

Edward SOBCZAK, Tomasz RINGEL

e-mail: tomek@utp.edu.pl

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

Opracowanie matematycznych modeli układów azeotropowych dodatnich i ujemnych oraz wykorzystanie ich do projektowania procesów destylacji

Wstęp

Dwuskładnikowe równowagi destylacyjne można podzielić na doskonałe, które można opisać za pomocą zależności ułamka molowego składnika A w parze (y_A) od ułamka molowego tego składnika w cieczy (x_A):

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad (1)$$

oraz niedoskonałe posiadające azeotrop dodatni (o minimalnej temperaturze wrzenia) lub azeotrop ujemny (o maksymalnej temperaturze wrzenia). Lotność względna α zależy od współczynników aktywności (γ_A, γ_B) i prężności składników A i B (P_A, P_B):

$$\alpha = \frac{\gamma_A P_A}{\gamma_B P_B} \quad (2)$$

Dla układów destylacyjnych z azeotropem dodatnim, opracowano liniową zależność składu pary od składu cieczy wrzącej [Sobczak i Korpala, 2009; Sobczak i in., 2010]. Według Yu i Coulla [Bandrowski, 1980] dla azeotropów dodatnich i ujemnych równowagi destylacyjne można opisać za pomocą zależności:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = a \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right)^b \quad (3)$$

gdzie: a i b są stałe dla określonych równowag destylacyjnych.

Jednak powyższe równanie nie spełnia warunków brzegowych azeotropów: $y_A = x_A = a_z$. Warunki te spełnia model opracowany dla azeotropów w zakresie $x_A \in [0; a_z]$ [Anderson i Doherty, 1984]:

$$y' = \frac{\alpha x'}{1 + (\alpha - 1)x'} \quad (4)$$

gdzie: $y' = y_A/a_z$ i $x' = x_A/a_z$

Jednak wyznaczenie współczynnika α jest analitycznie niemożliwe z warunku minimalizacji błędu R :

$$R = \sum_{i=1}^n \left(y' - \frac{\alpha x'}{1 + (\alpha - 1)x'} \right)^2 \quad (5)$$

$$\frac{dR}{d\alpha} = 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{x' y' (1 - x')}{(1 + (\alpha - 1)x')^2} - \frac{\alpha x'^2 (1 - x')}{(1 + (\alpha - 1)x')^3} \right) = 0 \quad (6)$$

Ponadto Anderson i Doherty [1984] nie wykorzystali doboru optymalnych wartości stężenia azeotropu (a_z) do minimalizacji błędu R , co uczyniło ich metodę nieprzydatną do określenia zależności równowagowych zdeformowanych (np. etanol-woda).

Wyznaczanie modeli matematycznych

Dla układów destylacyjnych z azeotropem dodatnim oznaczając skład pary i cieczy $x_A = x$ i $y_A = y$ (dla $y > x \wedge x \in [0; a_z]$) autorzy pracy opracowali liniową zależność składu pary od składu cieczy wrzącej:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{\alpha} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{x}{a_z} = ax + b \quad (7)$$

gdzie: $\alpha = 1/b$ i $a_z = (1 - b)/a$

natomiast dla układów z azeotropem ujemnym ($y < x \wedge x \in [0; a_z]$):

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{\alpha'} + \left(1 - \frac{1}{\alpha'}\right) \frac{y}{a_z} = ay + b \quad (8)$$

gdzie: $\alpha = 1/b = 1/\alpha'$ i $a_z = (1 - b)/a$

Dla układów destylacyjnych z azeotropem dodatnim ($y < x \wedge x \in [a_z; 1]$) autorzy pracy opracowali liniową zależność składu pary od składu cieczy wrzącej:

$$\frac{x - y}{1 - y} = \frac{1 - \frac{1}{\alpha'}}{1 - a_z} (x - a_z) = ax + b \quad (9)$$

gdzie: $a_z = -b/a$ i $\alpha' = 1/(1 - a - b) = 1/a$

natomiast dla układów z azeotropem ujemnym ($y > x \wedge x \in [a_z; 1]$):

$$\frac{y - x}{1 - x} = \frac{1 - \frac{1}{\alpha}}{1 - a_z} (y - a_z) = ay + b \quad (10)$$

gdzie: $a_z = -b/a$ i $\alpha = 1/(1 - a - b)$

Wyniki obliczeń α i α' oraz a_z przedstawiono w tab. 1–4 oraz wartości α i a_z dla azeotropu dodatniego dla $y > x \wedge x \in [0; a_z]$ w pracy [Sobczak i in., 2010], dla wybranych układów [Bandrowski i Palica, 2005; Korea Thermophysical Properties Data Bank, 2011; Troniewski 2006].

Tab. 1. Zestawienie parametrów α i a_z dla azeotropów dodatnich dla $y > x \wedge x \in [0; a_z]$

Układ	Ciśn. [kPa]	R^2	a_z	α
Metanol – Benzen	101,32	0,9975	0,60	25,51
Palmitinian metylu – Octan stearynian	0,53	0,9998	1,00	2,37
Kwas laurynowy – Kwas mirystynowy	0,53	0,9995	0,96	1,69
Laurynian metylu – Kwas laurynowy	0,53	0,9983	1,00	9,44
TAME – tert-amylu-eter – 1-butanol	101,32	0,9997	0,96	3,89
Aceton – octan etylu	101,32	0,9869	0,96	2,22
Aceton – heksanu	101,32	0,9998	0,63	7,25
Heksan – octan etylu	101,32	0,9870	0,63	3,04
Keton dietylowy – 3-Pentanol	101,30	0,9990	0,97	1,65
2-pentanon – 3-Pentanol	101,30	0,9997	0,97	1,66
Aceton – węglanu dimetylu	101,30	0,9990	1,00	3,15
Węglanu dimetylu – 2-pentanon	101,30	0,9893	0,87	1,84
2-butanonu – węglanu dimetylu	101,30	0,9982	0,87	1,66
Aceton – Metanol	100,00	0,9968	0,72	2,20
Eter dibutyloowy – o-ksylenu	50,60	0,9979	0,66	1,14
Etanol – EMC	101,30	0,9941	0,86	6,52
DMC – EMC	101,30	0,9983	0,98	1,78
EMC – DEC	101,30	0,9417	1,00	1,66
Metanol – EMC	101,30	0,9782	0,93	9,21
Octanu metylu – Metanol	101,30	0,9884	0,62	3,42
n-heptan – alkohol n-butyloowy	192,65	0,9261	0,71	6,28
n-heptan – alkohol n-butyloowy	293,97	0,9968	0,64	4,80
n-heptan – alkohol n-butyloowy	395,29	0,9989	0,60	4,42

Tab. 1. cd.

Układ	Ciśn. [kPa]	R ²	a _z	α
n-heptan – alkohol n-butyłowy	496,62	0,9988	0,56	4,47
Ether – n-heptan	101,32	0,9978	1,00	2,42
Ether – n-heptan	202,65	0,9952	1,00	2,35
Ether – n-heptan	303,97	0,9985	0,74	4,00
Benzen – 2,2,2-trifluoroetanol	102,00	0,9993	0,47	5,56
Toluen – 2,2,2-trifluoroetanol	102,00	0,9992	0,21	3,38
Aceton – octan izopropenylu	101,30	0,9995	1,00	3,47
2-butanonu – octan izopropenylu	101,30	0,9995	1,00	1,62
Octan izopropenyl – acetyloacetonu	101,30	0,9992	0,97	4,16
Tetrahydrofuran – (1-metyloetylo) benzenu	97,99	0,9989	1,00	8,29
Tetrahydropiran – (1-metyloetylo) benzenu	97,99	0,9975	1,00	4,87
N, N-dimetyloformamid – 1-chloro-2-ethylhexane	79,99	0,9921	0,74	2,85
N, N-dimetyloformamid – 2-etylo-1-ol	79,99	0,9999	1,00	1,86
Toluen – 1-chloro-2-ethylhexane	79,99	0,9966	1,00	5,11
Toluen – 2-etylo-1-ol	79,99	0,9986	1,00	8,35
Kumenu – N-metyloacetamidu	97,30	0,9981	0,86	22,37
Kumenu – N, N-dimetyloacetamidzie	97,30	0,9980	0,71	4,30
MTBE – 1-propanol	101,32	0,9984	0,98	6,04
DIPE – 1-propanol	101,32	0,9377	0,90	5,17
TAME – 1-propanol	101,32	0,9916	0,72	2,92
Akrylonitrylu – heksanu	30,04	0,9941	0,39	11,74
Akrylonitrylu – Cykloheksan	30,03	0,9996	0,49	20,33
Akrylonitrylu – Toluen	26,94	0,9909	0,94	4,86
Akrylonitrylu – Benzen	30,03	0,9980	0,50	1,91
Tetrachloroetylen – 1-Pentanol	20,00	0,9974	0,88	7,43
Tetrachloroetylen – 3-metylo-1-butanol	20,00	0,9961	0,84	6,42
Tetrachloroetylen – 2-metylo-1-butanol	20,00	0,9991	0,82	5,82
Tetrachloroetylen – 2-metylo-1-butanol	100,00	0,9990	0,67	3,49
IBA – Izooktan	101,30	0,9823	0,32	4,68
IBA – Toluen	101,30	0,9618	0,47	3,53
IBA – metylcykloheksan	101,30	0,9998	0,33	5,51
1-propanol – woda	100,00	0,9993	0,42	34,25
2-METHF – kumenu	97,30	0,9997	1,00	6,81
Octanu metylu – izopropylbenzen	97,30	0,9967	1,00	16,23
HFC-4310mee – 2-metylofuranu	35,00	0,9996	0,52	5,63

Tab. 2. Zestawienie parametrów α = 1/α' i a_z dla azeotropów ujemnych dla y < x ∧ x ∈ [0; a_z]

Układ	Ciśn. [kPa]	R ²	a _z	α
Aceton – chloroform	101,32	0,9961	0,38	0,66
Metanol – Dietyloamina	101,30	0,9853	0,75	0,46
2-metylofuranu – THF	35,00	0,9819	0,29	0,87
Aceton – chloroform	101,30	0,9922	0,35	0,62
Woda – Kwas mrówkowy	101,32	0,9958	0,42	0,57
Woda – Kwas mrówkowy	26,66	0,9984	0,45	0,39
Woda – Kwas mrówkowy	9,33	0,9902	0,50	0,31

Tab. 3. Zestawienie parametrów α = 1/α' i a_z dla azeotropów dodatnich dla y < x ∧ x ∈ [a_z; 1]

Układ	Ciśn. [kPa]	R ²	a _z	α
Metanol – Benzen	101,32	0,9934	0,58	0,22
Aceton – heksanu	101,32	0,9971	0,65	0,24
Heksan – octan etylu	101,32	0,9996	0,67	0,53
Aceton – Metanol	100,00	0,9853	0,79	0,76
Octanu metylu – Metanol	101,30	0,9977	0,66	0,47

Tab. 3. cd.

Układ	Ciśn. [kPa]	R ²	a _z	α
n-heptan – alkohol n-butyłowy	192,65	0,9999	0,70	0,26
n-heptan – alkohol n-butyłowy	293,97	0,9933	0,62	0,23
n-heptan – alkohol n-butyłowy	395,29	0,9998	0,60	0,19
n-heptan – alkohol n-butyłowy	496,62	0,9996	0,57	0,18
N,N-dimetyloformamid-1-chloro-2-ethylhexane	79,99	0,9956	0,83	0,44
Kumenu – N-metyloacetamidu	97,30	0,9850	0,88	0,53
Kumenu – N, N-dimetyloacetamidzie	97,30	0,9922	0,74	0,16
TAME – 1-propanol	101,32	0,9991	0,77	0,65
Akrylonitrylu – heksanu	30,04	0,9994	0,36	0,08
Akrylonitrylu – Cykloheksan	30,03	0,9978	0,48	0,14
Akrylonitrylu – Benzen	30,03	0,9857	0,58	0,64
Tetrachloroetylen – 1-Pentanol	20,00	0,9981	0,89	0,32
Tetrachloroetylen – 3-metylo-1-butanol	20,00	0,9929	0,84	0,24
Tetrachloroetylen – 2-metylo-1-butanol	20,00	0,9998	0,82	0,23
Tetrachloroetylen – 2-metylo-1-butanol	100,00	0,9991	0,69	0,29
IBA – Izooktan	101,30	0,9997	0,33	0,19
IBA – Toluen	101,30	0,9982	0,49	0,40
IBA – metylcykloheksan	101,30	0,9997	0,34	0,22
HFC-4310mee – 2-metylofuranu	35,00	0,9854	0,56	0,57
Etanol – MTBE	50,00	0,9961	0,09	0,17
Etanol – MTBE	75,00	0,9941	0,10	0,19
Etanol – MTBE	94,00	0,9923	0,11	0,21

Tab. 4 Zestawienie parametrów α i a_z dla azeotropów ujemnych dla y > x ∧ x ∈ [a_z; 1]

Układ	Ciśn. [kPa]	R ²	a _z	α
Aceton – chloroform	101,32	0,9892	0,43	1,84
Metanol – Dietyloamina	101,30	0,9910	0,77	1,97
Aceton – chloroform	101,30	0,9748	0,40	1,99
Fenol – Alkohol benzylowy	10,00	0,9707	0,08	5,87
Cykloheksanolu – Fenol	12,00	0,9738	0,34	4,49
Woda – Kwas mrówkowy	101,32	0,9842	0,47	2,30
Woda – Kwas mrówkowy	26,66	0,9952	0,54	2,28
Woda – Kwas mrówkowy	9,33	0,9969	0,58	2,24

Wykorzystanie modeli matematycznych do obliczenia destylacji różniczkowej

Do obliczania procesu destylacji prostej przeprowadzono całkowanie równania bilansu masy $d(Sx) = ydS$ dla $x \in [x_w; x_s]$:

$$\ln \frac{S}{S_0} = \int_{x_s}^{x_w} \frac{dx}{y-x} \quad (11)$$

Wykorzystując zależności (7) – (10) do całki (11), obliczono ilość destylatu $D = S_0 - S$ w stosunku do ilości użytej surówki S_0 . Dla azeotropu dodatniego dla $y > x \wedge x \in [0; a_z]$ otrzymano:

$$\frac{D}{S_0} = 1 - \left(\frac{x_w}{x_s}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \left(\frac{a_z - x_s}{a_z - x_w}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \quad (12)$$

Dla azeotropu ujemnego dla $y < x \wedge x \in [0; a_z]$ otrzymano:

$$\frac{D}{S_0} = 1 - \left(\frac{a_z - x_w}{a_z - x_s}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \left(\frac{x_s}{x_w}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \quad (13)$$

Dla azeotropu dodatniego dla $y < x \wedge x \in [a_z; 1]$ otrzymano:

$$\frac{D}{S_0} = 1 - \left(\frac{1 - x_w}{1 - x_s}\right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \left(\frac{x_s - a_z}{x_w - a_z}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \quad (14)$$

Dla azeotropu ujemnego dla $y > x \wedge x \in [a_z; 1]$ otrzymano:

$$\frac{D}{S_0} = 1 - \left(\frac{x_w - a_z}{x_S - a_z} \right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \left(\frac{1 - x_S}{1 - x_w} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} \quad (15)$$

Przeprowadzono obliczenia dla następujących wartości parametru destylacji $t = [0,05; 0,25; 0,5; 0,75]$, zaproponowanego przez autorów, określającego siłę napędową procesu destylacji:

$$t = \frac{x_w - x_{\text{lim}}}{x_S - x_{\text{lim}}} \quad (16)$$

gdzie: x_{lim} jest granicznym stężeniem osiąganym przez ciecz wyczerpaną w procesie destylacji, gdy $D/S_0 \rightarrow 1$ to $x_w \rightarrow x_{\text{lim}}$ który jest miejscem zerowym zależności (12)–(15) (dla $x_w = x_{\text{lim}} = \{0, a_z, 1, a_z\}$; parametr $t = 0$). Ponadto Autorzy zdefiniowali parametr podziału $k \in [0; 1]$, określający skład surówki, dla $y > x$:

$$k = \frac{x_S}{a_z} \quad \text{dla } x < a_z \quad (17)$$

$$k = \frac{(x_S - a_z)}{(1 - a_z)} \quad \text{dla } x > a_z \quad (18)$$

natomiast dla $y < x$:

$$1 - k = \frac{x_S}{a_z} \quad \text{dla } x < a_z \quad (19)$$

$$1 - k = \frac{(x_S - a_z)}{(1 - a_z)} \quad \text{dla } x > a_z \quad (20)$$

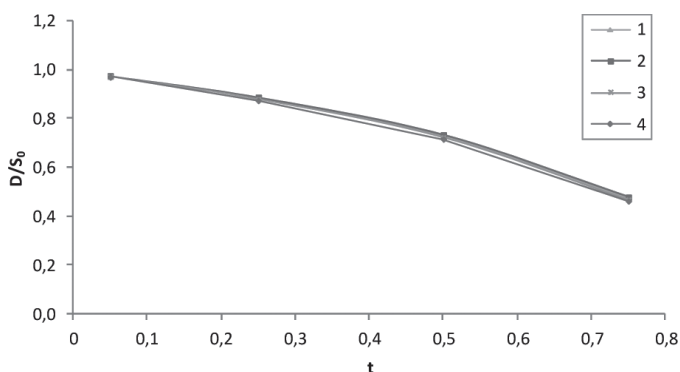
Po przeprowadzeniu obliczeń wartości D/S_0 korzystając z wzorów (12)–(15) dla przyjętego zakresu $t = [0,05; 0,25; 0,5; 0,75]$ oraz $k = 0,5$ uzyskane zależności D/S_0 od parametru t przedstawiono na rys. 1.

Omówienie wyników

W związku z tym, że zależności D/S_0 dla zbliżonych wartości parametrów α i α' są zbieżne (Rys. 1), autorzy pracy korzystając z zależności (17) zastąpili w równaniach (12)–(15) x_w przez t :

$$x_w = x_{\text{lim}} + t(x_S - x_{\text{lim}}) \quad (21)$$

a następnie korzystając z zależności (17)–(20) wyrazili stężenie x_s przez k . W wyniku tego uzyskano zależność:



Rys. 1. Zależność D/S_0 od parametru destylacji różniczkowej t dla azeotropów dodatnich i ujemnych oraz $x \in [0; 1]$ dla $k = 0,5$: 1 – aceton – octan etylu $\alpha = 2,22$; obliczone z zależności (12), 2 – metanol – dietyloamina $\alpha' = 2,2$; obliczone z zależności (13), 3 – N,N-dimetyloformamid – 1-chloro-2-etyloheksan $\alpha' = 2,25$; obliczone z zależności (14), 4 – woda – kwas mrówkowy $\alpha = 2,281$; obliczone z zależności (15)

$$\frac{D}{S_0} = 1 - t^{\left(\frac{1}{\alpha_z-1}\right)} \left(\frac{1-k}{1-kt} \right)^{\left(\frac{\alpha_z}{\alpha_z-1}\right)} \quad (22)$$

gdzie $\alpha_z = \alpha$ dla $y > x$, natomiast $\alpha_z = \alpha' = \alpha^{-1}$ dla $y < x$

Zbieżność zależności pokazanej na rys. 1 dla $k = 0,5$ autorzy potwierdzili, zastępując zależności (12)–(15) przez (22).

Wnioski

Modele matematyczne uzyskane dla azeotropów dodatnich i ujemnych zostały zrealizowane z dużą dokładnością $R^2 = 0,926 \div 0,999$. Występująca w tych modelach lotność względna α dla $y > x$ oraz jej odwrotność $\alpha' = 1/\alpha$ dla $y < x$ zarówno dla azeotropów dodatnich jak i ujemnych są zbieżne z danymi doświadczalnymi, czego dowodem są identyczne zależności D/S_0 od parametrów t określających względną siłę napędową destylacji oraz dla danego k określającego skład surówki.

Zależności przedstawione dla równowag destylacyjnych z azeotropem dodatnim i ujemnym w zakresach $x \in [0; a_z]$ oraz $x \in [a_z; 1]$ dla zbliżonych wartości α dla $y > x$ i $\alpha' = 1/\alpha$ dla $y < x$ są identyczne (Rys. 1 i równanie (22)). Zbieżność zależności (12)–(15) (Rys. 1) wskazuje na to, że współczynniki α dla $y > x$ i $\alpha' y < x$ są to parametry odpowiadające sobie i modele matematyczne równowag destylacyjnych (7)–(10) są spójne.

Wprowadzenie parametru k określającego stężenie surówki oraz t określającego stężenie cieczy wyczerpanej pozwoliło na zastąpienie czterech zależności D/S_0 (12)–(15) jedną zależnością (22), co potwierdza spójność modeli równowag destylacyjnych (7)–(10).

Zależności równowagowe (7)–(10) umożliwiają wyznaczenie parametrów α i a_z zarówno dla równowag destylacyjnych doskonałych i azeotropów dodatnich i ujemnych dla $x \in [0; a_z]$ oraz $x \in [a_z; 1]$ oraz dla zdeformowanych azeotropów z dużą dokładnością (etanol-woda, $R^2 = 0,998$).

Autorzy wykazali również, korzystając z reguły Troutona:

$$\frac{L}{T_{\text{wrzenia}}} = 85 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \quad (23)$$

że lotność względna:

$$\alpha = \frac{\gamma_A P_{A\infty}}{\gamma_B P_{B\infty}} \exp\left(\frac{85(T_B T_A)}{RT}\right) \quad (24)$$

maleje ze wzrostem temperatury.

LITERATURA

- Anderson N.J., Doherty M.F., 1984. An approximate model for binary azeotropic distillation design. *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 11-19. DOI: 10.1016/0009-2509(84)80125-6
- Bandrowski J., Troniewski L., 1980. *Destylacja i rektyfikacja*. PWN, Warszawa
- Bandrowski, J. (red.), Palica, M. (red.). 2005. *Materiały pomocnicze do ćwiczeń i projektów z inżynierii chemicznej*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice
- Korea Thermophysical Properties Data Bank. – Chemical Engineering Research Information Center (01.2011): <http://www.cheric.org/research/kdb/hcvle/hcvle.php>
- Sobczak E., Korpala W., 2009. Separation of azeotropic binary mixtures applying differential distillation and rectification process. *Ars Separator Acta*, nr 7, 61-68
- Sobczak, E., Ringel T., Kasprzak J., 2010. Matematyczny model równowagi destylacyjnej i jego zastosowanie do projektowania procesów destylacji i rektyfikacji. *Inż. Ap. Chem.* **49**, 99-100
- Troniewski, L. (red.), 2006. *Tablice do obliczeń procesowych*. Wyd. Politechniki Opolskiej, Opole