

Zenon ZIOBROWSKI, Roman KRUPICZKA, Adam ROTKEGEL

e-mail: zenz@iich.gliwice.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

Zwiększenie selektywności rozdziału mieszanin ciekłych w procesie destylacji dyfuzyjnej

Wstęp

W wielu procesach, w których zachodzi reakcja chemiczna, otrzymuje się produkty w postaci mieszaniny ciekłej, z której należy wyodrębnić czyste składniki lub mieszaniny o pożądanym składzie. Duże zainteresowanie procesami rozdziału wynika z faktu, że ich koszty często są decydujące w ogólnych kosztach produkcji. W klasycznych metodach rozdziału składników ciekłych takich jak: rektyfikacja, absorpcja, adsorpcja wykorzystywane są różnice w stałych równowagowych poszczególnych składników mieszaniny.

W przypadku mieszanin ciekłych wrzących w zbliżonym zakresie temperatur lub tworzących mieszaniny azeotropowe rozdział metodami klasycznymi może wymagać użycia toksycznych substancji takich jak benzen czy toluen, rakotwórczych i szkodliwych dla środowiska naturalnego.

Zastosowanie zintegrowanego procesu rozdziału mieszanin ciekłych metodą destylacji dyfuzyjnej, przy odparowaniu i kondensacji filmu cieczy, jest nowoczesnym rozwiązaniem, konkurencyjnym w stosunku do klasycznych metod rozdziału [Fullarton i in., 1986; Ziobrowski i in., 2007]. Splyw filmowy cieczy zapewnia krótki czas pobytu mieszaniny ciekłej w aparacie, co ma istotne znaczenie dla substancji wrażliwych na wysokie temperatury. Rozwiązanie takie zapewnia uzyskanie wysokich wartości współczynników wnikania ciepła i masy, co pozwala na zwartą budowę takich aparatów i uproszczenie schematu aparaturowego [Palen i in., 1994; Tome 1999; Skoczylas 2004; Schaal i in., 2008].

W metodzie tej mieszanina ciekła może być odparowywana w temperaturze poniżej punktu wrzenia. Odparowywane składniki dyfundują poprzez inerty w fazie ciekłej oraz gazowej, które działają jako selektywne filtry o różnym oporze dyfuzyjnym dla poszczególnych składników mieszaniny i kondensują w niższej temperaturze przy zmienionym składzie.

Selektywność i wielkość strumieni dyfundujących składników zależy od różnicy temperatur między filmem cieczy a filmem kondensatu, jak również od współczynników dyfuzji poszczególnych składników poprzez składniki inerty w fazie gazowej i ciekłej. W metodach rozdziału mieszanin przy użyciu membran uzyskuje się znacznie mniejsze strumienie przenoszonej masy (do $4 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ w temperaturze 80°C – katalog *GFT* [Membrane data, 1993]) w porównaniu z destylacją dyfuzyjną (do $30 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ w temperaturze 70°C – badania własne przy użyciu powietrza jako gazu inertnego [Ziobrowski i in., 2010; 2012]). W metodach membranowych uzyskuje się większą selektywność jednakże koszty inwestycyjne (moduł membranowy, konieczność wymiany membran przeciętnie co 2,5 roku, układ filtracji, układ próżniowy) są zdecydowanie większe niż w zintegrowanym procesie rozdziału metodą destylacji dyfuzyjnej.

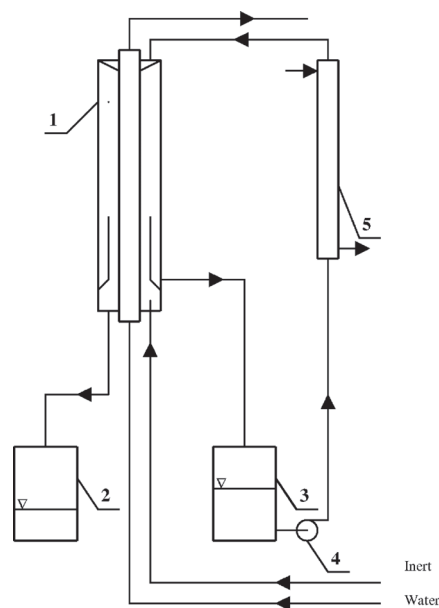
Rozdział składników ciekłych metodą destylacji dyfuzyjnej może być szczególnie interesujący w przypadku, gdy trudno jest znaleźć odpowiednie substancje łamiące azeotrop lub umożliwiające zastosowanie efektywnych środków ekstrakcyjnych.

Celem pracy jest przebadanie możliwości rozdziału ciekłych mieszanin dwuskładnikowych tworzących azeotrop oraz określenie wpływu inertów w fazie gazowej oraz ciekłej na wielkość strumienia i selektywność procesu destylacji dyfuzyjnej.

Badania doświadczalne

Badania doświadczalne rozdziału dwuskładnikowych mieszanin ciekłych prowadzono na stanowisku badawczym (Rys. 1), którego głów-

nym elementem są dwie koncentrycznie umieszczone pionowe rury – 1 o długości 0,7 m.



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej: 1 – rura badawcza, 2-3 – zbiorniki, 4 – pompa, 5 – podgrzewacz

Szerokość szczeliny, w której zachodzi dyfuzja par składników ciekłych można zmieniać poprzez zmianę średnicy chłodzonej rury wewnętrznej w granicach od $12 \div 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, przy stałej średnicy grzanej rury zewnętrznej równej $26 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Wpływ szerokości szczeliny na selektywność i wydajność transportu masy przedstawiono w pracy [Ziobrowski i Krupiczka, 2011]. Do badań wybrano szczelinę o szerokości $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, przy której zapewniony jest prawidłowy rozdział strumieni ciekłych oraz nie występują efekty konwekcyjne w fazie gazowej. Ciekła mieszanina o temperaturze poniżej temperatury wrzenia podawana jest ze zbiornika zasilającego – 3 przez pompę cyrkulacyjną – 4 i podgrzewacz – 5 do zraszacza, skąd w postaci filmu cieczy splywa po wewnętrznej ścianie grzanej rury zewnętrznej. Częściowo odparowana mieszanina splywa do zbiornika zasilającego – 3 skąd ponownie podawana jest do zraszacza rury badawczej. Powstające pary dyfundują w przestrzeni pierścieniowej poprzez nieruchomą warstwę gazu inertnego do powierzchni chłodzonej rury wewnętrznej, gdzie kondensują, a kondensat splywa do zbiornika – 2.

Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności inertów w fazie gazowej (powietrze, argon, hel) oraz ciekłej (glikol etylenowy). Mierzono temperatury cieczy, kondensatu, wody chłodzącej oraz ścianki rury badawczej termoparami Ni-CrNi. Natężenia przepływu filmu cieczy, skroplin i wody chłodzącej mierzono przepływomierzem turbinkowym i rotametrem. Badania prowadzono dla ciekłych układów dwuskładnikowych mieszanin tworzących azeotropy: izopropanol-woda oraz etanol-woda. Doświadczenia prowadzono dla temperatur odparowania $30, 40, 50, 60, 70^\circ\text{C}$, natężeń przepływu $4,17 \div 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, różnych stężeń mieszaniny odparowywanej, przy szerokości szczelin $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. 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 ciekłych może być zrealizowany w zintegrowanym procesie odparowanie-kondensacja w obecności inerty w fazie gazowej (powietrze, hel, argon) oraz inerty w fazie ciekłej (glikol etylenowy). W przypadku inerty w obu fazach o wielkości strumieni dyfundujących składników oraz selektywności decyduje nie tylko różnica temperatur między filmami cieczy ale także szerokość szczeliny oddzielającej obie powierzchnie oraz rodzaj inerty w obu fazach. Model matematyczny zintegrowanego procesu destylacji dyfuzyjnej sformułowano w oparciu o bilanse ciepła i masy oraz zależności równowagowe na powierzchniach międzyfazowych ciecz-gaz. Rozszerzono opracowany wcześniej model matematyczny (opis równań i założeń modelu w pracy [Ziobrowski i in., 2010]) uwzględniając dodatkowe opory dyfuzyjne wynikające z obecności inerty w fazie ciekłej.

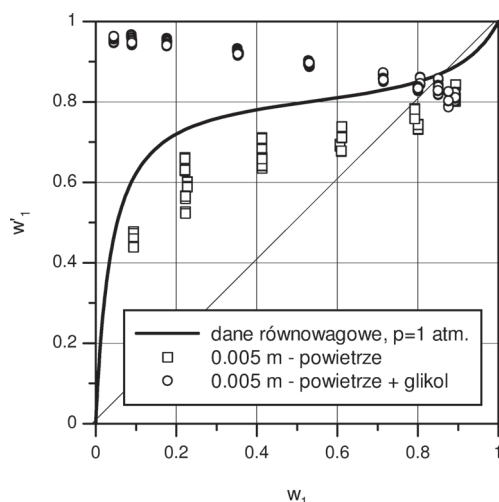
Gęstości strumieni masowych składników dyfundujących poprzez szczelinę wypełnioną gazem inertnym można wyznaczyć z ogólnego rozwiązania równań Maxwella [Bird i in., 1960; Krizna i in., 1979].

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

Współczynnik wnikania ciepła dla odparowującego filmu cieczy wyznaczano z równania Chuna-Sebana [1971] oraz Modiny i in. [1963]. Dla laminarnego spływu kondensatu stosowano równanie Nusselta [Rohsenow i in., 1973]. Współczynnik wnikania masy w filmie cieczy obliczano z równania Hoblера-Kędzińskiego [Hobler 1976].

Wyniki badań doświadczalnych

Na rys. 2 przedstawiono porównanie możliwości rozdziału mieszaniny izopropanol-woda na drodze destylacji dyfuzyjnej i destylacji równowagowej. Naniesiono na nim dane równowagowe przy $p = 1$ atm, wyniki pomiarów dla szczeliny $5 \cdot 10^{-3}$ m wypełnionej powietrzem dla różnych stężeń mieszaniny, temperatur odparowania $40 \div 70^\circ\text{C}$, przy braku glikolu jako inerty w fazie ciekłej oraz wyniki pomiarów przy zawartości glikolu jako inerty w fazie ciekłej odpowiednio: 5÷95% mas. dla temperatur odparowania $40 \div 70^\circ\text{C}$. Mierzone wartości stężeń kondensatu w procesie destylacji dyfuzyjnej w obecności i przy braku inerty w fazie ciekłej zależą silnie od stężenia mieszaniny odparowywanej.



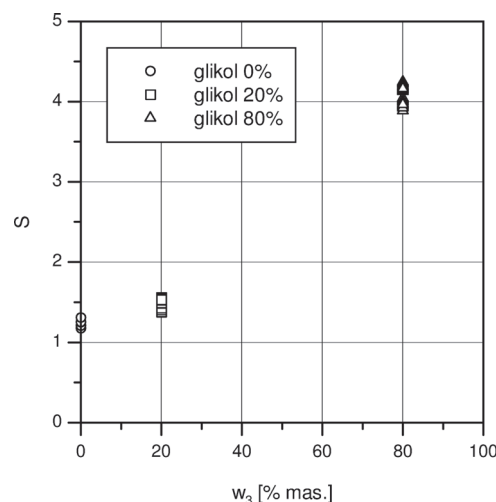
Rys. 2. Porównanie separacji mieszaniny izopropanol (1) – woda (2) w warunkach równowagowych oraz w procesie destylacji dyfuzyjnej

Ze wzrostem temperatury odparowania, w przypadku braku inerty w fazie ciekłej, rosną mierzone wartości stężeń lotniejszego składnika w kondensacie. Ze wzrostem zawartości glikolu w fazie ciekłej wpływ temperatury odparowania maleje i dla dużej zawartości glikolu jest nieznaczny. Wyniki wcześniejszych badań [Ziobrowski i in., 2007] wskazują, że jeżeli mieszanina dwuskładnikowa izopropanol-woda odparowywana jest w temperaturze wrzenia efekt rozdziału zależy tylko od równowagi ciecz-para (dla stosowanych w pracy niskich obciążeń cieplnych powierzchni grzejnej, około 10 kW/m^2).

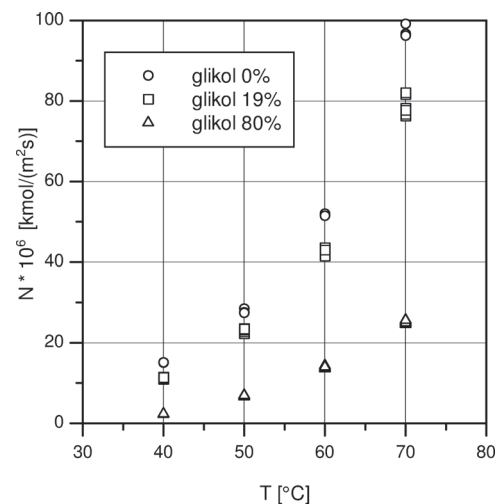
Dla stężenia $w_1 = 0,876$ powstaje azeotrop, którego nie da się rozdzielić zwykłą destylacją. Jeżeli mieszanina dwuskładnikowa izopropanol-woda jest odparowywana poniżej punktu wrzenia to efekt rozdziału zależy także od różnej dyfuzyjności składników w powietrzu. W pracy przedstawiono dane doświadczalne uzyskane w obecności powietrza jako gazu inertnego ponieważ powietrze jest tanie i często stosowane w praktyce przemysłowej.

W przypadku dodatku glikolu jako składnika inertnego otrzymujemy trójskładnikową mieszaninę ciekłą. Wraz ze wzrostem zawartości glikolu rosną znacznie mierzone wartości stężenia składnika lotniejszego w kondensacie w porównaniu do wartości równowagowych dla mieszaniny dwuskładnikowej przy $p = 1$ atm oraz wartości zmierzonych przy braku inerty w fazie ciekłej [Ziobrowski i in., 2007]. Można stwierdzić, że inerty w obu fazach działają jako selektywne filtry różnicujące szybkości przejścia dyfundujących składników, co pozwala na uzyskanie znaczących różnic w selektywności i wielkości strumienia dyfundujących składników.

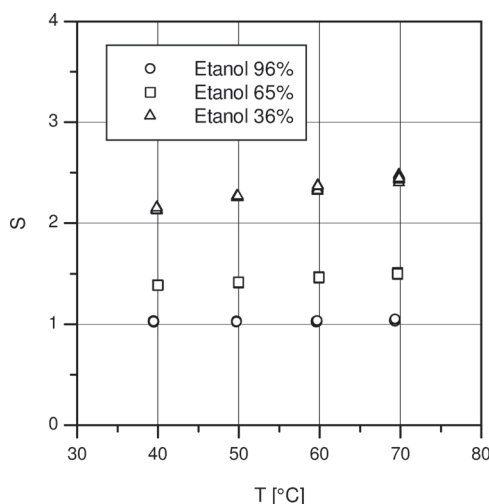
Na rys. 3–5 przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dla układu etanol-woda w obecności powietrza jako inerty w fazie gazowej i glikolu jako inerty w fazie ciekłej. Dla argonu jako gazu inertnego otrzymano porównywalne wielkości strumienia i selektywności jak dla powietrza. Dla helu jako gazu inertnego otrzymano ponad dwukrotnie większe strumienie przy nieznacznie większej selektywności, [Ziobrowski i in., 2010; Ziobrowski i Krupiczka, 2012]. Wyniki badań dla układu izopropanol – woda w obecności inerty w obu fazach przedstawiono w pracy [Ziobrowski i Krupiczka, 2012].



Rys. 3. Zależność selektywności od zawartości glikolu w mieszaninie etanol (1) – woda (2) – glikol (3) dla temperatur $40 \div 70^\circ\text{C}$



Rys. 4. Zależność strumienia molowego od zawartości glikolu w mieszaninie etanol (1) – woda (2) – glikol (3) dla temperatur $40 \div 70^\circ\text{C}$



Rys. 5. Zależność selektywności od temperatury odparowania dla mieszaniny etanol (1) – woda (2) – glikol (3)

Na rys. 3-4 przedstawiono porównanie wpływu zawartości glikolu w fazie ciekłej na selektywność rozdzielania i wielkość strumienia dyfundujących składników w procesie destylacji dyfuzyjnej mieszaniny etanol-woda dla szerokości szczeliny $5 \cdot 10^{-3}$ m wypełnionej powietrzem jako inertem w fazie gazowej w temperaturach odparowania $40 \div 70^\circ\text{C}$.

Selektywność wzrasta z zawartością glikolu w fazie ciekłej. Przy zawartości glikolu 80% mas. selektywność jest kilkukrotnie większa niż w przypadku braku glikolu w fazie ciekłej. Zmierzone wartości strumieni molowych dyfundujących składników rosną ze wzrostem temperatury odparowania i maleją ze wzrostem zawartości glikolu w fazie ciekłej. Przy zawartości glikolu w fazie ciekłej 80% mas. zmierzono kilkukrotnie mniejsze wartości strumieni molowych

Zmierzone wartości selektywności w procesie destylacji dyfuzyjnej przy obecności inertu w fazie ciekłej i gazowej zależą od temperatury odparowania i stężenia mieszaniny ciekłej (Rys. 5).

Wnioski

Zintegrowany proces filmowego odparowania i kondensacji umożliwia efektywny rozdział mieszanin ciekłych w obecności inertów w obu fazach, które działają jako selektywne filtry, różnicujące szybkości przejścia dyfundujących składników mieszaniny.

Destylacja dyfuzyjna umożliwia rozdział mieszanin cieczy tworzących azeotrop lub wrzących w zbliżonym zakresie temperatur. Metoda ta pozwala na rozdział składników w łagodnych warunkach termicznych, poniżej temperatury wrzenia, pod ciśnieniem atmosferycznym, bez konieczności stosowania szkodliwych dla środowiska naturalnego związków chemicznych. Jest to szczególnie ważne w przypadku rozdzielania składników ulegających degradacji w podwyższonej temperaturze i przy produkcji związków organicznych o wysokiej czystości w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

Selektywność w procesie destylacji dyfuzyjnej zależy od równowagi cieczi para oraz dyfuzyjności składników w inertach (glikol, powietrze, argon, hel).

Przy dużej zawartości glikolu jako składnika inertnego w fazie ciekłej można uzyskać nawet dziesięciokrotnie większe selektywności roz-

działu niż w przypadku braku glikolu w fazie ciekłej. Jednakże należy zauważyć, że stosowanie dużej zawartości glikolu jako cieczy inertyjnej zwiększa nakłady energetyczne procesu wynikające z konieczności podgrzania dużej masy czynnika inertnego. Należy porównać korzyści wynikające ze zwiększonej selektywności z dodatkowymi kosztami energetycznymi procesu.

Dla wysokich temperatur odparowania uzyskuje się duże strumienie dyfundujących składników.

LITERATURA

- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 1960. *Transport phenomena*, Wiley, NY
- Chun K.R., Seban R.A., 1971. Heat transfer to evaporating liquid films. *J. Heat Transfer*, **93**, nr 4, 391-396. DOI: 10.1115/1.3449836
- Hobler T., 1976. *Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy*. WNT Warszawa
- Fullarton D., Schlünder E.U., 1986. Diffusion distillation - A new separation process for azeotropic mixtures Part I: Selectivity and transfer efficiency. *Chem. Eng. Proc.*, **20**, 255-263. DOI: 10.1016/0255-2701(86)80018-6
- Fullarton D., Schlünder E.U., 1986. Diffusion distillation - A new separation process for azeotropic mixtures Part II: Dehydration of isopropanol by diffusion distillation. *Chem. Eng. Proc.*, **20**, 265-270. DOI: 10.1016/0255-2701(86)80019-8
- Krishna R., Standart G.L., 1979. Mass and energy transfer in multicomponent systems. *Chem. Eng. Comm.*, **3**, 201-275. DOI: 10.1080/00986447908935865
- Membrane data, 1993. Deutsche Carbone GFT
- Modine A.D., Parrish E.B., Toor H.L., 1963. Simultaneous heat and mass transfer in a falling laminar film. *AIChE Journal*, **9**, nr 3, 348-364. DOI: 10.1002/aic.690090314
- Palen J. W., Wang O.I., Chen J. C., 1994. Falling film evaporation of binary mixtures. *AIChE Journal*, **40**, nr 2, 207-214. DOI: 10.1002/aic.690400203
- Rohsenow W.M., Hartnett I.P., 1973. *Handbook of heat transfer*, McGraw-Hill, NY
- Schaal F., Schilling K., Hasse H., 2008. Separation efficiency of thin film evaporators: Experiments with water-ethylene glycol and methanol-water and stage-based modeling. *Chem. Eng. Proc.*, **47**, 209-214. DOI: 10.1016/j.cep.2007.02.018
- Shampine L.F., Watts H.A., 1976. Global error estimation for ordinary differential equations. *ACM Trans. On Math Software (TOMS)*, **2**, 172-186. DOI: 10.1145/355681.355687
- Skoczyła A., 2004. *Zastosowania aparatów cienkowarstwowych jako wymienników masy*. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław
- Thome J.R., 1999. Falling film evaporation: State of the art review of recent work. *J. Enhanced Heat Transfer*, **6**, 2, 263-277
- Ziobrowski Z., Krupiczka R., 2007. Separation of liquid mixtures by diffusion distillation. *Chem. Proc. Eng.*, **28**, 413-422
- Ziobrowski Z., Rotkegel A., Krupiczka R., 2010. Influence of diffusional cross effects on selectivity in an integrated evaporation-condensation process. *Chem. Proc. Eng.*, **31**, 3-14
- Ziobrowski Z., Krupiczka R., 2010. Zastosowanie procesu destylacji dyfuzyjnej w aparatach z opadającym filmem cieczy do rozdzielania mieszaniny dwuskładnikowej. *Inż. Ap. Chem.*, **49**, nr 3, 123-124
- Ziobrowski Z., Krupiczka R., 2011. Wpływ szerokości szczeliny z gazem inertnym na wymianę ciepła i masy w procesie destylacji dyfuzyjnej. *Zesz. Nauk. IICH PAN*, **15**, 47-59.
- Ziobrowski Z., Krupiczka R., 2012. Rozdział ciekłej mieszaniny dwuskładnikowej w procesie destylacji dyfuzyjnej w obecności inertów. *Przem. Chem.*, **91**, nr 7, 1452-1456