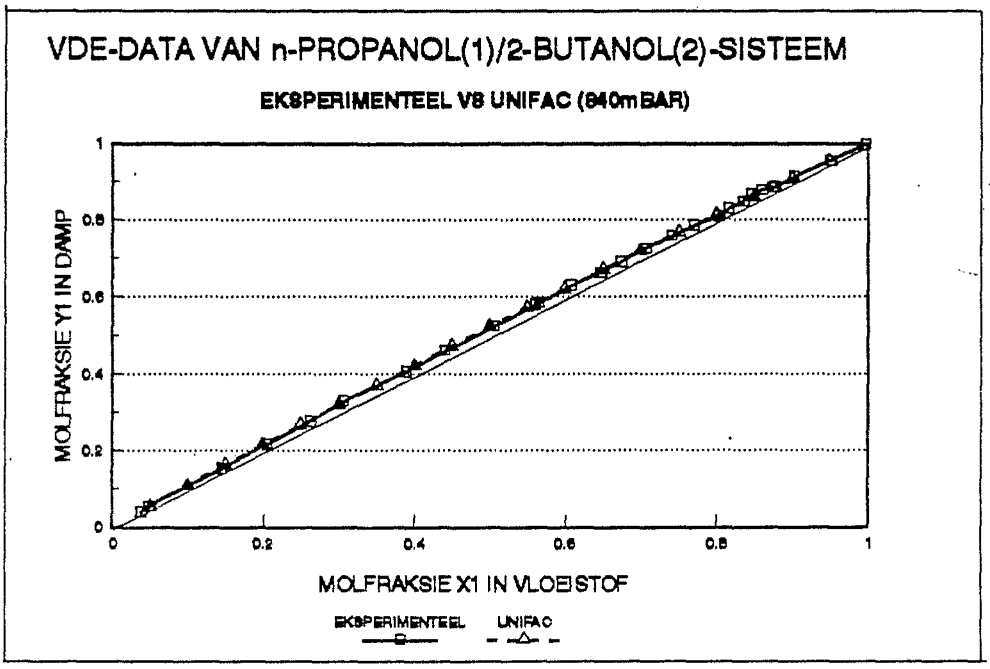
Dit is egter bekend dat die Hansen oplosbaarheidsparameter die somtotaal is van dispersie-, polêre- en waterstofbindingskragte (paragraaf 2.4.3). Indien dit aanvaar word dat die dispersieparameter 'n ondergeskikte bydrae lewer tot die Hansen oplosbaarheidsparameter (Yeh, 1984), blyk dit dus dat waterstofbinding en polariteit van 'n ekstraheermiddel saam die vermoë van 'n ekstraheermiddel beskryf om selektiewe interaksie vir 'n spesifieke sisteem te voorspel. Teoreties sal vloeistowwe met soortgelyke Hansen oplosbaarheidsparameters (δ) mengbaar wees (assosieer) en waardes wat beduidend van mekaar verskil aanleiding gee tot nie-mengbaarheid.

Om ekstraheermiddels te identifiseer vir die skeiding van n-propanol en 2-butanol is egter moeilik as gevolg daarvan dat die grootte van die polêre- en waterstofbindingsparameters van die sleutelkomponente ongeveer dieselfde is. Vir die skeiding van die asetoon/metanol en metielasetaat/metanol sisteme is die geplotte punte van die onderskeie pare op die polariteitsdiagramme ver uitmekaar en vergemaklik dit die keuse van 'n ekstraheermiddel omdat ekstraheermiddels gekies kan word wat slegs in die omgewing van een van die komponente geleë hoef te wees en steeds tot genoegsame interaksie sal lei.

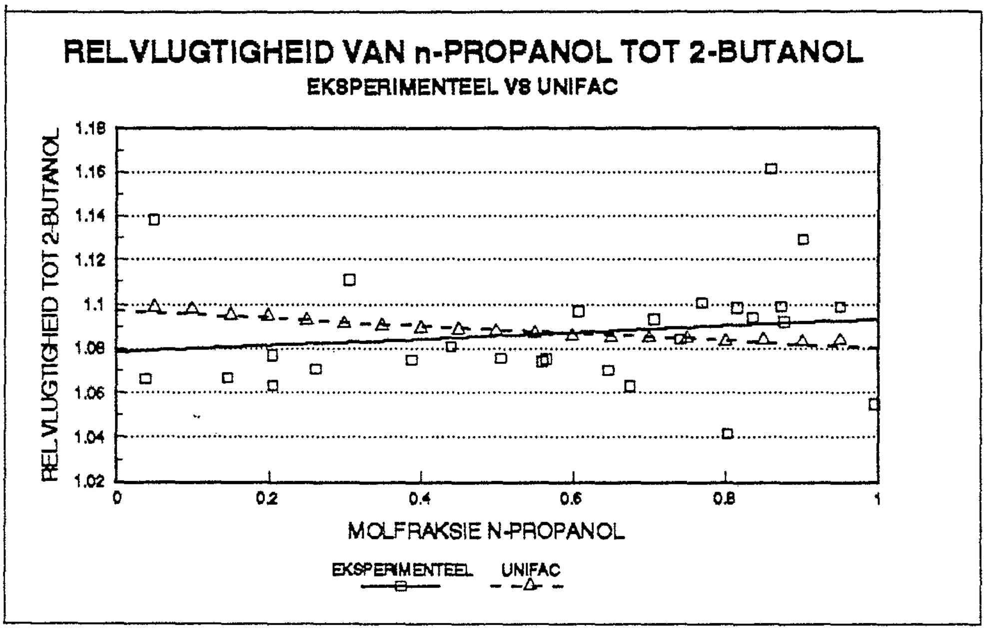
Molêre volumes van die komponente wat geskei moet word, het 'n belangrike implikasie aangesien 'n groot verskil in molêre volumes aanleiding gee dat die posisie van die snylyn op die lyn wat die 2-komponente met mekaar op die polariteitsdiagram verbind, beïnvloed. Dit kan aanleiding gee dat 'n ekstraheermiddel wat presies in die middel van die 2 komponente wat geskei moet word geleë is en steeds selektiewe assosiasie met A sal ondergaan omdat die snylyn teenaan B geleë is (figuur 4.27). Sterkste selektiewe assosiasie word egter verkry indien die ekstraheermiddel so ver as moontlik van die snylyn geleë is, soos in die geval van water aan die n-propanolkant en die koolwaterstowwe aan die 2-butanolkant in figuur 4.27.

Algemene riglyne deur Carlson (1965) gestel tydens die keuse van 'n ekstraheermiddel vir 'n spesifieke sisteem, in hierdie geval n-propanol/ 2-butanol, is dus geskik (paragraaf 2.4.3, riglyn (a)). Hierdie riglyn geld egter indien die relatiewe vlugtigheid van die meer vlugtige komponent verder verhoog wil word.

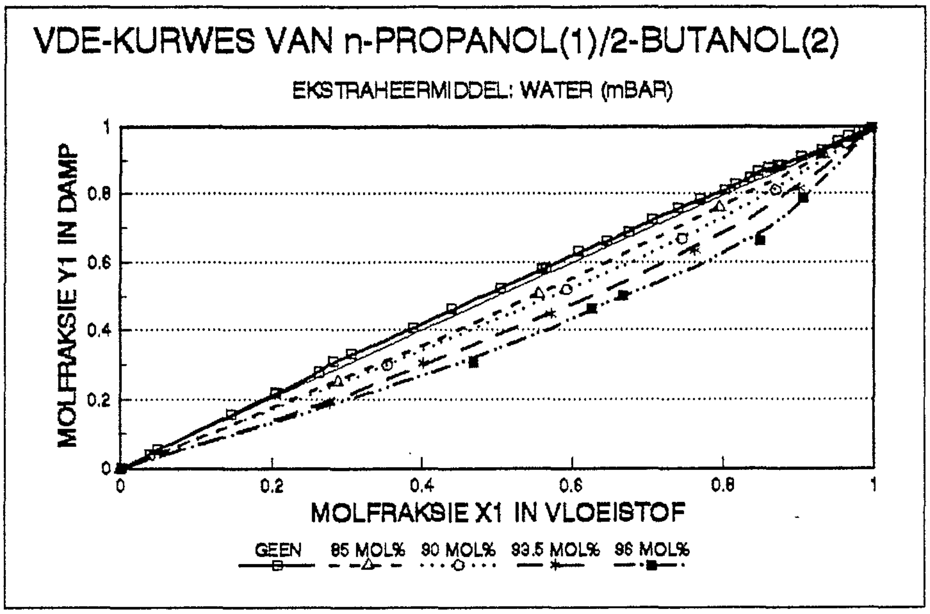
Die di-elektrisiteitskonstante wat as aanduiding van die polariteit van 'n ekstraheermiddel dien, kan aangewend word as riglyn indien polêre interaksie-parameters in die literatuur ontbreek (sien tabel 4.4). Verder kan die dipoolmoment en die molêre volume van 'n ekstraheermiddel tesaam aangewend word vir die berekening van die poloriteitsinteraksieparameter (Beerbower, 1969). Hoy (1970) se groep-bydrae konsep (paragraaf 2.4.3) kan ook met vrug aangewend word vir die bepaling van polêre- en waterstofbindingsparameters vir toepassing op die polariteitsdiagram van Yeh (1984). Die mate van ooreenstemming van Beerbower en Hoy se metodes met dié van Barton (1983) vir die bepaling van die polêre- en waterstofbindingsparameter word vir n-propanol in tabel 4.4 geïllustreer.



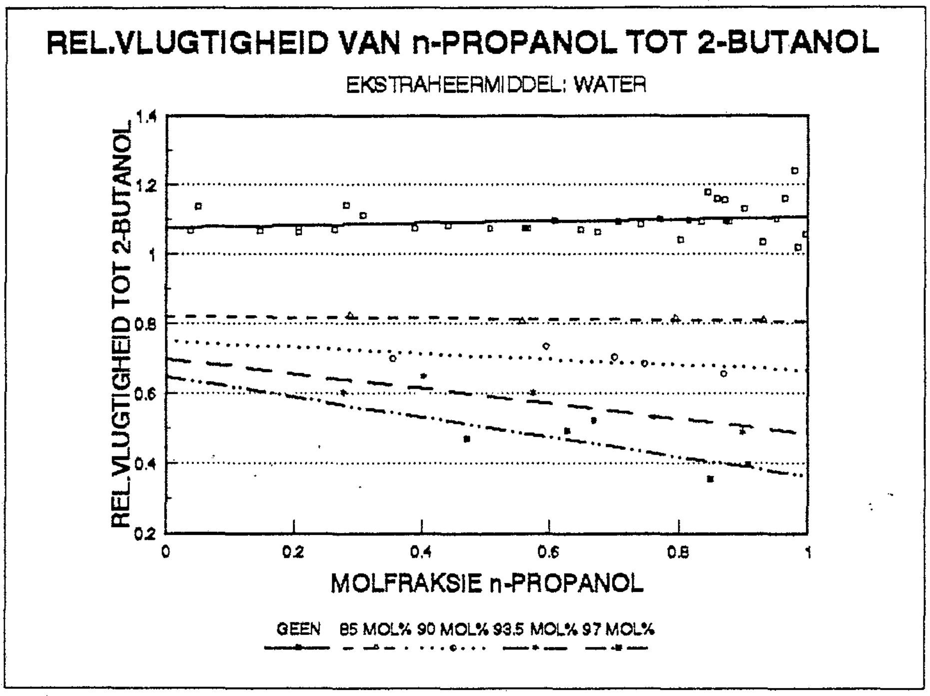
FIGUUR 4.1 EKSPERIMENTELE EN UNIFAC VDE-DATA VAN DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM



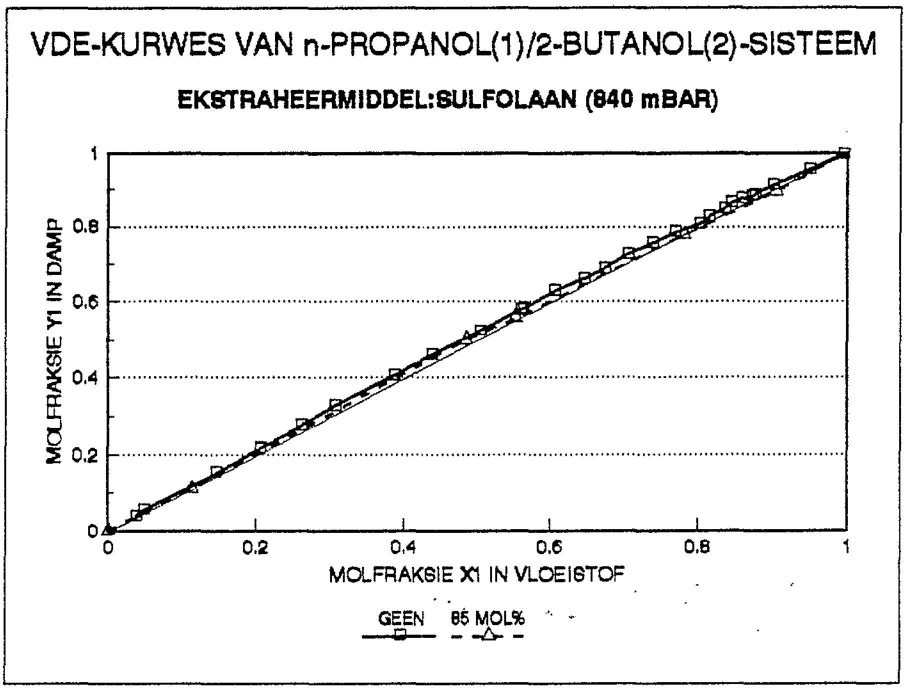
FIGUUR 4.2: EKSPERIMENTELE EN UNIFAC RELATIEWE VLUGTIGHEDE VAN DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM



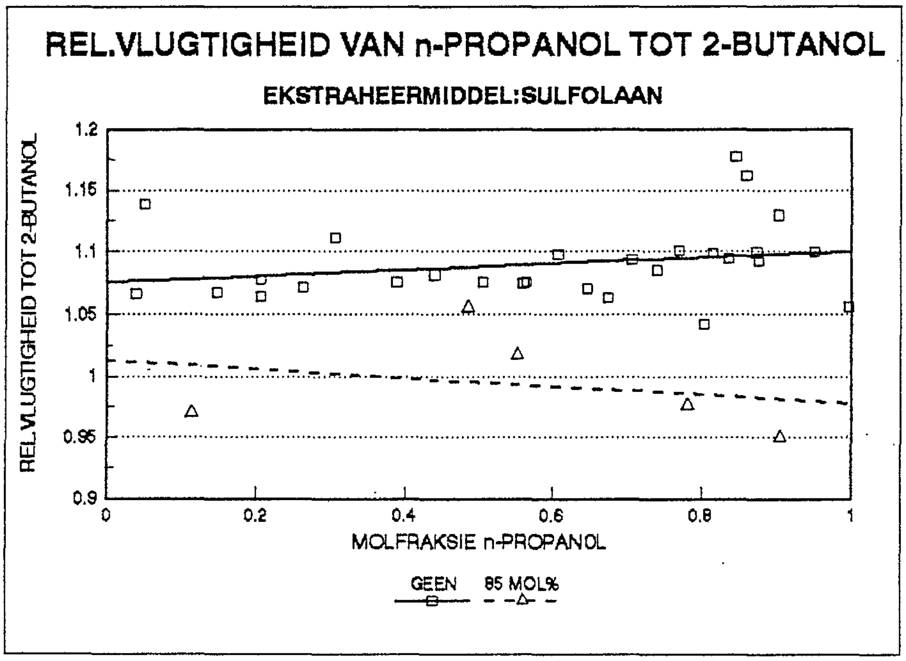
FIGUUR 4.3: VDE-KURWES VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET WATER AS EKSTRAHEERMIDDEL



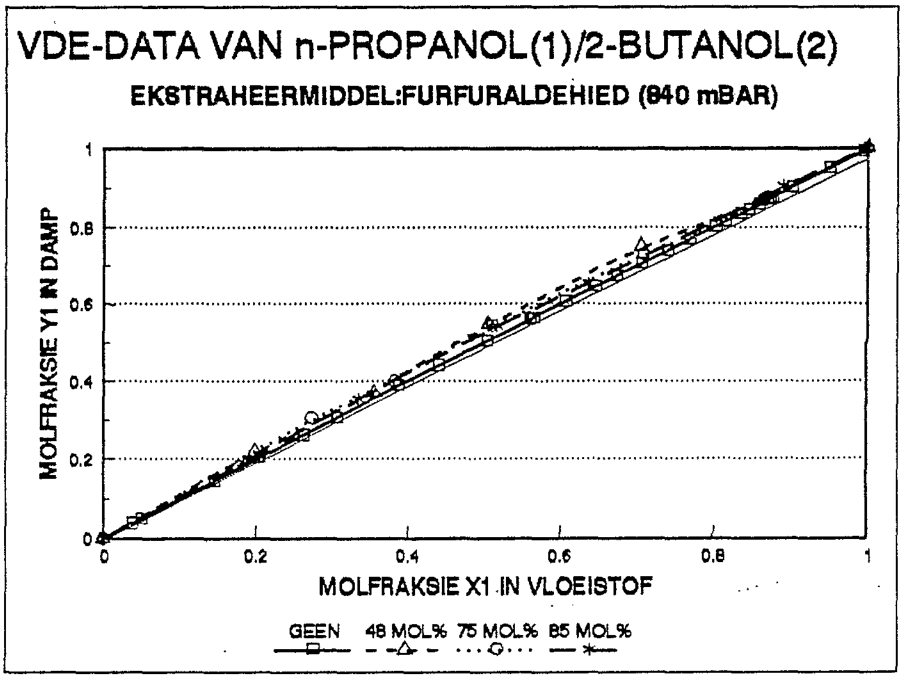
FIGUUR 4.4: RELATIEWE VLUGTIGHEDE VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL BY VERSKILLENDE WATERKONSENTRASIES



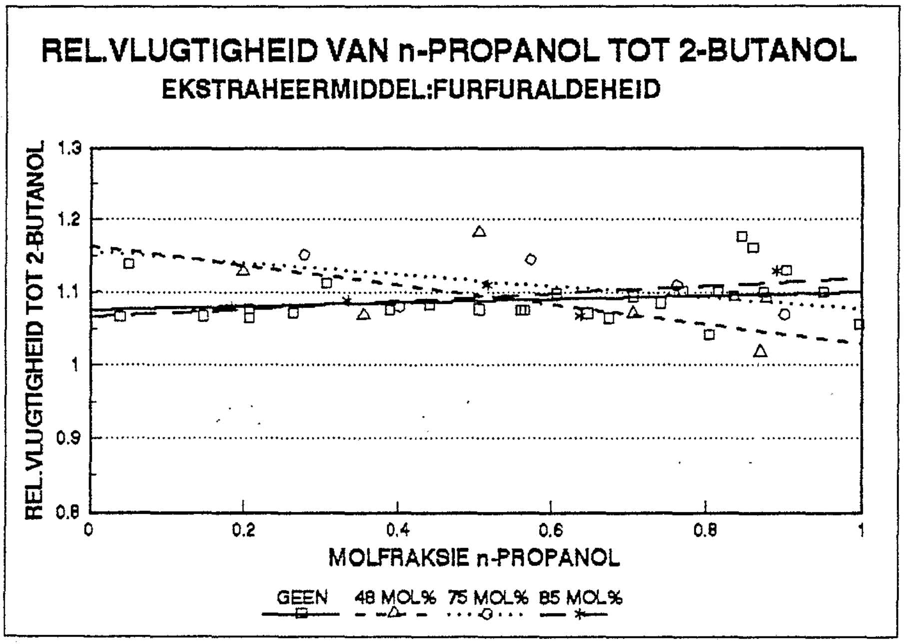
FIGUUR 4.5: VDE-KURWES VAN n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) MET SULFOLAAN AS EKSTRAHEERMIDDEL



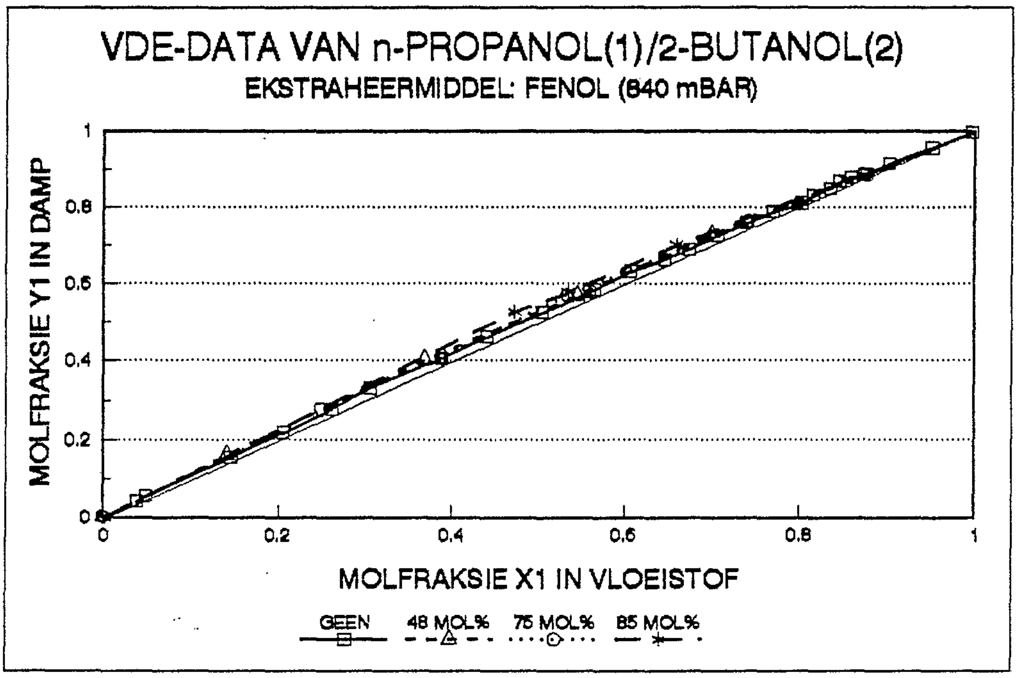
FIGUUR 4.6: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET SULFOLAAN AS EKSTRAHEERMIDDEL



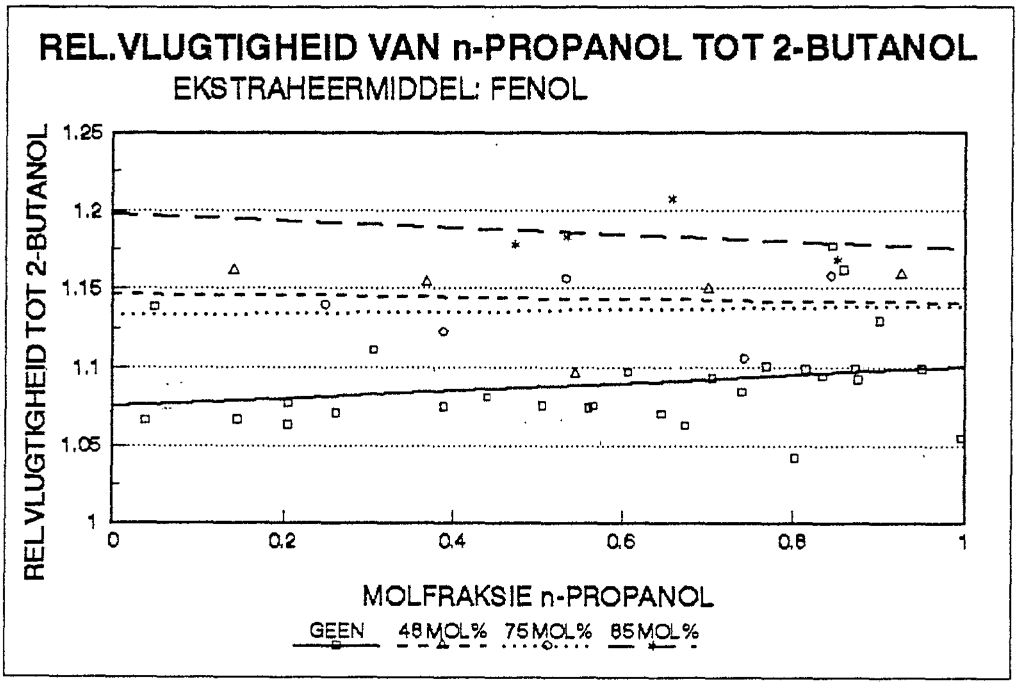
FIGUUR 4.7: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET FURFURALDEHEID AS EKSTRAHEERMIDDEL.



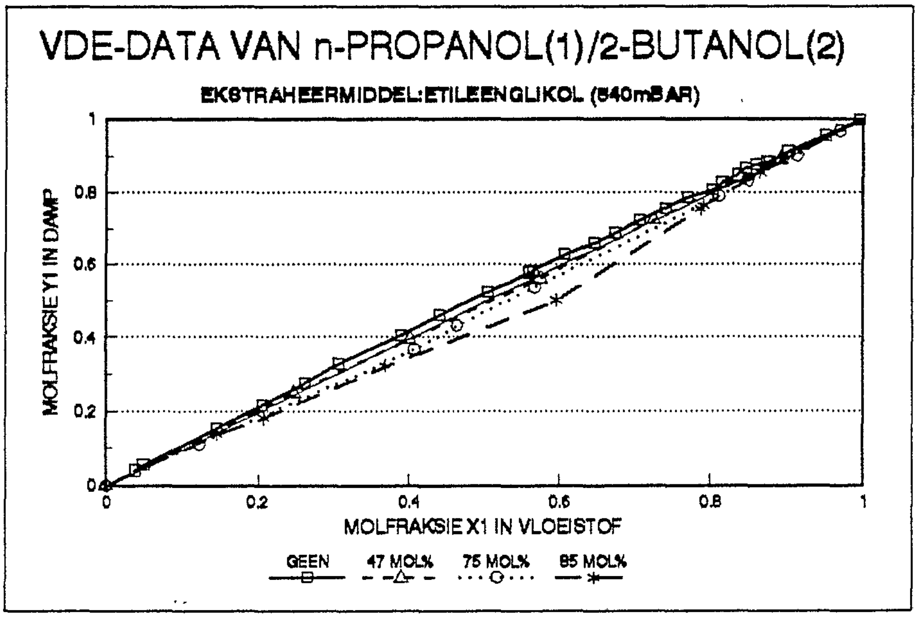
FIGUUR 4.8: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET FURFURALDEHEID AS EKSTRAHEERMIDDEL.



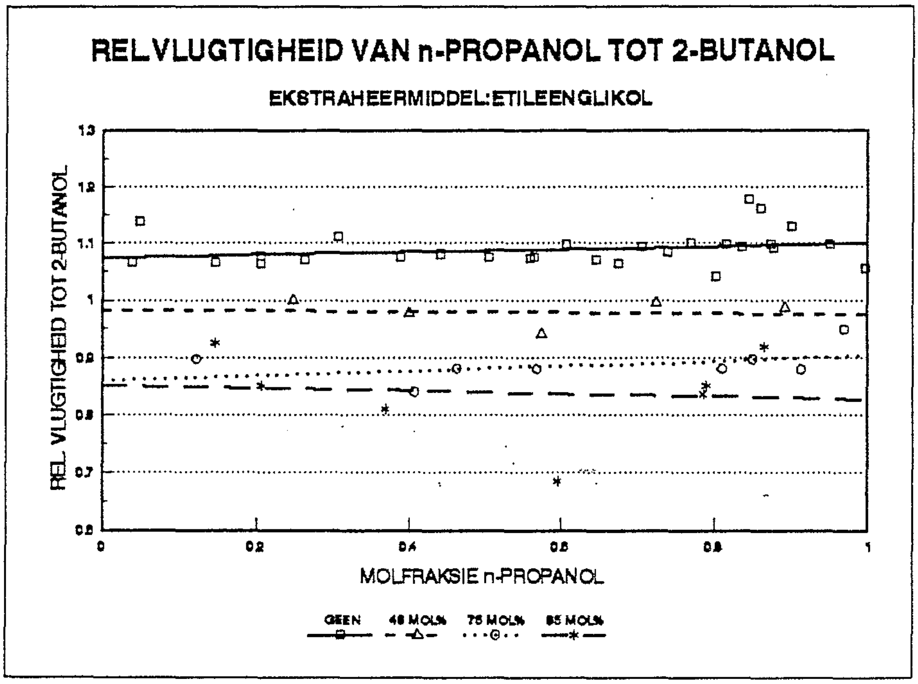
FIGUUR 4.9: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL BY VERSKILLENDE FENOLKONSENTRASIES



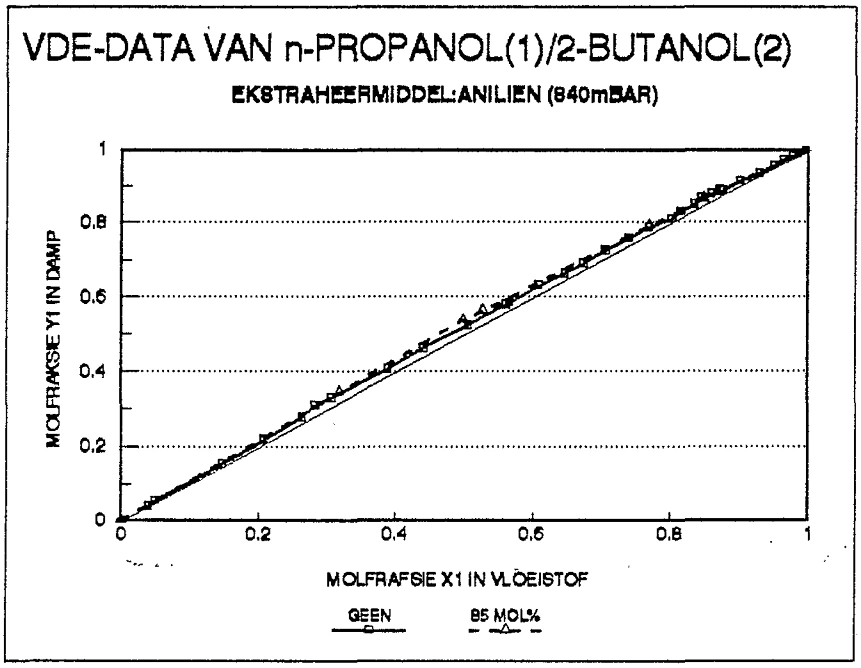
FIGUUR 4.10: RELATIEWE VLUGTIGHEDE VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL BY VERSKILLENDE FENOLKONSENTRASIES



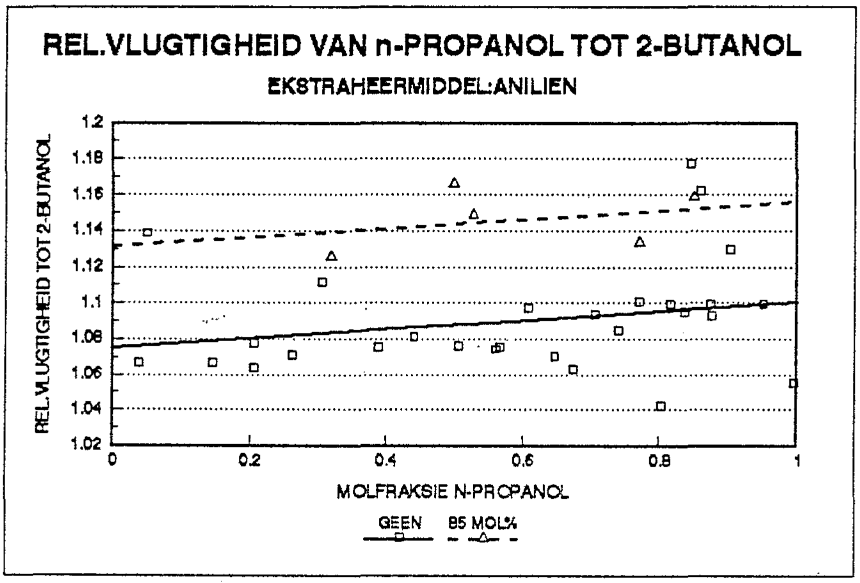
FIGUUR 4.11: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL BY VERSKILLENDE ETILEENGLIKOLKONSENTRASIES



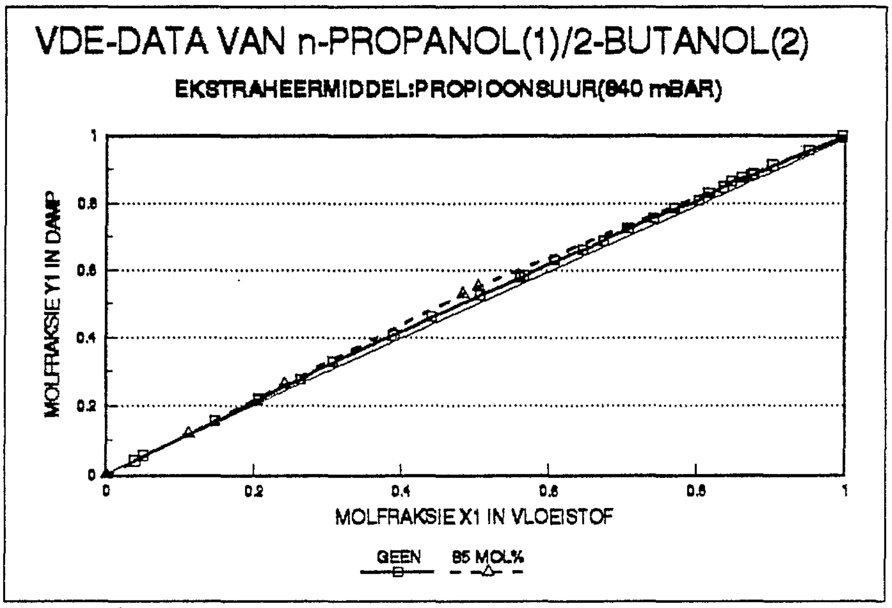
FIGUUR 4.12: RELATIEWE VLUGTIGHEDE VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL BY VERSKILLENDE ETILEENGLIKOLKONSENTRASIES



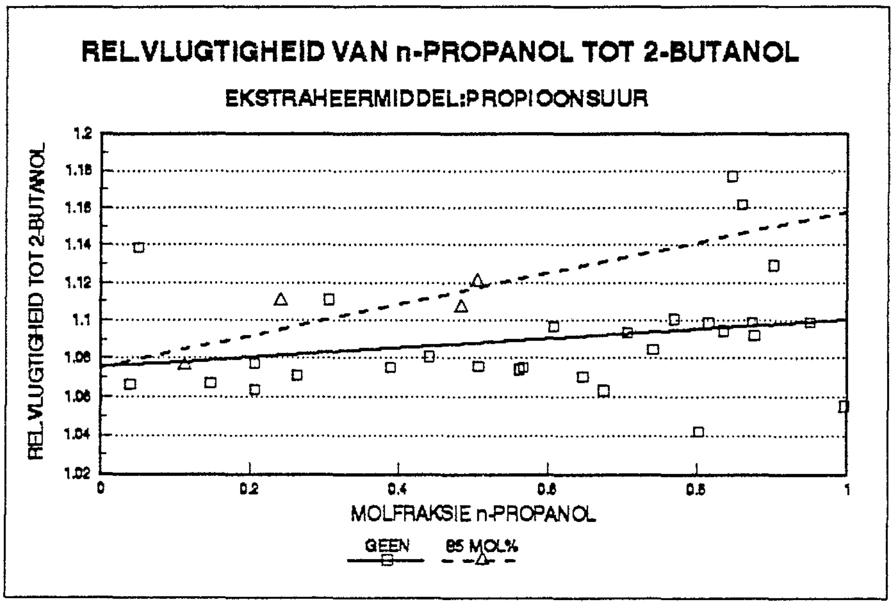
FIGUUR 4.13: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET ANILIEN AS EKSTRAHEERMIDDEL



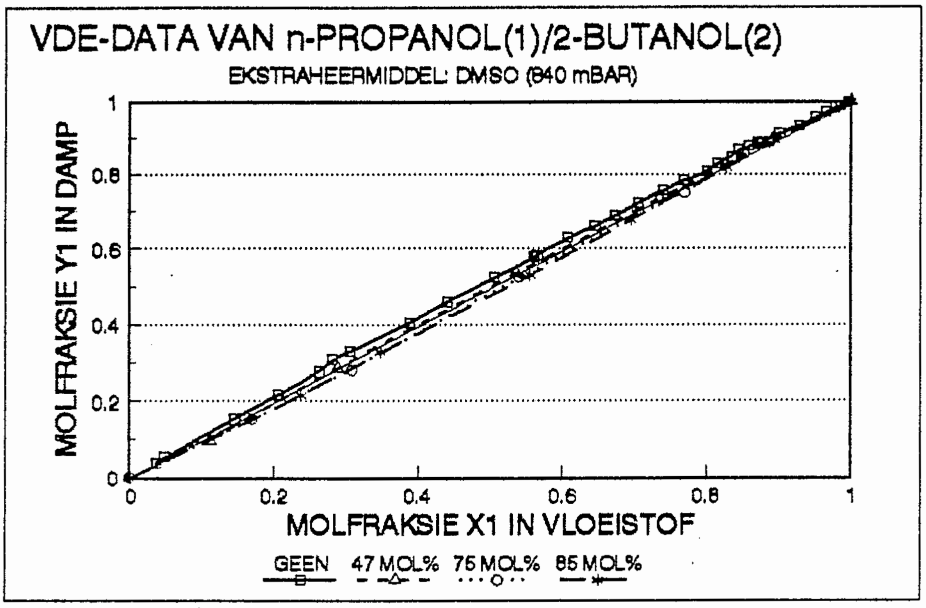
FIGUUR 4.14: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET ANILIEN AS EKSTRAHEERMIDDEL



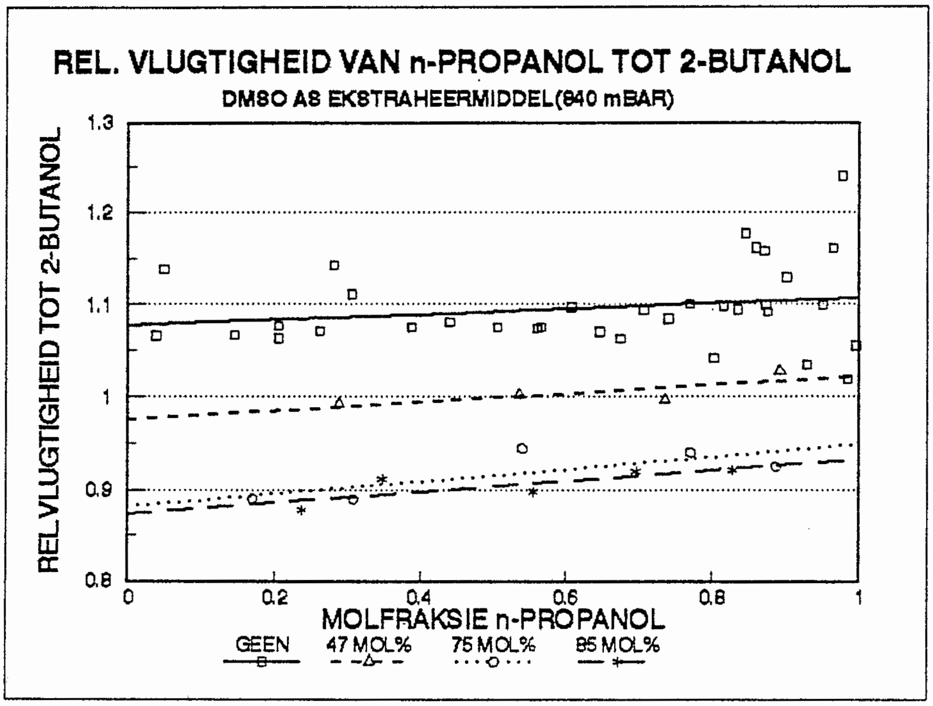
FIGUUR 4.15: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET PROPIOONSUUR AS EKSTRAHEERMIDDEL



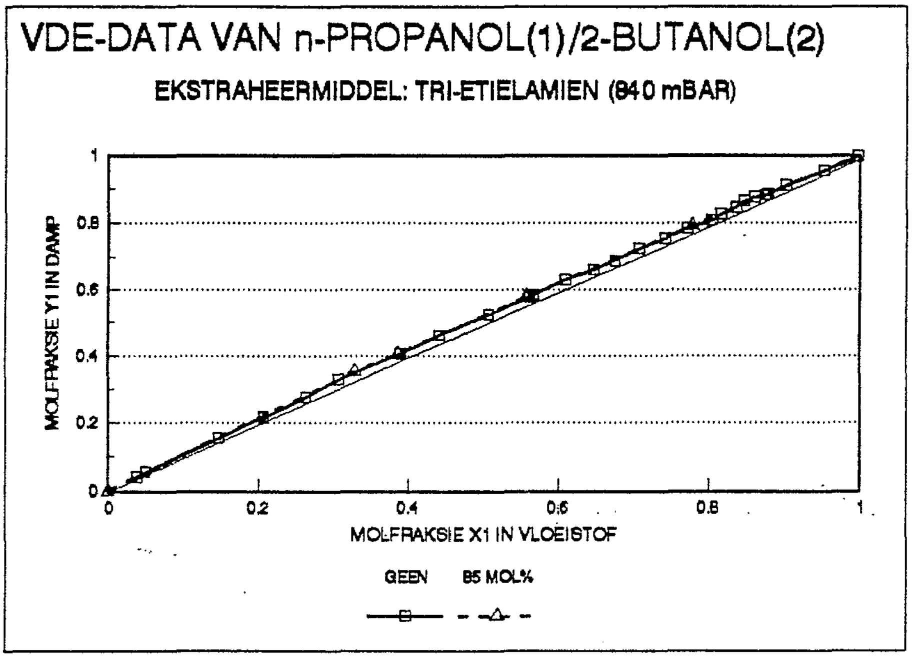
FIGUUR 4.16: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET PROPIOONSUUR AS EKSTRAHEERMIDDEL



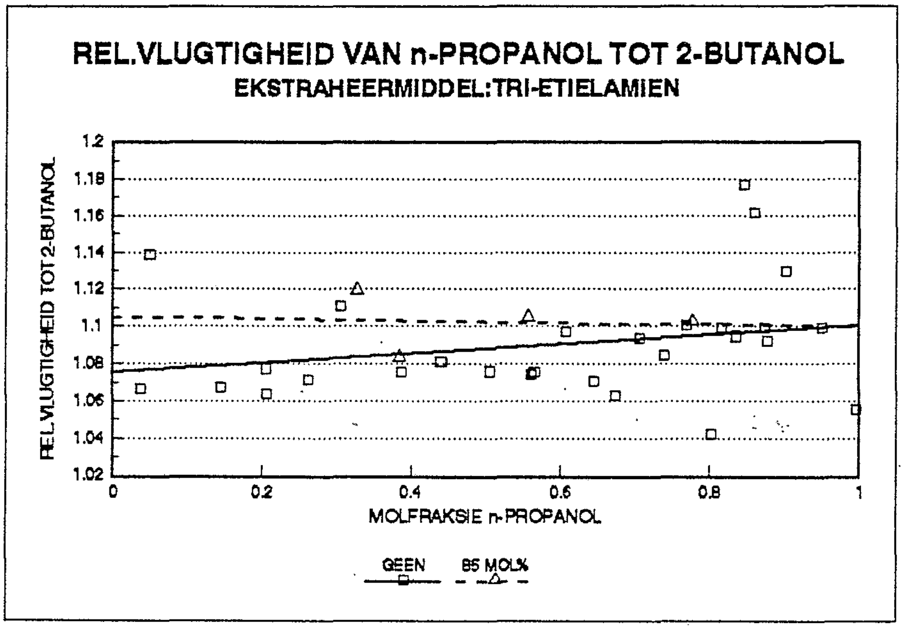
FIGUUR 4.17: VDE-DATA VAN n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) MET DMSO AS EKSTRAHEERMIDDEL



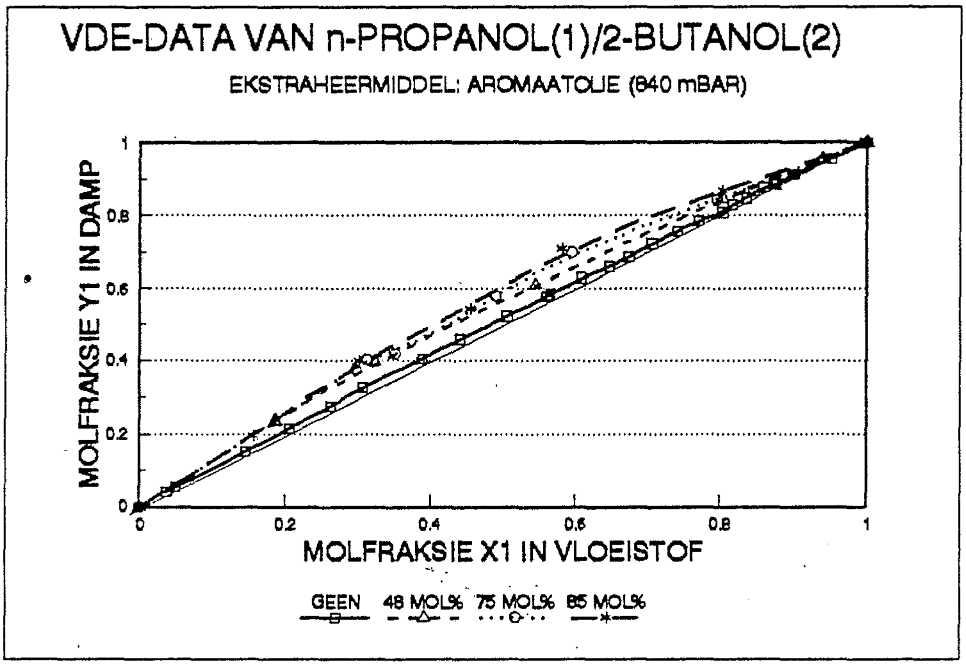
FIGUUR 4.18: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET DMSO AS EKSTRAHEERMIDDEL



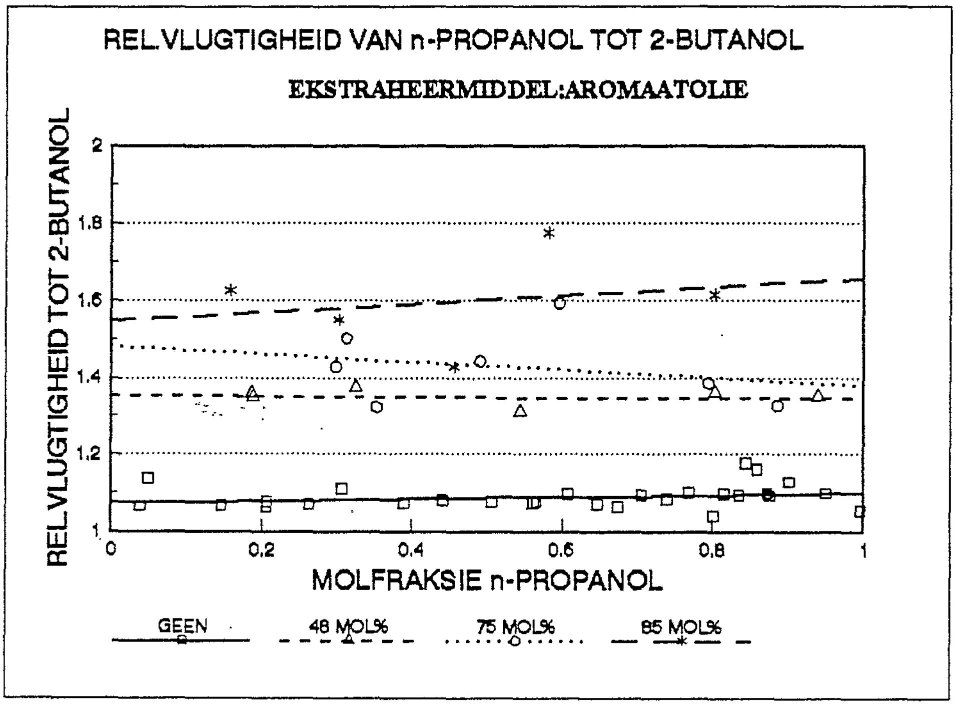
FIGUUR 4.19: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL
MET TRI-ETIELAMIEN AS EKSTRAHEERMIDDEL



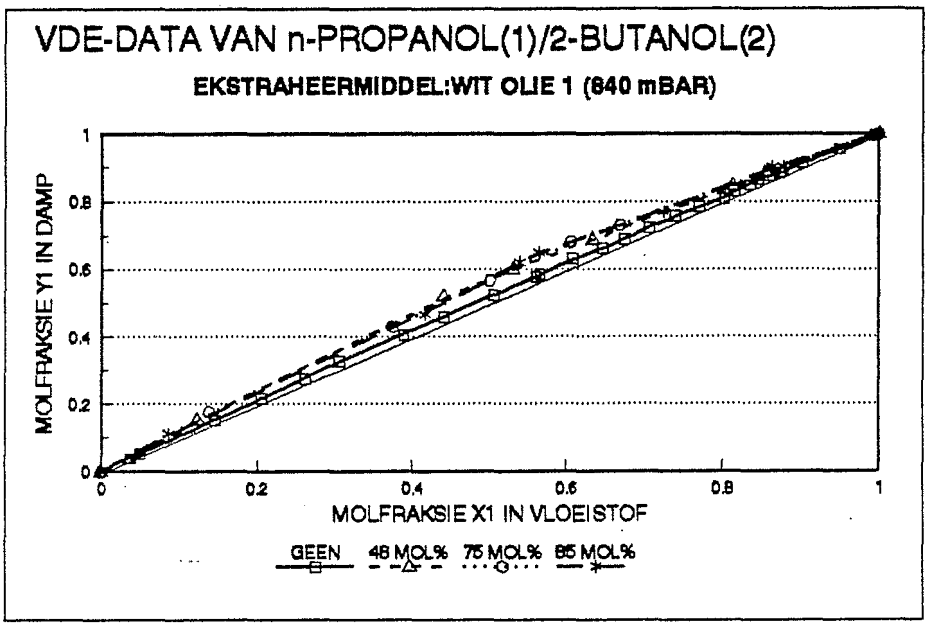
FIGUUR 4.20: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL
T.O.V. 2-BUTANOL MET TRI-ETIELAMIEN AS
EKSTRAHEERMIDDEL



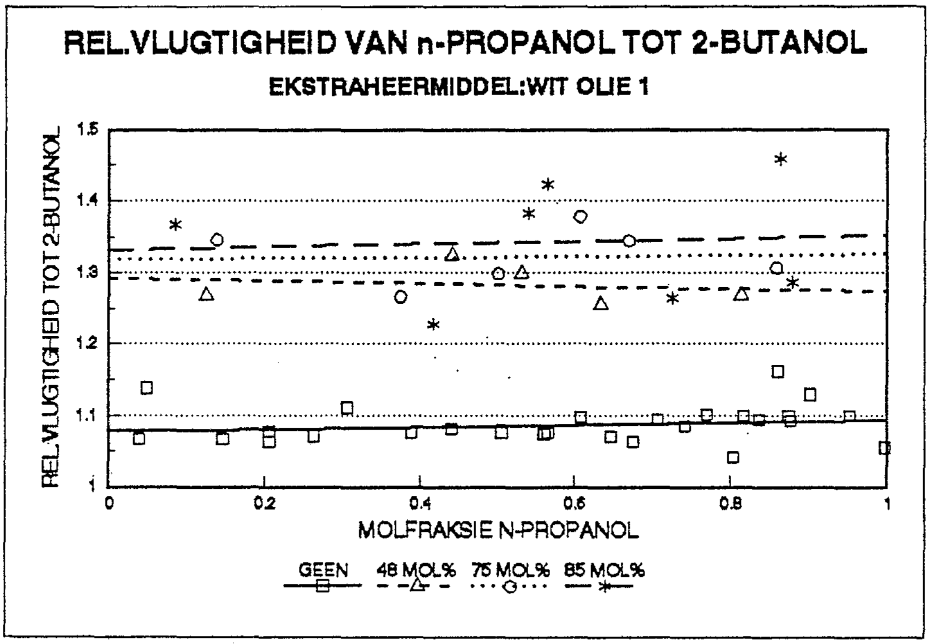
FIGUUR 4.21: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET AROMIX AS EKSTRAHEERMIDDEL



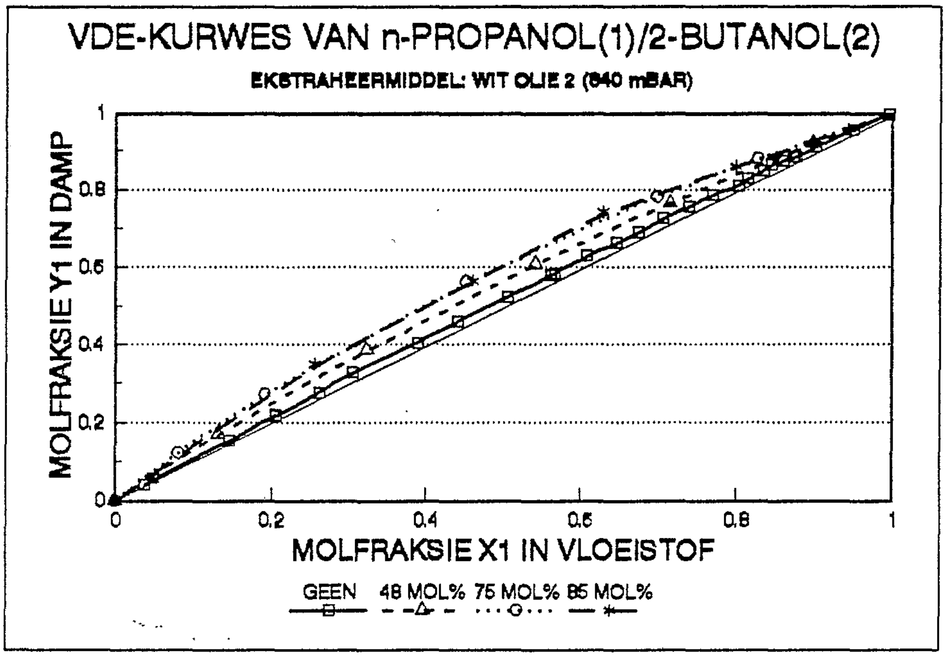
FIGUUR 4.22: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET AROMAATOLIE AS EKSTRAHEERMIDDEL



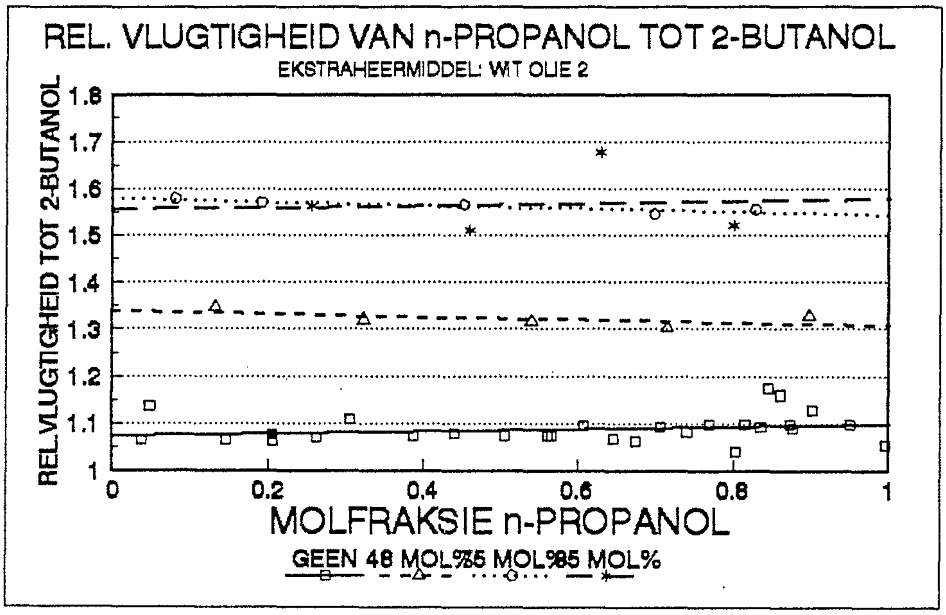
FIGUUR 4.23: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET WIT OLIE 1 AS EKSTRAHEERMIDDEL



FIGUUR 4.24: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET WIT OLIE 1 AS EKSTRAHEERMIDDEL

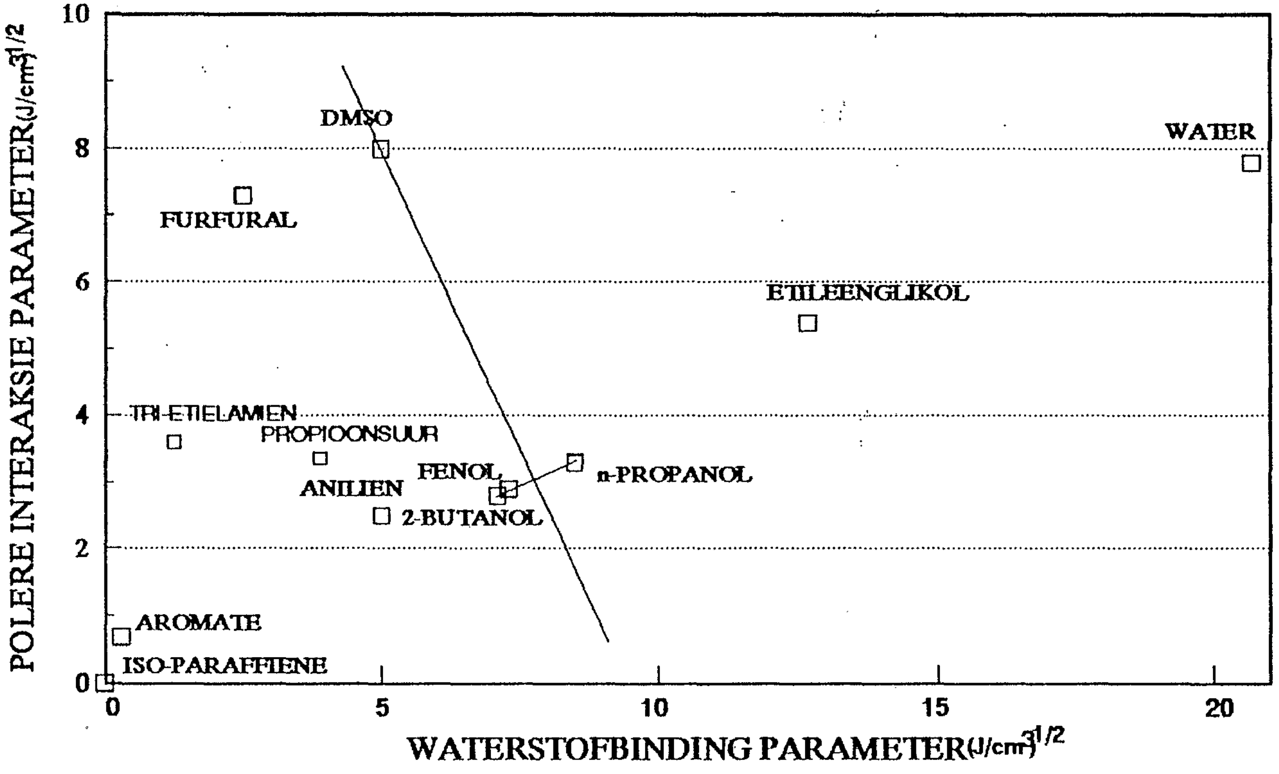


FIGUUR 4.25: VDE-DATA VAN n-PROPANOL/2-BUTANOL MET WIT OLIE 2 AS EKSTRAHEERMIDDEL



FIGUUR 4.26: RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL T.O.V. 2-BUTANOL MET WIT OLIE 2 AS EKSTRAHEERMIDDEL

POLARITEITSDIAGRAM VAN DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM



FIGUUR 4.27: POLARITEITSDIAGRAM VAN DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM MET GESELEKTEERDE EKSTRAHEERMIDDELS.

TABEL 4.1 EKSPERIMENTELE VDE-DATA VAN DIE n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL (2) SISTEEM BY 840 MBAR

X_1 (MOLFRAKSIE)	Y_1 (MOLFRAKSIE)	TEMPERATUUR (°C)
0,0486	0,0550	94,4
0,2059	0,2183	94,0
0,2822	0,3100	93,8
0,3071	0,3300	93,8
0,3889	0,4063	93,5
0,4413	0,4606	93,4
0,5056	0,5238	93,3
0,5664	0,5842	93,1
0,6081	0,6300	93,0
0,7070	0,7252	92,8
0,7415	0,7567	92,7
0,7698	0,7863	92,6
0,8160	0,8297	92,6
0,8355	0,8476	92,5
0,8717	0,8873	92,4
0,8739	0,8840	92,4
0,8773	0,8865	92,4
0,9025	0,9127	92,4
0,9507	0,9550	92,3

UNIQUAC-BINêRE INTERAKSIEPARAMETERS VAN DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL SISTEEM

U_{12} = 213,614
U_{21} = -182,941

TABEL 4.2 VDE-DATA VAN DIE n-PROPANOL (1)/2-BUTANOL (2) SISTEEM DEUR UNIFAC GEGENEREER

X_1	Y_1	K_{12}	RELATIEWE VLUGTIGHEID (α)	TEMPERATUUR (°C)
0,02	0,0220	1,098	1,100	94,49
0,06	0,0656	1,093	1,099	94,38
0,10	0,1089	1,089	1,100	94,28
0,14	0,1517	1,084	1,099	94,18
0,18	0,1942	1,079	1,097	94,08
0,22	0,2364	1,074	1,097	93,98
0,26	0,2782	1,07	1,097	93,88
0,30	0,3197	1,066	1,096	93,79
0,34	0,3608	1,061	1,094	93,69
0,38	0,4016	1,057	1,095	93,60
0,40	0,4219	1,055	1,094	93,55
0,44	0,4622	1,051	1,094	93,46
0,48	0,5023	1,046	1,092	93,36
0,52	0,5420	1,042	1,092	93,27
0,56	0,5815	1,038	1,091	93,18
0,60	0,6207	1,035	1,091	93,09
0,64	0,6597	1,031	1,091	93,01
0,68	0,6984	1,027	1,089	92,92
0,72	0,7368	1,023	1,088	92,83
0,76	0,7750	1,02	1,088	92,75
0,80	0,8130	1,016	1,086	92,67
0,84	0,8508	1,013	1,086	92,58
0,88	0,8884	1,01	1,086	92,50
0,92	0,9258	1,006	1,084	92,42
0,96	0,9630	1,003	1,083	92,34
GEM. RELATIEWE VLUGTIGHEID			1,092	

TABEL 4.3 OPSOMMING VAN DIE GEMIDDELDE RELATIEWE VLUGTIGHEID VAN n-PROPANOL TEN OPSIGTE VAN 2-BUTANOL OP 'N EKSTRAHEERMIDDELVRYE BASIS

	EKSTRAHEERMIDDELKONSENTRASIE (MOL %)					
Ekstraheermiddel	48	75	85	90	93,5	96
DMSO	0.975	0,915	0,906			
Fenol	1,133	1,151	1,185			
Etileenglikol	0,979	0,887	0,829			
Water			0,814	0,693	0,575	0,449
Furfural	1,093	1,09	1,092			
Wit olie 1	1,295	1,323	1,344			
Aromaatolie	1,351	1,428	1,597			
Propioonsuur			1,152			
Anilien			1,137			
Sulfolaan			0,983			
Tri-etielamien			1,102			
Wit olie 2	1,324	1,564	1,568			

TABEL 4.4 FISIESE EIENSKAPPE VAN GESELEKTEERDE EKSTRAHEERMIDDELS

	RELATIEWE VLUGTIGHEID BY 85 MOL %	KOOKPUNT (°C)	MOLEKULêRE MASSA	DIPOOLMOMENT (μ/D)	MOLêRE VOLUME (g/mol)	DI-ELEKTRISITEIT KONSTANTE ζ	POLêRE INTERAKSIE PARAMETER $(J/cm^2)^{1/2}$	WATERSTOFBINDINGSPARAMETER $(J/cm^2)^{1/2}$
WATER	0,814	100	18,0	1,85	18,07	80,37	7,8	20,8
ETILEENGLIKOL	0,829	198,9	62,0	2,28	55,92	37,0	5,2	12,2
DMSO	0,906	189,8	78,1	3,95	71,3	46,68	8,0	4,9
SULFOLAAN	0,983	285,0	120,1	4,81	95,27	43,30	-	-
FURFURALDEHIED	1,092	161,8	96,0	-	83,23	41,0	6,3	2,5
TRI-ETIELAMIEN	1,102	89,0	140,0	2,42	139,96	31,01	0,71	3,74
ANILIEN	1,137	184,6	93,1	1,53	91,53	6,89	2,4	5
PROPIOONSUUR	1,152	141,4	74,0	1,75	74,98	3,30	4,08	3,26

TABEL 4.4 (VERVOLG) FISIESE EIENSKAPPE VAN GESELEKTEERDE EKSTRHEERMIDDELS

	RELATIEWE VLUGTIGHEID BY 85 MOL %	KOOKPUNT (°C)	MOLEKULêRE MASSA	DIPOOLMOMENT (μ/D)	MOLêRE VOLUME (g/mol)	DI-ELEKTRISITEIT KONSTANTE ζ	POLêRE INTERAKSIE PARAMETER $(J/cm^2)^{1/2}$	WATERSTOFBIN-DINGSPARAMETER $(J/cm^2)^{1/2}$
FENOL	1,185	181,7	94,11	1,45	83,14	9,78	2,9	7,2
WIT OLIE 1	1,344	161-202	170 (gem)	0,3	195 (gem)	2,01	0	0
WIT OLIE 2	1,568	192-232	196 (gem)	0,3	228,60	2,01	0	0
AROMAATOLIE	1,597	156-199	172 (gem)	0,6	155,77	2,53	0,5	0,7
n-PROPANOL	-	97,4	60,11	1,68	75,14	20,1	3,3 3,3 3,5	8,5 (1) 7,9 (2) - (3)
2-BUTANOL	-	99,5	74,12	1,64	92,35	15,8	2,8	7,0

(1) BARTON (1983)

(2) HOY (1970)

(3) BEERBOWER (1969)

HOOFSTUK 5

LOODSAANLEGSKAAL EKSTRAKTIEWE DISTILLASIETOETSLOPE

Evaluering van die mees belowende ekstraheermiddel is met 'n loodsaanleg-distillasiekolom uitgevoer. Modellering van die distillasiekolom is ook uitgevoer met die oog op moontlike implimentering op aanlegskaal.

Die Fischer-Tropsch sintese alkoholmengsel (in teks verwys as S4300-voer) bestaan hoofsaaklik uit n-propanol en 2-butanol en ander kontaminante teenwoordig in lae konsentrasies (onderaan tabel 5.1). As gevolg van n-propanol wat die mees vlugtige komponent is in hierdie stroom, is 'n ekstraheermiddel oorweeg wat die relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol verder verhoog. Aromaatolie het die grootste verhoging in relatiewe vlugtigheid van n-propanol ten opsigte van 2-butanol tot gevolg gehad (tabel 4.3). As gevolg van beperkte beskikbaarheid van hierdie Sasolstroom en toksisiteit (± 50 % aromate) is op Wit olie 2 besluit om ekstraktiewe distillasietoetslope uit te voer aangesien dit tot die tweede grootste verskuiwing in relatiewe vlugtigheid van n- propanol ten opsigte van 2-butanol aanleiding gegee het.

5.1 RESULTATE EN BESPREKING

5.1.1 EKSTRAHEERMIDDELKONSENTRASIE

Ekstraktiewe distillasietoetslope met refluksverhoudings van 4:1, 7:1, 11:1 en 15:1 is onderskeidelik vir 'n ekstraheermiddel tot alkoholmengsel verhouding van 2:1, 3:1 en 4:1 geëvalueer (tabelle 5.1 tot 5.3 en figuur 5.1). Konfigurasie 1 (figuur 3.2) is tydens hierdie toetslope aangewend. 'n Beduidende toename in die n-propanolsuiwerheid versus opbrengs is met die byvoeging van Wit olie 2 verkry. Hierdie suiwerheid versus opbrengs verband het verhoog met verhoogde ekstraheermiddelkonsentrasie by konstante bedryfs-kondisies. Dunn (1946) se bevinding is in ooreenstemming hiermee. Onegalige kurwes (figuur 5.1) is waarskynlik die gevolg dat die distillasiekolom moontlik nie ten volle gestadigd was nie.

5.1.2 LIGGING VAN DIE EKSTRAHEERMIDDELVOERPUNT

'n Verdere ekstraktiewe distillasietoetsloop (konfigurasie 2) is by soortgelyke refluksverhoudings en 'n voerverhouding van 4:1 (ekstraheermiddel:S4300-voer) uitgevoer aangesien beste resultate tydens konfigurasie 1 met hierdie voerverhouding bepaal is. Resultate word weergegee in tabel 5.4 en figuur 5.1.

'n Maksimum n-propanolsuiwerheid van 99,84 % is by 'n refluksverhouding van 15:1 behaal. 'n n-Propanolsuiwerheid van 99,8 % is gehandhaaf tot en met 'n opbrengs van ± 55 %. 'n Verbeterde n-propanolsuiwerheid tydens toetslope met konfigurasie 2 as met kofigurasie 1, kan aan die 3 addisionele teoretiese plate toegeskryf word. Direkte vergelyking van die 4:1 voerverhoudingtoetslope van konfigurasie 2 is egter nie moontlik nie, aangesien die voertempo's met konfigurasie 1 hoër was as in die geval met konfigurasie 2 (tabel 5.3). 'n Geleidelike afplatting en gerondheid van die kurwe (figuur 5.1) van hierdie toetsloop dui daarop dat 'n hoë mate van gestadigdheid behaal is.

Geen ekstraheermiddel het in die oorhoofse produk beland van enige van die toetslope nie, wat daarop dui dat slegs enkele plate (≤ 3) nodig is om ekstraheermiddeloordrag te voorkom.

5.2 MODELLERING VAN DIE LOODSAANLEGDISTILLASIEKOLOM

5.2.1 INTERAKSIEPARAMETERS MET WIT OLIE 2

Eksperimentele VDE-data by 840 mBar en binêre interaksieparameters van die n-propanol/Wit olie 2 en 2-butanol/Wit olie 2 sisteme verskyn onderskeidelik in tabel 5.5 en 5.6. Ter vereenvoudiging van die multi-komponent aard van Wit olie 2 is aanvaar dat Wit olie 2 hom gedra as 'n liniêre C_{12}-koolstofalkaan aangesien Wit olie 2 'n nou distillasiesnit is met hoofsaaklik C_{12}-isoparaffiene.

5.2.2 KORRELERING VAN REKENAARSIMULASIE MET EKSPERIMENTELE EKSTRAKTIEWE DISTILLASIETOETSLOPE

Eksperimentele distillasies waarby 'n voerverhouding van Wit olie 2 tot S4300-voer van 4 tot 1 gehandhaaf is met die distillasieopstelling soos in

konfigurasie 2 (figuur 3.2), dit wil sê, lope 12 tot 15 (tabel 5.4), is gekorreleer. UNIQUAC-binêre interaksieparameters soos aangegee in tabelle 5.5 en 5.6 is aangewend. Soortgelyke bedryfskondisies soos in tabel 5.4 is vir elke onderskeie simulasie aangewend. 'n Voorbeeld van die invoerdata en resultate van loop 14 verskyn in bylaag 3.

Resultate van gesimuleerde distillasietoetslope verskyn onderaan tabel 5.4 en figuur 5.1. Afgesien van loop 13 wat 'n effens laer n-propanolsuiwerheid voorspel het as wat eksperimenteel bepaal is, is die mate van ooreenstemming verder uitstekend as in gedagte gehou word dat sekere foute bv. monsterneming, 'n bydrae lewer tot onakkuraathede.

5.3 GEVOLGTREKKING

5.3.1 VERGELYKING VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE MET FRAKSIONELE DISTILLASIE

Tydens die uitvoering van ekstraktiewe distillasie sal ± 70 teoretiese plate 'n produksuiwerheid n-propanol van 99,9 % aflewer (Berg, 1987). Die huidige bedryf te Sasol noodsaak 'n aanlegkonfigurasie van 2 x 120- en 'n 90- teoretiese plaat kolom. Hoë energie insette is die gevolg van hoë refluksverhoudings wat tans gehandhaaf word. 'n Klein herwinningskolom sal egter aangewend moet word om Kerosol 200 te herwin. Die aankoop van Wit olie 2 word as 'n kapitale uitgawe beskou as gevolg daarvan dat dit as 'n eenmalige uitgawe gesien word met slegs lae volumes vir aanvullingsdoeleindes.

Daar is geslaag om met behulp van modellering die ekstraktiewe distillasie kolom uitstekend te beskryf. Die vereenvoudiging of aanname dat Wit olie 2 hom as 'n C_{12} alkaan gedra, is dus geregverdig.

TABEL 5.1 BEDRYFSKONDISIES VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE VAN ALKOHOLMENGSEL MET WIT OLIE 2 BY VOERVERHOUDING VAN 2:1 (KONFIGURASIE 1)

	LOOP 1	LOOP 2	LOOP 3	LOOP 4
Refluksverhouding	15:1	11:1	7:1	4:1
<u>Voertempo's (ml/min)</u>				
Wit olie 2	142	142	142	142
S4300 voer	71	71	71	71
<u>Produkte vloeitempo's (ml/min)</u>				
Oorhoofs	20	30	41	55
Bodems	193	183	172	158
<u>Temperature (°C)</u>				
Oorhoofs	96,6	96,3	96,3	96,0
Bodems	101	102	102	105
Wit olie 2-voer	95	95	95	95
S4300 voer	93	93	93	93
% Opbrengs (vanaf n-propanolinhoud in voer)	29	48	66	88

SAMESTELLINGS VAN S4300-VOER EN OORHOOFSE PRODUK

KOMPONENTE (MASSA %)	S4300 VOER	LOOP 1	LOOP 2	LOOP 3	LOOP 4
Etanol	0,021	0,01	0	0	0
i-Propanol	0,005	0,02	0,01	0	0
n-Propanol	87,781	99,35	98,78	98,60	97,60
2-Butanol	11,141	0,63	1,20	1,38	2,39
i-Butanol	1,052	0	0	0	0

TABEL 5.2 BEDRYFSKONDISIES VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE VAN ALKOHOLMENGSEL VOER MET WIT OLIE 2 BY VOERVERHOUDING VAN 3:1 (KONFIGURASIE 1)

	LOOP 5	LOOP 6	LOOP 7
Refluksverhouding	15:1	11:1	7:1
Voertempo's (ml/min)			
Wit olie 2	250	250	250
S4300-voer	80	80	80
Produkte vloeitempo (ml/min)			
Oorhoofs	25	31	47
Bodems	305	299	283
Temperature (°C)			
Oorhoofs	96,1	96,1	96,2
Bodems	104	104	107
Wit olie 2-voer	95	95	95
S4300-voer	93	93	93
% Opbrengs (vanaf n-propanolinhoud in voer)	26	44	67

SAMESTELLINGS VAN DIE OORHOOFSE PRODUK

KOMPONENTE (MASSA %)	LOOP 5	LOOP 6	LOOP 7
Etanol	0	0	0
i-Propanol	0,01	0,01	0
n-Propanol	99,52	98,89	98,72
2-Butanol	0,461	1,092	1,26
i-Butanol	0	0	0

TABEL 5.3 BEDRYFSKONDISIES VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE VAN ALKOHOLMENGSEL MET WIT OLIE 2 BY VOERVERHOUDING VAN 4:1 (KONFIGURASIE 1)

	LOOP 8	LOOP 9	LOOP 10	LOOP 11
Refluksverhouding	15:1	11:1	7:1	4:1
Voertempo's (ml/min)				
Wit olie 2	307	307	307	307
S4300-voer	76,9	76,9	76,9	76,9
Produkte vloeitempo's (ml/min)				
Oorhoofs	21,6	27	36	55
Bodems	362,3	356,9	347,9	328,9
Temperature (°C)				
Oorhoofs	96,1	96,2	96,2	96,2
Bodems	107	108	106	109
Wit olie 2-voer	95	95	95	95
S4300-voer	93	93	93	93
% Opbrengs (vanaf propanolinhoud in voer)	32,37	40,41	51,04	88,97

SAMESTELLINGS VAN DIE OORHOOFSE PRODUKTE

KOMPONENTE (MASSA %)	LOOP 8	LOOP 9	LOOP 10	LOOP 11
Etanol	0	0	0	0
i-Propaol	0,01	0,01	0,01	0
n-Propanol	99,74	99,16	99,60	98,75
2-Butanol	0,24	0,82	0,84	1,24
i-Butanol	0	0	0	0

TABEL 5.4 BEDRYFSKONDISIES VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIE VAN ALKOHOLMENGSEL MET WIT OLIE 2 BY VOERVERHOUDING VAN 4:1 (KONFIGURASIE 2)

	LOOP 12	LOOP 13	LOOP 14	LOOP 15
Refluksverhouding	15:1	11:1	7:1	4:1
<u>Voertempo's (ml/min)</u>				
Wit olie 2	250	250	250	250
S4300-voer	62,5	62,5	62,5	62,5
<u>Produkte vloeitempo's (ml/min)</u>				
Oorhoofs	17,5	30	35	50,0
Bodems	295	282,5	277,5	262,5
<u>Temperature (°C)</u>				
Oorhoofs	95,9	95,9	96,0	96,1
Bodems	106	108	111	124
Wit olie 2	95	95	95	95
S4300-voer	93	93	93	93
% Opbrengs (vanaf n-propanolinhoud in voer)	32,30	55,31	64,31	90,16

SAMESTELLING VAN DIE OORHOOFSE PRODUKTE VAN DISTILLASIES EN SIMULASIES

	LOOP 12		LOOP 13		LOOP 14		LOOP 15	
	EKSP	SIM	EKSP	SIM	EKSP	SIM	EKSP	SIM
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0
i-Propaol	0,020	0	0,013	0	0,009	0	0	0
n-Propanol	99,835	99,820	99,800	99,581	99,456	99,472	97,608	97,618
2-Butanol	0,146	0,180	0,187	0,419	0,535	0,527	2,366	2,381
i-Butanol2	0	0	0	0	0	0	0	0

TABEL 5.5 VDE-DATA EN BINêRE INTERAKSIEPARAMETERS VAN DIE n-PROPANOL (1)/WIT OLIE 2 (3) SISTEEM BY 840 MBAR

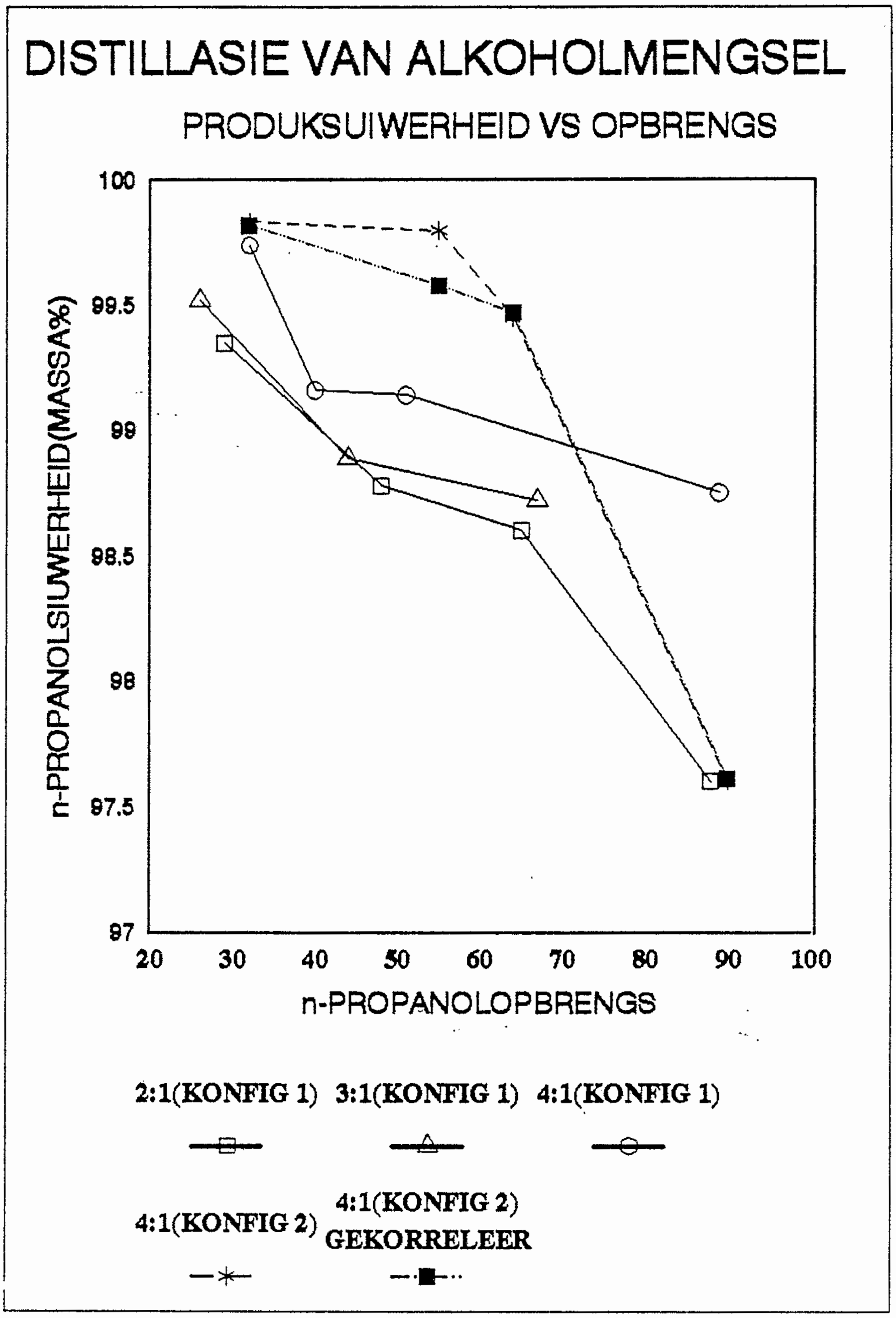
X_1 (MOLFRAKSIE)	Y_1 (MOLFRAKSIE)	TEMPERATUUR (°C)
0,1797	0,9642	101,3
0,4491	0,9760	95,9
0,4537	0,9768	95,9
0,9554	0,9957	93,1
0,9691	0,9968	92,8
0,9902	0,9985	92,4
0,9941	0,9989	92,3
0,9968	0,9992	92,3

U_{13} = -242,059
U_{31} = 988,192

TABEL 5.6 VDE-DATA EN BINêRE INTERAKSIEPARAMETERS VAN DIE 2-BUTANOL (2)/WIT OLIE 2 (3) SISTEEM BY 840 MBAR

X_2 (MOLFRAKSIE)	Y_2 (MOLFRAKSIE)	TEMPERATUUR (°C)
0,321809	0,9627	14,6
0,514762	0,9743	94,9
0,581495	0,9771	94,9
0,674731	0,9817	97,0
0,863039	0,9907	98,9
0,982256	0,9982	99,5
0,982688	0,9984	100,0
0,996941	0,9995	101,9

U_{23} = -251,396
U_{32} = 774,511



FIGUUR 5.1: PRODUKSUIWERHEID VS OPBRENGS TYDENS EKSRAKTIEWE DISTILLASIE VAN ALKOHOLMENGSEL

HOOFSTUK 6

SAMEVATTING, GEVOLGTREKKINGS EN AANBEVELINGS

6.1 SAMEVATTING

By verre die meeste kriteria in die literatuur vir die selektering van 'n geskikte ekstraheermiddel is van toepassing op koolwaterstofsisteme. Twee hoofstrominge waarvolgens kriteria vir 'n selektiewe ekstraheermiddel bepaal word, is selektiwiteit vanweë fisiese interaksie en selektiwiteit as gevolg van chemiese interaksie (Prauswitz, 1967).

'n Reeks ekstraheermiddels is geëvalueer op die n-propanol/2- butanolsisteem in 'n poging om riglyne vir die keuse van 'n ekstraheermiddel te bepaal en te koppel aan die fisiese eienskappe van die suiwer komponente onder beskouing. Verder is gepoog om met behulp van vloeistof- damp ewewigdata 'n ekstraheermiddel te identifiseer wat n-propanol en 2-butanol effektief van mekaar skei. Die mees belowende ekstraheermiddel is tydens ekstaktiewe distillasie op loodsaanlegskaal geëvalueer. Rekenaarmodellering van die ekstraktiewe distillasieproses met die mees belowende ekstraheermiddel is uitgevoer om 'n ekonomies uitvoerbare proses daar te stel vir die veredeling van n-propanol.

6.2 GEVOLGTREKKING

Met die verloop van die studie is die volgende gevolgtrekkings gemaak:

'n Vloeistof-damp ewewigapparaat kan met groot vrug aangewend word as hulpmiddel om ekstraheermiddels op 'n spesifieke sisteem te evalueer ("screen") voordat oorgegaan kan word na intensiewe vloeistof-damp ewewigmetings.

Die vermoë van 'n ekstraheermiddel om waterstofbinding en polêre interaksie met een alkoholkomponent te ondergaan, dra hoofsaaklik by tot selektiwiteit van daardie ekstraheermiddel. Die invloed van polariteit en waterstofbinding is onderskeidelik elemente wat uit die fisiese en chemiese benaderings hul oorsprong het. Die interaksie tussen ekstraheermiddels en komponent is dus eerder van 'n fisiese én chemiese aard, d.i., 'n hibried van beide (Tossios, 1969). Hierdie fisiese eienskappe van die komponente onder beskouing is

handig om 'n aanduiding van ekstraheermiddelgedrag te voorspel.

Wit olie 2 is die mees geskikte ekstraheermiddel om skeiding tussen n-propanol en 2-butanol te bewerkstellig vanweë sy hoë selektiwiteit en as gevolg van faktore eie aan Sasol, bv. beskikbaarheid en prys van Wit olie 2.

Modellering en simulering van die ekstraktiewe distillasiekolom het tot resultate gelei wat goed met eksperimentele resultate ooreenstem. Modellering van die sisteem op die bestaande Sasol toerusting het tot gevolg gehad dat 'n uitvoerbare proses vir die veredeling van hoë suiwerheid n-propanol voorgestel is.

6.3 AANBEVELING

Twee 120 en een 90 teoretiese plaat kolom word tans te Sasol aangewend om suiwer n-propanol te produseer. Hierdie gaan gepaard met hoë energie-insette vanweë hoë reflukverhoudings wat gehandhaaf moet word. Met die aanwending van 'n enkele 70 plaat kolom (Berg, 1987) en 'n klein herwinningskolom kan n-propanol van soortgelyke suiwerhede geproduseer word met 'n moontlike verhoging in produksievolumes. Herwinning van Wit olie 2 behoort maklik te geskied as gevolg van 'n groot kookpuntverskil tussen die alkoholmengsel en Wit olie 2 (± 100 °C).

BIBLIOGRAFIE

1. ABBOT, M.M 1986. Low-pressure phase equilibria. Measurement of VLE.

2. ATKINS, G.T. 1972. Application of Mcabe Thiele method to extractive distillation calculations. Industrial Engineering Chemical Fundamentals. Volume 11 No 3.

3. BARTON, A.E.M. 1983. Handbook of Solubility Parameter. CRC Press.

4. BEERBOWER, A., DICKEY, J.R. (1969) American Society of Lubricants Engineering Transactions, 12,1.

5. BERG, L., VOSBERG, M.G. 1987. Separation of n-propanol from 2-butanol by extractive distillation. United States Patent No 4 715 933. Dec. 29.

6. BERG, L. 1988. The separation of lower boiling alcohols by extractive distillation. Chemical Engineering Communications, Volume 66:1-21.

7. BERG, L. 1987. Selecting the agent for distillation. Chemical Engineering Progress. Volume 65, No 9.

8. BERG, L., VOSBURGH, M.G. Separation of ethanol from iso-propanol by extractive distillation. United States Patent No 4 710 274. Dec. 1.

9. CARLSON, C.S. 1965. Distillation technique in organic chemistry. Volume IV, Second Edition.

10. CARLSON, C.S. 1954. Separation of oxygenated organic compounds by water extractive distillation. Industrial and Engineering Chemistry. Volume 46, No 2.

11. COETZEE, J., RITCHIE, C.D. 1969. Solute-solvent interactions. New York & London. Marcel/Dekker.

12. DEAN, A.J. 1968. Lange's Handbook of Chemistry, 13th Edition. McGraw-Hill.

13. DUNN, C.L. 1946. Toluene recovery by extractive distillation. American Institute of Chemical Engineers. Volume 42. No. 2 Apr 25.

14. GUTTMAN, V. 1978. The donor-acceptor approach to molecule interactions. Plenum Press, New York.

15. GMEHLING, J., ONKEN, U. 1977. Vapour-Liquid equilibrium data collection, DECHEMA.

16. HACHMUTH, K.H. 1952. Industrial viewpoints on separation processes. Part I. Chemical Engineering Progress. Volume 48 No 10.

17. HAFSLUND, E.R. 1969. Propylene-propane extractive distillation. Chemical Engineering Progress. Vol. 65. No. 9.

18. HALA, E., PICK, J., VILIM, O., FRIED, V. 1967. Vapour - Liquid equilibrium. Second edition.

19. HAPPEL, J. 1946. Extractive distillation - Separation of C_4-hydrocarbons using furfural. American Institute of Chemical Engineers.

20. HOY, K.L. 1970. Journal of Paint Technology. 42 541, 76.

21. KIRK - OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHMICAL TECHNOLOGY. Second Edition. Supplement volume.

22. LAGOWSKI, 1970. The chemistry of nanaqueous solvents. Inert, aprotic and acidic solvents. Volume III.

23. MALANOWSKI, S. 1981. Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I. Fluid Phase Equilibria, 8:197-219.

24. MARRISON, R.T., BOYD, R.N. 1983. Organic Chemistry. Fourth Edition. Allyn and Bacon.

25. MORREL, C.E. 1952. Extractive distillation of close-boiling organic compounds from their liquid mixtures. United States Patent No 2 591 712. Apr. 8.

26. PERRY, R.H., GREEN, D.W. 1984. Perry's Chemical Engineer's Handbook. Sixth Edition. McGraw-Hill.

27. PRAUSNITZ, J.M. 1961. Thermodynamics of solvent selectivity in extractive distillation of hydrocarbons. American Industrial Chemical Engineering Journal.

28. PREUSSER, G., SCHULTZE, M. 1972. Process for separating saturated hydrocarbons and olefins. United States Patent 3673081. June 27.

29. RAAL, J. 1972. Examination of etanol-n-heptane, methanol-n-hexane systems using new vapour-liquid equilibrium still. Journal of Chemical and Engineering Data. Volume 17 No 2.

30. RAAL, J. 1990. Mondelingse mededeling aan outeur aan die Universiteit van Natal. Departement Chemiese Ingenieurswese.

31. SHELL INDUSTRIAL CHEMICALS TECHNICAL BULLITIN. Solubility parameters. Third Edition.

32. TASSIOS, D. 1969. Choosing solvent for extractive distillation. Chemical Engineering, Febr., 10.

33. VOLKOVA, N.J. 1957. Selectivity of solvents in separation of C_8-hydrocarbons. Zhurnal Prikladnoi Khimii. Volume 55:711-713.

34. YEH, A., BERG, L. 1984. Reversing the relative volatility by extractive distillation. American Industrial Chemical Engineering Symposium Series. Recent Advances in Separation Techniques III. No 250. Vol 82.

35. WALAS, S.M. 1985. Phase equilibrium in chemical engineering. Butterworths.

36. WEAST, R.C. 1982. Handbook of Chemistry and Physics. 63rd Edition. CRC Press.

BYVOEGSEL 1. EKSPERIMENTELE VDE-DATA VAN n-PROPANOL(1) / 2-BUTANOL(2) MET GESELEKTEERDE EKSTRAHEERMIDDELS

A.1 WATER

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% WATER					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2877	0.2495	0.7123	0.7505	0.823	79.7
0.5564	0.5033	0.4436	0.4967	0.808	80.1
0.7951	0.7599	0.2049	0.2401	0.816	80.8
0.9309	0.9161	0.0691	0.0839	0.811	81.3
1	1	0	0		
		GEM. RVLUG:		0.814	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 90 MOL% WATER					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.3539	0.2773	0.6461	0.7227	0.701	83.2
0.5945	0.5155	0.4055	0.4845	0.726	83.5
0.7006	0.6218	0.2994	0.3782	0.703	83.7
0.7460	0.6677	0.2540	0.3323	0.684	83.1
0.8696	0.8141	0.1304	0.1859	0.657	82.9
1	1	0	0		
		GEM.REL.VLUG:		0.694	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 93.5 MOL% WATER					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2779	0.1882	0.7221	0.8118	0.602	82.7
0.4026	0.3037	0.5974	0.6963	0.647	82.9
0.5732	0.4472	0.4268	0.5528	0.602	83.2
0.7633	0.6325	0.2367	0.3675	0.534	83.0
0.9004	0.8159	0.0996	0.1841	0.490	83.4
1	1	0	0		
		GEM.REL.VLUG:		0.575	

A.2 SULFOLAAN

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% SULFOLAAN					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1127	0.1097	0.8873	0.8903	0.970	79.1
0.4862	0.4996	0.5138	0.5004	1.055	79.2
0.5535	0.5577	0.4465	0.4423	1.017	79.0
0.7822	0.7781	0.2178	0.2219	0.976	79.3
0.9044	0.8949	0.0956	0.1051	0.900	79.2
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		0.984	

A.3 FURFURALDEHIED

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 48 MOL% FURFURALALDEHIED					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1988	0.2201	0.8012	0.7799	1.137	100.5
0.3550	0.3701	0.6450	0.6299	1.068	100.4
0.5059	0.5477	0.4941	0.4523	1.183	99.3
0.7062	0.7202	0.2938	0.2798	1.071	98.8
0.8695	0.8705	0.1305	0.1295	1.009	98.3
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.093	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 75 MOL% FURFURALALDEHIED					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2734	0.3058	0.7266	0.6942	1.171	113.6
0.3828	0.4011	0.6172	0.5989	1.080	113.2
0.5112	0.5448	0.4888	0.4552	1.144	113.0
0.7093	0.7301	0.2907	0.2699	1.109	112.4
0.8654	0.8701	0.1346	0.1299	1.042	111.1
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.109	

A.4 FENOL

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 47 MOL% FENOL					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1416	0.1608	0.8584	0.8392	1.162	115.4
0.3692	0.4031	0.6308	0.5969	1.154	115.4
0.5458	0.5686	0.4542	0.4314	1.097	113.7
0.7015	0.7299	0.2985	0.2701	1.150	115.1
0.9267	0.9361	0.0733	0.0639	1.159	112.7
1	1	0	0		
		GEM.REL. VLUG:		1.144	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 75 MOL% FENOL					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2498	0.2751	0.7502	0.7249	1.140	142.3
0.3889	0.4124	0.6111	0.5876	1.103	144.3
0.5343	0.5702	0.4657	0.4298	1.156	144.1
0.7438	0.7625	0.2562	0.2375	1.106	139.1
0.8454	0.8731	0.1546	0.1269	1.258	139.1
1	1	0	0		
		GEM.REL. VLUG:		1.153	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% FENOL					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0.1969	0.2041	0.8031	0.7959	1.046	149.3
0.4740	0.5254	0.5260	0.4746	1.228	149.2
0.5352	0.5767	0.4648	0.4233	1.183	149.2
0.6601	0.7010	0.3399	0.2990	1.207	148.9
0.8527	0.8702	0.1473	0.1298	1.158	148.6
1	1	0	0		
		GEM.REL.VLUG:		1.165	

A.5 ETILEENGLIKOL

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 48 MOL% ETILEENGLIKOL					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
1	1	0	0		
0.8921	0.8907	0.1079	0.1093	0.986	97.9
0.7256	0.7244	0.2744	0.2756	0.994	97.9
0.5760	0.5612	0.4240	0.4388	0.941	97.5
0.4010	0.3953	0.5990	0.6047	0.976	97.1
0.2481	0.2481	0.7519	0.7519	1.000	96.5
0	0	1	1		
		GEM REL VLUG:		0.979	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 75 MOL% ETILEENGLIKOL					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
1	1	0	0		
0.9691	0.9675	0.0309	0.0325	0.949	120.1
0.9130	0.9022	0.0870	0.0978	0.879	120.1
0.8504	0.8359	0.1496	0.1641	0.896	120.5
0.8110	0.7907	0.1890	0.2093	0.880	120.6
0.5688	0.5372	0.4312	0.4628	0.880	121.5
0.4643	0.4327	0.5357	0.5673	0.880	122.1
0.4076	0.3661	0.5924	0.6339	0.839	122.9
0.1222	0.1110	0.8778	0.8890	0.897	122.8
0	0	1	1		
		GEM REL VLUG:		0.888	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% ETILEENGLIKOL					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.3697	0.3220	0.6303	0.6780	0.820	144.6
0.5969	0.5300	0.4031	0.4700	0.762	144.6
0.7868	0.7552	0.2132	0.2448	0.836	144.9
0.7913	0.7632	0.2087	0.2368	0.850	151.1
1	1	0	0		
		GEM.REL.VLUG:		0.817	

A.6 PROPIOONSUUR

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% PROPIOONSUUR					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1105	0.1179	0.8895	0.8821	1.076	107.7
0.2423	0.2620	0.7577	0.7380	1.110	108.5
0.4829	0.5299	0.5171	0.4701	1.207	107.5
0.5042	0.5530	0.4958	0.4470	1.217	106.2
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.152	

A.7 DMSO

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 48 MOL% DMSO					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1116	0.0972	0.8884	0.9028	0.857	118.3
0.2889	0.2875	0.7111	0.7125	0.993	118.3
0.5366	0.5373	0.4634	0.4627	1.003	117.6
0.7360	0.7355	0.2640	0.2645	0.997	117.1
0.8931	0.8957	0.1069	0.1043	1.028	116.9
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		0.976	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 75 MOL% DMSO					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1701	0.1544	0.8299	0.8456	0.891	137.1
0.3089	0.2808	0.6911	0.7192	0.874	137.5
0.5403	0.5263	0.4597	0.4737	0.945	137.2
0.7710	0.7520	0.2290	0.2480	0.901	136.9
0.8879	0.8872	0.1121	0.1128	0.993	136.7
1	1	0	0		
		GEM.REL VLUG:		0.921	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% DMSO					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2384	0.2157	0.7616	0.7843	0.879	143.5
0.3488	0.3282	0.6512	0.6718	0.912	143.8
0.5558	0.5292	0.4442	0.4708	0.898	143.9
0.6965	0.6787	0.3035	0.3213	0.920	144.9
0.8291	0.8173	0.1709	0.1827	0.922	144.8
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		0.906	

A.9 TRI-ETIELAMIEN

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% TRIETIELAMIEN					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.3286	0.3540	0.6714	0.6460	1.120	78.9
0.3858	0.4050	0.6142	0.5950	1.084	79.5
0.5577	0.5822	0.4423	0.4178	1.105	80.2
0.7779	0.7943	0.2221	0.2057	1.102	80.4
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.103	

A.10 WIT OLIE 1

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 48 MOL% WIT OLIE 1					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1236	0.1518	0.8764	0.8482	1.269	100.6
0.4413	0.5205	0.5587	0.4795	1.374	99.6
0.5315	0.5959	0.4685	0.4041	1.300	99.1
0.6340	0.6868	0.3660	0.3132	1.266	99.4
0.8130	0.8465	0.1870	0.1535	1.268	98.8
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.295	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2)75 MOL% WIT OLIE 1					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1384	0.1778	0.8616	0.8222	1.346	118.1
0.3743	0.4311	0.6257	0.5689	1.267	117.5
0.5012	0.5662	0.4988	0.4338	1.299	117.1
0.6067	0.6801	0.3933	0.3199	1.378	116.5
0.6694	0.7314	0.3306	0.2686	1.345	116.3
0.8580	0.8876	0.1420	0.1124	1.307	116.1
1	1	0	0		
		GEM. REL. VLUG:		1.324	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% WIT OLIE 1					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.0860	0.1139	0.9140	0.8861	1.366	126.4
0.4170	0.4678	0.5830	0.5322	1.229	125.9
0.5398	0.6187	0.4602	0.3813	1.383	125.9
0.5648	0.6487	0.4352	0.3513	1.423	125.8
0.7248	0.7691	0.2752	0.2309	1.265	124.0
0.8636	0.9023	0.1364	0.0977	1.459	124.2
0.8784	0.9029	0.1216	0.0971	1.287	124.3
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.345	

A.11 WIT OLIE 2

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 48 MOL% WIT OLIE 2					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1318	0.1700	0.8682	0.8300	1.349	103.0
0.3237	0.3876	0.6763	0.6124	1.322	99.0
0.5410	0.6082	0.4590	0.3918	1.317	96.2
0.7154	0.7663	0.2846	0.2337	1.304	95.1
0.8981	0.9213	0.1019	0.0787	1.328	92.9
1	1	0	0		
		GEM.REL VLUG:		1.324	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 75 MOL% WIT OLIE 2					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.0810	0.1223	0.9190	0.8777	1.581	100.9
0.1923	0.2723	0.8077	0.7277	1.572	99.6
0.4528	0.5646	0.5472	0.4354	1.567	98.3
0.6985	0.7819	0.3015	0.2181	1.547	97.3
0.8280	0.8823	0.1720	0.1177	1.557	97.2
1	1	0	0		
		GEM.REL.VLUG:		1.565	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% WIT OLIE 2					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2565	0.3505	0.7435	0.6495	1.564	134.8
0.4616	0.5645	0.5384	0.4355	1.512	134.2
0.6308	0.7412	0.3692	0.2588	1.676	132.9
0.8003	0.8592	0.1997	0.1408	1.523	132.5
1	1	0	0		
		REL.VLUG GEM:		1.569	

A.12 AROMAATOLIE

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 48 MOL% AROMAATOLIE					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1858	0.2365	0.8142	0.7635	1.357	103.8
0.1879	0.2379	0.8121	0.7621	1.349	101.9
0.3253	0.3984	0.6747	0.6016	1.374	101.4
0.5443	0.6105	0.4557	0.3895	1.312	99.6
0.8039	0.8480	0.1961	0.1520	1.361	99.7
0.9397	0.9547	0.0603	0.0453	1.352	99.9
1	1	0	0		
		GEM REL. VLUG:		1.351	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 75 MOL% AROMAATOLIE					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.2979	0.3774	0.7021	0.6226	1.429	123.8
0.3133	0.4065	0.6867	0.5935	1.501	123.7
0.3529	0.4191	0.6471	0.5809	1.323	123.2
0.4902	0.5811	0.5098	0.4189	1.443	123.1
0.5956	0.7010	0.4044	0.2990	1.592	122.0
0.7953	0.8434	0.2047	0.1566	1.386	121.1
0.8866	0.9122	0.1134	0.0878	1.329	120.7
1	1	0	0		
		GEM. REL. VLUG:		1.429	

n-PROPANOL(1)/2-BUTANOL(2) 85 MOL% AROMAATOLIE					
X1	Y1	X2	Y2	REL.VLUG	TEMP(C)
0	0	1	1		
0.1570	0.2319	0.8430	0.7681	1.621	131.1
0.3025	0.4017	0.6975	0.5983	1.548	129.8
0.4559	0.5448	0.5441	0.4552	1.428	129.3
0.5817	0.7116	0.4183	0.2884	1.774	128.1
0.8034	0.8683	0.1966	0.1317	1.613	128.3
1	1	0	0		
		GEM REL VLUG:		1.597	

BYVOEGSEL 2 REGRESSIE VAN BINERE INTERAKSIEPARAMETERS VIR DIE n-PROPANOL/2-BUTANOL/WIT OLIE 2-SISTEEM

```
VERSION  1.01-L2                      TM
SIMULATION SCIENCES INC.          REGRESS                    PAGE  1

                         INPUT LISTING
=========================================================

     TITLE USER=IZAK, PROJ=VLE, PROB=PROPANOL, DATE=12-12-1989
     DESC REGRESSION OF PROPANOL SEC-BUTANOL WHITE OIL 2
     DIME TEMP=C, PRESS=BAR
     PRINT INPUT=ALL,REGRESS=ALL,OUTPUT=ALL
     $
     COMPONENT DATA
     LIBID 1,NPRA / 2, SBA / 3, DDEC
     $
   PRES(BAR ) TEMP(C)    X( 1)  X( 2)  X( 3)    Y( 1)  Y( 2)  Y( 3)

     .8400  132.50   .04696 .01230 .94074   .71740 .12336 .15920
     .8400  134.20   .01941 .02377 .95682   .42162 .34130 .23700
     .8400  134.80   .00743 .02262 .96994   .25867 .54096 .20030
     .8400  132.90   .01179 .00724 .98097   .61171 .22411 .16410
     .8400   92.33   .99682 .00000 .00317   .99929 .00000 .00070

     .8400   92.38   .99412 .00000 .00588   .99894 .00000 .00100
     .8400   92.46   .99021 .00000 .00979   .99858 .00000 .00140
     .8400   92.85   .96911 .00000 .03089   .99681 .00000 .00310
     .8400   93.11   .95547 .00000 .04453   .99573 .00000 .00420
     .8400   95.90   .45371 .00000 .54629   .97683 .00000 .02310

     .8400   95.95   .44911 .00000 .55089   .97606 .00000 .02390
     .8400  101.30   .17977 .00000 .82023   .96429 .00000 .03570
     .8400   94.61   .00000 .99694 .00306   .00000 .99956 .00040
     .8400   94.92   .00000 .98269 .01731   .00000 .99847 .00150
     .8400   94.93   .00000 .98226 .01774   .00000 .99826 .00170

     .8400   97.00   .00000 .86304 .13696   .00000 .99075 .00920
     .8400   98.90   .00000 .67473 .32527   .00000 .98174 .01820
     .8400   99.50   .00000 .58149 .41850   .00000 .97715 .02280
     .8400  100.00   .00000 .51476 .48524   .00000 .97437 .02560
     .8400  101.90   .00000 .32181 .67819   .00000 .96277 .03720

     .8400   94.42   .04860 .95140 .00000   .05500 .94500 .00000
     .8400   94.05   .20590 .79410 .00000   .21830 .78170 .00000
     .8400   93.88   .28220 .71780 .00000   .31000 .69000 .00000
     .8400   93.85   .30710 .69290 .00000   .33000 .67000 .00000
     .8400   93.59   .38890 .61110 .00000   .40630 .59370 .00000

     .8400   93.48   .44130 .55870 .00000   .46060 .53940 .00000
     .8400   93.33   .50560 .49440 .00000   .52380 .47620 .00000
```

.8400	93.15	.56640	.43360	.00000	.58420	.41580	.00000
.8400	93.05	.60810	.39190	.00000	.63000	.37000	.00000
.8400	92.85	.70700	.29300	.00000	.72520	.27480	.00000
.8400	92.75	.74150	.25850	.00000	.75670	.24330	.00000
.8400	92.69	.76980	.23020	.00000	.78630	.21370	.00000
.8400	92.60	.81600	.18400	.00000	.82970	.17030	.00000
.8400	92.57	.83550	.16450	.00000	.84760	.15240	.00000
.8400	92.49	.87170	.12830	.00000	.88730	.11270	.00000

NUMBER OF COMPONENTS = 3

COMP NO	1	2	3
	NPRA	SBA	DDEC
COMP TYPE	LIBRARY	LIBRARY	LIBRARY
LIBRARY NUMBER	2010180	2010030	9050010
TC, DEG C	263.560	262.800	385.100
PC, BAR	51.696	41.938	18.137
ACENTRIC FACTOR	.62109	.57850	.57270
ACEN FACT(SRK)	.62109	.57850	.57270
ACEN FACT(PR)	.62109	.57850	.57270
MVOL, CC/G-MOLE	75.35630	92.69170	228.33900
RACKETT PARAM.	.25279	.25223	.24747
V.D.WAAL Q TERM	2.51200	3.04800	7.09600
V.D.WAAL R TERM	2.77990	3.45350	8.54620

VAPOR PRESSURE:

T-MIN, DEG C	-59.150	-53.150	.000
T-MAX, DEG C	263.830	263.830	384.980
T-CALC, DEG C	263.560	262.800	385.100
V.P., BAR	51.670	41.783	18.232

4. CALCULATION SECTION INFORMATION:

1. REGRESSION BLOCK 1...

2. MODEL:

   UNIQUAC
   IDEAL VAPOR PHASE BEHAVIOR
   NO POYNTING CORRECTION

3. REGRESSION CONSIDERATIONS:

   OBJECTIVE FUNCTION: 2
   NUMBER OF ITERATIONS: 20
   CONVERGENCE TOLERANCE: 1.00000E-06
   REGRESSION ALGORITHM: ORTHOGONAL DISTANCE REGRESSION

4. INPUT DATA SET: 1

5. MODEL PARAMETERS – FIXED AND ESTIMATED:

I	J	U(I,J)	U(J,I)
1	2	107.494 *	−92.059 *
1	3	700.000	−300.000
2	3	700.000	−300.000

ITERATION REPORTS FOR FIT BY METHOD OF ODR

IT. NUM.	CUM. NO. FN EVALS	WEIGHTED SUM-OF-SQS	ACT. REL. SUM-OF-SQS REDUCTION	PRED. REL. SUM-OF-SQS REDUCTION	TAU/PNORM	G-N STEP
1	21	.23754D+01	.9219D−01	.2656D+00	.185D+01	NO
2	36	.15398D+01	.3518D+00	.3636D+00	.134D+01	NO
3	51	.10369D+01	.3266D+00	.4009D+00	.602D+00	NO
4	67	.96806D+00	.6638D−01	.4622D+00	.502D−01	NO
5	81	.75882D+00	.2161D+00	.2979D+00	.517D−01	NO
6	97	.70526D+00	.7058D−01	.6976D−01	.100D+00	NO
7	113	.70021D+00	.7166D−02	.1622D−01	.611D−02	NO
8	127	.69967D+00	.7683D−03	.5839D−02	.305D−02	NO
9	141	.69775D+00	.2749D−02	.7281D−02	.305D−02	NO
10	156	.69716D+00	.8357D−03	.1311D−02	.128D−02	NO
11	170	.69689D+00	.3946D−03	.8003D−03	.128D−02	NO
12	185	.69677D+00	.1728D−03	.6645D−03	.551D−03	NO
13	200	.69653D+00	.3463D−03	.2458D−03	.557D−03	NO
14	215	.69653D+00	−.8111D−04	.1274D−03	.521D−04	NO

CALCULATION RESULTS – REGRESSION BLOCK 1:

1. MODEL PARAMETERS – FIXED AND REGRESSED:

I	J	U(I,J)	U(J,I)
1	2	213.614 *	−182.941 *
1	3	−242.052	988.192
2	3	−251.396	774.511

CALCULATIONS COMPLETE.

BYVOEGSEL 3 SIMULASIE VAN EKSTRAKTIEWE DISTILLASIEKOLOM

```
SIMULATION SCIENCES INC.          R                    PAGE S-1
PROJECT                  PRO/II  VERSION 3.03           386/EM
PROBLEM                       INPUT
                        SOURCE LISTING
=====================================================================

TITLE PROJECT=NITRO BASE,PROBLEM=REAL,USER=IZAK,DATE=06-2-90
DIMENSION METRIC,PRESSURE=KPA
PRINT INPUT=ALL,RATE=M,WT,PERCENT=M,WT
$
COMPONENT DATA
LIBID 1,NPRA/2,SBA/3,NC12
$
$
THERMODYNAMIC DATA
METHODS SYSTEM=UNIQUAC

KVALUE
 UNIQUAC 1,2,107.494,-92.059/1,3,-121.805,497.276/2,3,-126.507,389.748


$
STREAM DATA
PROPERTY STRM=FRES,TEMP=90,PRESS=95,COMP(W)=1,2570/2,430/3,0
PROPERTY STRM=SOLV,TEMP=90,PRESS=95,COMP(W)=1,0/2,0/3,12000
$
UNIT OPERATION
$
COLUMN UID=E4
PARAMETER TRAY=32,CHEM=50
FEED FRES,21/SOLV,4
PRODUCT OVHD=PROP,11.7,BTMS=SBA
CONDENSOR TYPE=BUBB
DUTY=1,1/2,32
PSPEC TOP=84,DPCOL=3
ESTIMATE MODEL=CONV,RRATIO=15,ttemp=92.3,BTEMP=102.2
TEMP 1,92.3/2,92.3/3,92.7/4,96/5,96/20,96.7/21,96.4/22,96.4/30,96.9/*
31,97.1/32,102.2
LIQUID 1,197.2/2,196.9/3,194.1/4,295.9/5,296/20,296.9/21,354.6/22,354.6/*
30,354.8/31,350.4
VAPOR 2,225.4/3,225/4,222.2/5,253.6/20,254.2/21,254.6/22,263.5/30,263.8/*
31,263.7/32,259.3
SPECIFICATION STRM=PROP,RATE(KG/HR),VALUE=671
SPECIFICATION RRATIO,VALUE=15
VARIABLE DUTY=1,2
```

==============

NO.	COMPONENT NAME	COMP. TYPE	PHASE	MOL. WEIGHT	DENSITY KG/M3
1	NPRA	LIBRARY	VAP/LIQ	60.097	806.956
2	SBA	LIBRARY	VAP/LIQ	74.124	809.186
3	NC12	LIBRARY	VAP/LIQ	170.341	751.858

NO.	COMPONENT NAME	NBP C	CRIT. TEMP. C	CRIT. PRES. KPA	CRIT. VOLM. M3/KG-MOL
1	NPRA	97.210	263.560	5169.600	0.2180
2	SBA	99.500	262.800	4193.840	0.2680
3	NC12	216.300	385.100	1813.720	0.7180

NO.	COMPONENT NAME	ACEN. FACT.	HEAT FORM. KCAL/KG-MOL	G FORM. KCAL/KG-MOL
1	NPRA	0.62109	−61290.25	−38691.60
2	SBA	0.57850	−69947.45	−40093.63
3	NC12	0.57270	−69449.22	11850.22

SIMULATION SCIENCES INC. R PAGE R−2
PROJECT NITRO BASE PRO/II VERSION 3.03 386/EM
PROBLEM REAL INPUT IZAK
THERMODYNAMIC DATA 06−2−90

===

COMPONENT DATA FOR SET 'DEFAULT'

COMPONENT DATA FOR THE UNIQUAC METHOD

COMP	AREA	VOLUME
1	2.5120	2.7799
2	3.0480	3.4535
3	7.0960	8.5462

\- -

VLE LIQUID ACTIVITY COEFFICIENTS FOR SET 'DEFAULT'

UNIQUAC BINARY COEFFICIENTS

I	J	A(I,J)	A(J,I)	B(I,J)	B(J,I)	UNITS	FROM
1	2	107.4940	−92.0590	0.0000	0.0000	DEG K	INPUT
1	3	−121.8050	497.2760	0.0000	0.0000	DEG K	INPUT
2	3	−126.5070	389.7480	0.0000	0.0000	DEG K	INPUT

```
*** PROBLEM SOLUTION BEGINS
   FEED FLASH   COMPLETE
    ITER =   0   E(SUM) = 7.984E-03
    ITER =   1   ALPHA =  0.269   E(SUM) = 4.456E-03
    ITER =   2   ALPHA =  1.000   E(SUM) = 8.885E-04
    ITER =   3   ALPHA =  1.000   E(SUM) = 6.859E-05
    ITER =   4   ALPHA =  1.000   E(SUM) = 1.099E-05
    ITER =   5   ALPHA =  1.000   E(SUM) = 3.124E-06
    ITER =   6   ALPHA =  1.000   E(SUM) = 4.782E-07
   UNIT   1    SOLVED   - 'E4 '
*** PROBLEM SOLUTION REACHED
```

STREAM ID	FRES	PROP	SBA	SOLV
NAME				
PHASE	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
FLUID WEIGHT PERCENTS				
1 NPRA	85.6667	99.7677	13.2630	0.0000
2 SBA	14.3333	0.1355	2.9950	0.0000
3 NC12	0.0000	0.0968	83.7421	100.0000

SASTECH NAVORSING EN ONTWIKKELING

MAART 1992 VERSLAG - PRODUKVEREDELING

VERGADERING: DONDERDAG 30 APRIL 1992, KAMER 201 OM 14:00

VERSPREIDINGSLYS

VIR VERGADERING	VIR INLIGTING
	(Volledige verslag)
Dressler F (dr)	Cooke C (dr)
Botha L J	Du Plessis D/Sasolchem
Malan J C S (dr)	Ferreira L C (dr)
Rall G (dr)	Hays M P (dr)/Sasolchem
Van Zyl J J (dr)	Jager B (dr)
Ranwell A	Ridge A A
Badenhorst W A	Vorster H R/Prosesontwikkeling
V/d Heide R M	Zeederberg S A A/Sasol III, IB 3500
Matern A	
Booysen J	**(Opsomming)**
Van Schoor M	Botha J J (dr)
Vermaak E	De Haan R (dr)
O'Connell J S	Dry M E (dr)
Barradas S	Reinecke C F (dr)
	Stegmann P (dr)

/ec

2.2 ONTWIKKELING VAN ONTGHRIESMIDDEL (TIPE III)

Geen vordering. Literatuurondersoek na alternatiewe emulgeermiddels is tans aan die gang.

2.3 HOë FLITSPUNT ONTGHRIESMIDDEL

Ondersoek is ingestel om sekere Sasol strome in hoë flitspunt ontghriesmiddels aan te wend. Slegs Sasol II ligte en swaar diesel het potensiaal getoon. 'n Monster van 50/50 (v/v, swaar : ligte diesel) is vir kliëntevaluasie afgestuur. Veral belangrik om te bepaal of aan die gietpuntvereistes voldoen word.

2.4 DISTILLASIE

2.4.1 DISTILLASIE VAN GEWASTE C5/C6 EX E29 SECUNDA

Met kontinue distillasie is 70 liter produk wat aan TKN vereistes voldoen geproduseer en oorhandig.

2.4.2 DISTILLASIE VAN C_5-OLEFIENE UIT HEKSEENAANLEG OORHOOFSE PRODUK

1-Hekseen is effektief verwyder uit 'n snit wat 4-metiel-1-penteen en 3-metiel-1-penteen bevat. Die olefienmengsel (20ℓ) het aan die verlangde suiwerheid ($\pm$95%) voldoen en is aan Olefientegnologie oorhandig.

3. SUIWERING VAN TEERSURE (554500)

Die opsies vir die herinbedryfstelling van die Kresielsuuraanleg is uit produkkwaliteit- en bedryfbaarheidsoorwegings tot aansienlike opgradering van die bestaande aanleg en variasies van die SCL-proses gereduseer. Opgradering van die huidige proses behels ontpikking van die kresielsuurvoer (interfase uitgeskakel), tweede

1. SPESIALE OLIES (554100)

1.1 SMEEROLIES

INLEIDING

Eienskappe van SLO sintetiese smeerolie kon tot dusver slegs met datastate van kommersiële produkte vergelyk word. Die algemene beskikbaarheid van Ethyl 6cSt produk het egter die geleentheid gebied om SABS analises op vergelykbare basis te verkry.

Aanvanklik is die suiwerheidsgraad van die uitgangstof gesien as die hoof bydraende faktor om 'n goeie smeerolie te verseker. Gevolglik is van ureumgesuiwerde SLO C_{10} gebruik gemaak en 'n goeie produk is verkry. Om egter uitsluitsel te verkry oor die verband tussen suiwerheidsgraad van uitgangstof en produkkwaliteit is dieselfde snit sonder ureumsuiwering gebruik. Reaksiekondisies is sodanig aangepas om dieselfde oligomeerverspreiding wat met ureumgesuiwerde SLO verkry is, daar te stel. Tydens hierdie ondersoek het die klem verskuif na n-heksanol as kokatalis om sodoende ook meer te wete te kom van die meganistiese aard van die reaksie.

EKSPERIMENTEEL EN RESULTATE

'n Kommersiële Ethyl-produk is by SABS onder dieselde kondisies as die SLO sintetiese olie (vanuit ureumgesuiwerde 1-dekeen) geëvalueer. Die resultate word in Tabel 1 weergegee.

'n Monster sintetiese olie is vanuit SLO 1-dekeen (sonder ureumsuiwering) berei. Die oligomeerverspreiding van hierdie produk word vergelyk (Fig 1) met dié van die SLO sintetiese olie (vanuit ureumgesuiwerde 1-dekeen).

FIGUUR 1: VERHOUDING VAN OLIGOMERE VERKRY TYDENS OLIGOMERISASIE VAN SLO 1-DEKEEN (UREUM-GESUIWER, EN SONDER UREUM-SUIWERING)

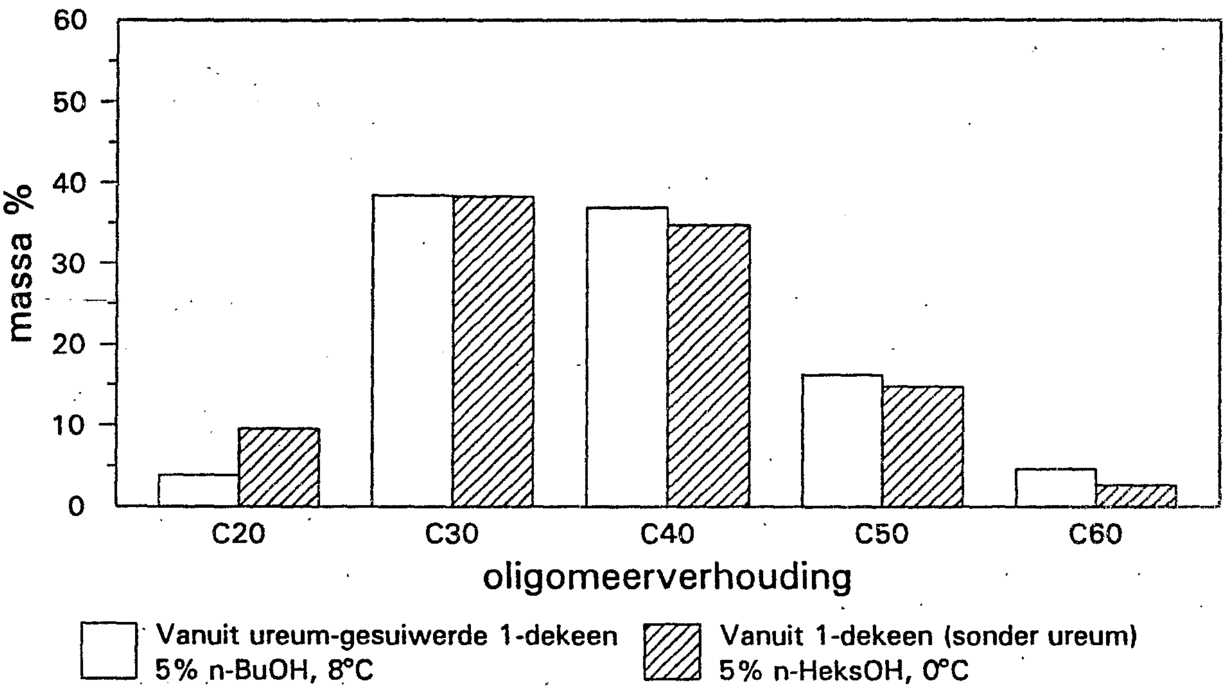


FIG 2a: Verandering in oligomeerverspreiding met reaksieverloop (60% komm. 1-dekeen : 40% dekaan, BF3-borrel, 0°C, 5% n-BuOH)

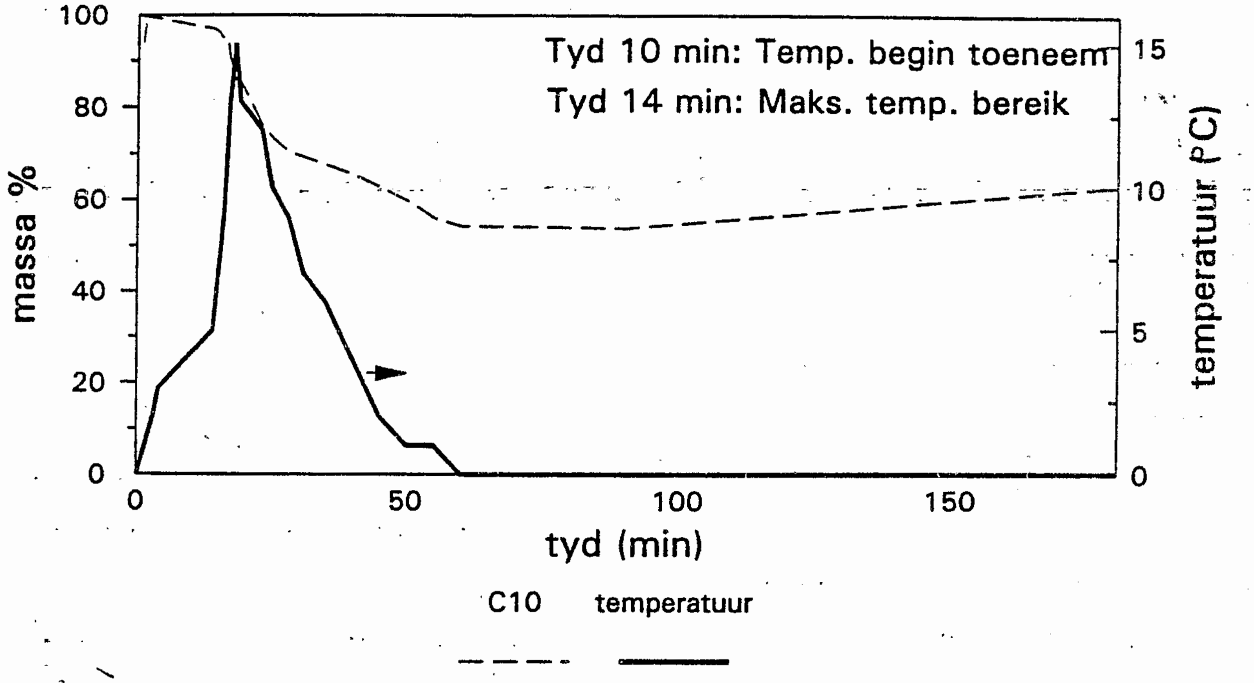
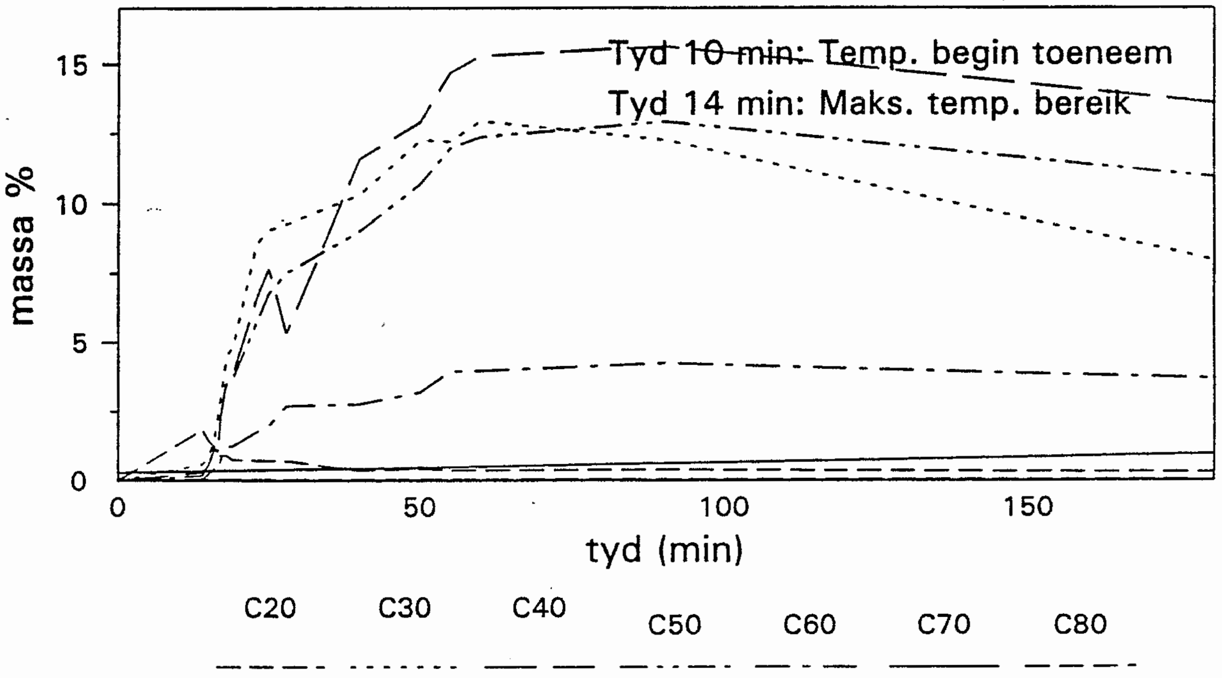


FIG 2b: Verandering in oligomeerverspreiding met reaksieverloop (Fig 2a, 60% komm. 1-dekeen : 40% dekaan, BF3-borrel, 0°C, 5 % n-BuOH)



BESPREKING

Die spesifieke oligomeerverspreiding van die SLO sintetiese olie (hoër C_{50}-inhoud as dié van die kommersiële produkte) lei waarskynlik tot 'n hoër gietpunt. Die verdampingsverlies wat aanvanklik as uitermate hoog beskou is, is baie beter as die kommersiële Ethylproduk. Die verandering in oligomeerverspreiding met reaksieverloop bevestig die vorige waarnemings tov die temperatuurverband. Geen verandering in oligomeerverspreiding word waargeneem nadat temperatuur tot die oorspronklike vlak gedaal het nie. Die reaksieverloop itv. dekaan gee geleentheid vir aannames wat beslis in opvolg eksperimente getoets gaan word. Distillasie en/of verandering van reaksiekondisies om die ideale oligomeerverspreiding te verkry, behoort die vereiste eienskappe daar te stel.

Die oligomeerverspreiding verkry ná oligomerisasie van SLO 1-dekeen (sonder ureumsuiwering) by 0°C met 5% n-heksanol as kokatalis, lyk belowend.

GEVOLGTREKKING

Laboratoriumskaalbereide sintetiese smeerolies uit SLO C_{10} vergelyk baie goed met die kommersiële Ethyl produk.

Die verband tussen oligomeerverspreiding en produkkwaliteit sal 'n aanduiding gee van die reaksie-kondisies benodig om spesifieke produkeienskappe as eindresultaat te verkry.

Die reaksieverloop itv. dekaan gee aanduiding dat die persentasie omsetting afhanklik is van die mengbaarheid van die kokatalis/BF_3 kompleks met die reaksiemedium.

TABEL 3: UREUMKONSENTRASIE EFFEK OP HERWINNING EN SELEKTIWITEIT

UREUM:VOERSTROOM	DEKEEN/DEKAAN HERWINNING	SELEKTIWITEIT
8.2 : 1	61%	95.6%
12.4 : 1	78%	93.6%

Oksigenaatinhoud

Die invloed van oksigenaatinhoud op selektiwiteit en liniêre koolwaterstof-herwinning, van 'n C_9-C_{10} SLO-snit (45% olefien/paraffien), is ondersoek (Tabel 4).

TABEL 4: EFFEK VAN OKSIGENATE OP HERWINNING EN SELEKTIWITEIT

VOERSTROOM	OLEFIEN/PARAFFIEN HERWINNING	SELEKTIWITEIT
C_9-C_{10} met oksigenate	65%	40%
C_9-C_{10} sonder oksigenate	64%	92.5%

Ureumkonsentrasie is in beide eksperimente konstant gehou.

Reaksietemperatuur

Die invloed van verhoogde reaksietemperatuur en verlengde reaksietye op olefien/paraffien-herwinning van 'n C_9-C_{10} SLO-snit (met oksigenate) is ondersoek (Tabel 5).

Reaksietemperatuur

Verhoogde reaksietemperatuur (80°C en hoër) het geen invloed op die selektiwiteit van die ureumproses nie, maar lei in die algemeen tot 'n verlaging in die olefien/paraffienherwinning. 'n Toename in reaksietyd (40min tot 2.5 uur), by die reaksies wat bo 50°C uitgevoer is, lei tot 'n verhoging in die olefien/paraffienherwinning (>23-49%). Hierdie herwinning vergelyk egter swak met dié wat verkry is by 'n reaksietemperatuur van 35°C.

GEVOLGTREKKING

- In die geval van die C_{10}-snit (66% dekaan/dekeen) speel die ureumkonsentrasie beide 'n rol in die bepaling van die selektiwiteit sowel as die herwinning van liniêre koolwaterstof.

- Oksigenate in die voerstroom verlaag die selektiwiteit van die ureumproses, aangesien sommige oksigenate (met lang koolwatersotfkettings) in die addukte opgeneem word.

- Hoë reaksietemperature gee nie aanleiding tot verhoogde olefien/paraffienherwinning nie. Die rede hiervoor word toegeskryf aan die feit dat die reaksie ewewig (tydens addukvorming) na links verskuif word:
  olefien/paraffien + ureum $\leftrightarrows$ adduk

AANBEVELING

- Vir optimale selektiwiteit en herwinning van liniêre koolwaterstowwe word aanbeveel dat oksigenate vooraf uit die voerstroom verwyder word en dat die eksperimentele kondisies soos in die vorige maandverslag uiteengesit is, gevolg word.

Die volgende strome is vir evaluasie geïdentifiseer:
Natref Diesel olie
Sasol II swaar diesel
Sasol II ligte diesel
Kerosol 200
Aromix bodems
Slegs Sasol II ligte en swaar diesel het potensiaal getoon.

Mengsels van 50/50 (v/v) en 50/70 (v/v) uit Sasol II ligte en swaar diesel onderskeidelik, is opgemaak. 'n Monster van die 50/50 (v/v) mengsel is vir kliëntevaluering afgestuur. Indien aan gietpuntvereistes voldoen word, sal die invloed van produksievariasie op reproduseerbaarheid tov spesifikasie ondersoek word.

2.4 DISTILLASIE

2.4.1 DISTILLASIE VAN GEWASTE C5/C6 EX E29 SECUNDA

TKN ondersoek die veretering van C_5-olefiene met die oog op verhoging in oktaangetal van petrol. 'n Minimum volume van 50 liter met C_6-inhoud van laer as 3 massa% is as vereiste gestel.

Met kontinue distillasie, refluksverhouding van 20:1 en oorhoofse temperatuur van 27.3°C is 70 liter produk wat aan TKN vereistes voldoen geproduseer.

2.4.2 DISTILLASIE VAN C_5-OLEFIENE UIT HEKSEENAANLEG OORHOOFSE PRODUK

Olefientegnologie ondersoek polimerisasie van 4-metiel-1-penteen en 3-metiel-1-penteen. 1-Hekseen tree egter op as ko-monomeer en moet uit die stroom verwyder word.

Die C_5-olefienmengsel is kontinu (Refluks 20:1, Oorhoofse

3.2.1 ONTPIKKING VAN KRESIELSUURVOER

Kontinue vakuumdistillasie (100 mmHg) by 'n bodemtemperatuur van 160°C het hoë herwinning van komponente van waarde opgelewer. Blootstelling van die distillaat aan die nat proses het geen tussenfase gelewer nie en faseskeiding was baie skerp. Selfs na veroudering onder drastiese kondisies het geen interfase gevorm nie.

Ontpikking van die kresielsuurvoer is as voorvereiste vir die herinbedryfstelling van die huidige aanleg aanvaar. Hierdeur word verseker dat:

- geen interfase vorm
- vlakbeheer in skeidrom vergemaklik word
- organiese deurbraak beperk of selfs uitgeskakel word
- tydens neutralisasie van die waterige uitvloeisel 'n wyer pH toleransie (pH 7.5 ± 0.5 ipv 7.5 ± 0.2) verkry word.

3.2.2 DIPE EKSTRAKSIE VAN UITVLOEISEL

Verswarting van uitvloeisel tydens neutralisasie kan teruggevoer word na die opgeloste fenoliese materiaal. 'n Drie trap ekstraksie met DIPE voor neutralisasie dra by tot 'n effektiewe verlaging in fenoliese inhoud en verseker dat:

- presipitaatvorming aansienlik verminder word
- pH limiet verhoog word tot 9
- maksimale vrystelling van N-basisse voorkom.

Dit verlig egter nie die organiese belading van die stropingskolom (E4327) nie en effektiewe bedryf van die kolom bly 'n vereiste.

Ekstraksie na neutralisasie lewer 'n uitvloeiwater met lae organiese inhoud en dra gevolglik by tot:

- 'n drastiese verlaging in organiese belading van E4327.

waarna die mengsel vir 15 minute geroer is. Geen voorafverhitting is gebruik nie. Die vakuum is konstant op 37.5 mmHg (5 kPa) en die pottemperatuur onder 120°C gehou. Resultate word in Tabel 8 saamgevat. Die SO_2-vrystelling is in Tabel 7 aangetoon.

Tabel 8 : Analises rondom ontpikking : SSO–Voorstel (<120 'C/37.5 mm Hg)

Komponente	Aanvangs Voer		Distillaat Fraksie		% Herwinning
	Massa %	(g)	Massa %	(g)	
Water	0.440	15.74			
Piridien	0.164	5.88			
Me–Piridien	0.249	8.90			
C2– Piridien	0.064	2.28			
Fenol	49.611	1774.77	55.62	1702.64	95.94
Anilien	0.865	30.95			
Bensonitriel	0.192	6.87	0.14	4.43	64.45
O–Kresol	13.623	487.34	12.65	387.18	79.45
M/P–Kresol	24.131	863.27	22.34	683.89	79.22
Me–Bensonitriel	0.041	1.46	0.03	0.83	56.98
Me–Anilien	0.315	11.25			
2.6–Xilenol	0.717	25.64	0.71	21.87	85.29
O–Et–Fenol	0.565	20.19	0.72	22.11	109.46
2.4&2.5–Xilenol	3.782	135.31	3.74	114.63	84.71
M/P–Et–Fenol & 3.5–Xilenol	2.543	90.96	2.15	65.92	72.46
2.3–Xilenol	0.413	14.78	0.39	11.86	80.23
3.4–Xilenol	0.405	14.50	0.30	9.24	63.77
Naftaleen	0.177	6.34	0.19	5.97	94.15
Benstiofeen	0.062	2.21	0.08	2.30	104.28
C3–Fenol	0.605	21.65	0.43	13.19	60.90
Onbekend	1.035	37.04	0.50	15.28	41.26
Totaal	100.00	3577.35	100.00	3061.35	85.58
N–Basisse	2.03			< 10 dpm	
Neutrale Olies	0.95			0.74	
Piridien Basisse	1.51			0.03	
Stikstof	3366 dpm			342 dpm	
Swael	227 dpm			75 dpm	
% Swael vrygestel				7.6 dpm	

- Geen betekenisvolle verskil in die SO_2-vrystelling tussen die SSO- en SCL-prosesse kan egter waargeneem word nie.

- Neutralisasie van die SSO- en SCL residue lei tot 'n 30% afname in die totale S en dit is gevolglik beter om die residu te verbrand.

Verdere werk word tans op die vooraf behandeling en ontpikkingskondisies gedoen om die optimum kondisies vir ontpikking daar te stel.

3.4 INVLOED VAN GESIMULEERDE E4327 BODEMS OP AMMONIUMSULFAAT EX S2000

Uitvloeisel verkry deur behandeling van ontpikte kresielsuur is aan 'n 3-stadia teenstroom DIPE ekstraksie onderwerp. Na byvoeging van 20 dpm Fe (as $FeSO_4$) is twee fraksies tot onderskeidelik pH 7.5 en 8.5 geneutraliseer waarna die organies (12.5 volume % oorhoofs) gestroop is. 'n Neerslag het in beide gevalle gevorm, maar geen aanbranding het voorgekom.

Die invloed van filtrasie by beide pH's is ook ondersoek. Ammoniumsulfaat (976g) vanaf S2000 is in 550ml voorbereide water (ongefiltreerd) opgelos (verhouding van produksie). Die water is toe afgedamp. Aanvanklik het 'n sterk piridienreuk voorgekom en later verdwyn. By 'n hoë viskositeit is die vloeistof gedekanteer en verder ingedamp.

Die moederloog wat filtreer is, het na verloop van 48h geen verdere presipitaat gevorm nie. Ammoniumsulfaat is ook by die filtreerde moederloog gevoeg en afgedamp. Geen vloeistof is afgedekanteer nie.

Die ammoniumsulfaat monstes is vir COD-bepalings ingestuur en die vlakke van organies te bepaal. (Tabel 9).

geïmplementeer word.

- Filtrasie verwyder die presipitaat effektief.

- Die organiese inhoud van die ammoniumsulfaat neem toe.

3.5 VOORGESTELDE HERSIRKULASIE VAN E4327 BODEMS

Hersirkulasie van E4327 bodems tydens 'n gesimuleerde laboratoriumondersoek bevestig:

- Oneffektiewe verwydering van N-basisse uit die kresielsuur. Viervoudige toename in N-basisinhoud
- Verhoogde ammoniumsulfaat konsentrasie (30%) verlaag oplosbaarheid van N-basissoute
- onvoldoende waterwaskapasiteit in E4326 toring
- verlaagde pH van voer na E4328

Verdere ondersoeke in die verband is gestaak.

AANBEVELING

- 'n In diepte probleemafwykingsanalise (PAA) op Prosesvloeidiagram soos voorgestel deur Prosesontwerp Rosebank en SES.
- Evaluasie van SCL kommentaar op vrae van afvaardiging.
- Heroorweging van 'n loodsaanlegtoetsloop.
- Ontwikkeling van betroubare analitiese prosedure vir SO_2 monitering.
- Bepaling van gedrag van $NaHSO_3$ en natriumfenolate by hoë temperatuur.