

JAN HEHLMANN
MAKSYMILIAN GADEK

Katedra Aparatury Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Destylacja reaktywna – stosowane modele procesowe i rozwiązania aparaturowe

Wprowadzenie

W ostatnich dwudziestu latach, wskutek wzrostu popytu na dodatki do benzyn bezołowiowych, proces destylacji reaktywnej zaczął cieszyć się dużym zainteresowaniem. W procesach przemysłowych reakcję chemiczną oraz oczyszczanie jej produktów przeprowadza się zazwyczaj sekwencyjnie. Zastosowanie tych dwóch podstawowych procesów jednostkowych w pojedynczym wielofunkcyjnym aparacie prowadzić może do istotnych korzyści. Koncepcja takiej integracji nazywana jest *destylacją reaktywną* (RD). Rozwiązania, w których stosowane są katalizatory heterogeniczne równie często określane są terminem *destylacji katalitycznej* (CD).

Pierwsze wzmianki o destylacji reaktywnej pochodzą z początku XX w. A. A. Backhaus jest autorem kilku patentów dotyczących estryfikacji [1]. Przyjmuje się, że pierwszą komercyjną aplikacją destylacji reaktywnej był odzysk amoniaku w klasycznej technologii produkcji sody metodą Solvaya z 1860 r. [2]. Pomimo faktu, że w przemyśle chemicznym idea tworzenia procesów hybrydowych nie stanowi novum, to jednak dopiero po 1980 roku proces ten zaczął się cieszyć większym zainteresowaniem dzięki udanej aplikacji RD w produkcji MTBE na skalę przemysłową. Główne zalety płynące ze zintegrowania destylacji i reakcji chemicznej są rezultatem przewyższenia ograniczeń wynikających z równowagi chemicznej i wykorzystania ciepła reakcji chemicznej (*in situ*). Wynika z tego bezpośredni wzrost sprawności procesu, redukcja kosztów operacyjnych i inwestycyjnych [4].

Dlaczego destylacja reaktywna?

Ideę destylacji reaktywnej można w przystępny sposób wyjaśnić rozważając dowolną reakcję odwracalną zapisaną równaniem:

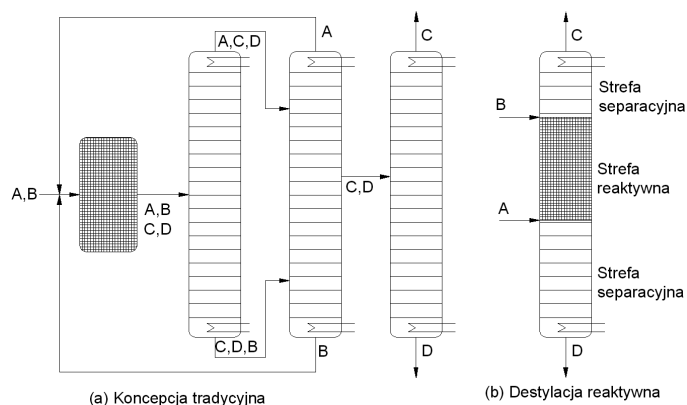


Załóżmy, że w rozpatrywanym układzie temperatury wrzenia reagentów rosną zgodnie z szeregiem: *A, C, D, B*. Tradycyjny schemat prowadzenia reakcji z sekwencyjnym szeregiem kolumn destylacyjnych przedstawia (Rys. 1a). Mieszanina składników *A* i *B* stanowi strumień zasilający reaktor, w którym przy obecności katalizatora zachodzi reakcja chemiczna, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Kolumny służą do oczyszczenia produktów *C* i *D*. Nie przereagowane substraty *A* oraz *B* są zawracane do reaktora. W praktyce przemysłowej ciąg kolumn mógłby być bardziej skomplikowany, gdyby tworzył się jeden bądź więcej azeotropów. Alternatywną konfigurację kolumny reaktywnej pokazano na (Rys. 1b). W jej budowie wyróżnia się sekcje: dwie separacyjne (odpędzająca i rektyfikacyjna) oraz reaktywną. Strefa rektyfikacyjna ma za zadanie odzyskanie składnika *B* i oddzielenie składnika *C*. W dolnej części separacyjnej odpędzany jest komponent *A* z uzyskaniem produktu *D*. Sekcja reaktywna zapewnia korzystne warunki dla reakcji chemicznej, zwłaszcza egzoenergetycznej, a także umożliwia oddzielanie i usunięcie produktów. Zgodnie z regułą przekory, równowaga reakcji przesuwana się w prawo podnosząc stopień konwersji i zapobiegając wystąpieniu reakcji ubocznych między substratami.

Tablica 1

Zestawienie wad i zalet destylacji reaktywnej

Zalety	Wady
Eliminacja niekontrolowanych, skokowych wzrostów temperatury (maksymalna temperatura procesu równa temperaturze wrzenia).	RD stosuje się dla układów, w których zakres temperatur równowagowych para-ciecz obejmuje temperaturę reakcji.
Redukcja kosztów urządzeń pomocniczych: pomp, orurowania, wymienników ciepła, przyrządów pomiarowych.	Reakcja chemiczna zachodzi wyłącznie w fazie ciekłej ze względu na konieczność zwilżenia granulek katalizatora.
Łatwiejszy rozdział mieszanin azeotropowych.	Konieczność okresowej wymiany katalizatora.
Poprawa selektywności, dzięki stałemu usuwaniu produktów.	Produkty muszą różnicować się lotnością względną, umożliwiając ich łatwe usunięcie ze strefy reakcyjnej.
Znacząca ilościowa redukcja zapotrzebowania na katalizator.	Trudność z pogodzeniem optimum temperatury i ciśnienia procesowego dla destylacji i reakcji.
Integracja cieplna <i>in situ</i> (reakcja egzoenergetyczna).	Trudności z przenoszeniem skali.
Wzrost stopnia konwersji, powodujący zmniejszenie recyrkulacji strumieni.	
Zmniejszenie zatrucia katalizatora, gdy strefa reaktywna umieszczona jest nad zasilaniem kolumny.	
Uproszczenie systemu rektyfikacyjnego.	



Rys. 1. Metody rozdziału składników mieszaniny poreakcyjnej: a) koncepcja klasyczna realizacji reakcji chemicznej i ciągu kolumn destylacyjnych, b) alternatywa koncepcja z zastosowaniem destylacji reaktywnej. Temperatury wrzenia rosną w szeregu: A, C, D, B

tami. Korzyści uzyskuje się więc przez użycie rozdziału do poprawy stopnia konwersji reakcji lub przez wykorzystanie reakcji chemicznej do zwiększenia efektywności separacji (Tabl. 1) [3–5].

Podstawy termodynamiczne

Rozważając termodynamikę destylacji reaktywnej należy przyjąć pewne założenia, które ułatwią zrozumienie procesu, jego matematyczny opis i fizyczną interpretację [8]:

- proces realizowany jest w jednym aparacie, zapewniającym przeciwnieprądowy kontakt faz,
- reakcja chemiczna jest odwracalna,
- reakcja chemiczna przebiega tylko w fazie ciekłej,
- reakcja zachodzi wyłącznie w obecności katalizatora homogenicznego lub heterogenicznego. Warunkiem wstępnym do projektowania destylacji reaktywnej jest znajomość równowagi fazowej układu, którą dla mieszaniny trójskładnikowej opisuje równanie:

$$x_{an} = \alpha_{ac}^n x_{a0} / N \quad x_{bn} = \alpha_{bc}^n x_{b0} / N \quad (2)$$

gdzie $N = a + (\alpha_{ac}^n - 1)x_{a0} + (\alpha_{bc}^n - 1)x_{b0}$

Z kolei równowaga chemiczna jest przestawiona za pomocą równania:

$$K_R = \prod_{i=1}^k x_i^{v_i} \quad (3)$$

a dla mieszanin nieidealnych koryguje się ją przez użycie współczynników aktywności γ_i :

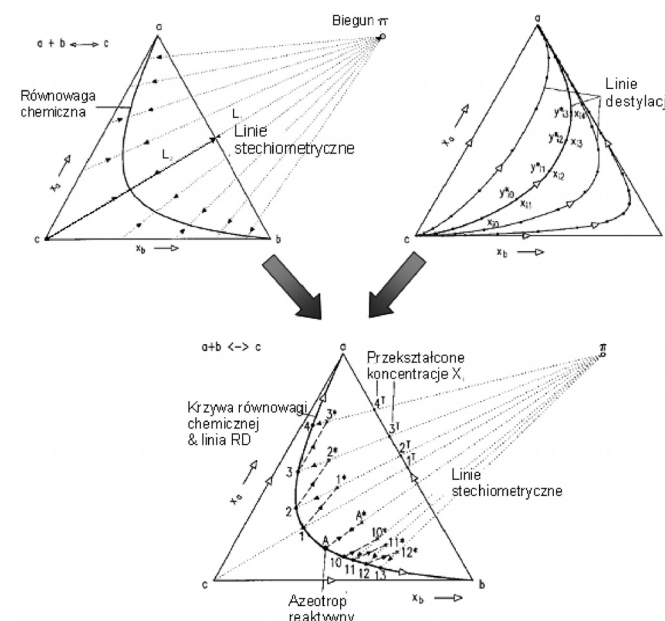
$$K_R = \prod_{i=1}^k (x_i \gamma_i)^{v_i} \quad (4)$$

W destylacji reaktywnej sytuacja ulega znacznej komplikacji, ponieważ równowaga fazowa nakłada się na równowagę chemiczną.

W konsekwencji przebieg reakcji chemicznej w kolumnie destylacyjnej przedstawia się za pomocą tzw. linii destylacji reaktywnej [12], których sposób wykreślenia przedstawia się następująco:

$$x_{i1} \rightarrow y_{i1}^* = x_{i1}^* \rightarrow x_{i2} \rightarrow y_{i2}^* = x_{i2}^* \rightarrow x_{i3} \rightarrow \dots \quad (5)$$

Kolejność kroków pokazano na rys. 2. Punkt startowy 1 leży na krzywej równowagi chemicznej. Stężenie fazy parowej y_{i1}^* , będącej w równowadze z koncentracją składnika w fazie ciekłej x_{i1} , przedstawia punkt 1*. Kondensacja tej pary generuje ciecz o stężeniu x_{i2} , która jest przemieniana drogą reakcji chemicznej do stanu x_{i2} (punkt 2). Kierunek konwersji określony jest linią stechiometryczną, przechodzącą przez punkt 1*. Wielokrotne powtórzenie tej procedury prowadzi do utworzenia kolejnych punktów leżących na krzywej równowagi. W ten sposób zostaje ustanowiona linia destylacji reaktywnej, począwszy od punktu 1 a skończywszy na lotnym komponencie a . Dla mieszaniny trójskładnikowej linia destylacji reaktywnej pokrywa się z krzywą równowagi. Do szczególnej sytuacji może dojść, gdy w jakimś dowolnym punkcie A należącym do linii równowagi chemicznej, równowaga fazowa pokrywa się z linią stechiometryczną. Stan ten określany jest mianem azeotropu reaktywnego [9].

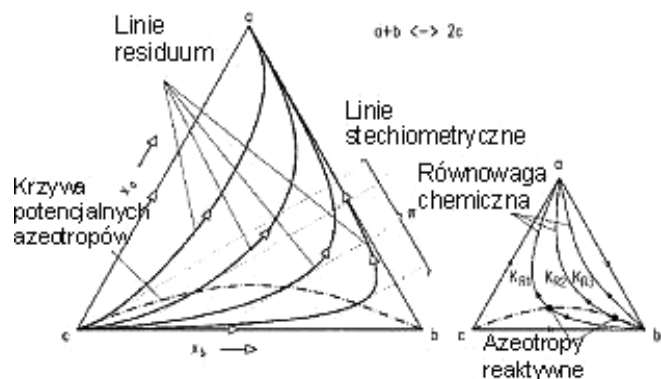


Rys. 2. Efekt nałożenia równowagi chemicznej na równowagę fazową. Konstrukcja linii destylacji reaktywnej dla układu $a + b - c$; współczynniki lotności względnej wynoszą $\alpha_{ac} = 3$ oraz $\alpha_{bc} = 2$ [8]

Do ich powstania dochodzi, gdy ciecz, pochodząca z kondensacji pary, w wyniku reakcji chemicznej jest konwertowana do punktu o takiej samej koncentracji. Efekt destylacji jest więc kompensowany poprzez reakcję chemiczną. Warunkiem koniecznym wystąpienia azeotropu reaktywnego jest współliniowość stycznej krzywej równowagi fazowej i linii stechiometrycznej.

Na rys. 3 pokazano linie składu dla reakcji $a + b - 2c$, gdzie a – składnik najbardziej lotny, c – najmniej lotny. Linie stechiometryczne są do siebie równoległe, co wynika ze stechiometrii reakcji. Punkty styczności tworzą krzywą (linia przerywana), biegnącą od reagenta c do b . Azeotrop reaktywny (w tym przypadku dodatni) tworzy się wówczas jedynie w miejscu przecięcia się krzywej równowagi z linią potencjalnych azeotropów (mały trójkąt).

Również w przypadku reakcji przebiegającej w obecności inertów, reakcji bocznych oraz reakcji w układach czteroskładnikowych możliwe jest tworzenie azeotropów reaktywnych. Opis ich jest nieco bardziej skomplikowany i ko-



Rys. 3. Wyznaczanie azeotropów reaktywnych dla reakcji $a + b - 2c$. Azeotrop reaktywny dodatni [8]

niecznym staje się wykorzystanie metody transformacji stężeń opracowanej przez autorów w pracy [10]. Umożliwia to uproszczenie układu i jego projekcję z trójwymiarowego czworokąta do dwuwymiarowego, tj. płaszczyzny.

Możliwość pojawienia się azeotropu reaktywnego stanowi istotne ograniczenie procesu destylacji reaktywnej. Niemniej jednak istnieje niewielka możliwość manipulowania położeniem azeotropów za pomocą zmiany ciśnienia operacyjnego w kolumnie. Układ może posiadać bowiem więcej niż jedną krzywą potencjalnych azeotropów reaktywnych. Jednocześnie należy zaznaczyć, że w praktyce istnieją również bardziej złożone systemy, gdzie mogą występować zarówno azeotropy reaktywne i niereaktywne. [9].

Projektowanie procesu destylacji reaktywnej

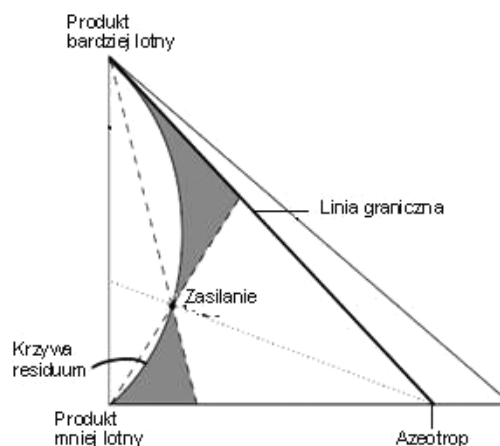
W ramach projektów pod nazwą *Brite-Euram* (1996–1998) [6] powstało wiele metod służących do projektowania destylacji reaktywnej, a mających na celu uproszczenie procesu. Z kolei *INTINT* (2003–2006) [7] przyniósł postęp w rozwoju wnętrza i wypełnień kolumn RD. Bogata literatura ostatnich kilkunastu lat wskazuje na szeroką gamę analiz, metod projektowania i optymalizacji procesów destylacji reaktywnej [2, 9, 11–13]. Kompleksowe projektowanie procesu RD obejmuje powiązane ze sobą etapy:

- studium wykonalności procesu RD,
- projekt wstępny,
- dobór wyposażenia wnętrza kolumny,
- przenoszenie skali,
- wstępna analiza zastosowania modelu EQ lub NEQ,
- kontrola procesu oraz optymalizacja.

Aktualnie zainteresowanie badaczy skupia studium wykonalności, dobór wypełnień kolumn oraz przenoszenie skali.

Studium wykonalności

Najprostszym, zarazem najlepszym narzędziem do wykonania wstępnego studium wykonalności RD jest analiza RCM (*Residue Curves Maps*), [13]. Linie residuum, prócz przedstawienia składu mieszaniny i produktów, są również użyteczne przy określaniu ograniczeń oraz strategii prowadzenia procesu. Konstrukcja obszaru pracy (obszar zakresowany) dla destylacji klasycznej przedstawia (Rys. 4). Gdy na trójkątny wykres naniesione zostaną składy azeotropów, otrzymuje się obszar graniczny destylacji. Produkty końcowe jako i punkt oznaczający strumień zasilający kolumnę powinny znajdować się po jednej stronie linii granicznej. Linie przerywane wyty-



Rys. 4. Konstrukcja wykresu linii residuum dla realnej destylacji w układzie trójskładnikowym [3]

czają skład dla górnej i dolnej części kolumny (linie operacyjne). Metodę tę można z powodzeniem stosować również dla układów destylacji z reakcją chemiczną. RD pokonuje ograniczenia tradycyjnej destylacji (np. azeotropy). Kolejnym krokiem jest dokładne rozpoznanie procesu od strony reakcji chemicznej. Wyodrębniono dwa rodzaje warunków operacyjnych dla układów homogenicznych, gdzie [2]:

- konwersja kontrolowana jest przez koncentracje składnika usuwanego przez destylację,
- konwersja uzależniona jest głównie od czasu przebywania reagentów i stałej szybkości.

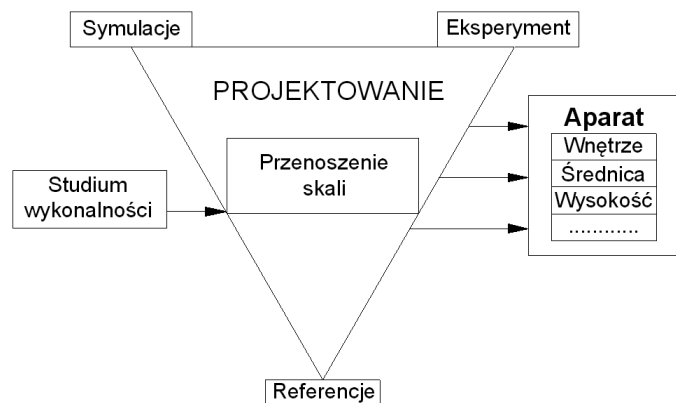
Reakcje o niskiej szybkości wymagają wyższych czasów przebywania – reaktor CSTR lub kaskady takich aparatów. Dla układów, w których lotność względna składnika jest wyjątkowo wysoka, wystarczy użyć jednego stopnia rozdziału na przykład wyparki.

Przenoszenie skali

Uważa się, że proces destylacji prowadzonej w aparatach kolumnowych jest dobrze poznany. Zbudowanie wysoko-sprawnej kolumny o skali przemysłowej również nie stanowi problemu [9]. Pewne komplikacje mają miejsce w sytuacji gdy następuje kombinacja destylacji z reakcją chemiczną. Rodzi to konieczność ponownego przeanalizowania powiększania skali kolumn rektyfikacyjnych i reaktorów chemicznych w ujęciu wspólnym. Przy przenoszeniu skali dla reaktorów chemicznych dyskusji poddaje się [15]: kinetykę reakcji właściwą dla określonych warunków, wpływ zakłóceń dynamiki przepływu strumieni i objętości reaktora, wykorzystanie zupełnie innych urządzeń niż w skali laboratoryjnej. Istotne są również: starzenie się katalizatora, korozja, zanieczyszczanie surowców, aspekty bezpieczeństwa, względy ekonomiczne. Wymienione spostrzeżenia znajdują też odbicie w destylacji reaktywnej. Zaburzenia oraz spadek konwersji w kolumnie RD tłumaczy się możliwością wystąpienia [2, 14]:

- niepełnego zwilżenia powierzchni katalitycznej, wywołanej nieprawidłową dystrybucją cieczy w wypełnieniu,
- zaburzeń procesu przenoszenia masy,
- formowaniem gradientów temperatur w wypełnieniu.

Na rys. 5 przedstawiono związek pomiędzy przenoszeniem skali a parametrami i narzędziami projektowymi. Pomijając podstawowe pytania dotyczące średnicy aparatu, wysokości, użytego wypełnienia, pamiętać należy o dwóch różnych strategiach postępowania: dla układów heterogenicznych i homogenicznych. Zagadnienia te rozwiązuje się za pomocą symula-



Rys. 5. Wzajemne zależności narzędzi projektowych [12]

cji, opartych na zebranych kompletach danych. Eksperymenty i referencje już działających instalacji służą za bazy danych, poddawane nieustającej weryfikacji i zasilające modele symulacyjne. Dopóki zagadnienia nie zostaną rozwiązane przenoszenie skali destylacji reaktywnej nie będzie możliwe bez użycia drogiej instalacji półtechnicznych.

Wnętrza kolumn w destylacji reaktywnej

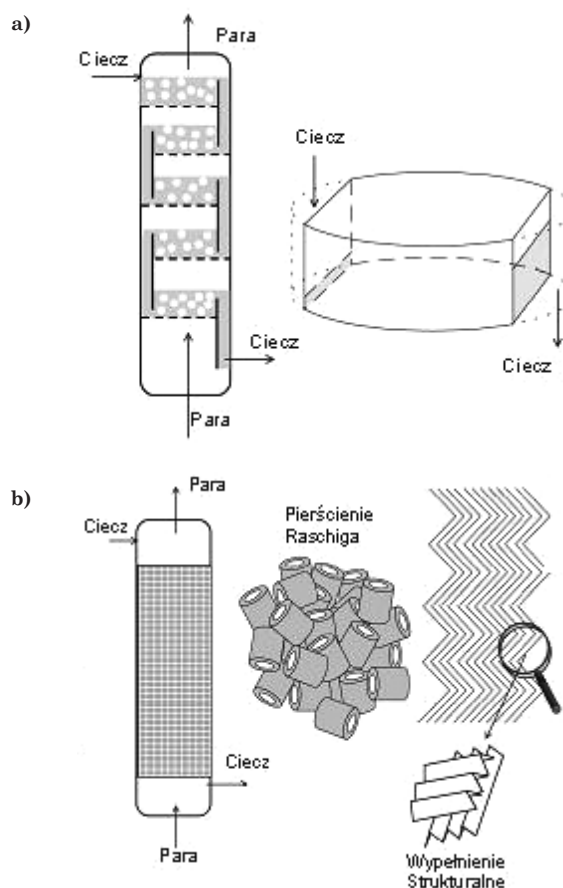
Dobór wyposażenia wnętrza kolumny RD znacznie różni się od stosowanego w przypadku tradycyjnych aparatów destylacyjnych. Wnętrza kolumn destylacyjnych powinny zapewniać rozwinięcie dużej powierzchni separacyjnej gaz-ciecz oraz wysoką przepustowość. W destylacji reaktywnej wymagane jest zaś zapewnienie wysokiego stopnia zatrzymania cieczy i/lub katalizatora w kolumnie, co jest konsekwencją przeprowadzanej reakcji chemicznej.

Homogeniczna RD

W homogenicznej RD reakcja zachodzi w fazie ciekłej. Proces ten realizowany jest zwykle w przeciwnym kontakcie gaz-ciecz przy użyciu kolumny półkowej (Rys. 6a) lub z wypełnieniem kształtkowym bądź strukturalnym (Rys. 6b). Wypełnienie w tym przypadku ma charakter inertywny tj. nie posiada własności katalitycznych. Zapewnia ono rozwinięcie powierzchni międzyfazowej oraz właściwą dystrybucję cieczy w aparacie, a także zapobiega zjawisku wstecznego mieszania fazy ciekłej. Z punktu widzenia wydajności reakcji, istotnym jest zwiększenie stopnia kontaktu reagentów w fazie ciekłej, a tym samym zwiększenie zatrzymania cieczy w aparacie. Kolumny z wypełnieniem usypanym wykazują stosunkowo małą ilość cieczy zawieszanej na wypełnieniu (*hold up*), dlatego też półki kołpakowe bądź sitowe wydają się być bardziej wskazane (Rys. 6a). W celu zwiększenia zatrzymania cieczy stosuje się półki przepływu wstecznego z dodatkowymi zbiornikami cieczowymi [16]. Podnosząc z kolei wysokość przelewów uzyskuje się wysoki stopień zatrzymania fazy ciekłej.

Heterogeniczna RD

W heterogenicznej destylacji reaktywnej reakcja chemiczna zachodzi również w fazie ciekłej, a katalizator jest obecny w postaci ciała stałego. Ziarna katalizatorów są zwykle rozmiarów 1–3 mm. Większe wymiary powodują ograniczenia dyfuzyjne wewnątrz drobiny [2]. W celu przewyciężenia pewnych ograniczeń wynikających z zalania cząstek katalizatora płynem, opakowane są one drucianymi siatkami. Tak

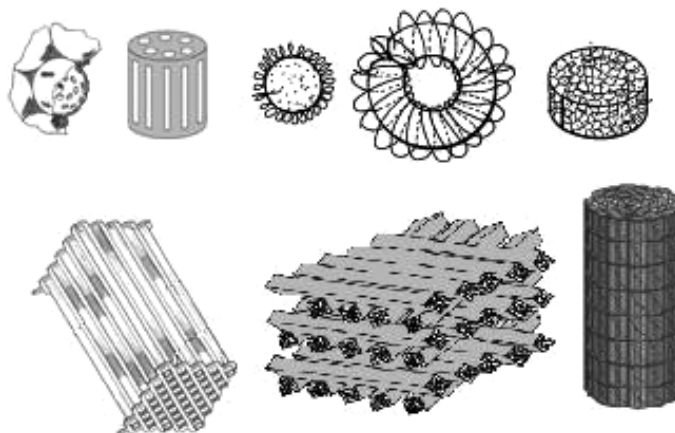


Rys. 6. a) przeciwny kontakt cieczy – para w kolumnie półkowej. b) kolumna o przeciwnym kontakcie para – cieczy z wypełnieniem usypanym lub strukturalnym [2]

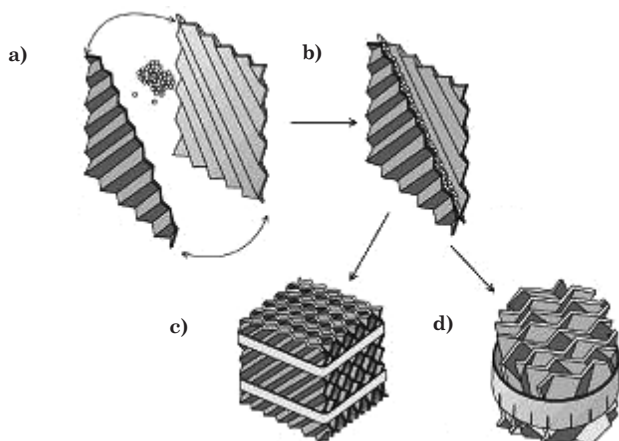
utworzone struktury często nazywane są kopertami. Wyróżnia się wśród nich kilka zasadniczych kształtów:

- porowate kulki [17], pojemniki cylindryczne [18], koperty z siatki drucianej o kształtach kul, pastylek, torusów [19] (Rys. 7),
- siatki zwijane w bale lub rurki [17, 20], bale katalityczne [21] (Rys. 7),
- faliste warstwy siatek lub perforowanych cienkich blaszek przekładane warstwami katalizatora [22–25] (Rys. 8).

Najpowszechniej stosowane jest wypełnienie zaprojektowane przez kompanie *Sulzer* i *Koch-Glitsch* zbudowane z perfo-



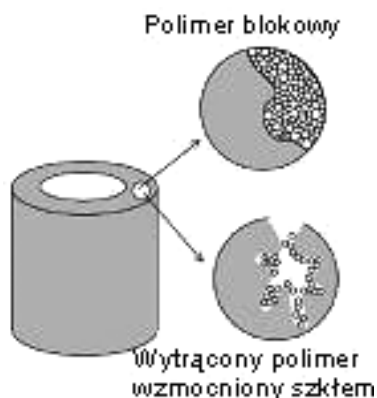
Rys. 7. Porowate kulki, pojemniki z katalizatorem o różnych kształtach. Rurki zamontowane w ramach lub spoczywające luźno wypełnione katalizatorem. Bale katalityczne [17–21]



Rys. 8. Wypełnienie przełożone warstwami katalizatora. (a) katalizator wciśnięty pomiędzy dwie powyginane, perforowane blaszki. (b) elementy są łączone naprzemianlegle i owijane taśmą. Wypełnienie w postaci struktury sześcienniej (c) i cylindrycznej (d) (Sulzer, Koch-Glitsch) [24]

rowanych płytek odsuniętych od siebie na odległość 1–5 cm (Rys. 8). Katalizator umieszczony jest naprzemianlegle z warstwami nie reaktywnymi. Wypełnienie o takiej budowie jest obecnie najchętniej stosowanym ponieważ charakteryzuje się lepszą niż bale katalityczne radialną dystrybucją cieczy wewnątrz struktury. Przepływająca ciecz zmienia kierunek swojego przepływu kontaktując się z parą w układzie krzyżowym.

Alternatywę dla przedstawionych powyżej rozwiązań wewnątrz kolumn przedstawiono w publikacjach [26, 27]. Konceptcja ta polega na wykonaniu wypełnienia kształtkowego aktywnego katalitycznie (Rys. 9). Aktywne pierścienie Raschiga mogą być wytworzone przy użyciu polimeryzacji blokowej. Cechują je jednak pojawiające się na skutek pęcznienia osmotycznego, duże naprężenia mechaniczne.

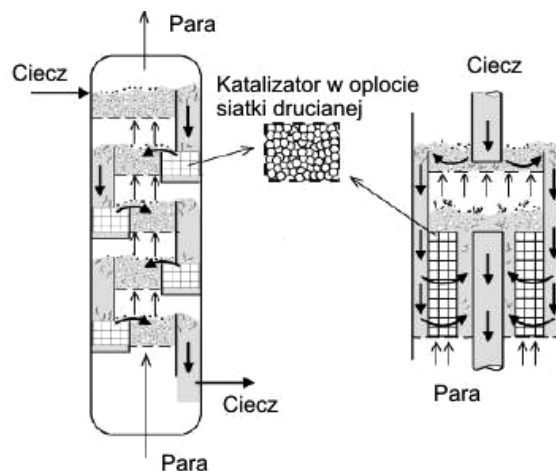
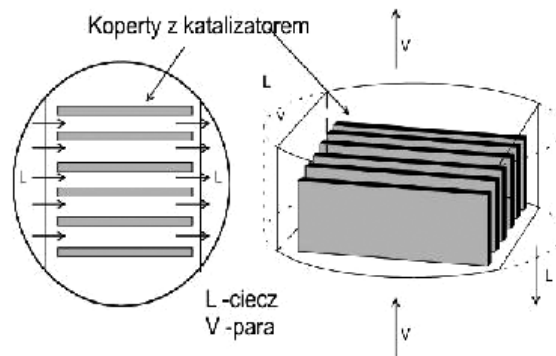


Rys. 9. Katalitycznie aktywowany pierścień Raschiga [26]

Podsumowując, idealna konfiguracja wnętrza kolumny powinna zapewniać (nie uwzględniając aspektów ekonomicznych):

- wystarczające zatrzymanie cieczy,
- zatrzymanie katalizatora,
- dobry kontakt fazy ciekłej z parową oraz katalizatorem,
- dobrą wymianę masy,
- niski spadek ciśnienia.

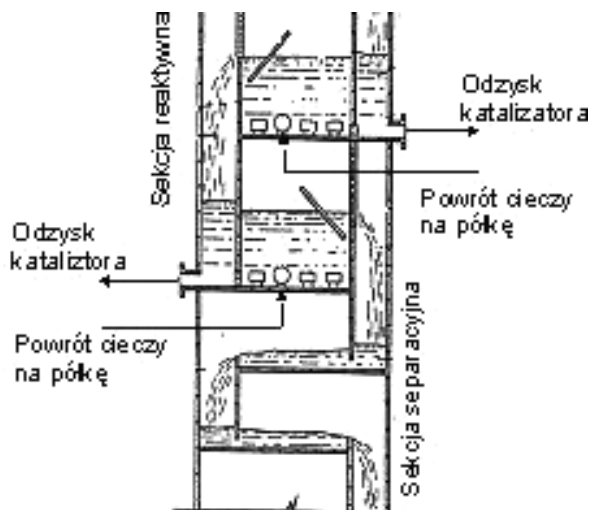
Naturalne jest, że pogodzenie tych wszystkich wymagań w jednym rozwiązaniu aparaturowym staje się trudne bądź



Rys. 10. Rozwiązania kolumn półkowych dla heterogenicznej destylacji reaktywnej (RD) [2]

nierozwiązywalne. Dla wielu procesów separacji korzystniejsze warunki można uzyskać w kolumnach półkowych. Mają one liczne zalety w stosunku do kolumn ze złożem kształtkowym:

- zapewniają łatwiejszą dystrybucję cieczy,
- są bardziej odporne na zanieczyszczenia,
- masa kolumny półkowej równoważnej w działaniu kolumnie wypełnionej jest niższa,
- kolumna półkowa znosi dowolnie małe zasilanie cieczą, jak też pozwala stosować większe zasilania niż kolumna wypełniona, która może ulegać zachłystywaniu i efektom mieszania osiowego.



Rys. 11. Złoże katalizatora w postaci zawiesiny [30]

Uwagę przyciągają koncepcje polegające na umiejscowieniu złożeń katalizatora w kolumnach półkowych:

- pionowo ułożone prostokątne koperty z siatki drucianej wypełnione katalizatorem [28] (Rys. 10a),
- pojemniki z katalizatorem umiejscowione wzdłuż strumienia opadającego, bądź w pobliżu jego wyjścia [29] (Rys. 10b),
- kolumny półkowe z katalizatorem utrzymywanym w stanie zawiesiny w strumieniu przepływającym przez półki [30] (Rys. 11).

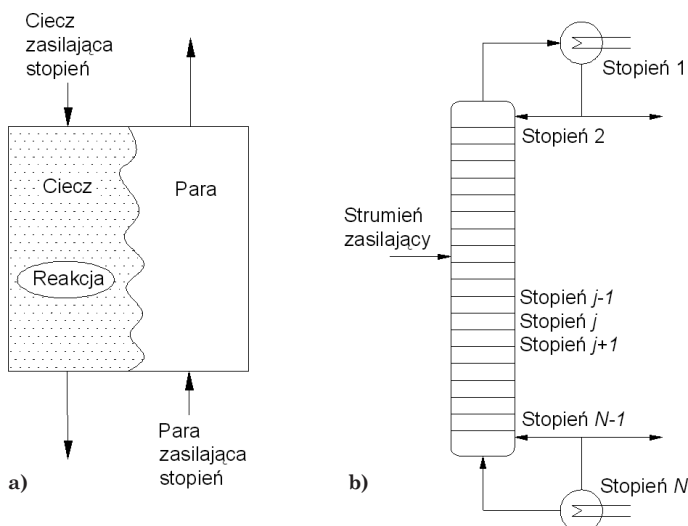
W ostatnim przypadku, pojawia się problem mechanicznego zużycia katalizatora poprzez wzajemne ścieranie się jego drobin. Uporano się z tym poprzez okresową wymianę i regenerację złoża przez króćce recyrkulacyjne.

Modelowanie

Na przebieg destylacji reaktywnej silny wpływ wywiera szereg parametrów. Znaczna czułość parametryczna procesu wynika ze złożonych interakcji między równowagą fazową, przebiegiem reakcji oraz hydrauliką aparatu. Podejście uwzględniające przebieg reakcji, zwykle o silnie nieliniowej kinetyce, wprowadza zupełnie nowe pojęcia oraz zwiększa problemy natury obliczeniowej. W zależności od stopnia złożoności przy opisie procesów destylacji reaktywnej możliwe są różne kombinacje modeli uwzględniających zarówno reakcję chemiczną oraz międzyfazowe przenoszenie masy.

Model równowagi EQ

Równania stosowane w obliczeniach modelu równowagi dla klasycznej destylacji oparte są na opisie międzyfazowego kontaktu cieczy i pary na stopniu równowagowym [31]. Podejście to rozszerzono o destylację z reakcją chemiczną i przedstawiono w pracy [32]. Idę stopnia równowagi EQ (*Equilibrium*) obrazuje (Rys. 12a). Schemat kompletnego modelu, zawierającego następujące po sobie stopnie równowagi przedstawia (Rys. 12b). Numerację zaczyna się od deflegmatora, przypisując pozycję 1. Rozpatrywany stopień zasilany jest strumieniem pary ze stopnia niższego $j+1$ oraz strumieniem cieczy ze stopnia wyższego $j-1$. Kontaktują się one ze świeżym lub recyrkulującym strumieniem zasilającym. Konsekwentnie zakłada się, że opary i ciecz opuszczające stopień j pozostają w równowadze. Reakcja chemiczna zachodzi w określonej ob-



Rys. 12. Model równowagi EQ destylacji reaktywnej a) model, b) kolumna półkowa

jętości fazy ciekłej. Komplet równań używanych do opisu modelu stopnia równowagi znany jest pod skrótem *MESH* (*Material, Equilibrium, Summation, Enthalpy*) [31, 32].

Rzeczywiste procesy destylacji nie mają charakteru równowagowego. Standardowym sposobem wyeliminowania tej trudności jest zastosowanie w równaniach modelowych stopnia sprawności. Najczęściej tutaj używaną jest sprawność *Murphree'go*:

$$E_j^{MV} = \frac{\bar{y}_{iL} - y_{iE}}{y_i^* - y_{iE}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Dla roztworów wieloskładnikowych sprawność umowna może osiągać wartości większe od jedności i mniejsze od zera. Wynika to stąd, że strumień dyfuzyjny składnika zależy nie tylko od siły napędowej własnej, ale również od sił napędowych innych składników [33]. Do oceny jakościowej zabudowy wewnątrz kolumn wypełnionych wykorzystuje się zwykle wielkość *HETP*. Jeśli wykorzystuje się sprawność, to występuje ona jako parametr zmienny, dopasowywany do danych eksperymentalnych [2].

Model braku równowagi NEQ

Model braku równowagi na stopniu opiera się na oddzielnych bilansach strumieni cieczy i pary. W jego skład wchodzi równania oraz zależności opisujące bilans materiałowy, energii, równowagę fazową a także sposób przenoszenia masy i przewodzenia ciepła. Uwzględnia się też dodatkowo równania hydrauliczne. Może on być rozumiany jako wydzielony przekrój kolumny wypełnionej bądź rozważany jako pojedyncza półka [32]. Kolumna składa się z wielu tak rozumianych stopni. Model NEQ zakłada, że temperatury w fazie ciekłej i parowej są różne. Dodatkowo wyznacza się równania hydrauliczne uwzględniające spadek ciśnienia wzdłuż stopnia, potrzebny do estymacji współczynnika przenikania masy [33]. Model NEQ wymaga znajomości hydrauliki oraz charakterystyk procesowych stosowanych wypełnień aparatów kolumnowych. Warunkują one między innymi poprawne określenie zatrzymania cieczy oraz uzyskanie współczynników przenikania masy i ciepła. Równie ważnymi, nie tylko ze względu na rozpoznanie równowagi fazowej, są własności termodynamiczne układu. Pozwalają one obliczyć siły napędowe wymiany masy. Nie bez znaczenia pozostają też pewne właściwości fizyczne jak napięcie powierzchniowe, współczynniki dyfuzji i lepkość.

Mnogość parametrów i zależności między nimi sprawiają, że znalezienie rozwiązania modelu nie należy do najprostszyc. Najczęściej stosuje się w tym celu metodę iteracyjną *Newtona* [33].

Model NEQ dla reakcji homogenicznej

Rozważania układu homogenicznego należy rozpocząć od założenia, że reakcja chemiczna zachodzi wyłącznie w fazie ciekłej. Katalizator jest obecny w tej samej fazie. Procesu przenoszenia masy z fazy parowej do ciekłej w układzie jednorodnym przedstawiono na rys.13a. Jak można zauważyć posłużono się teorią *Whitmanna* (model filmu) [33], zakładając istnienie hipotetycznych warstw granicznych po stronie cieczy i gazu. Główne opory wnikania masy dla obu faz tkwią w warstewkach, gdzie przepływ ma charakter laminarny. W myśl tej koncepcji rozważa się następujące etapy:

- transport masy przez warstwę graniczną fazy gazowej,
- transport masy w filmie ciekłym z reakcją chemiczną,

– reakcję chemiczną zachodzącą w objętości cieczy.

Jeżeli szybkość reakcji chemicznej jest mała, można przyjąć, że strefa reakcyjna leży w rdzeniu cieczy. W rozważaniach szybkiej reakcji chemicznej bierze się pod uwagę zastępczą warstwę po stronie fazy ciekłej i rozpatruje się dyfuzję substratów oraz produktów.

Model NEQ reakcji heterogenicznej

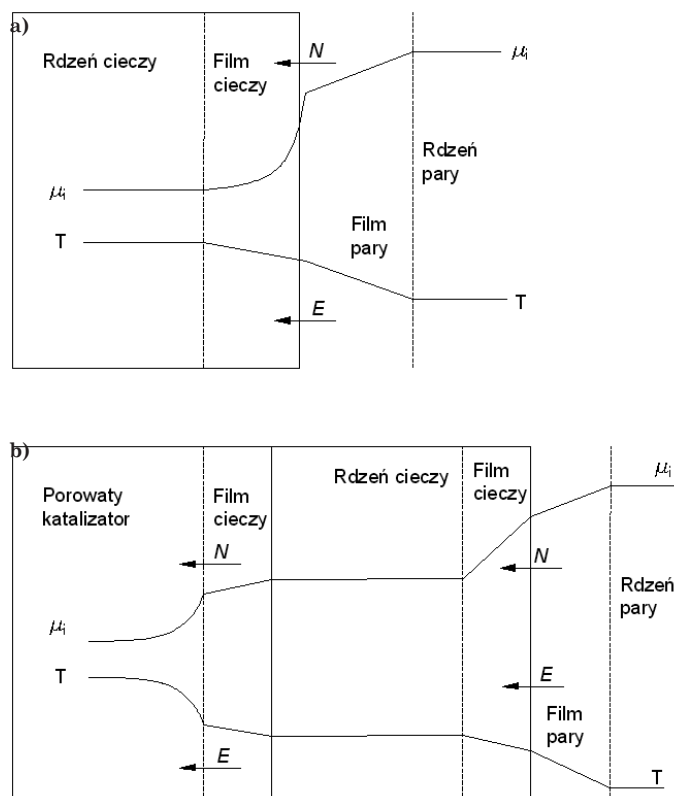
Nośnikami dla nich są struktury wypełniające wnętrze kolumny. W tym wypadku (Rys.13b) sposób przenoszenia masy jest nieco bardziej skomplikowany niż dla omówionego wyżej modelu. Wyróżnia się kolejno następujące etapy:

- transport substratów z rdzenia fazy parowej do rdzenia cieczy,
- dyfuzja substratów z rdzenia cieczy do powierzchni katalizatora,
- jednoczesna dyfuzja masy z reakcją chemiczną wewnątrz porów katalizatora,
- desorpcja a potem dyfuzja produktów z powierzchni katalizatora do rdzenia cieczy,
- transport produktów reakcji z fazy ciekłej do parowej.

Stosowane są dwa podejścia, które ujmują powyższe mechanizmy przenoszenia masy w układzie: *model pseudohomogeniczny* oraz *heterogeniczny*. Najprostszym wydaje się być potraktowanie reakcji heterogenicznej jako pseudohomogenicznej. Nie wyszczególnia się wówczas procesów dyfuzyjnych wewnątrz porów katalizatora ani na jego powierzchni. Cały proces traktuje się jako reakcję, a objętość reakcyjna przypisywana jest całej ilości stałego katalizatora obecnego na rozważanym stopniu separacyjno-reakcyjnym.

Przemysłowe aplikacje RD

Jednym ze ważniejszych przykładów zastosowań procesu destylacji na skalę przemysłową jest produkcja eterów paliwowych: MTBE (eter metylo-tert-butyłowy), TAME (eter metylo-tert-amylowy) i ETBE (eter etylo-tert-butyłowy). Najbardziej spektakularnym osiągnięciem destylacji reaktywnej jest produkcja octanu metyłu rozpoczęta przez korporację *Eastman-Kodak Chemicals* w roku 1984 [4], gdzie kombinację dziewięciu kolumn destylacyjnych i reaktora zastąpiono jedną kolumną reaktywną. Pociągnęło to za sobą ogromne korzyści i oszczędności przy jednocześnie wysokiej



Rys. 13. a) model przenikania masy w homogenicznej RD, b) przenikanie masy w układzie heterogenicznym z porowatym katalizatorem

czystości produktu finalnego. Taka demonstracja możliwości RD zaowocowała ogromną ilością prac oraz badań na całym świecie. Zestawienie w tabl. 2 ukazuje jedynie wąski zakres możliwości aplikacyjnych tego procesu. Do najchętniej adaptowanych reakcji chemicznych katalizowanych homo lub heterogenicznie należą: estryfikacja, transestryfikacja, eteryfikacja, acetalizacja, hydrogenizacja, alkilacja, hydratacja, krakowanie, etc. Ilość przemysłowych aplikacji destylacji reaktywnej jest bardzo rozległa [50].

Uwagę przyciągają również procesy usuwania lub odzysku chemikaliów rozproszonych w procesach technologicznych lub

Tablica 2

Wybrane ważniejsze aplikacje przemysłowe RD

Typ reakcji	Reakcja/Proces	Katalizator	Literatura
Eteryfikacja	Metanol + izobuten = MTBE	Amberlyst-15	[36]
	Etanol + tert-butanol = TAME	Amberlyst 15	[37]
	Etanol + tert-butanol = ETBE + woda	ZSM 12, Amberlyst-36	[38]
Estryfikacja z alkoholem	Kwas octowy + metanol = octan metyłu + woda	Amberlyst-15, 36 Dowex W X-8	[39]
	Kw. octowy + butanol = octan butylu + woda	Żywice jonowymienne	[40, 41]
Hydrolyza	Octan metyłu + woda = metanol + kw. octowy	Katalizator kwasowy	[42]
	Mrówczan metyłu + woda = metanol + kw. mrówkowy	Żywice jonowymienne	[43]
Acetalizacja	Metanol + formaldehyd = metylal + woda	Żywice jonowymienne	[44]
Hydratacja/dehydratacja	Benzen + wodór = cukloheksan	Katalizator niklowy	[45]
	tert-butanol = izobuten + woda	Amberlyst-15	[46]
Alkilacja	Benzen + propylen = kumen	Beta-zeolite	[47]
	Benzen + etylen/propylen = benzen alkilu	Zeolite-β	[48]
Aminowanie	Tlenek etylenu + amoniak = etanoloaminy	–	[49]

rozcieńczonych roztworach. Pośród godnych uwagi można wymienić [34, 35, 50]:

- usuwanie kwasu octowego z rozcieńczonych roztworów wodnych,
- odzysk octanu metylu, etylu z roztworów wodnych,
- odzysk formaldehydu ze strumieni odpadowych,
- odzysk kwasu glioksalowego,
- usuwanie składników węglowych z fenolu.

RD staje się interesującym rozwiązaniem dla systemów ochrony środowiska. Umożliwia efektywne usuwanie niepożądanych składników, neutralizację oraz oczyszczanie odpadowych strumieni wodnych.

Destylacja reaktywna stanowi ciekawą alternatywą dla wielu procesów chemicznych. Generalizując, rozwiązanie takie może być zastosowane w trzech podstawowych przypadkach: gdy reakcja może być prowadzona przy dużym nadmiarze jednego z reagentów, w sytuacji niekorzystnego położenia stanu równowagi reakcji oraz gdy rozdzielane w klasycznej rektyfikacji składniki wykazują zbliżone lotności lub tworzą azeotropy. Ponadto charakterystyczna dla tego procesu poprawa selektywności i wzrost konwersji zapewnią oszczędności finansowe i lepszą kontrolę nad procesem.

Oznaczenia

- α – lotność względna
- γ – współczynnik aktywności składnika
- π – położenie bieguna
- H – uśredniony skład molowy pary opuszczającej półkę,
- y_{iE} – skład molowy pary pod półką,
- x – skład molowy cieczy,
- y_i^* – skład molowy pary w równowadze z cieczą opuszczająca półkę,
- E_j^{MV} – sprawność *Murphree'go*
- K_R – stała równowagi chemicznej
- CD – destylacja katalityczna (*Catalytic Distillation*)
- EQ – równowaga (*Equilibrium*)
- MESH – komplet równań bilansowych (*Material, Equilibrium, Summation, Enthalpy*)
- NEQ – brak równowagi (*Nonequilibrium*)
- RD – destylacja reaktywna (*Reactive Distillation*)
- RCM – wykres linii residuum (*Residue Curves Maps*)
- CSTR – reaktor przepływowy z całkowitym wymieszaniem (*Continuous Stirred-Tank Reaktor*)
- HETP – wysokość równoważna półce teoretycznej (*Height Equivalent to the Theoretical Plate*)
- MTBE – eter metylo-tert-butyłowy
- ETBE – eter etylo-tert-butyłowy
- TAME – eter tert-amylometylo-

LITERATURA:

1. A.A. Backhaus: US Patent 1400849, 1921.
2. K. Sundmacher, A. Keinle: *Reactive Distillation. Status and Future Directions*; Wiley VCH, 2002.
3. G.H. Schoenmakers, B. Bessling: *Chem. Eng. & Proc.*, 42, 145, (2003).
4. J. Stichlmair, T. Frey: *Chem. Eng. & Tech.* 22, 95, (1999).
5. R. Taylor, R. Krishna: *Chem. Eng. Sci.* 55, 5183, (2000).
6. The Industrial and Materials Technologies (Brite-Euram III) programme 1994-1998 (archiw.) <http://cordis.europa.eu/brite-euram/home.html>
7. Intelligent Column Internals for Reactive Separations, Chem. Eng. Dept., Dortmund University (2009): <http://www.cpi.umist.ac.uk/intint/>
8. T. Frey, J. Stichlmair: *Chem. Eng. Technol.*, 22, 11, (1999).
9. J. Stichlmair, J. Fair: *Distillation: Principles and Practices*, WILEY VCH, 1998.
10. S. Ung, M. Doherty: *Chem. Eng. Sci.* 50, 23, (1995).
11. Y. Avamenko, A. Kraslawski: *Chem. Eng. & Proc.*, 44, 609, (2005).
12. A. Tuchlenski, D. Beckmann, R. Janowsky: *Chem. Eng. Sci.*, 56, 387, (2001).
13. C. Almeida-Rivera, J. Grievink: *Com. Chem. Eng.*, 208, 17, (2004).
14. A. Hoffmann, A. Górak: *Chem. Eng. & Proc.*, 43, 383, (2004).
15. G. Donati, R. Paludetto: *Catalysis Today*, 34, 483, (1997).
16. J.M. van Baten, R. Krishna: *Chem. Eng. Sci.* 57, 1531, (2002).
17. M. Bucholz, R. Pinaire, M. Ulowitz: EP 448884B1, 1993.
18. K.H. Johnson: US Patent 5189001, 1993
19. L.A. Smith Jr.: US Patent 4443559, 1984.
20. W.A. Groten, D. Boker, C. Crossland: US Patent 5730843, 1998.
21. J. M. van Baten, J. Ellenberger, R. Krishna: *Chem. Eng. Sc.* 56, 813, (2001).
22. K. Johnson, A. Dallas: US Patent 5348710, 1994.
23. J.P. Stringaro: EP 433222A1, 1991.
24. J.P. Stringaro: US Patent 5470542, 1995.
25. A. Gelbein, M. Bucholz: US Patent 5073236, 1991.
26. J. Flato, U. Hoffmann: *Chem. Eng. Technol.*, 15, 193, (1992).
27. K. Sundmacher: PhD thesis, Universität Clausthal, 1995.
28. E.M. Jones: US Patent 453673, 1985.
29. A.P. Gelbein, M. Buchholz: Patent 5073236, 1991.
30. M.C. Marion, J.C. Viltard, P. Travers, I. Harter, A. Foresteire: US Patent 5776320,
31. R.W. Rousseau: *Handbook of process separation technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1987.
32. R. Taylor, R. Krishna: *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.
33. R. Krishnamurthy, R. Taylor: *AIChE J.*, 31, 449, 1985.
34. R. Neumann, Y. Sasson: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23, 654, (1984).
35. A. Sing, M. Sanjay, M. Mahajani: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2017, (2006).
36. Z. Qi, K. Sundmacher, E. Stein, A. Kienle, A. Kolah: *Sep. Pur. Tech.*, 26, nr 2-3, 147, (2000).
37. M. Kloeker, E. Kenig, A. Górak, K. Frączek, W. Salacki, W. Orlikowski: *Computer-Aided Chem. Eng.*, cf CA139:278386, 2003c.
38. A. Quintain, H. Itoh, S. Goto: *Reaction Engineering for Pollution Prevention*, cf CA 133: 107039, 2000.
39. T. Poepken, S. Steinigeweg, J. Gmehling: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, nr 6, 1566 (2001).
40. J. Lederer, J. Kolena, J. Hanika, W. Levering, O. Bailer, P. Moravek, Q. Smejkal, V. Macek: US Patent. 6458992, 2000.
41. R.S. Hiwale: M. Tech Dissertation, IIT Bombay, 2003.
42. C.A. Hoyme, E.F. Holcombe: US Patent. Appli.20020077501, 2002.
43. K. Saari, E. Tirronen, A. Vuori, M. Lahtinen: US Patent 6429333, 2002.
44. J. Hehlmann, A. Górak, A. Kołodziej, S. Trybuła, K. Tetrelak: Projekt badawczy – grant własny Nr 3T09C 04827, Gliwice, 2007.
45. G.R. Gilder: US Patent 6187980, 2001.
46. L.C. Abella, P.L. Gaspillo, H. Itoh, S. Goto: *J. Chem. Eng. Japan*, 32, nr 6, 742, (1999).
47. D. Li, G. Cao, J. Zhang, S. Song, Z. Wang, X. Yu: *Shiyou Huagong*, 30, nr 5, 351, (2001).
48. D. Netzer: US Patent 6252126, 2001.
49. R. DiGuilio, M.W. McKinney: US Patent 6075168, 2000.
50. S.H. Rameshwa, V. Nitin, S. Yogesh, M. Sanjay: *Int. J. of Chem. Reactor Eng.* 2, R1, (2004).