

Zenon ZIOBROWSKI, Roman KRUPICZKA

e-mail: zenz@iich.gliwice.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

Zastosowanie procesu destylacji dyfuzyjnej w aparatach z opadającym filmem cieczy do rozdziału mieszaniny dwuskładnikowej

Wstęp

Metody rozdziału mieszanin mają duże znaczenie w technice przemysłowej i często decydują o całkowitych kosztach produkcji. W klasycznych metodach rozdziału mieszanin ciekłych i gazowych (rektyfikacja, absorpcja, adsorpcja) wykorzystuje się różnice w stałych równowagowych poszczególnych składników mieszaniny. W przypadku mieszanin ciekłych, wrzących w zbliżonym zakresie temperatur lub tworzących mieszaniny azeotropowe rozdział metodami klasycznymi może napotykać na znaczące trudności wymagające na przykład użycia toksycznych substancji do złamania azeotropu takich jak benzen czy toluen.

Zastosowanie zintegrowanego procesu rozdziału mieszanin ciekłych – metodą destylacji dyfuzyjnej [1–3] przy odparowaniu filmu cieczy spływającej po ścianie rury pionowej – jest nowoczesnym, opłacalnym ekonomicznie oraz ekologicznym rozwiązaniem, konkurencyjnym w stosunku do metod tradycyjnych. W technice przemysłowej często stosuje się spływ filmowy. Aparaty i urządzenia z opadającym filmem cieczy charakteryzują się krótkim czasem przebywania i dużymi wartościami współczynników wnikania ciepła i masy. Wykorzystanie zalet spływu filmowego w procesie destylacji dyfuzyjnej pozwala na uproszczenie schematu aparaturowego oraz oszczędności ekonomiczne. Wrażliwe termicznie produkty mogą być rozdzielone w łagodnych warunkach, w temperaturze poniżej punktu wrzenia, pod ciśnieniem atmosferycznym, bez konieczności stosowania szkodliwych dla środowiska naturalnego związków chemicznych.

Badania doświadczalne

Eksperymenty prowadzono na stanowisku badawczym, którego głównym elementem są dwie koncentrycznie umieszczone rury. Poprzez zmianę średnicy chłodzonej rury wewnętrznej w granicach od 12–20 mm, przy stałej średnicy grzanej rury zewnętrznej 26 mm, regulowano szerokość szczeliny gazowej, w której zachodzi dyfuzja składników mieszaniny. Ciekła mieszanina (izopropanol-woda, etanol-woda) o temperaturze poniżej temperatury wrzenia podawana jest ze zbiornika zasilającego przez pompę cyrkulacyjną i podgrzewacz do zraszacza, skąd w postaci filmu cieczy spływa po wewnętrznej ścianie grzanej rury zewnętrznej. Częściowo odparowana mieszanina spływa do zbiornika zasilającego skąd ponownie podawana jest do zraszacza rury badawczej. Powstające pary dyfundują w przestrzeni pierścieniowej poprzez nieruchomą warstwę gazu inertnego. Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności powietrza, argonu oraz helu jako gazu inertnego. Skład filmu mieszaniny ciekłej oraz kondensatu wyznaczano metodą chromatografii gazowej (*Varian Star 3400*, kolumna J&W DB-5 30 m, detektor TCD).

Model matematyczny

Rozdział mieszaniny składników może być zrealizowany w zintegrowanym procesie odparowanie-kondensacja w obecności gazu inertnego wypełniającego szczelinę gazową między dwoma spływającymi grawitacyjnie filmami cieczy. W rozpatrywanym przypadku o gęstości strumieni decyduje różnica temperatur między filmami cieczy, szerokość szczeliny oddzielającej obie powierzchnie oraz rodzaj gazu inertnego stanowiącego selektywny filtr różnicujący własności dyfuzyjne składni-

ków mieszaniny. Model matematyczny zintegrowanego procesu destylacji dyfuzyjnej sformułowano w oparciu o bilanse ciepła i masy oraz zależności równowagowe na powierzchniach międzyfazowych cieczy-gaz przy następujących założeniach:

- na powierzchni para – ciecz panuje równowaga termodynamiczna,
- strumień par jest stały wzdłuż drogi dyfuzji,
- gaz inertny jest nieruchomy,
- brak konwekcyjnego transportu masy w fazie gazowej w kierunku spływającej cieczy,
- w danym przekroju poprzecznym wymiana masy poprzez inert może być opisana przez ustaloną dyfuzję molekularną.

W oparciu o powyższe założenia sformułowano równania bilansowe. Bilans ciepły dla odparowującej cieczy wieloskładnikowej ma postać:

$$G_t \bar{c}_{pl} \frac{dT_t}{dF} = \sum_{j=1}^{n-1} N_j (c_{pl,j} T_z - \bar{c}_{pl} T_t) + \alpha_1 (T_s - T_t) + \alpha_t^M (T_t - T_z), \quad (1)$$

gdzie:
$$\bar{c}_{pl} = \sum_{j=1}^{n-1} c_{pl,j} x_{i,j}$$

Gęstości strumieni masowych składników dyfundujących poprzez szczelinę wypełnioną gazem inertnym można wyznaczyć z ogólnego rozwiązania równań *Maxwella*. Dla przypadku dyfuzji $n - 1$ składników poprzez inert równania te można zapisać w postaci macierzowej [4, 5]:

$$\mathbf{N} = \beta(\mathbf{D}') \frac{\Delta \mathbf{y}}{y_{im}}, \quad (2)$$

gdzie $\mathbf{N}^T = (N_1, N_2, N_{n-1})$, $\Delta \mathbf{y}^T = (\Delta y_1, \Delta y_2, \Delta y_{n-1})$ a elementy odwrotnej macierzy współczynników dyfuzji w fazie gazowej określone są równaniami:

$$D'_{i,i} = \frac{1}{y} \sum_{j=1}^n \frac{y_j}{D_{i,j}} = \frac{1}{D_{i,m}}, \quad (3)$$

$$D'_{i,j} = - \frac{\bar{y}_i}{y_j} \frac{1}{D_{i,j}}, \quad (4)$$

Dla odparowującej dwuskładnikowej mieszaniny ciekłej gęstość strumienia masy N_j opisuje równanie:

$$N_j = h_{M,j} (x_j - x_{j,f}) + N x_{j,f}, \quad (5)$$

Selektywność procesu jest zdefiniowana poprzez stosunek stężeń składnika lotniejszego po stronie kondensacji i odparowania

$$S = \frac{x'_1}{x_1}, \quad (6)$$

W obliczeniach numerycznych współczynnik wnikania ciepła dla odparowującego filmu cieczy wyznaczano z równania *Chuna-Sebana* [6] i *Modiny* [7]. Dla laminarnego spływu kondensatu stosowano równanie *Nusselta* [8]. Współczynnik wnikania masy w filmie cieczy liczono z równania *Hoblera-Kędzierskiego* [9].

W ogólnym Modelu I uwzględniono wpływ oporów transportu ciepła i masy w filmie cieczy po stronie odparowania i po stronie kondensacji oraz wszystkie elementy odwrotnej macierzy współczynników dyfuzji \mathbf{D}^{-1} w fazie gazowej. W modelach uproszczonych pominięto opory dyfuzyjne w filmie cieczy oraz pominięto niediagonalne elementy macierzy współczynników dyfuzji \mathbf{D}^{-1} .

W obliczeniach numerycznych zastosowano modyfikację metody *Rungego-Kuty-Fehlberga* podaną przez *Shampine'a* i *Watts* [10] dla rozwiązania układu równań różniczkowych. Na każdym kroku całkowania należy wyznaczyć temperatury i stężenia na obu powierzchniach międzyfazowych (odparowującego filmu i kondensatu) poprzez rozwiązanie układu n równań nieliniowych metodą zaproponowaną przez *Watts*.

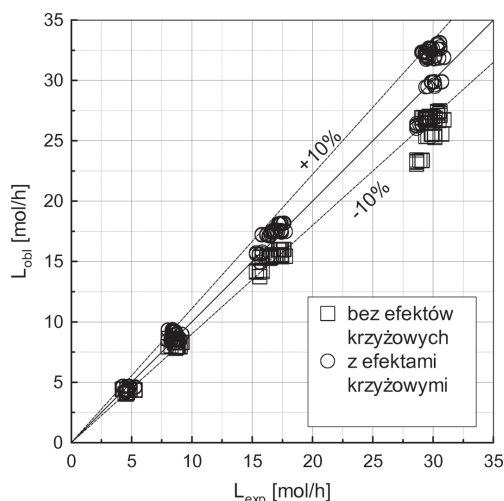
Wyniki obliczeń

Jeżeli mieszanina izopropanol-woda jest odparowywana w temperaturze wrzenia efekt rozdzielania zależy tylko od równowagi ciec-z-pary. Dla stężenia izopropanolu $x_1 = 0,68$ występuje azeotrop, którego nie da się rozdzielić zwykłą destylacją. Jeżeli mieszanina jest odparowywana poniżej punktu wrzenia efekt rozdzielania zależy nie tylko od równowagi ciec-z-pary ale i od różnej dyfuzyjności składników w inercie.

W wyniku destylacji dyfuzyjnej powstaje azeotrop o większej zawartości wody. W tym miejscu większa lotność izopropanolu jest kompensowana przez większą dyfuzyjność wody w inercie. W punkcie azeotropowym woda jest odparowywana preferencyjnie co pozwala na rozdział mieszaniny azeotropowej poprzez destylację dyfuzyjną.

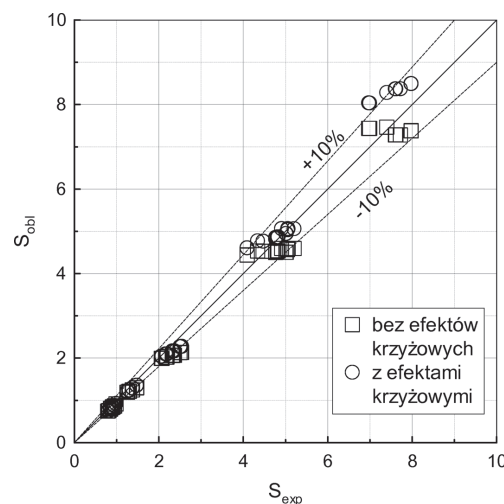
Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości strumieni masowych odbieranego kondensatu dla obu badanych układów pozwala stwierdzić, że różnice pomiędzy poszczególnymi modelami uwzględniającymi dodatkowe opory dyfuzyjne i cieplne są niewielkie za wyjątkiem dużych wartości strumieni masowych.

Na rys. 1 porównano zmierzone i obliczone wartości strumieni masowych kondensatu dla mieszaniny izopropanol-woda-powietrze dla przypadku gdy uwzględniono oraz pominięto niediagonalne elementy macierzy współczynników dyfuzji \mathbf{D}^{-1} . Dla dużych wartości strumieni masowych wartości obliczone są wyraźnie niższe od wartości zmierzonych. Dla małych wartości strumieni masowych różnice między oboma modelami są niewielkie. W całym zakresie stężeń oraz badanych temperatur odparowania model uwzględniający wpływ efektów krzyżowych opisuje dane eksperymentalne dokładniej.



Rys. 1. Porównanie doświadczalnych i obliczonych wartości strumienia masowego kondensatu dla mieszaniny izopropanol-woda-powietrze

Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości selektywności dla mieszaniny izopropanol-woda-powietrze przedstawiono na rys. 2. Rozrzut między obliczonymi i zmierzonymi wartościami nie przekracza 10%. Najlepiej dane doświadczalne opisuje model uwzględniający opory transportu masy i ciepła w obu fazach ze wszystkimi elementami odwrotnej macierzy współczynników dyfuzji \mathbf{D}^{-1} w fazie gazowej.



Rys. 2. Porównanie doświadczalnych i obliczonych wartości selektywności dla mieszaniny izopropanol-woda-powietrze

Wnioski

Zintegrowany proces filmowego odparowania i kondensacji pozwala na efektywny rozdział mieszanin ciekłych w obecności inerty, który działa jako selektywny filtr, różnicujący szybkości przejścia dyfundujących składników mieszaniny, także w punkcie azeotropowego.

Wyniki obliczeń numerycznych na podstawie opracowanych modeli matematycznych dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi w szerokim zakresie stężeń i temperatur odparowania badanej mieszaniny dwuskładnikowej (Rys. 1, 2). Nieznacznie lepsze wyniki otrzymano dla modelu uwzględniającego efekty krzyżowe dyfuzji, szczególnie dla dużych strumieni masowych.

Selektywność w procesie destylacji dyfuzyjnej zależy od równowagi ciec-z-pary oraz dyfuzyjności składników w gazie inerty. Efekt rozdzielania mieszanin ciekłych wynikający tylko z dyfuzji jest praktycznie niezależny od składu mieszaniny w szerokim zakresie stężeń molarowych.

Przy stałej temperaturze odparowania selektywność nie zależy od szerokości szczeliny, podczas gdy strumienie dyfundującej masy są odwrotnie proporcjonalne do szerokości szczeliny.

Dla helu jako gazu inerty wydajność transportu masy jest prawie dwukrotnie większa w porównaniu z powietrzem i argonem, jednakże selektywności w tym przypadku są niższe, co sprawia, że bardziej opłacalne ekonomicznie jest stosowanie powietrza jako filtra różnicującego szybkości dyfundujących składników.

LITERATURA

- [1] D. Fullarton, E.U. Schlünder: Chem. Eng. Proc., 20, 255 (1986).
- [2] J.W. Palen, Q.I. Wang, J.C. Chen: AIChE Journal, 40, 207 (2004).
- [3] Z. Ziobrowski, R. Krupiczka: Chem. Proc. Eng., 28, 413 (2007).
- [4] R. Krishna, G.L. Standart: AIChE Journal, 22, 383 (1976).
- [5] A. Burghardt, R. Krupiczka: Inż. Chem., VI, 1, 23 (1976).
- [6] K.R. Chun, R.A. Seban: J. Heat Transfer Trans ASME, 391 (1971).
- [7] A.D. Modine, E.B. Parish, H.L. Toor: AIChE Journal, 3, 348 (1963).
- [8] W.M. Rohsenow, I.P. Hartnett: Handbook of Heat Transfer, NY, McGraw-Hill, 1973.
- [9] T. Hobbler, S. Kędzierski: Chem. Stos., 18, 3 (1983).
- [10] L.F. Shampine, H.A. Watts: ACM. Trans. On Math. Software (TOMS), 2, 2 (1976).