

Edward SOBCZAK¹, Tomasz RINGEL¹, Jerzy KASPRZAK²

e-mail: sobczake@utp.edu.pl

¹Katedra Technologii i Aparatury Przemysłu Chemicznego i Spożywczego, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

²Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna, Bydgoszcz

Matematyczny model równowagi destylacyjnej i jego zastosowanie do projektowania procesów destylacji i rektyfikacji

Wprowadzenie

Dwuskładnikowe równowagi destylacyjne można podzielić na doskonałe, które można opisać za pomocą równania $y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}$ oraz niedoskonałe posiadające azeotrop dodatni (o minimalnej temperaturze wrzenia) lub azeotrop ujemny (o maksymalnej temperaturze wrzenia).

Można wykazać korzystając z reguły Troutona ($L/T_{wrzenia} = 85 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), że lotność względna $\alpha = \frac{\gamma_A P_{A\infty}}{\gamma_B P_{B\infty}} \exp\left(\frac{85(T_B - T_A)}{RT}\right)$ zależy od temperatury (T) procesów destylacji czy rektyfikacji oraz według autorów [1, 2]

$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \exp\left(\frac{((1 + Ax_A/x_B)^2 - A(A + x_B/x_A)^2)B}{T}\right)$ zależy również od składu cieczy ($x_A = x$ i $x_B = 1 - x$).

Metodyka obliczeń

Dla układów destylacyjnych z azeotropem dodatnim, opracowano liniową zależność składu pary od składu cieczy wrzącej

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{\alpha} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{x}{\alpha_z} = ax + b \quad \wedge \quad x \in [0; \alpha_z] \quad (1)$$

gdzie $\alpha = 1/b$ oraz $\alpha_z = (1 - b)/a$

Powyzszą zależność wykorzystano do obliczania procesu destylacji prostej dla roztworów z azeotropem dodatnim, po przeprowadzeniu całkowania równania bilansu masy $d(Sx) = ydS$

$$\frac{D}{S} = 1 - \left(\frac{x_w}{x_z}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \left(\frac{\alpha_z - x_z}{\alpha_z - x_w}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \quad (2)$$

$$x_{D1} = x_w + \frac{(x_s - x_w)S}{D} \quad (3)$$

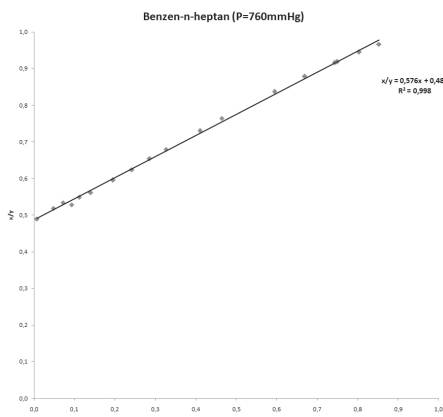
Na podstawie dostępnych danych literaturowych [5, 6] zawierających dwuskładnikowe układy równowagowe z azeotropem dodatnim lub roztwory doskonałe wyznaczono parametry równania (1), tj.: współczynnik lotności (α), oraz stężenie azeotropowe (α_z). Wyniki obliczeń zamieszczono w tab. 2. Przykład liniowej zależności $x/y = ax + b$ układu (benzen – n-heptan pod ciśnieniem $P = 760 \text{ mmHg}$), przedstawiono na rys. 1. Liczbę pólk teoretycznych obliczono metodą według [3, 4] dla przyjętych przez Autorów jednakowych składów cieczy $x_s = 0,22$, $x_w = 0,02$ i $x_D = \alpha_z - 0,02$, stanu cieplnego surówki $e = (c\Delta T + r)/r = 1,11$ (liczba e wyraża stosunek ciepła potrzebnego do odparowania 1 mola surówki do molowego ciepła parowania surówki) oraz dla przyjętego optymalnego punktu przecięcia linii operacyjnych: $x_z = (x_s + x_m)/2$ i $y_z = (ex_z - x_s)/(e - 1)$ wyznaczono wartości liczby powrotu $R = (x_D - y_z)/(y_z - x_z)$ i $R_{min} = (x_D - y_m)/(y_m - x_m)$, gdzie (x_m, y_m) jest punktem przecięcia linii $e: y = (ex - x_s)/(e - 1)$ z linią równowagi: $y = x/(ax + b)$. Przyjęte współrzędne (x_z, y_z) odpowiadają wartości $R/R_{min} \in [3, 4]$ dla większości układów równowagowych.

Przykładowy układ destylacyjny (benzen – n-heptan pod ciśnieniem $P = 760 \text{ mmHg}$) z wpisanymi trójkątami pomiędzy linią równowagi destylacyjnej i liniami operacyjnymi, określającymi stężenia równowagowe dla poszczególnych pólk kolumny rektyfikacyjnej, przedstawiono na rys. 2. Kolejne wierzchołki trójkątów znajdujących się na linii równowagi oraz na liniach operacyjnych wyznaczono metodą komputerową, po sporządzeniu tabeli współrzędnych: $(x_0, y_1), (x_1, y_1), (x_1, y_2),$

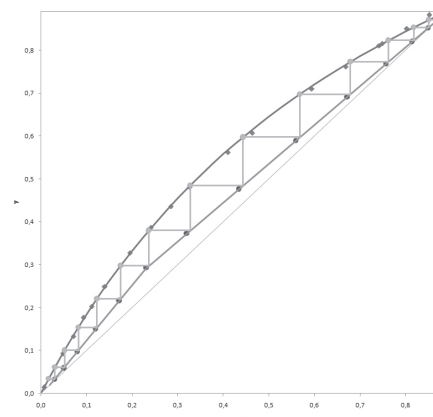
Tab. 1 Stężenie równowagowe na kolejnych pólkach kolumny rektyfikacyjnej

n	y_n	x_n
1	0,87	0,85
2	0,85	0,82
3	0,82	0,76
4	0,77	0,68
5	0,70	0,57
6	0,60	0,44
7	0,48	0,33
8	0,38	0,24
9	0,30	0,18
10	0,22	0,12
11	0,15	0,08
12	0,10	0,05
13	0,06	0,03
14	0,03	0,02

gdzie $x_n = b/(1/y_n - a)$, natomiast $y_n = (Rx_n - 1 + x_D)/(R + 1)$, dla $x_n > x_z = 0,23$ $y_n = x_w + (y_z - x_w)(x_n - 1 - x_w)/(x_z - x_w)$ dla $x_n < x_z = 0,23$ przy czym $a = 0,58$, $b = 0,49$ i $R = 9,39$



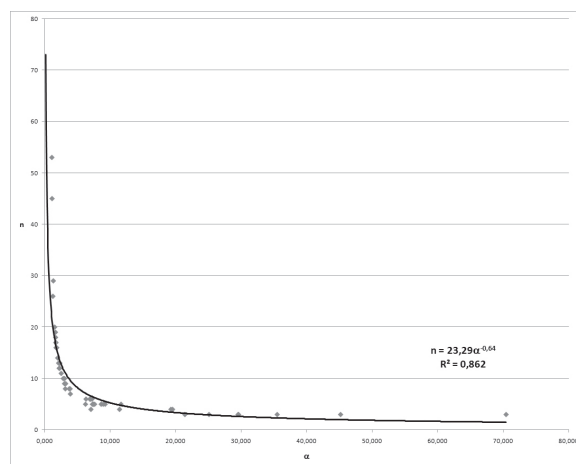
Rys. 1. Liniowa zależność równowagi destylacyjnej $x/y = ax + b$ dla układu benzen – n-heptan pod ciśnieniem $P = 760 \text{ mmHg}$



Rys. 2. Zależność składu cieczy od składu pary $y = x/(ax + b)$ dla układu benzen – n-heptan pod ciśnieniem $P = 760 \text{ mmHg}$ z wyznaczonymi liniami operacyjnymi i pólkami kolumny rektyfikacyjnej

Tab. 2. Zestawienie wyników obliczeń procesów destylacji prostej i rektyfikacji dla uzyskanych wartości lotności względnej i stężenia azeotropowego

Składnik A	Składnik B	Cisnienie [mmHg]/P	Ułamek molowy azeotropu a_z	Lotność względna α	Liczba powrotu R	Liczba pólek n	Ilość destylatu w destylacji prostej D/S
CH ₃ COCH ₃	CCl ₄	300	0,74	3,99	3,28	7	0,71
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	760	0,72	2,29	6,58	12	0,92
CH ₃ COCH ₃	CCl ₄	760	0,75	3,82	3,46	8	0,72
CH ₃ COCH ₃	C ₂ H ₅ OH	760	0,82	3,28	4,29	9	0,77
CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₆	760	0,81	3,09	4,60	9	0,79
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	760	0,88	29,56	1,35	3	0,30
C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	95	0,72	7,47	2,05	5	0,53
C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	380	0,72	8,99	1,86	5	0,49
C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	760	0,68	9,30	1,80	5	0,50
CS ₂	CCl ₄	760	0,96	2,91	5,56	10	0,80
CHCl ₃	CH ₃ OH	757	0,65	3,22	3,85	8	0,80
CH ₃ OH	C ₆ H ₅ CH ₃	760	0,85	25,13	1,38	3	0,32
CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	745	0,61	6,30	2,13	5	0,61
H ₂ O	C ₄ H ₉ OH	767	0,81	7,35	2,15	5	0,51
C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₅ CH ₃	760	0,96	3,11	5,06	10	0,77
C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₅ NH ₂	760	1,00	70,40	1,22	3	0,23
C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	760	1,00	2,33	8,43	13	0,89
C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₆	735	0,82	2,19	7,81	13	0,92
CH ₃ OH	H ₂ O	760	0,94	6,38	2,49	6	0,52
C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	750	0,44	7,12	1,83	4	0,68
CCl ₄	C ₆ H ₅ CH ₃	762	1,00	2,37	7,88	12	0,88
CCl ₄	C ₆ H ₁₂	760	0,90	1,17	172,0	53	1,00
CCl ₄	C ₆ H ₆	760	0,73	1,20	106,0	45	1,00
C ₆ H ₆	CH ₃ COOH	760	0,87	7,08	2,26	6	0,51
C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆	760	0,89	2,05	9,39	14	0,94
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	760	1,00	2,38	7,86	13	0,88
C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	759	0,50	1,33	32,01	26	1,00
C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₁₁ OH	760	1,00	8,69	2,10	5	0,44
C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH	760	1,00	3,95	4,06	8	0,67
CH ₃ OH	C ₆ H ₆	760	0,61	21,44	1,37	3	0,43
CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	760	0,97	1,74	14,70	18	0,98
C ₆ H ₁₂	C ₇ H ₁₆	760	0,99	1,92	11,79	16	0,95
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NH ₂	760	1,00	19,56	1,51	4	0,30
C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₅ CH ₃	760	0,74	1,77	11,58	17	0,98
H ₂ O	CH ₃ COOH	760	0,96	1,81	13,27	17	0,97
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	100	0,84	2,60	5,98	11	0,86
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	200	0,90	45,18	1,27	3	0,27
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	350	0,92	35,51	1,31	3	0,28
CH ₃ OH	C ₄ H ₉ OH	760	0,99	11,72	1,80	5	0,38
CH ₃ OH	C ₃ H ₁₁ OH	760	1,00	19,31	1,51	4	0,31
CH ₃ OH	H ₂ O	200	0,95	7,69	2,21	5	0,47
CH ₃ OH	H ₂ O	350	0,94	7,30	2,28	6	0,49
CH ₃ OH	H ₂ O	500	0,93	6,96	2,34	6	0,50
C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	50	0,76	7,53	2,07	5	0,52
C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	190	0,65	11,49	1,64	4	0,48
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NH ₂	350	1,00	29,62	1,37	3	0,27
H ₂ O	CH ₃ COOH	100	1,00	1,39	33,53	29	1,00
H ₂ O	CH ₃ COOH	125	0,90	1,82	12,41	16	0,97
H ₂ O	CH ₃ COOH	200	0,99	1,60	19,14	20	0,99
H ₂ O	CH ₃ COOH	250	0,93	1,84	12,48	16	0,97
H ₂ O	CH ₃ COOH	350	1,00	1,72	15,76	19	0,98
H ₂ O	CH ₃ COOH	500	0,98	1,88	12,25	16	0,96



Rys. 3 Zależność ilości pólki od lotności względnej otrzymana dla stężeń: $x_W = 0,02$, $x_S = 0,22$ i $x_D = a_z - 0,02$ i dla punktu przecięcia linii operacyjnej $x_z = (x_S + x_m)/2$ i $y_z = (ex_z - x_S)/(e - 1)$

$(x_2, y_2), (x_2, y_3)$ aż do (x_n, y_n) dla $x_n < x_w$. Współrzędne znajdujące się na linii równowagi obliczono z zależności $x_n = b/(1/y_n - a)$, natomiast leżące na liniach operacyjnych z równań tych linii wyznaczonych przez punkty $(x_w, y_w = x_w), (x_D, y_D = x_D)$ oraz punkt (x_z, y_z) . Następnie wyznaczono zależność liczby otrzymanych pólki teoretycznych od lotności względnej (Rys. 3):

$$n = 23,3 \alpha^{-0,64} \quad (4)$$

Przykład wyznaczania równowagowych wartości składu pary i cieczy (x_n, y_n) dla kolejnych pólki dla układu benzen – n-heptan ($P = 760$ mmHg) przedstawiono w tab. 1.

Ponadto dla procesu destylacji różniczkowej obliczono z zależności (2) ilość moli destylatu przypadającą na 1 mol surówki (D/S) oraz stężenie destylatu (3) (dla tych samych wartości x_S, x_W stosowanych w procesie rektyfikacji $x_W = 0,02, x_S = 0,22$) i zestawiono je w tab. 2.

Wyniki obliczeń i dyskusja

Równowagi destylacyjne opracowano dla 52 układów destylacyjnych za pomocą zależności (1) i uzyskano współczynniki korelacji od $R^2 = 0,945$ (czterochlorek węgla – benzen, $P = 760$ mmHg) do $R^2 = 0,999$ (metanol – alkohol amyłowy, $P = 760$ mmHg). Na tej podstawie przeprowadzono obliczenia procesu destylacji prostej (D/S z zależności (2) oraz skład destylatu x_{D1} z zależności (3)). Ponadto wyznaczono zależność liczby pólki kolumny rektyfikacyjnej od lotności względnej poszczególnych układów destylacyjnych (4) dla optymalnego położenia linii operacyjnych (w połowie odcinka linii $y = (ex - x_S)/(e - 1)$) zawartego pomiędzy przekątną $y = x$ i linią równowagi:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1) \frac{x}{a_z}} \quad (5)$$

LITERATURA

- [1] M. Serwiński: Zasady inżynierii chemicznej i procesowej. WNT, Warszawa 1982.
- [2] J. Ciborowski: Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa. WNT, Warszawa 1976.
- [3] J.M. Coulson, J.F. Richardson: Chemical Engineering, Pergamon Press, Oxford 1976.
- [4] Z. Kembłowski, S. Michałowski, C. Strumillo, R. Zarzycki: Podstawy teoretyczne inżynierii chemicznej i procesowej. WNT, Warszawa 1985.
- [5] J. Bandrowski (red.): Materiały pomocnicze do ćwiczeń i projektów z inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005.
- [6] L. Troniewski (red.): Tablice do obliczeń procesowych. Politechnika Opolska, Opole 2006.