Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar

Erősen nem-ideális elegyek elválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással

PhD értekezés

Modla Gábor
okleveles szervező-mérnök

Budapest, 2004.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani, Dr. Molnár Károly tanszékvezető úrnak, aki lehetőséget biztosított, hogy a Vegyipari és Élelmiszeripari Gépek Tanszéken doktori munkámmal kapcsolatos tudományos munkákat végezhessek, és mindvégig támogatásáról biztosított.

Köszönetet mondok Dr. Láng Péter egyetemi docens úrnak, akinek szakmai irányításával több, mint 8 évig kutattam a speciális szakaszos desztillációs módszereket, és aki mindvégig türelemmel volt irántam. Támogatta tudományos munkámat, jelentős segítséggel volt a közös publikációk elkészítésében, és a PhD értekezésem kéziratát gondosan áttanulmányozta, és javító szándékú kritikával illette.

Továbbá köszönetet mondok Kótai Barnabás PhD hallgatónak, aki számos, értékes, időigényes részfeladatot oldott meg, ezzel elősegítve munkámat és a közös publikációk elkészítését.

Köszönetet mondok Dr. Lelkes Zoltán adjunktusnak, akivel tudományos munkám kezdetén együtt dolgoztam, és akitől sokat tanultam, valamint aki bíztatott a PhD cselekmény elindítására.

Köszönetet mondok Pierre Moszkowicz professzor úrnak, hogy doktori munkámmal kapcsolatban kutatási munkát végezhettem az INSA-Lyon Egyetem LAEPSI Tanszéken.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetet mondok a Vegyipari és Élelmiszeripari Gépek Tanszék, valamint a Vegyipari Műveletek Tanszék összes dolgozójának, akikhez bátran fordulhattam szakmai és nem szakmai kérdésekben egyaránt.

Budapest, 2004. július 06.

Nyilatkozat

Alulírott, Modla Gábor kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2004.07.06.

…….

Separation of highly non-ideal mixtures with batch heteroazeotropic rectification

Distillation is the separation method most frequently applied in the chemical industry based on the difference of volatility of the components of a liquid mixture. Because of its high demands of energy the optimal design and operation of the distillation columns is a very important issue.

In the chemical technologies large amount waste solvent mixtures are evolving, frequently forming azeotropic, low relative volatility (α) mixtures.

For the separation of azeotropes and low α mixtures a special distillation method must be applied such as heteroazeotropic distillation. By this method a third component (entrainer) is added to the mixture, which forming heteroazeotrope with at least one component to improve the separation.

Batch distillation has always been an important part of seasonal, uncertain or low capacity and high-purity chemicals' production. It is a process of key importance in the pharmaceutical industry and the regeneration of waste solvent mixtures.

The aim of this thesis to study the separation of a low α, zeotropic mixture (dichloromethane (*A*)-acetone(*B*)) in a batch rectifier with a selective entrainer (water(*E*)) by feasibility and rigorous simulation calculations.

In this thesis I have presented a new feasibility method extending the former methods published for the batch homoazeotropic distillation. The method is based on the analysis of the map of the possible overall liquid composition profiles (extractive and rectifying profile maps) containing also the heterogeneous liquid boiling envelope. I have compared the batch addition and the continuous feeding of the entrainer and I have studied also the influence of the most important operational parameters and I have determined the possibilities extremes of the important operational parameters.

I have suggested a new method for estimation of the number of ideal plates for batch heteroazeotropic distillation, which based on the discrete profile-maps.

I have also investigated the combination of batch addition and continuous feeding (mixed addition) of the heterogeneous entrainer. I have compared the different entrainer addition methods under constant energy and entrainer consumption. The best results were obtained in the case studied by the mixed addition.

Erősen nem-ideális elegyek elválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással

Bevezetés....3

1. Elméleti összefoglaló....5
   1.1. Speciális desztillációs módszerek....5
   1.2. Fázisegyensúlyi alapok....9
      1.2.1. Ideális elegyek gőz-folyadék egyensúlya....10
      1.2.2. Reális elegyek gőz-folyadék egyensúlya....10
      1.2.3. Azeotropok....11
   1.3. A gőz-folyadék-folyadék egyensúlyszámítás menete....13
   1.4. Maradékgörbe-térkép....17
      1.4.1. Szakaszos egyszerű desztilláció maradékgörbe-térképe....17
      1.4.2. Szakaszos rektifikálás maradékgörbe-térképe....23

2. Megvalósíthatósági vizsgálatok elméleti háttere....25
   2.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok alapjai – szakaszos adagolás....25
      2.1.1. Üst-nyomvonal szakaszos ágensadagolás esetén....29
   2.2. A megvalósíthatósági vizsgálatok kiterjesztése – folyamatos adagolás....30
      2.2.1. Üst-nyomvonal folyamatos ágensadagolás esetén....34
      2.2.2. Munkavonal-egyenlet speciális esetekre....34
   2.3. A megvalósíthatósági elemzés folyamata....37
      2.3.1. Elméleti tányérszám becslése....38

3. Vizsgálatok, számítások....41
   3.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok....41
      3.1.1. Műveleti paraméterek hatása....45
      3.1.2. A szakaszos és folyamatos ágensadagolás összehasonlítása....51
      3.1.3. Az elméleti tányérszám becslése....52

4. Részletes modellező számítások....54
   4.1. Short-cut modell....54
   4.2. Részletes modellek....54
      4.2.1. Általánosított háromfázisú elméleti tányér modell (MELSH-egyenletek)....54
   4.3. Számítási eredmények....56
      4.3.1. A műveleti paraméterek hatása....57
      4.3.2. A szakaszos és folyamatos ágensadagolás összehasonlítása....61
   4.4. Részletes modellező számítások összefoglalása....62

5. Ipari elválasztási probléma – részletes modellezés....63
   5.1. Elválasztási probléma....63

5.2. Szakaszos ágensadagolású rektifikálás – a műveleti paraméterek hatása 64
5.3. Folyamatos ágensadagolású rektifikálás – a műveleti paraméterek hatása ...71
5.3.1. A refluxarány hatásának vizsgálata 73
5.3.2. A refluxarány változtatásának hatása (*SF*=áll. és *SD*=áll.) 74
5.3.3. A refluxarány változtatásának hatása (*SF*=áll. és *SQ*=áll.) 75
5.3.4. A betáplálási tányér helyének változtatása 76
5.4. Vegyes ágensadagolás 77
5.4.1. A különböző ágensadagolások összehasonlítása 78
5.5. Az ipari elválasztási probléma összefoglalása 79
Összefoglalás 82
Meghatározások, definíciók I
Jelölésjegyzék IV
Irodalomjegyzék VI
Mellékletek XII

Bevezetés

A desztilláció a vegyiparban az egyik leggyakrabban alkalmazott művelet, melynek során a folyadékelegy szétválasztása a komponensek illékonyságának különbségén alapul. A művelet magas energia-igénye miatt nagy jelentősége van a desztilláló berendezések optimális tervezésének és üzemeltetésének. A vegyipari technológiák során nagy mennyiségben keletkező hulladék oldószer elegyek regenerálása mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból igen fontos. Ezen elegyekből az értékes komponensek visszanyerése is általában desztillációval történik (pl. a gyógyszeriparban, a finom-vegyszergyártásban).

A hulladék oldószer elegyek igen gyakran az ideálistól erősen eltérő viselkedésűek, gyakran képeznek azeotropo(ka)t, melynek szétválasztása hagyományos desztillációs módszerekkel nem lehetséges, vagy kis relatív illékonyságú elegyet, melyek elválasztása nem gazdaságos. Az ilyen elegyek hatékony, gazdaságos szétválasztása csak speciális módszerekkel lehetséges, mint például az extraktív (homoazeotrop) és heteroazeotrop desztilláció. Mindkét esetben az eredetileg kétkomponensű elegyhez egy harmadik komponenst (szétválasztó ágenst) adunk, amely elősegíti a hatékony elválasztást.

A desztilláció művelete lehet folyamatos vagy szakaszos üzemű. A szakaszos desztilláció előnyei közismertek; széleskörű alkalmazhatóság, több termék kinyerése egyetlen oszlopon, kis anyagmennyiségek szétválasztására alkalmas, és a betáplálás jellemzői gyakran változnak. Ilyen esetben a szakaszos desztilláció eredményesebben alkalmazható a folyamatos desztillációnál. A szakaszos desztilláció hátránya, hogy nagyobb térfogatú visszaforraló szükséges, és az, hogy az állandóan változó paraméterek miatt a folyamat nehezebben irányítható.

A szakaszos extraktív (homoazeotrop) desztilláció kutatásával a Budapesti Műszaki Egyetemen az INSA-Lyon (Franciaország) egyetemmel együttműködve 1991 óta foglalkoznak. Azóta a szakaszos extraktív desztillációval számos különböző elegy- és ágens típusra jelent meg tanulmány a közös munka eredményeképpen. Minimális és maximális forrpontú azeotropok elválasztását nehéz ágenssel Láng és mtársai (1994), Lelkes és mtársai (1998a, 1998b) és Láng, Modla és mtársai (2000a, 2000b), a minimális forrpontú azeotrop és könnyű ágens alkalmazását Lelkes és mtársai (1998c), Láng és mtársai (1999) és Modla (1997) tanulmányozták. Később a kutatást kis relatív illékonyságú elegy heteroazeotrop desztillációval történő elválasztásának vizsgálatával folytattuk (Modla és mtársai 2001, 2003a), majd további heteroazeotrop rendszereket is megvizsgáltunk (Modla és mtársai 2003b, Modla és mtársai 2003c, Láng, Modla és mtársai 2003).

A doktori munkám során célul tűztem ki, hogy a megvalósíthatósági módszert kiterjesszem heteroazeotrop desztillációs műveletek vizsgálatára is. A továbbfejlesztett módszerrel megvizsgáljam egy kis relatív illékonyságú elegy (diklórmetán (DKM)-aceton) elválaszthatóságát heteroazeotropot képező ágens (víz) segítségével, majd részletes modellező számításokkal igazoljam és pontosítsam a megvalósíthatósági vizsgálattal kapott megállapításaimat, eredményeimet.

További elegyek vizsgálatát is elvégeztem (Modla és mtársai 2003b, Modla és mtársai 2003c), mely vizsgálatok eredményei terjedelmi okokból nem kerülhettek be a dolgozatba.

A bevezető után, az 1.1 alfejezetben néhány speciális desztillációs módszert ismertetek.

Az 1.2., 1.3. alfejezetekben röviden áttekintem a gőz-folyadék fázisegyensúlyok leírását, kiemelten kezelve az ideális gőz- és reális folyadékfázist képező rendszereket.

A 1.4. alfejezetben a maradékgörbe-térképeket ismertetem, hogy megalapozzam a megvalósíthatósági elemzéseket.

A 2. és 3. fejezetekben ismertetem a rektifikáló és extraktív profiltérképeket leíró összefüggéseket és bemutatom a térképek alkalmazását szakaszos desztillációs műveletekre. A szakaszos desztillációs műveletek profiltérképek alapján történő elemzését „megvalósíthatósági vizsgálatoknak" nevezzük. Ugyanebben a részben a kis relatív illékonyságú elegy szakaszos heteroazeotrop rektifikálása példáján alkalmazom a megvalósíthatósági módszert.

A 4.1. és 4.2. alfejezetekben ismertetem a részletes modellező számítások alapelveit, majd számítási eredményeket mutatok be a DKM-aceton+víz elegyre. Azután összehasonlítást teszek a megvalósíthatósági vizsgálattal és a részletes modellezéssel kapott eredmények között. A két módszer egyszerűsítő feltételei különböznek. Az egyik leglényegesebb különbség a kolonna holdup, melynek hatását részletesen is vizsgálom.

Az 5. fejezetben egy ipari elválasztási problémát elemzek részletes modellező számítások alapján.

1. Elméleti összefoglaló

1.1. Speciális desztillációs módszerek

Az azeotropot képező folyadékelegyek elválasztása komponenseikre hagyományos desztillációs módszerekkel nem lehetséges, a kis relatív illékonyságú elegyeké pedig nem gazdaságos. Az ilyen elegyek elválasztása a következő speciális desztillációs módszerekkel oldható meg:

- nyomás-váltós desztilláció,
- hibrid műveletek,
- pervaporációs desztilláció,
- kisózás,
- ágensadagolású (szolvens/oldószer, illetve hordozó) desztillációs eljárások („entrainer-additional distillation methods", Hilmen 2000).

Az ágensadagolású desztillációs eljárások alapja, hogy az elegyhez adagolt ágens megváltoztatja a gőz-folyadék egyensúlyt. Három fő különböző ágensadagoláson alapuló speciális desztillációs eljárást különböztethetünk meg (Hilmen 2000):

Homoazeotrop desztilláció (az eredeti elegy homoazeotrop)

- Az ágens korlátlanul elegyedik a kiindulási elegy komponenseivel, esetleg homoazeotropot is képez valamelyikkel.
- A desztilláció hagyományos egybetáplálású kolonnában történik (folyamatos eljárás esetén).

Heteroazeotrop desztilláció

- Az ágens heteroazeotropot képez az eredeti elegy legalább egyik komponensével.
- A desztilláló berendezésnek része egy dekanter (folyadék-folyadék szeparátor).

Extraktív desztilláció

- Az ágens forráspontja jóval magasabb, mint az eredeti elegy komponenseié, és az ágens szelektív valamelyik komponensre.
- A desztilláció két-betáplálású kolonnában történik, az ágenst a feljebb lévő betáplálási helyen adagolják be (folyamatos eljárás).
- Az ágens nagy része a fenéktermékkel távozik.

Az extraktív desztilláció fogalmát először Benedict és Rubin (1945) írta le. Az általuk megadott definíció alapján az ágens forrpontja sokkal magasabb a szétválasztandó komponensekénél, valamint nem képez új azeotropot. Így szerintük a maradékgörbe-térkép nem tartalmaz desztillációs határvonalat. Az ágens kiválasztásához a következő szempontokat javasolták:

1. az ágensnek legyen a legnagyobb a forráspontja,
2. termikusan stabil legyen,
3. ne reagáljon a többi komponenssel,
4. könnyen beszerezhető és olcsó legyen,
5. ne legyen korrózív,
6. ne legyen toxikus,
7. könnyen elválasztható legyen a többi komponenstől.

Az extraktív desztilláció fenti definíciója nem tartalmazza az összes lehetőséget, mert:

- az utóbbi években már nemcsak a nehéz ágenses „extraktív" desztillációt, hanem a könnyű („re-extraktív") (Láng és mtársai 1999) és közbenső illékonyságú ágenssel végzett „extraktív" desztillációt is tanulmányozták az ezen a területen tevékenykedő kutatók (például: Laroche 1991, Lelkes és mtársai 2002, Rév és mtársai 2003),
- továbbá a szakaszos desztillációs műveletekre nem egyértelműek az elnevezések,
- végül, a kutatók nem szigorúan használják az elnevezéseket. Például az „extraktív" desztillációt is a különböző szerzők más-más eljárásra használják. Perry (1997) a Benedict és Rubin (1945) definícióját követi, míg Stichlmair és Fair (1998) nem is adnak meg rá definíciót, hanem csak egy példát közölnek a „hibrid műveletek" fejezetnél (etanol vízmentesítése etilén-glikollal, szakaszos kolonnában). Rodríguez-Donis (2003) és munkatársai azokat a desztillációs műveleteket is „extraktívnak" nevezik, ahol folyadék-folyadék fázisegyensúly is fellép („extraktív desztilláció heterogén ágenssel").

Néhány további különleges desztillációs eljárás is besorolható az ágensadagolású technikák közé:

Reaktív desztilláció:

- Az ágens elsődlegesen és reverzibilisen reagál a kiindulási elegy valamelyik komponensével. A reakció termékét desztillációval távolítjuk el a nem-reagált komponensektől. A reakció reverzibilis, így visszanyerhetőek a kiindulási komponensek. A desztilláció és a reakció ugyanazon berendezésben történik.

Kémiai szárítás (kémiai művelet és desztilláció):

- Valamely komponens illékonyságát kémiai úton csökkentjük le. Például: tetrahidro-furán vízmentesítése nátrium-hidroxiddal.

Só jelenlétében történő desztilláció (kisózás)

- Az ágens (só) disszociál az elegyben és megváltoztatja a relatív illékonyságot, így lehetővé téve az azeotrop elválasztását. Ebben az esetben a szétválasztó ágens nem párolog el.

A fent leírt módszereken túl, melyeket leginkább folyamatos berendezésekben valósítottak meg, Yatim és mtársai (1993), Láng és mtársai (1994a) a folyamatos ágensadagolású szakaszos rektifikálás lehetőségét vetették fel minimális forrpontú azeotrop elegy elválasztására, melyet részletes modellezéssel és kísérletekkel is alátámasztottak. A szerzők az általuk javasolt módszert szakaszos extraktív desztillációnak nevezték el, így különböztetve meg a hagyományos szakaszos rektifikálást a folyamatos ágensadagolásos rektifikálástól.

Bár már az ötvenes évek közepén (Kortüm 1956) a szakirodalomban leírtak a Yatim és mtársai által használt félüzemi berendezéshez hasonló felépítésű laboratóriumi készüléket, mégis a meghatározó jelentőségű vegyipari műveleti szakkönyvekben (pl. Treybal 1968, Coulson és Richardson 1975) hosszú ideig azt állították, hogy az extraktív (folyamatos ágensadagolású) desztillációt szakaszos üzemmódban megfelelően megvalósítani nem lehet. Egészen a kilencvenes évek elejéig hiányzott a művelet tervezésére és szimulációjára alkalmas számítási algoritmus (és program). Az INSA-Lyon egyetem LCPAE tanszékén 1989-ben Otterbein és Moszkowicz professzorok vezetésével kezdődött meg e bonyolult művelet szisztematikus elemzése. A kutatásba Láng Péter 1991. májusában kapcsolódott be.

Lelkes és mtársai (1998a) megvalósíthatósági elemzési módszert dolgoztak ki minimális forrpontú azeotropok szakaszos extraktív desztillációval történő elválasztására. A megvalósíthatósági módszert maximális forrpontú azeotrop elegyek elválasztásának vizsgálatára módosítottuk (Láng, Modla és mtársai 2000a), majd heteroazeotrop rendszerekre is kiterjesztettük (Modla és mtársai 2001, 2003b, 2004), melyek eredményét részletes modellezésekkel is alátámasztottuk (Láng, Modla és mtársai 2004).

Ebben az értekezésben szakaszos heteroazeotrop desztillációs műveletet vizsgálok:

- a kiindulási elegy homoazeotrop vagy kis relatív illékonyságú elegy,
- az alkalmazott ágens legalább az egyik komponenssel heteroazeotropot képez.

Az ágens hozzáadása tekintetében három módszert különböztetek meg:

- a rektifikálás megkezdése előtt az összes ágenst hozzákeverjük a szétválasztandó elegyhez (szakaszos ágensadagolás, SZA),
- a rektifikálás közben folyamatosan adagoljuk az összes ágenst a kolonnába (folyamatos adagolás, FA),
- a kettő kombinációja (vegyes adagolás, VA).

Részletesen a diklór-metán/aceton elegy elválasztását vizsgálom víz ágens alkalmazásával.

A Chemical Abstract adatbázisában két műveletet találtam, mellyel DKM-aceton elegyet választottak szét:

- Khanna és mtársai (1980) és Napiorkowski és mtársai (1981) folyamatos extraktív desztillációt alkalmaztak víz ágens segítségével,
- Iono és mtársai (1971) kisózó desztillációt alkalmaztak $ZnBr_2$ só segítségével.

Elsőként Young (1902) alkalmazott heteroazeotropot képező ágenst ahhoz, hogy szakaszos desztillációval etil-alkoholt vízmentesítsen. Ő ágensként benzolt használt. Később Kubierschky (1915) az eljárást folyamatos desztilláló rendszerben valósította meg, melyet Keyes (1929) módosított. Számos különböző ágenst próbáltak ki (szén-tetraklorid, triklór-etilén, etil-acetát stb.), hogy helyettesítsék a benzolt, de csak az 1940-es évek elején találtak jobbat, az dietil-étert (Wentworth, Othmer, 1940). Azóta is számos kísérleti és modellezési eredményt publikáltak, melyek főleg folyamatos desztilláló rendszerekre vonatkoztak (Othmer 1941, Kovach 1987a, 1987b, Pham és mtársai 1990c, Rovaglio 1995, Widagdo, Seider és mtársai 1992, 1996, Muller 1997, Chien 1999a, 1999b). Az utóbbi néhány évben ismét az érdeklődés középpontjába került a szakaszos heteroazeotrop desztilláció vizsgálata (Pham és mtársai 1990a,b, Köhler és mtársai 1995, Watson és mtársai 1995, Düssel és Stichlmair 1995, Ahmad és mtársai 1998, Warter és mtársai 1999, Rodríguez-Donis és mtársai 2001a,b, 2002, 2003).

Annak ellenére, hogy az utóbbi időben a szakaszos heteroazeotrop desztillációval kapcsolatban egyre több tanulmány jelenik meg, mégis Pham, Stichlmair, Rodriguez-Donis és munkatársainak munkái a legismertebbek.

Pham és mtársai voltak azok (1990a,b,c), akik elsőként heteroazeotrop desztillációk tervezéséhez, szintetizálásához egyszerű eljárásokat mutattak be. Folyadék-folyadék egyensúlyi számításokkal és heterogén rendszert is tartalmazó maradékgörbe-térképek elemzésével foglalkoztak, illetve vizsgálták a folyamatos heteroazeotrop desztillációt (1990c). Megmutatták, hogy heteroazeotrop rendszereknél is megállapítható (hasonlóan, mint a homoazeotropoknál) a terméksorrend a maradékgörbe-térkép elemzésével.

Köhler és mtársai (1995) szakaszos heteroazeotrop kísérleti eredményeket publikáltak. Stichlmair és Fair (1998) könyvében csak, mint egy érdekesség a szakaszos azeotrop desztilláció sémája található. Etanol-víz elválasztásához ágensként toluolt alkalmazott, melyet Düssel és Stichlmair (1995) publikált korábban.

Warter és mtársai (1999) ágens választási szabályokról írt, folyamatos és szakaszos azeotrop desztillációkhoz.

Rodriguez-Donis és mtársai (2001a) három nem ideális (minimális forrpontú azeotrop, maximális forrpontú azeotrop, kis relatív illékonyságú) elegy szakaszos heteroazeotrop rektifikálással történő elválasztását vizsgálták. A három teszteleg yük: víz-acetonitril+akril-nitril, víz-hangyasav+propil-formiát, víz-ecetsav+vinil-acetát. A

szakaszos heteroazeotrop desztillációt ProSimBatch professzionális folyamatszimulátorral modellezték, majd kísérleteket is végeztek 50 tányéros laboratoriumi kolonnával.

Később minimális forrpontú azeotrop elegyek szakaszos heteroazeotrop rektifikálással történő megvalósíthatósági vizsgálatáról írnak (Rodriguez-Donis és mtársai 2002). A megvalósíthatósági vizsgálatok a maradékgörbe-térkép, a lehetséges kolonna profil, és az üst-nyomvonal elemzésén alapulnak. Hat különböző megvalósítható reflux politikát vizsgáltak meg, és megállapították, hogy a művelet ideje alatt a dekanterben lévő egyik folyadékfázis (ágensben dús – „entrainer-rich phase") mennyiségének változtatásával az üst-nyomvonal kedvezően módosítható. Részletes modellezési számításokat is végeztek ProSimBatch professzionális folyamatszimulátorral, majd eredményeiket laboratóriumi kísérletekkel vetették össze. Az általuk vizsgált elegyek: víz-hangyasav+propil-formiát, víz-piridin+toluol, acetonitril-víz+akril-nitril. Többek között megállapították, hogy a megvalósítható reflux politika függ a vizsgált terner elegytől.

A következő publikációjukban (Rodriguez-Donis és mtársai 2003) a terner elegyek termodinamikai és szelektivitási görbéik elemzését javasolják az ágens megfelelő kiválasztásához. Különböző elegyeket vizsgáltak: etanol-etil-acetát+víz, acetonitril-víz+butil-acetát, acetonitril-víz+n-hexilamin. Az elemzések után néhány elegyre részletes modellező számításokat is végeztek a ProSimBatch professzionális folyamatszimulátorral.

1.2. Fázisegyensúlyi alapok

Ha két elegyfázis (pl.: *L* és *V*) hosszabb ideig egymással bensőséges érintkezésben van, közöttük *egyensúly* áll be. A rendszer szabadentalpiája (*G*) az egyensúlyhoz tartva változik és az egyensúlyban lévő rendszernél a szabadentalpiaváltozás (*dG*) megszűnik (Szentgyörgyi és mtársai 1986).

$$dG = -\sum SdT + \sum Vdp + \sum\sum \mu_i dn_i = 0$$

Az egyensúlyban lévő *NC* komponensű rendszerre a következő egyenletek érvényesek:

- Termikus egyensúly: $T^L = T^V$
- Mechanikai egyensúly: $P^L = P^V$
- Termodinamikai egyensúly: $\mu_i^L = \mu_i^V$ ezzel azonos: $f_i^L = f_i^V$ i=1…NC

ahol *T* a hőmérséklet, *P* az össznyomás, μ_i az i-edik komponens kémiai potenciálja és f_i az i-edik komponens (parciális) fugacitását jelöli.

1.2.1. Ideális elegyek gőz-folyadék egyensúlya

Ideális elegyekre, ahol a gőz- és folyadékfázis is ideálisan viselkedik, érvényes a Raoult-törvény (Perry 1997): egyensúly esetén adott hőmérsékleten (*T*) bármely alkotó parciális nyomása a gőzfázisban, megegyezik ugyanezen alkotó folyadékfázisbeli móltörtjének és tiszta állapotban mérhető telítési nyomásának szorzatával.

$$p_i = x_i p_i^o$$ **1. egyenlet**

Binér (A-B) ideális elegyeknél a gőzfázis összetétele a Raoult-Dalton törvény alapján számolható:

$$y_A^* = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{x_A p_A^o}{x_A p_A^o + x_B p_B^o}$$ **2. egyenlet**

A tiszta komponensek gőznyomása erősen függ a hőmérséklettől, ugyanakkor a tiszta komponensek gőztenziójának aránya, a relatív illékonyság (α) kevésbé függ a hőmérséklettől. Így a fenti egyenletet a következő formába írhatjuk, melyet az egyensúlyi görbe egyenletének nevezünk (Perry 1997):

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB} * x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) * x_A} \quad \textbf{illetve} \quad x_A^* = \frac{(\alpha_{AB})^{-1} * y_A}{1 + \left((\alpha_{AB})^{-1} - 1\right) * y_A}$$ **3. egyenlet**

A fenti egyenlet kiterjeszthető három, illetve több komponensű elegyekre is:

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AC} * x_A}{1 + (\alpha_{AC} - 1) * x_A + (\alpha_{BC} - 1) * x_B}$$

$$y_B^* = \frac{\alpha_{BC} * x_B}{1 + (\alpha_{AC} - 1) * x_A + (\alpha_{BC} - 1) * x_B}$$

$$y_C^* = 1 - y_A^* - y_B^*$$ **4. egyenlet**

Ideális folyadékfázis esetén az azonos molekulák (pl. *i-i,* illetve *j-j*) közötti intermolekuláris erők megegyeznek a különböző molekulák (pl. *i-j*) közötti erőkkel. Ilyen ideális elegyet képeznek a szénhidrogén homológ sorok tagjai (pl. hexán-heptán-oktán, benzol-toluol-p-xilol stb.).

1.2.2. Reális elegyek gőz-folyadék egyensúlya

A legtöbb elegy, mely víz mellett szerves komponenst is tartalmaz, nem-ideális rendszert képez. Néhány specifikus csoport jelenléte, különösen a heteroatomot (oxigént, nitrogént, klórt és fluort) tartalmazó csoportok gyakran okoznak azeotrop képző hajlamot.

Az iparban leggyakrabban a desztillációs műveleteket a légkörihez közeli nyomáson végzik, olyan elegyekkel, melyeknél a gőzfázis ideálisnak, a folyadékfázis

reálisnak tekinthető. Az ilyen rendszerek gőz-folyadék egyensúlya az alábbi összefüggéssel írható le:

$$p_i = y_i P = x_i \gamma_i p_i^o \qquad \textbf{5. egyenlet}$$

ahol *P* a rendszer össznyomása, p_i^o az i-edik tiszta komponens gőznyomása és γ_i az *i*-edik komponens aktivitási együtthatója.

Ideális elegyekben a γ_i aktivitási együtthatók értéke egységnyi (γ_i=1), így akkor az 5. egyenlet a Raoult-törvényt adja.

Nem ideális viselkedésű folyadékelegyek esetén az elegy negatív eltérésű (a Raoult-törvényhez viszonyítva), ha γ_i<1, és pozitív eltérésű, ha γ_i>1. Erősen nem ideális rendszereknél az eltérés olyan nagy lehet, hogy a forrponti és harmatponti (*T-x,y*) görbéknek szélsőértékük van (maximum vagy (/és) minimum). Ilyen maximum vagy minimum pontokban az egyensúlyi gőz- és folyadékösszetétel megegyezik, azaz:

$y_i = x_i$, minden i komponensre.

Az ilyen elegyeket azeotropoknak nevezzük.

Két komponens (*i* és *j*) desztillációs elválasztásának nehézségét az illető komponensek egyensúlyi állandóinak viszonya jellemzi, melyet relatív illékonyságnak nevezünk:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{p_i^0}{p_j^0}$$

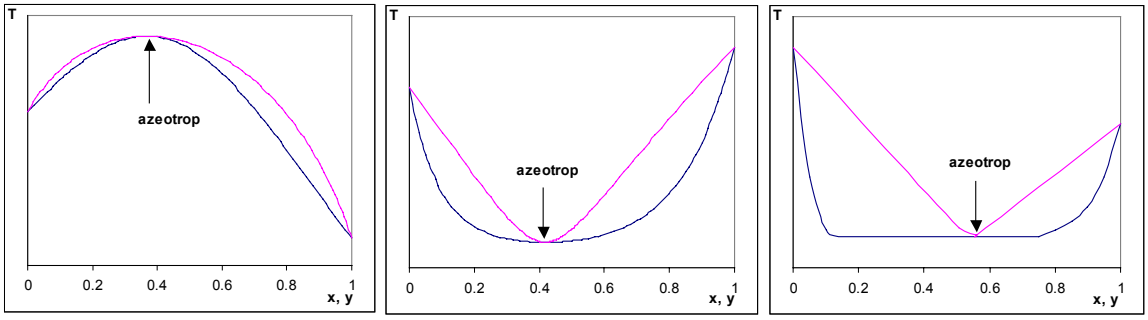
Minél jobban eltér $\alpha_{i,j}$ értéke egytől, az *i* és *j* komponensek annál könnyebben szétválaszthatók. Amennyiben $\alpha_{i,j}$=1, a szétválasztás közönséges desztillációval nem lehetséges.

1.2.3. Azeotropok

Az ideálistól erősen eltérő viselkedésű elegyek gyakran képeznek azeotropo(ka)t. Az a-zeo-trop szó görög eredetű és olyan elegyet jelent, melynek összetétele forraláskor változatlan (Gmehling és munkatársai, 1994). Az azeotropia jelenségét először Dalton figyelte meg, amikor 1802-ben a sósav-víz rendszert vizsgálta. Az azeotrop elnevezést Wade és Merriman vezették be a desztillációs szakirodalomba 1911-ben. Az azeotropot nem képező elegyekre a „zeotrop” elnevezést először Swietoslawski használta 1933-ban.

Azeotrop összetételű elegy forralásakor az egyensúlyi gőzfázis összetétele megegyezik a folyadékfáziséval. Mivel a két fázis összetétele nem tér el egymástól, közönséges desztillációval az azeotrop elegy nem választható szét komponenseire.

A következő ábrákon a három alap binér-azeotrop rendszer forrponti és harmatponti diagramja látható.



a. maximális forrpontú binér azeotrop **b. minimális forrpontú binér azeotrop** **c. binér heteroazeotrop elegy**

1. ábra Azeotrop elegyek T-x,y diagramjai

További *T-x,* egyensúlyi görbe típusok találhatók a III. mellékletben elegy példákkal együtt.

Ha a *T-x,y* egyensúlyi görbének maximuma van (1.a. ábra), akkor az elegy negatív (γ_i<1) eltérésű, ha minimuma van (1.b. ábra), akkor pedig pozitív (γ_i>1) eltérésű. Ezeket az azeotropokat homoazeotropoknak is szokták nevezni.

Amennyiben az ideálistól való eltérés nagyon nagy (γ_i>5) (1.c. ábra), akkor a *T-x,y* görbének lehet vízszintes szakasza, mely szakaszon a folyadékelegy két folyadékfázisra válik szét. Amennyiben az azeotrop pont ezen a szakaszon van (ez nem minden esetben van így), akkor az elegyet heteroazeotropnak nevezzük.

Az elegyekben a molekulák között intermolekuláris kölcsönhatások lépnek fel. Ezen kölcsönhatások határozzák meg az elegy viselkedését.

1. Ideális elegyek, érvényes a Raoult-törvény: A komponensek hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A kölcsönhatási vonzóerők megegyeznek az azonos (*A-A* és *B-B*) és a különböző (*A-B*) molekulák között.
2. Negatív eltérés a Raoult-törvénytől: A komponensek „szeretik” egymást. Az eltérő molekulák közötti vonzóerő a nagyobb. Ekkor maximális forrpontú azeotrop képződhet.
3. Pozitív eltérés a Raoult-törvénytől: A komponensek „nem szeretik” egymást. Az intermolekuláris vonzóerők az azonos molekulák között (*A-A* és *B-B*) erősebbek, mint a különböző molekulák között (*A-B*). Ekkor minimális forráspontú azeotrop pont vagy heteroazeotropia alakulhat ki.

A fő különbség a binér és a terner (vagy többkomponensű) elegyek azeotrop pontjai között az, hogy a második esetben (terner-, többkomponensű elegyek esetén) az azeotrop pont nem feltétlen globális szélsőérték (max. vagy min.), hanem lehet csak lokális szélsőérték, nyeregpont is.

Többkomponensű rendszerekben az azeotrop pontok meghatározása többek között az alábbi függvény zérushelyeinek (minimumhelyeinek) megkeresésével történhet (Gmehling és munkatársai, 1994):

$$F = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j>i}^{NC} \left| \alpha_{ij} - 1 \right| = 0$$

Homogén többkomponensű elegy összes azeotroppont összetételének meghatározására Fidkowski és munkatársai (1993b) homotópia-alapú számítási módszert javasoltak, a következő egyenletrendszer összes gyökét megkeresve:

$$f_i(x) = y_i(x) - x_i \qquad i = 1,...,NC-1$$

Tolsma és Barton (1998) a fenti módszert kiterjesztette heterogén azeotropok meghatározására.

Az azeotrop képződési hajlam két tényezőtől függ (Horsley, 1973; King, 1980):

- a tiszta komponensek forráspont különbségétől,
- a nem-idealitás mértékétől.

A közel azonos forráspontú és kevéssé ideális elegyek nagyobb valószínűséggel képeznek azeotropot. Heurisztikus szabályt Perry és Chilton (1973) mondott ki, mely úgy szól, hogy olyan elegyek, melyeknél a komponensek forráspontjainak különbsége több mint 30°C, általában nem képeznek azeotropot, még akkor sem, ha igen nagy az eltérés a Raoult-törvénytől. A szabály alól kivételek a heteroazeotropok, amelyeknél a tiszta komponensek forráspontkülönbsége ennél nagyobb is lehet.

Robbins (1980) aszerint csoportosította a vegyületeket, hogy képeznek-e hidrogén-hídat, majd azokat amelyek képeznek, különválasztotta H-akceptorokra és H-donorokra. Felállított egy mátrixot, melyben a különböző vegyületcsoportok között kialakuló Raoult-törvénytől való eltérést adta meg (lásd a III. mellékletben).

A binér azeotropok igen gyakoriak, például a Lecat (1949) könyvében szereplő 13290 binér elegyből 6287 (az elegyek 47 %-a) képezett azeotropot. A terner azeotropok száma még jelentős, de a négy, illetve öt komponenst tartalmazó (kvaterner, illetve kvinér) azeotropok már igen ritkák. Horsley (1973) klasszikusnak mondható könyvében 7945 binér, 371 terner, 9 kvaterner és 1 kvinér rendszer szerepel. Meg kell jegyezni, hogy a kvinér azeotropok létezését vitatják. A Dortmund Data Bank, mely 1994-es adat szerint 15122 binér, 1212 terner és 80 kvaterner azeotrop rendszer adatait tartalmazta, nem is tartalmaz kvinér adatot (Gmehling és munkatársai, 1994).

1.3. A gőz-folyadék-folyadék egyensúlyszámítás menete

Adott nyomáson (p) ismert összetételű (x^o) folyadékelegy forráspontját (T) és a folyadékkal egyensúlyban lévő gőz összetételét (y) keressük. A számítások során meg kell vizsgálnunk, hogy a folyadékelegy két folyadékfázisra válik-e szét, vagy stabil homogén rendszert alkot.

A megvalósíthatósági vizsgálatok fázisegyensúlyi számításánál Bril (1974) algoritmusát használtam, mely a következő:

a. Megbecsüljük a K_i^* folyadék-folyadék megoszlási hányadosokat és a forráspont értékét. Fázisszétválás esetén a következő egyenlőtlenségnek kell teljesülnie:

$$\left(\sum_{i=1}^{NC} K_i^* x_i^o - 1\right)\left(\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i^o}{K_i^*} - 1\right) < 0$$ **6. egyenlet**

b. Az egyes folyadékfázisok mennyiségének meghatározásához kiszámíthatjuk a fázisarány értékét a következő egyenlet alapján:

$$x_i^o = \beta x_i' + (1-\beta) K_i^* x_i'$$ **7. egyenlet**

Az egyenletből kifejezve x_i'-t, majd komponensenként összegezve kapjuk a következő egyenletet:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i^o}{\beta + (1-\beta) K_i^*} - 1 = 0$$ **8. egyenlet**

A kapott nemlineáris egyenlet β-ra megoldható valamilyen iterációs módszerrel (pl. Newton-Raphson módszerrel). Ezek után az egyes fázisok mennyisége, majd x_i'' számítható.

c. x_i'' és x_i', valamint a hőmérséklet ismeretében kiszámíthatjuk a γ_i' és γ_i'' aktivitási koefficiensek értékét, majd ezek felhasználásával a megoszlási hányadosok új értékét.

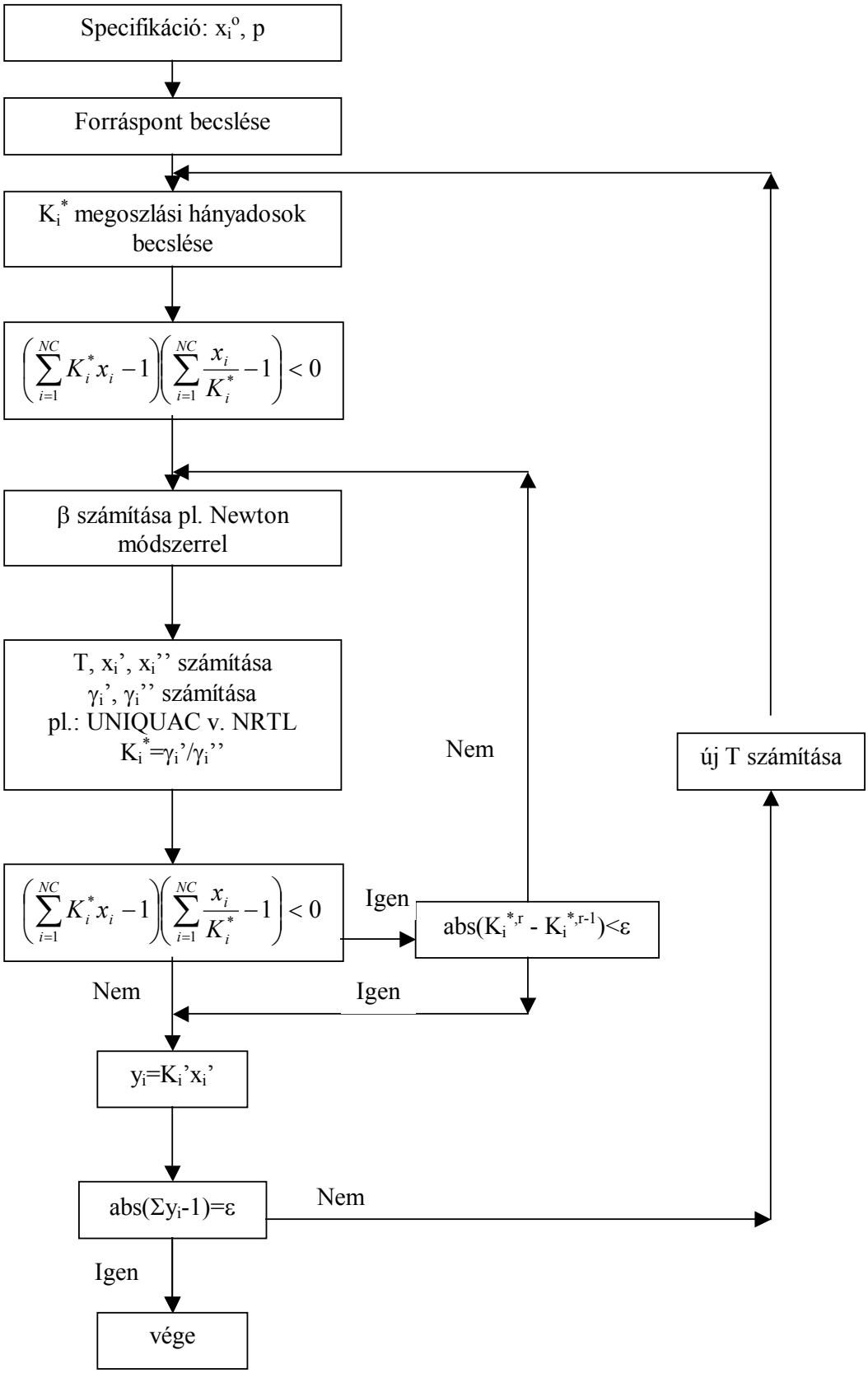
$$K_i^* = \frac{\gamma_i'}{\gamma_i''}$$ **9. egyenlet**

d. Megvizsgáljuk, hogy az új megoszlási hányadosokra fennáll-e a 6. egyenlőtlenség. Ha nem áll fenn, akkor a folyadékelegy csak egy fázist képez és csak egyszerű gőz-folyadék egyensúlyi számítást kell végeznünk. Ha fennáll, akkor a **b.-d.** lépéseket addig ismételjük, amíg az egymást követő K_i^* megoszlási hányadosok kívánt pontossággal meg nem egyeznek.

e. Kiszámítjuk az y_i gőzmóltörteket:

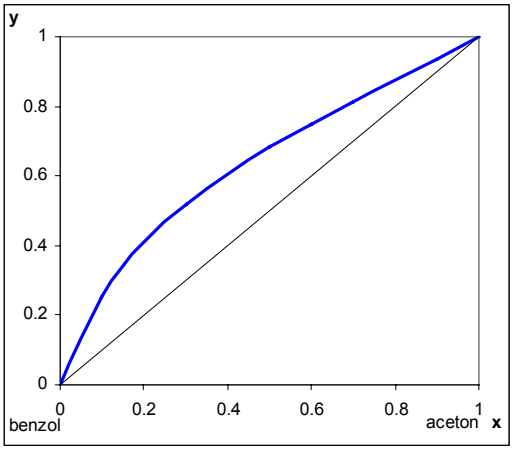
$$y_i = K_i' x_i'$$ **10. egyenlet**

f. Ha az y_i gőzmóltörtek összege kívánt pontossággal megközelíti az egyet, akkor a számítást befejezettnek tekintjük, ha nem, a **b.** ponttól kezdve új hőmérsékleten megismételjük a számítást.
A számítás menetét a 2. ábra blokkdiagramja szemlélteti:

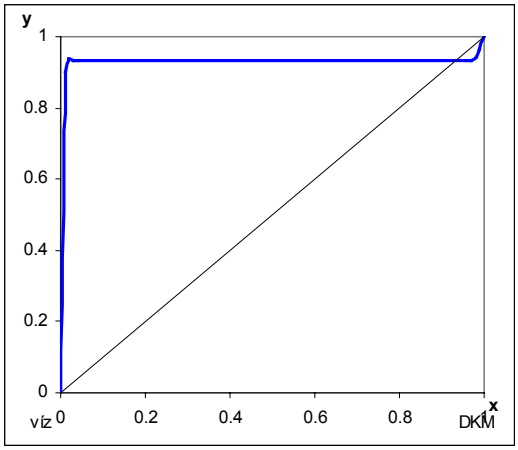


2. ábra Az egyensúlyszámítás blokkdiagramja

Binér elegyek esetén az egyik szemléltetési lehetőség a gőz-folyadék-folyadék egyensúlyokra az *x-y* egyensúlyi görbe.
A 3. ábra egy zeotrop elegy (aceton-benzol), a 4. ábra egy heteroazeotrop (DKM-víz) elegy x-y egyensúlyi görbéjét mutatja.



3. ábra Aceton-benzol egyensúlyi diagramja



4. ábra DKM-víz egyensúlyi diagramja

A korlátoltan elegyedő rendszerek x-y egyensúlyi diagramjának jellegzetessége (4. ábra), hogy a két folyadékfázisú tartományban az egyensúlyi görbe vízszintes egyenes.

Az aktivitási tényező számítása

A gőz-folyadék egyensúly leírása kétféle módon történhet (Kemény és munkatársai, 1991). Az első (állapotegyenletes) módszer szerint a két fázis leírása azonos modellel, a második (γ–ϕ) módszer szerint egymástól eltérő modellel történik. Az állapotegyenletes módszer elsősorban apoláros komponensekre és nagyobb nyomáson használatos. Munkám során mérsékelt (atmoszférikus vagy ahhoz közeli) nyomáson és főleg poláros komponensű elegyekkel foglalkoztam, így a γ–ϕ *módszer*t alkalmaztam, mely szerint a két fázisra a fugacitások számítása különböző módon történik:

$$f_i^V = \varphi_i y_i P, \qquad f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{oL}$$

ahol *y* a gőz-, *x* a folyadékmóltörtet, γ az aktivitási tényezőt jelöli, valamint f_i^{0L} az *i*-edik komponens fugacitása a folyadékfázisban. Az általam vizsgált körülmények között (mérsékelt nyomás, nincs asszociáció a gőzfázisban, így a gőzfázis ideálisnak tekinthető) a gőz-folyadék egyensúlyi összefüggést az alábbi alakba írhatjuk a parciális nyomások (p_i) segítségével:

$$p_i^V = y_i P, \qquad p_i^L = \gamma_i x_i p_i^o \qquad y_i P = \gamma_i x_i p_i^o$$

ahol p_i^0 az *i*-edik komponens gőznyomása (tenziója), mely a hőmérséklet exponenciális függvénye. A tenzió hőmérsékletfüggését többek között a jól ismert Antoine-egyenlettel írhatjuk le (lásd I. melléklet).

A γ-φ modelleknél a γ aktivitási együtthatók kiszámítására különböző modellek terjedtek el, ilyenek a WILSON, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC. A számításokhoz alkalmazott UNIQUAC és NRTL modellek egyenleteit (melyek alkalmasak folyadék-folyadék egyensúlyok leírására is), megtalálhatjuk többek között Kemény és munkatársai (1991), és Fonyó és Fábry (1998) könyvében is. A számításaimhoz használt UNIQUAC és NRTL paraméterek az I. mellékletben találhatóak.

1.4. Maradékgörbe-térkép

1.4.1. Szakaszos egyszerű desztilláció maradékgörbe-térképe

A maradékgörbe-térkép fogalmát először Schreinemakers (1901a, 1901b, 1901c, 1902) határozta meg. A maradékgörbe-térkép egy olyan háromszög-diagram (a tiszta komponensek a háromszög csúcspontjaiban vannak), mely megmutatja az elegy szakaszos egyszerű desztillációjakor a folyadék összetételének változását az idő függvényében.

A maradékgörbe trajektóriáknak irányultságuk van, melyet nyíllal jelölhetünk. Az irányultság a növekvő hőmérséklet és egyben az idő előrehaladásának irányába mutat. A maradékgörbe matematikai leírását Doherty és Perkins (1978a, 1978b, 1979a) adták meg, akik közönséges, nemlineáris differenciálegyenletekkel írták le az egyszerű desztillációt.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \qquad \textbf{11. egyenlet}$$

ahol x_i az *i*-edik komponens móltörtje a folyadékfázisban a független változó (dimenziómentes idő) (ξ) függvényében.
Csak két szimultán nemlineáris egyenlet szükséges, ahhoz hogy egy három-komponensű rendszert leírjunk, minthogy a folyadék és a gőzösszetételre:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1 \text{ és } \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \qquad \textbf{12. egyenlet}$$

egyenleteknek teljesülniük kell.

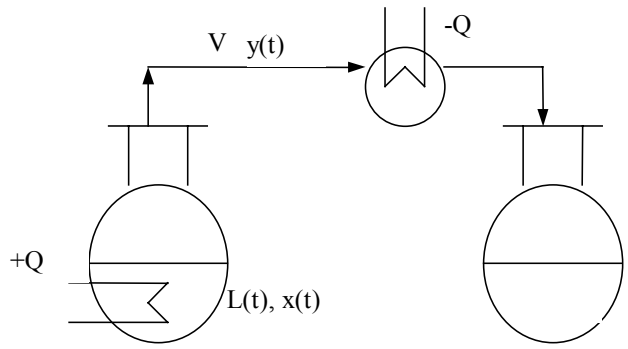
A matematikai modell akkor teljes, ha megadjuk a kezdeti feltételeket:

$$\begin{aligned} &x_i(\xi) \quad i = 1,2 \\ &\xi = 0 \end{aligned} \qquad \textbf{13. egyenlet}$$

A kezdeti feltétel megfelel a kiindulási elegy összetételének.

Ha a forráspontján levő folyadékelegyet utánpótlás nélkül elgőzölögtetjük és a képződött, a folyadékkal egyensúlyban levő gőzt teljesen kondenzáltatjuk, a

szakaszos egyszerű desztilláció műveletét valósítjuk meg (Rév, Fonyó 1996). Az üstbeli folyadék tökéletes kevertségét fenntartva, azt állandó nyomáson forrásban kell tartani. Mindkét fázis összetétele állandóan változik és bármely időpontban csak egy differenciálisan kis páramennyiség van egyensúlyban azzal a folyadékkal, amelyből éppen képződött. A forráspont állandóan nő, mivel az illékonyabb komponensek koncentrációja az üstben csökken. Az összegyűlt desztillátum és maradék összetétele a folyamat előrehaladásától függő mértékben különbözik, de nem egyensúlyi, mivel az egész párlattal kapcsolatban csak átlagos koncentrációról beszélünk.



5. ábra Szakaszos egyszerű desztilláció vázlata

Az üstbeli folyadékkoncentrációt az idő vagy a párlatmennyiség függvényében feljegyezhetjük és grafikusan ábrázolhatjuk. Az irodalom általában desztillációs görbének hívja az üstbeli összetartozó folyadékkoncentrációk grafikus ábrázolását a koncentrációk terében (terner rendszer esetében háromszög-diagram). Desztillációs görbének nevezik azonban azt a görbét is, mely az összetartozó páramóltörteket ábrázolja. Ezek megkülönböztetése céljából az egyszerű desztillációra jellemző egyszerű maradékgörbe és egyszerű páragörbe kifejezést használjuk. Az egyszerű desztillálás esetében a maradékgörbék és a páragörbék egyenértékűek, mert köztük a fázisegyensúlyi összefüggés kölcsönösen egyértelmű leképezést biztosít.

Ha *L* az üstben levő folyadékmennyiség, bármely időpillanatban a differenciális anyagmérleg az *i*-edik komponensre *dL* mennyiség elpárologtatásakor:

$$d(Lx_i) = Ldx_i + x_i dL = y_i dL$$ **14. egyenlet**

ahol x_i és y_i egymással egyensúlyban levő fázisok móltörtjei. Innen adódik a Rayleigh-egyenlet differenciális alakja:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_i}{y_i - x_i}$$ **15. egyenlet**

illetve:

$$\frac{dx_i}{dL} = \frac{y_i - x_i}{L}$$ **16. egyenlet**

Ennek integrálásával meghatározhatók az x_i összetételek az üstbeli maradék mennyiségének függvényében.
A desztillálás sebessége ezt az összefüggést nem befolyásolja. Az időbeli összetétel-változást akkor kapjuk meg, ha figyelembe vesszük a maradék csökkenésének sebességét is:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{y_i - x_i}{L}\frac{dL}{dt}$$ **17. egyenlet**

Bevezetve a:

$$d\xi = -\frac{dL}{L}$$ **18. egyenlet**

dimenziómentes változót, a folyadékösszetétel-változás paraméteres görbéjének differenciálegyenletét kapjuk:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i$$ **19. egyenlet**

A maradékgörbe-térkép fontosabb tulajdonságait Doherty és Perkins (1978a) foglalta össze:
1. A független változó ξ dimenziómentes mérőszáma az időnek. A ξ nemlineáris, erősen monoton növekvő függvénye az időnek és a [0, ∞] intervallumban van értelmezve.
2. Az egyenlet szinguláris pontjai az összes tiszta komponens-csúcspont, a binér, terner, …. azeotrop pontok.
3. Az egyenlet szinguláris pontjai vagy csomópontok vagy, nyeregpontok.
4. Oszcilláció nem lehetséges.
5. A folyadék összetétel $x(\xi)$ elmozdulásának iránya mindig megegyezik a hőmérséklet növekedésével.

A maradékgörbe-térképen desztillációs tartományok lehetnek. Az azeotrop és nem-azeotrop elegyek maradékgörbe-térképei között az a fő különbség, hogy azeotrop elegyek esetén több desztillációs tartomány lehetséges.
Minden tiszta komponens és azeotrop a rendszerben valamely határvonalon található. A határvonalak a maradékgörbe-térképet tartományokra oszthatják.
A határvonalak, melyek a nyeregpontok és csomópontok között futnak, az egyenlet speciális trajektóriái, melyeket szeparátrixnak neveznek.
A szeparátrixok mindig egy azeotrop nyeregpontból erednek és sohasem egy tiszta komponens nyeregpontból. A szeparátrix desztillációs tartományokra osztja a maradékgörbe-térképet. Szeparátrixot a maradékgörbék nem léphetnek át.

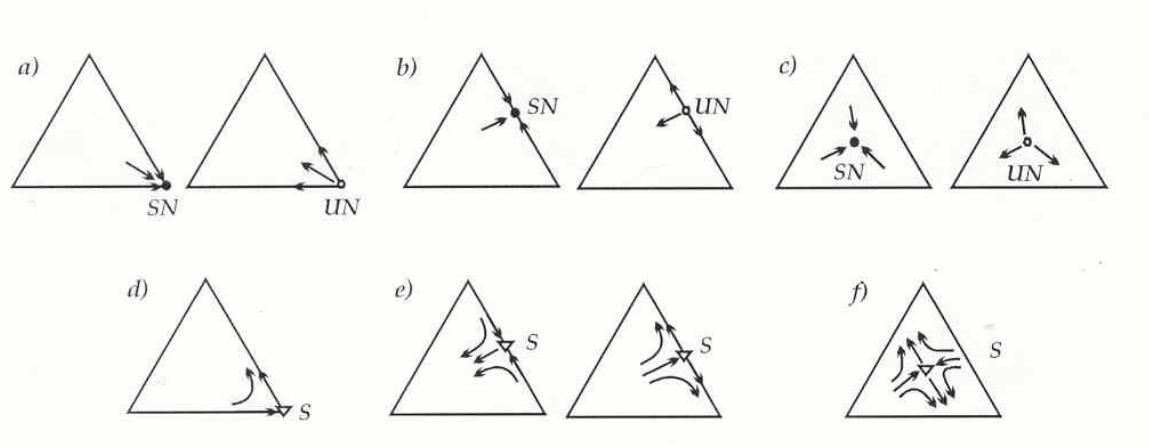
Doherty és Perkins (1979b) a maradékgörbe-térkép vázlatos elkészítésének eljárását a következőképpen írta le:
1. A háromszög-diagramon rajzoljuk be a binér és terner azeotrop pontokat.
2. A háromszög oldalain jelöljük meg nyíllal, mely irányba növekszik a hőmérséklet.

3. Ha nincs terner azeotrop pont, akkor húzzuk meg a határvonalakat a binér azeotrop páros és/vagy binér azeotrop és tiszta komponensek között.
4. Jelöljük a határvonalon, hogy melyik irányba növekszik a hőmérséklet, majd vázoljuk fel a maradékgörbéket mindegyik desztillációs tartományban.
5. Ha van terner azeotrop pont, mely se nem a legmagasabb, se nem a legalacsonyabb forráspontú pont, akkor az egy nyeregpont. Szeparátrixokkal kössük össze a tiszta komponens és a binér azeotrop pontokat a terner ponttal.
6. Ha a terner azeotrop pont a legmagasabb vagy legalacsonyabb forráspontú a rendszerben, akkor az egy stabil (instabil) csomópont. Kössük össze a terner pontot a tiszta komponens és binér azeotrop pontokkal. Az eljárást folytassuk a 4. ponttól.

A maradékgörbe-térkép speciális, jellegzetes részei:
<u>*Speciális pontok elnevezései és definíciói:*</u>
- stabil csomópont (*SN*): a csomóponttól távolodva bármely maradékgörbén a hőmérséklet csökken,
- instabil csomópont (*UN*): a csomópontból indulva bármely maradékgörbén a hőmérséklet növekszik,
- nyeregpont (*S*): a nyeregponttól távolodva egyes maradékgörbéken a hőmérséklet nő, más görbéken csökken.

Terner elegyek lehetséges tíz különböző csomópontját Zharov és Serafimov (1975) mutatta be elsőként. A különböző esetek:

a. az egyik tiszta komponens a csomópont,
b. egy biner azeotrop a csomópont,
c. egy terner azeotrop a csomópont,
d. az egyik tiszta komponens a nyeregpont,
e. egy biner azeotrop a nyeregpont,
f. egy terner azeotrop a nyeregpont.



6. ábra Terner elegyeknél előforduló csomópontok

Jellegzetes vonalak:
Doherty és Perkins (1978a) javasolta a következő elnevezéseket a maradékgörbe-térképeken lévő jellegzetes vonalakra:
- stabil szeparátrix: határvonal, mely nyeregpontból indulva tart egy stabil csomópontba,
- instabil szeparátrix: határvonal, mely instabil csomópontból indulva tart egy nyeregpontba.

Bushmakin és Molodenko (1957) helyesen feltételezte, hogy legalább egy binér nyeregponti azeotropnak kell lennie ahhoz, hogy a maradékgörbe-térkép megosztott legyen. Ez a feltétel csak szükséges, de nem elégséges, mint ahogy arra Hilmen (2000) rámutatott, aki olyan maradékgörbe-térképet mutatott be, ahol egy binér nyeregponti azeotrop van, mégis csak egy egyszerű desztillációs tartomány található.

Az egyszerű desztillációs tartomány:
- azoknak a maradékgörbéknek a halmaza, melyeknek azonos a kiindulási és érkezési pontja (Bushmakin és Molodenko 1957).

A maradékgörbe-térképek alapján a háromkomponensű elegyeknél meghatározhatjuk a desztillációs tartományokat. A lehetséges maradékgörbe-térképek száma háromkomponensű elegyekre:

$$N_T = {}^{N}C_3 = \frac{N!}{3!(N-3)!} = \frac{N(N-1)(N-2)}{6} \approx \frac{N^3}{6}$$ **20. egyenlet**

ahol N az ismert tiszta komponensek száma.
Természetesen ez a szám nagyon nagy. Ezzel szemben a jellemző maradékgörbe-térképek száma jóval kisebb (Doherty és Caldarola 1985). A nagyszámú maradékgörbe-térkép típus osztályozására Matsuyama és Nishimura (1977) egységes rendszert javasoltak, amelyet később Doherty és Caldarola (1985) is átvett. Matsuyama és Nishimura (1977) mutatta meg, hogy 113 különböző típusú maradékgörbe-térkép létezik.
A legtöbb azeotrop desztillációs probléma esetén minimális forrpontú binér azeotropot kell komponenseire szétválasztani.

A Matsuyama és Nishimura-féle maradékgörbe-térkép kategorizálás elve:
A legillékonyabb komponens (L) a háromszög felső, a legkevésbé illékony (H) a háromszög jobb csúcspontjában, míg a közepesen illékony komponens (I) a bal sarokban van. Az azonosító első három karaktere jellemzi a binér (L-I, I-H, H-L) azeotropokat.

0: nincs azeotrop
1: minimális forrpontú azeotrop pont, mely instabil csomópont
2: minimális forrpontú azeotrop pont, mely nyeregpont
3: maximális forrpontú azeotrop pont, mely stabil csomópont

4: maximális forrpontú azeotrop pont, mely nyeregpont

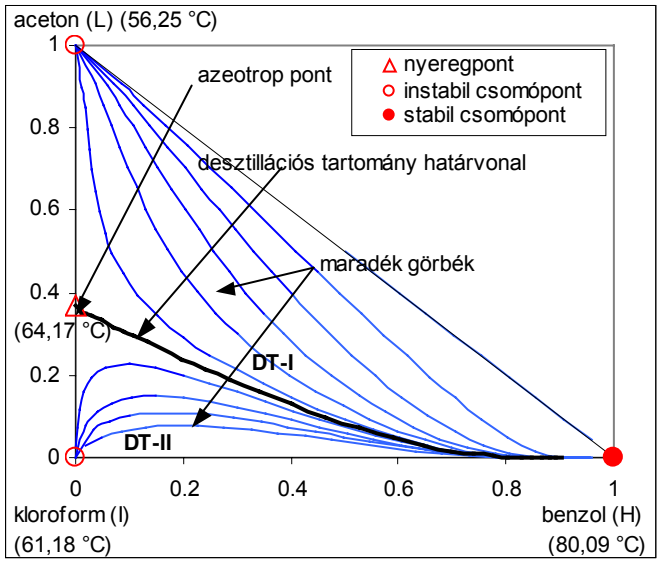
A jelölés egy betűvel folytatódik, mely a terner azeotropra vonatkozik:

m: minimális forrpontú terner azeotrop pont, mely instabil csomópont

M: maximális forrpontú terner azeotrop pont, mely stabil csomópont

S: közbenső forrpontú terner azeotrop pont, mely nyeregpontnak

A következő ábrán az aceton-kloroform-benzol elegy maradékgörbe-térképe látható.



7. ábra Aceton-kloroform-benzol elegy maradékgörbe-térképe

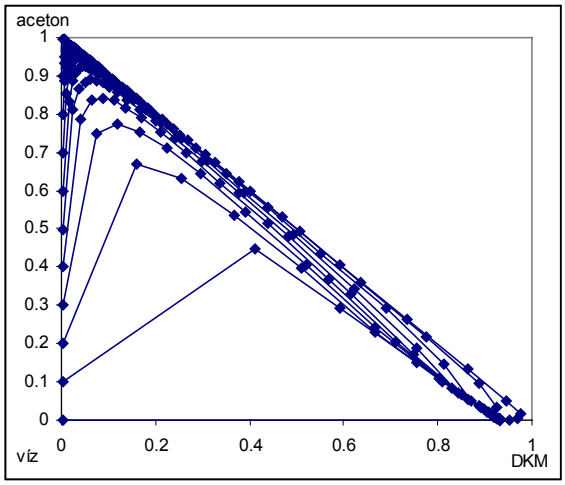
A Matsuyama és Nishimura-féle kategorizálás szerint az aceton-kloroform-benzol elegy kódja 4-0-0, mert az aceton és a kloroform maximális forrpontú azeotropot képez, mely ebben a terner elegyben nyeregpont. Az azeotrop pont és a benzol csúcspont között egy desztillációs határvonal húzódik, mely két desztillációs tartományra (*DT-I*, *DT-II*) osztja a maradékgörbe-térképet. Doktori munkám során több elegyet is vizsgáltam (Láng, Modla és mtársai 2000a,b; Láng és mtársai 2002a,b; Modla és mtársai 2003a,b,c), melyek részletes elemzése terjedelmi okok miatt nem kerülhetett a kötetbe. Ezek közül néhánynak a maradékgörbe-térképe és a besorolása a II. mellékletben található.

Mint korábban említettem nemcsak a maradékgörbe-térképet használják a terner elegyek gőz-folyadék(-folyadék) egyensúlyainak vizsgálatára és a desztillációs műveletek tervezésére (Stichlmair és Fair 1998). A desztillációs vonalak térképe hasonló jelentőséggel bír, mint a maradékgörbe-térkép. A desztillációs vonalak térképén diszkrét pontok vannak összekötve, mely diszkrét pontok helyét a következő algoritmus alapján kapjuk:

- kiindulunk egy adott összetételből, ez lesz az első pont,
- ehhez a folyadékösszetételhez kiszámoljuk a vele egyensúlyban lévő gőz-összetételt,

- a kapott gőzösszetételt tekintjük a következő folyadékösszetételnek, ez lesz a következő pont a háromszög-diagramon,
- az eljárást folytatjuk a második lépéstől, amíg egy csomópontba nem jutunk,
- az eljárást újrakezdhetjük egy másik kiindulási összetételtől.

A desztillációs vonalak irányítása éppen ellentétes a maradékgörbékével, a csökkenő forrpont irányába haladnak.
Míg $R=\infty$ esetén a maradékgörbék adják meg egy töltött oszlop lehetséges koncentrációprofiljait, addig a tányéros kolonnák profilját csak közelíthetjük azokkal. Ez utóbbiak koncentráció-profilját (elméleti tányérok esetén) a desztillációs vonal pontjai adják meg.
A következő ábrán a DKM-aceton-víz elegy desztillációs vonal térképe látható.



8. ábra DKM-aceton-víz elegy desztillációs vonal térképe

1.4.2. Szakaszos rektifikálás maradékgörbe-térképe

Szakaszos rektifikálás, más néven szakaszos desztilláció esetén a maradék (üst-folyadék) összetételének (x_S) változását a következő differenciálegyenlet-rendszer írja le, ha eltekintünk a tányérholduptól:

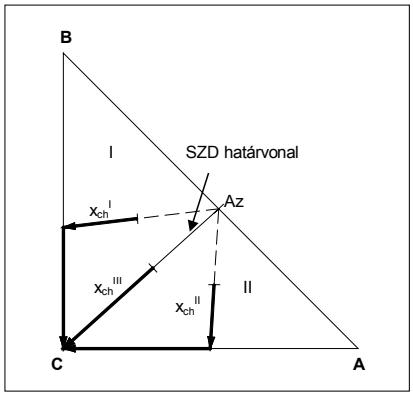
$$\frac{dx_s}{d\xi} = x_s - x_D \qquad \textbf{21. egyenlet}$$

ahol ξ dimenziómentes idő, x_D a desztillátum összetétele.
A szakaszos rektifikálás maradékgörbéjét *üst-nyomvonal*nak (“still-path”) is nevezik, megkülönböztetendő azt a szakaszos egyszerű desztilláció (egyensúlyi desztilláció) maradékgörbéjétől (Láng 2003a). Az egyenletben szereplő x_D desztillátumösszetétel, nemcsak az üst-folyadék összetételétől és a gőz-folyadék egyensúlyi viszonyoktól függ, hanem a műveleti paraméterek (refluxarány (R) és elméleti tányérszám (N)) értékétől is. Így az üst-nyomvonal nemcsak a kezdeti feltétel (a kiindulási elegy összetétele (x_{ch}), amennyiben a tányér holdup elhanyagolható) és a gőz-folyadék egyensúlyi viszonyok függvénye, mint egyszerű desztilláció esetén, hanem függ R és N értékétől is. A desztillátum összetétele általában sokkal nagyobb mértékben

különbözik a maradékétól, mint egyszerű desztilláció esetén, így a *desztillátum nyomvonala* (“distillate path”) is jelentősen eltér az üst-nyomvonaltól.

Bernot és munkatársai (1990, 1991) a szakaszos rektifikálás nyomvonalainak elemzését először nagy refluxarány és nagy tányérszám (“*maximális szétválasztás*”) mellett javasolták. Nagy refluxarány mellett a tányérszámot növelve az üst-nyomvonal kiegyenesedik és az instabil csomópont (*Az*) és a kezdeti üstösszetétel ($x_S(0) = x_{ch}$) által meghatározott egyenesen az instabil csomóponttól távolodik (9. ábra). Ezt az irányt mindaddig megtartja, míg el nem éri a háromszög oldalát vagy az egyszerű desztilláció stabil szeparátrixát, ekkor irányt változtat, és ezután már ezt a határvonalat (oldal vagy szeparátrix) követi egy stabil csomópontig (*C*-csúcs).

Bernot és munkatársai (1990) szerint célszerű a háromszög-diagramot szakaszos desztillációs (rektifikációs) tartományokra (“batch distillation regions”) osztani. Ewell és Welch (1945) egy *szakaszos desztillációs tartomány*t úgy definiáltak, hogy annak bármelyik pontjából kiindulva rektifikáláskor ugyanazokat a frakciókat kapjuk. A desztillációs tartományok meghatározásához az üst-nyomvonalat és a desztillátum-nyomvonalat kell megvizsgálnunk.



9. ábra 100 típusú elegy üst-nyomvonalai a különböző desztillációs tartományokban

Szakaszos desztillációs tartomány határvonalat alkotnak:

- a maradékgörbe-térkép stabil szeparátrixai, ha a háromszög-diagramot olyan részekre bontják, amelyek mindegyike egy instabil csomópontot tartalmaz,
- az instabil csomópontokból húzott egyenesek, melyek azokat összekötik
  1. olyan nyeregpontokkal, melyeket instabil szeparátrix köt össze az adott instabil csomóponttal, illetve
  2. stabil csomópontokkal (kivéve, ha csak egyetlen binér instabil és egy terner stabil csomópont van).

Bernot és munkatársai szerint a maximális szétválasztáshoz képest az üst-nyomvonal és a desztillátum-nyomvonal alakja nem változik meg alapvetően mérsékelt refluxarány és tányérszám esetén sem, így a frakciók sorrendje is közel azonos marad.

2. Megvalósíthatósági vizsgálatok elméleti háttere

2.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok alapjai – szakaszos adagolás

A szakaszos desztillációs műveletekre a megvalósíthatóság definíciója általánosított formában a következő:

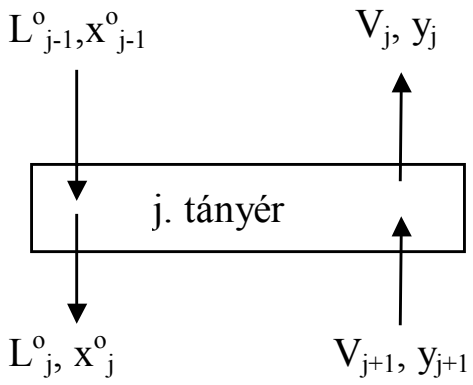
Az elválasztás pillanatnyilag megvalósítható tetszőleges (akár végtelen) elméleti tányérszámú kolonnával (vagy annak megfelelő töltetes kolonnával), melynél a pillanatnyi üstösszetételből rögzített műveleti paraméterek mellett az előírt tisztaságú ($x^o_{D,spec}$) termék elérhető. A pillanatnyi megvalósíthatóság fenntartható, amíg az üstösszetétel valamely határvonalat (vagy csomópontot) el nem ér.

A pillanatnyi megvalósíthatóság szükséges és elégséges feltétele, hogy létezzen egy, a fenti definíciónak megfelelő kolonna profil. A megvalósíthatósági feltétel a következő egyszerűsítő feltételezések mellett értendő:

- a kolonnában (az üst kivételével) elhanyagolható a folyadék- és gőz-holdup,
- a kolonnában kvázistacionárius állapot van,
- állandó moláris párolgás.

Ha a kolonnában lévő j-edik elméleti tányér köré felírjuk az anyagmérleget:

$$L^o_{j-1}x^o_{j-1} + V_{j+1}y_{j+1} = L^o_j x^o_j + V_j\, y_j$$ **22. egyenlet**



10. ábra Elméleti tányér modell

és figyelembe vesszük az állandó moláris párolgás feltételezést:

$$L^o_j = L^o_{j-1} = L$$
$$V_{j+1} = V_j = V$$ **23. egyenlet**

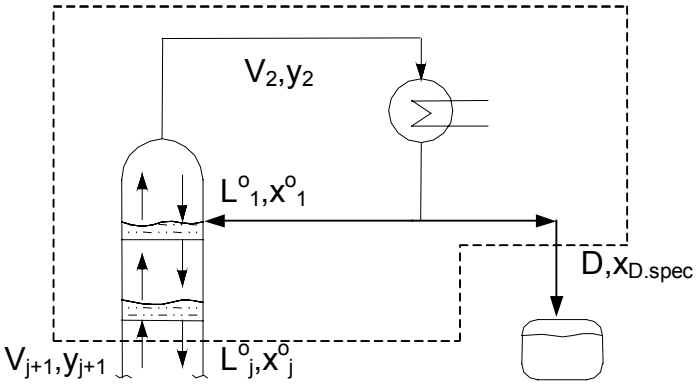
akkor az egyenlet átrendezésével a következő összefüggést kapjuk:

$$x^o_{j-1} = \frac{V}{L^o}\left(y_j - y_{j+1}\right) + x^o_j$$ **24. egyenlet**

Amennyiben a folyadékfázis heterogén, akkor a fenti összefüggésben az y_j gőz-összetétel az x'_j és x''_j (egy-egy folyadékfázis összetétele) folyadékösszetételekkel

van egyensúlyban. Az y_{j+1} gőzösszetétel a munkavonal-egyenletből határozható meg, mely a kolonna köré felírt anyagmérleg egyenletből számítható.

$$V_{j+1}y_{j+1} = L_j^o x_j^o + Dx_{D,spec}^o$$ **25. egyenlet**



11. ábra A felső oszloprész köré írt anyagmérleg határa

bevezetve a refluxarányt:

$$R = \frac{L_1^o}{D},$$

átalakítások után kapjuk:

$$g(x^o) = y_{j+1} = \frac{R}{R+1}x_j^o + \frac{1}{R+1}x_{D,spec}^o$$ **26. egyenlet**

A fenti egyenletet ($g(x^o)$) a „*munkavonalnak*” nevezzük.
A 24. egyenletet tovább alakíthatjuk:

$$x_{j-1}^o - x_j^o = \frac{V}{L^o}\left(y_j - y_{j+1}\right)$$ **27. egyenlet**

A lehetséges koncentrációprofil meghatározására egy közelítő differenciális modellt lehet alkalmazni. Van Dongen és Doherty (1985) szerint ez a típusú közelítés a probléma méretének radikális csökkentését és a profiloknak a maradékgörbékkel történő közvetlen összehasonlítását teszi lehetővé. Ez a közelítési mód már régóta ismert a vegyipari műveletekben, elsőként Lewis (1922) alkalmazott véges differencia módszerrel megoldott differenciálegyenleteket.

A fenti levezetés eredménye a hagyományos rektifikáláskor a kolonnában lehetséges koncentrációprofil meghatározására alkalmas egyenlet. Az egyenlet két tag (függvény) különbségének (gőz-folyadék-folyadék egyensúlyi és a munkavonal függvény) -egy, a műveleti paraméterekből adódó- konstanssal való szorzata.

Ha elvonatkoztatunk a függvények konkrét alakjától, akkor a lehetséges kolonna profil a következő általánosított egyenlettel írható le:

$$\frac{dx^o}{dh} = W * \left(f(x) - g(x^o)\right)$$ **28. egyenlet**

ahol:

W a műveleti paraméterekből adódó konstans

f(x) gőz-folyadék(-folyadék) egyensúlyi függvény

$g(x^o)$ munkavonal-egyenlet

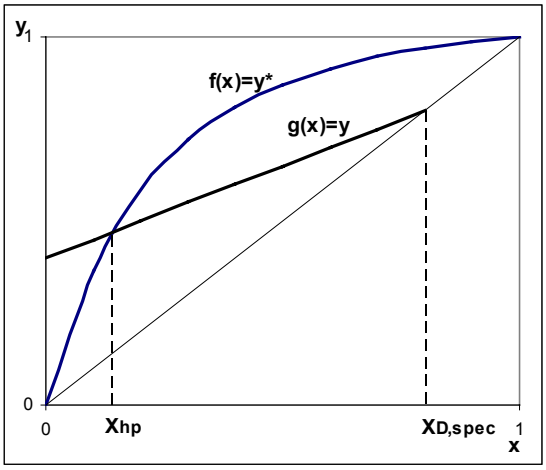
dx^o/dh kolonnában felfelé a folyadékösszetétel-változás

h dimenziómentes töltetmagasság

A speciális desztillációs műveletek megvalósíthatósági tanulmánnyal való elemzésekor az első cél a fenti általánosított egyenlet tagjainak (az *W* konstans és $g(x^o)$ munkavonal-egyenlet) meghatározása.

A megvalósíthatóság értelmezését a kétkomponensű elegyek hagyományos rektifikálásánál jól szemlélteti az *x-y* egyensúlyi diagram és azon berajzolt munkavonal-egyenlet (12. ábra), melynek jól ismert alakja:

$$g(x^o) = y = \frac{R}{R+1}x^o + \frac{1}{R+1}x^o_{D,spec}$$ **29. egyenlet**



12. ábra Binér elegy rektifikálásának megvalósíthatósági tartománya

A megvalósíthatóság definíciója szerint az x_{hp}– $x^o_{D,spec}$ közötti összetételnek megfelelő szakasz a megvalósítható tartomány, azaz x_{hp} a megvalósíthatóság határpontja. Ha ezen az összetétel-szakaszon van az üstösszetétel, akkor van olyan kolonna profil, mely összeköti az üstösszetételt a kívánt termékösszetétellel.

Amennyiben ideális binér elegy elválasztásáról van szó, azaz α relatív illékonyság állandó, akkor x_{hp} pont analitikusan kifejezhető:

$$f(x_{hp}) = g(x_{hp})$$

$$\frac{\alpha x_{hp}}{1+(\alpha-1)x_{hp}} = \frac{R}{R+1}x_{hp} + \frac{1}{1+R}x^o_{D,spec}$$ **30. egyenlet**

egyenletből. Az átrendezések után egy másodfokú kifejezést kapunk:

$$x^2_{hp}\left(\frac{R}{R+1}(\alpha+1)\right) + x_{hp}\left(\frac{R}{R+1} + \frac{x^o_{D,spec}}{R+1}(\alpha-1) - \alpha\right) + \frac{x^o_{D,spec}}{R+1} = 0$$ **31. egyenlet**

mely x_{hp}-re megoldható. A két gyök közül az egyik a [0-1] értelmezési tartományon kívül esik, tehát nem reális megoldás.
Ha az elegy nem ideális, akkor csak numerikus módszerekkel kereshetők meg a fenti egyenlet gyökei.

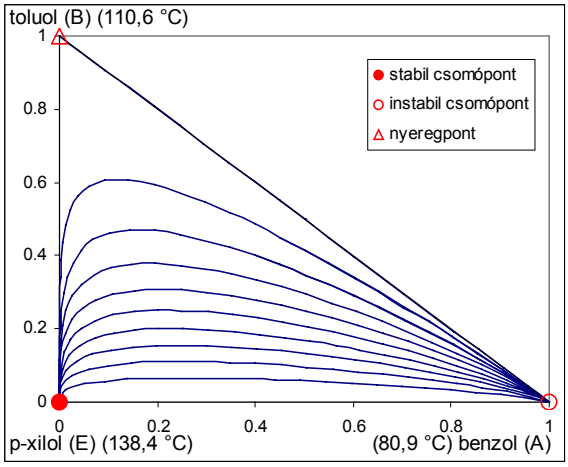
A módszer kiterjeszthető 3,4 …*NC*- komponensű elegyekre is. Míg kétkomponensű elegyeknél a határpont (x_{hp}) határozta meg a megvalósíthatósági tartomány végét, addig 3 komponensű elegyeknél egy vonal (vonalak) (rektifikáló határvonal) és *NC*-komponensű elegyeknél *NC*-1 dimenziójú határfelület(ek).

A következő, általános formában megadott egyenlet megoldásai a stabil, instabil és nyeregpontok helyzetét adják meg:

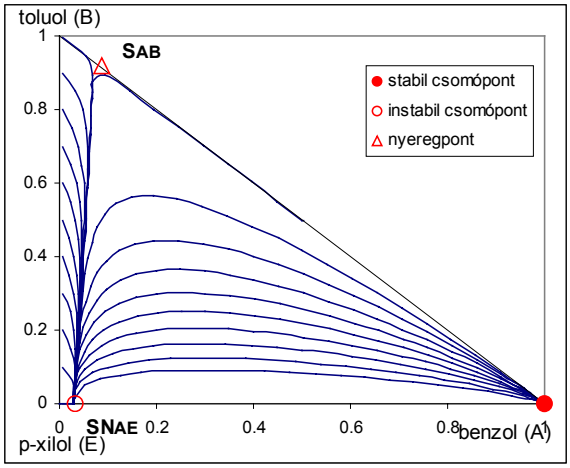
$$\frac{dx^{o}}{dh} = W * \left(f(x) - g(x^{o})\right) = 0 \qquad \textbf{32. egyenlet}$$

A következő két ábrán egy háromkomponensű, közel ideális elegy maradékgörbe (13. ábra) és rektifikáló vonalainak (R=10, $x^{o}_{D,spec}$: (1,0; 0,0; 0,0)) (14. ábra) képe látható.

A maradékgörbék irányultsága az alacsonyabb forráspontú folyadékösszetételektől a magasabb forráspontúak felé mutat, míg a kolonna profilok (rektifikáló és extraktív profilok) a magasabbtól az alacsonyabb felé.

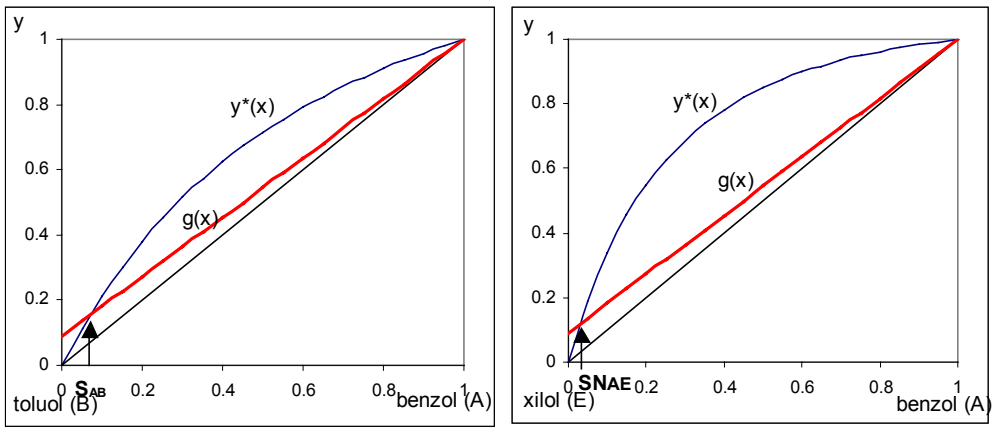


13. ábra Ideális terner elegy maradégörbe-térképe



14. ábra Ideális terner elegy rektifikáló profil-térképe

Látható, hogy *A* a legillékonyabb, míg *E* a legkevésbé illékony komponens. Ekkor a maradékgörbe-térképen az *A* csúcs egy instabil csomópont, a *B* nyeregpont, az *E* pedig stabil csomópont. Amennyiben erre az elegyre kiszámoljuk a rektifikáló profiltérképet, akkor a háromszöget egy szeparátrix (SN_{AB} és S_{AB} között) osztja két részre, mely szeparátrix a megvalósítható és nem megvalósítható területek közötti határvonal. Az *A* csúcshoz közelebbi terület a megvalósítható tartomány. Az SN_{AB} és S_{AB} csomópontok a 32. egyenlet megoldásai. A megoldások numerikus módszerekkel határozhatók meg, vagy grafikusan a következő eljárással.



15. ábra A csomó- illetve nyeregpont meghatározása grafikusan

Ábrázoljuk az *AB* és *AE* elegyek *x-y* diagramját, melyen berajzoljuk a $g(x^o)$ munkavonalat. Ahol a munkavonal metszi az *y* egyensúlyi görbét, ott találhatók az SN_{AE} és S_{AB} pontok (15. ábra).

2.1.1. Üst-nyomvonal szakaszos ágensadagolás esetén

A pillanatnyi megvalósíthatóság mindaddig fennáll, amíg az üstösszetétel a megvalósíthatósági tartományon belül van. Az üst összetételének az időbeni változását a következő összefüggésekből kapjuk. A következő differenciális komponens mérleget lehet felírni a berendezésre, tányér holdup elhanyagolása esetén:

$$d\left(U_s^o x_s^o\right) = -d\left(D^o x_{D,spec}^o\right) \qquad \textbf{33. egyenlet}$$

Figyelembe véve, hogy:

$$dx_{D,spec}^o = 0 \quad , \quad dU = -dD$$

bevezetve a dimenziómentes változót:

$$d\xi = \frac{dD}{U_s^o},$$

kapjuk az üst-nyomvonal egyenletet:

$$\frac{dx_S^o}{d\xi} = x_s^o - x_{D,spec}^o, \qquad \textbf{34. egyenlet}$$

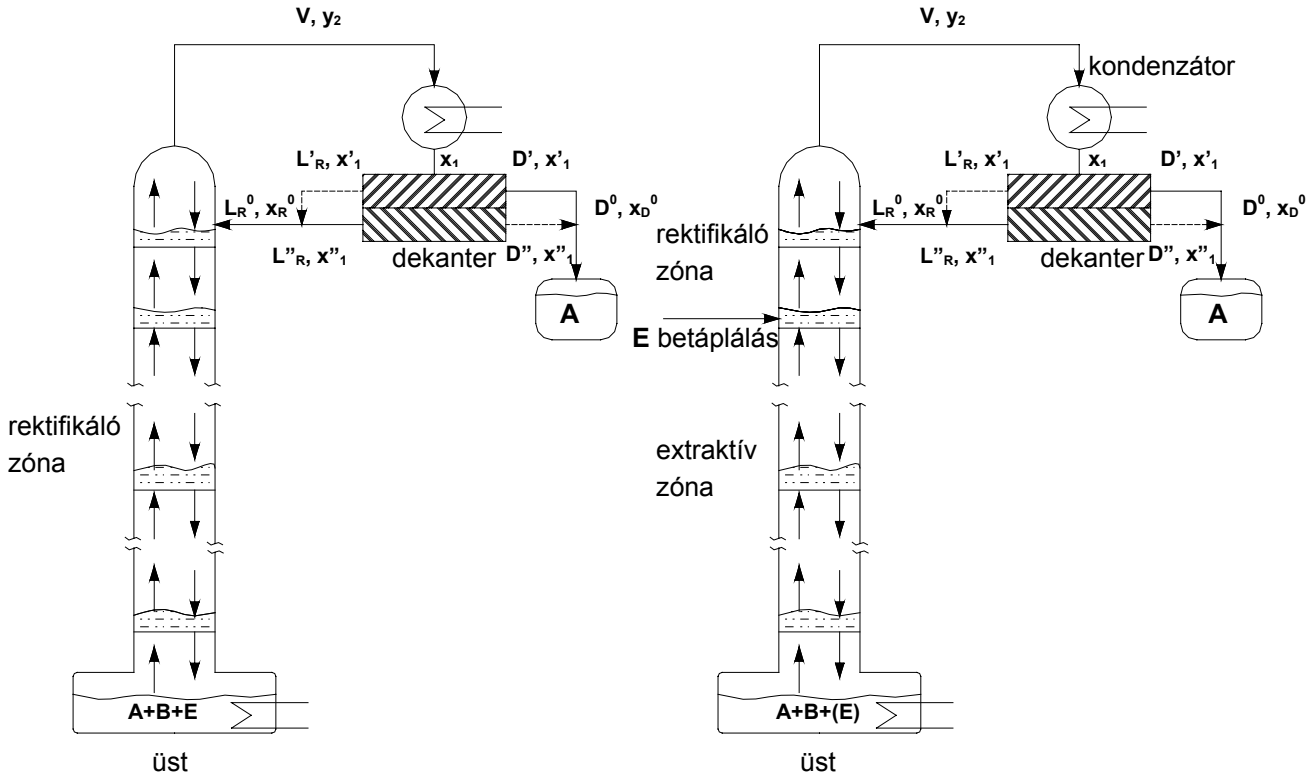
mely egy egyenest határoz meg, mivel $x^o_{D,spec}$ értékét állandónak tekintjük.

2.2. A megvalósíthatósági vizsgálatok kiterjesztése – folyamatos adagolás

Eddig a hagyományos szakaszos rektifikálás megvalósíthatóságát vizsgáltam az *x-y* egyensúlyi diagram és a rektifikáló profiltérkép segítségével.

Kutatási munkám során a folyamatos heteroazeotrop ágensadagolású rektifikálást is vizsgáltam. Ekkor a lehetséges kolonna profilt meghatározó egyenlet hagyományos szakaszos rektifikálásra felírt alakja már nem érvényes a kolonna teljes egészére.

A kolonnába folyamatos ágensbetáplálás történik, melynek következtében módosulnak a műveletet leíró egyenletek. A következő ábrán jól látható a különbség a szakaszos heteroazeotrop ágensadagolású rektifikálás (SZA, hagyományos, szakaszos *E*-adagolás) és a folyamatos ágensadagolású rektifikálás (FA, folyamatos *E*-adagolás) között.



16. ábra A heteroazeotrop rektifikálás modellje
a. hagyományos (szakaszos E **adagolás), b. folyamatos** E **adagolás**

Hagyományos heteroazeotrop rektifikálás esetén a kolonna három fő részre osztható: a kondenzátor a dekanterrel, az oszlop tányérjai (a rektifikáló zóna) és az üst. Az ágens (*E*) teljes mennyiségét a desztilláció megkezdése előtt adjuk az üstbeli binér *A-B* elegyhez. A fejből kilépő y_2 összetételű gőzt teljesen lekondenzáljuk, a kondenzátum két egyensúlyi folyadékfázisra (x_1', x_1'') válik szét. A dekanterben a folyadék mólarány a mérlegszabály alapján meghatározható:

$\varphi = \frac{L''_R + D''}{L'_R + D'} = \frac{x'_{1,i} - y_{2,i}}{y_{2,i} - x''_{1,i}}$. A refluxarányt (*R*) az $R = \frac{L^o_R}{D^o} = \frac{L'_R + L''_R}{D' + D''}$ összefüggés írja le. A terméket általában csak az egyik fázisból vesszük el. Ha a desztillátum csak az ágensben szegény fázist tartalmazza (’), akkor $D''=0$ és $x_D^o=x_D'$. Ha a refluxarány értékét rögzítjük, a reflux bruttó összetétele (x_R^o) a mérlegszabályból kiszámítható. Ha csak az ágensben dús fázist (’’) vezetjük vissza a kolonnába (egyfázisú reflux), akkor $L'_R=0$, $L^o_R=L''_R$ és $D^0=D'$, valamint $R=\phi$ és $x_R^o=x_1''$.

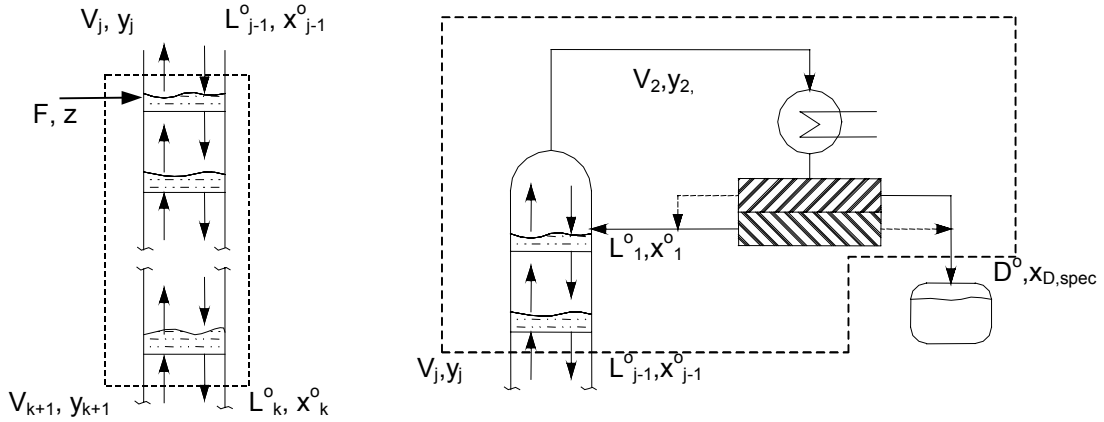
Ha az ágensben dús fázis mennyisége nem elegendő refluxnak, akkor a másik fázis egy részét is vissza kell vezetnünk $L'_R>0$, $L^o=L'_R+L''_R$, így $R>\phi$.

Ha folyamatos ágensadagolást alkalmazunk, akkor a kolonna két különböző részre osztható: rektifikáló és extraktív zónára. Extraktív zónának az ágens betáplálási tányér alatti oszloprészt nevezzük, beleértve a betáplálási tányért és az üstöt is. A betáplálási tányér feletti rész a rektifikáló zóna.

A munkavonal-egyenlet levezetése

Az egyenlet levezetésekor a következő egyszerűsítő feltételezéseket veszem figyelembe:

- elhanyagolható folyadék- és gőz-holdup a kolonnában,
- kvázistacionárius állapot,
- állandó moláris párolgás,
- az ágens betáplálása (*F*) forrponti folyadék,
- a kondenzátum szétválasztása két folyadékfázisra forrponton történik (a refluxáram L^o_1 forrponti).



17. ábra Extraktív és rektifikáló zóna anyagmérlege

A rektifikáló zóna tányérjait (betáplálás feletti tányérok) *j*-vel, míg az extraktív zóna (betáplálás alatti tányérok) tányérjait *k*-val jelölöm. Ekkor az ábrán (17. ábra) a körbekerített részekre a következő anyagmérleg-egyenleteket írhatjuk fel:

$$Fz + V_{k+1}y_{k+1} + L^o_{j-1}x^o_{j-1} = L^o_k x^o_k + V_j y_j$$

$$F + V_{k+1} + L^o_{j-1} = L^o_k + V_j$$

$$V_j y_j = L^o_{j-1} x^o_{j-1} + D^o x^o_{D,spec}$$

Alkalmazva az állandó moláris párolgást:

$$L^o_1 = L^o_j = L^o_{j-1} = L$$

$$V_j = V_2 = V_{k+1} = V$$

és figyelembe véve a betáplálás miatti folyadékáram növekedést az extraktív zónában:

$$L^o_k = F + L$$

Az egyenletekbe behelyettesítve a refluxarány definícióját *R=L/D*, majd az egyenleteket átrendezve a *k-adik* (extraktív zónában lévő) tányérra kapjuk:

$$y_{k+1} = \left(\frac{R}{R+1} + \frac{F}{V}\right) x^o_k + \frac{1}{R+1} x^o_D - \frac{F}{V} z \qquad \textbf{35. egyenlet}$$

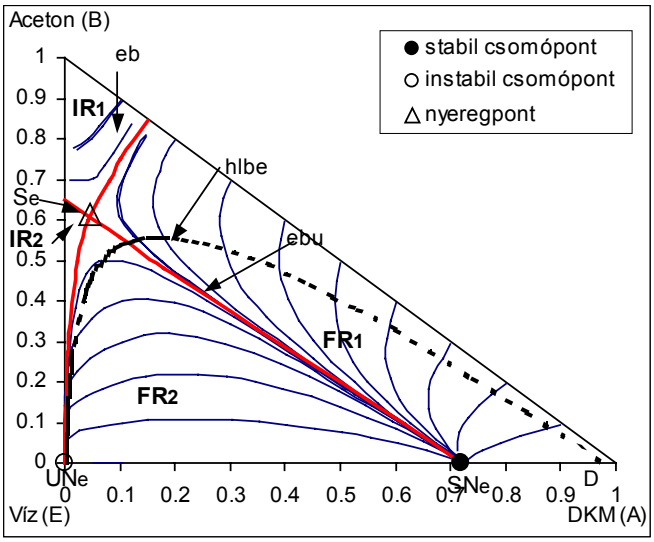
Ez azt jelenti, hogy a lehetséges kolonna profil egyenletben szereplő $g(x^o)$ függvény a fenti összefüggés szerint realizálódik.

Hasonló meggondolásokat figyelembe véve a *k*-adik tányér köré felírt anyagmérlegből levezethető a következő egyenlet, mely megadja a lehetséges kolonna profil egyenlet *W* konstansát:

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{R+1}{R + \left(F/V\right)(R+1)} \left(y^*_k - y_{k+1}\right)$$

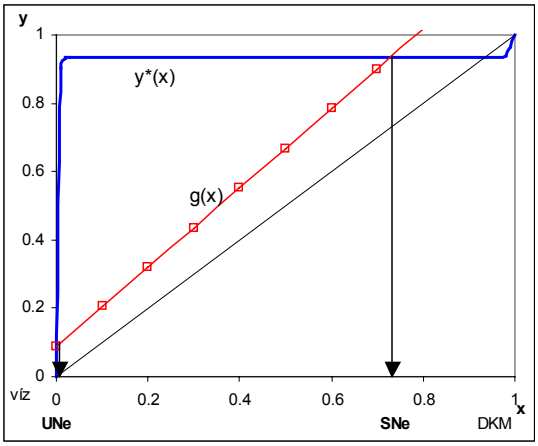
$$W = \frac{R+1}{R + \left(F/V\right)(R+1)} \qquad \textbf{36. egyenlet}$$

Ha a fenti egyenletrendszert (35. és 36. egyenlet) megoldjuk $x^o_k = x^o_m$ kezdeti és $x^o_D = x^o_{D,spec}$ peremfeltételek, valamint *R* és *F/V* rögzített paraméterek mellett, majd az x_k-t ábrázoljuk a *h* függvényeként, akkor az extraktív profiltérképet kapjuk (18. ábra).



18. ábra Extraktív profiltérkép (R=10, F/V=0,25, $x_{D,spec}$: 0,97; 0,0; 0,3)

Általában az extraktív profiltérképen is találhatók csomópontok (stabil, instabil) és nyeregpontok hasonlóan a maradékgörbe és rektifikáló profiltérképhez. A korábban már leírt, általam javasolt grafikus módszerrel az elemzéshez fontosabb csomópontok meghatározhatók. A következő ábrán (19. ábra) a fenti extraktív profiltérképhez kapcsolódó binér elegy *x-y* egyensúlyi ábrája látható, berajzolva az extraktív munkavonalat. Az extraktív munkavonal és az egyensúlyi görbe metszéspontja adja az (*SNe*, *UNe*) pontokat.



19. ábra Extraktív profiltérkép csomópontjainak grafikus meghatározása

A folyamatos ágensadagolásnál már a rektifikáló és az extraktív profiltérképet együtt kell vizsgálni.

Ha a betáplálás a legfelső tányérra történik, akkor a kolonnában csak extraktív szakasz (zóna) alakul ki.

Az elválasztás pillanatnyilag megvalósítható tetszőleges (akár végtelen) elméleti tányérszámú kolonnával (vagy annak megfelelő töltetes kolonnával), melynél a pillanatnyi üstösszetételből (x^o_s) rögzített műveleti paraméterek mellett az előírt tisztaságú ($x^o_{D,spec}$) termék elérhető. A pillanatnyi megvalósíthatóság szükséges és elégséges feltétele az, hogy legyen egy kolonna profil, amely összeköti az üst-nyomvonal x^o_s pontját

- az $x^o_{D,spec}$ ponttal, ha az a homogén területen van, vagy
- egy $x^o_{D,spec}$ ponton átmenő folyadék-folyadék egyensúlyi vonallal, ha $x^o_{D,spec}$ a heterogén területen van.

Minden egyes x^o összetételre el kell döntenünk, hogy a folyadék homogén vagy heterogén. Heterogén esetben a hagyományos gőz-folyadék egyensúly (GFE) számítás helyett gőz-folyadék-folyadék egyensúly (GFFE) számítással kell meghatároznunk y^* értékét. A GFFE-számítás magában foglalja a forrpont, a két folyadékfázis összetételének (x', x'') és a két folyadékfázis mennyiségi arányának ($\phi=L''/L'$) a meghatározását is.

2.2.1. Üst-nyomvonal folyamatos ágensadagolás esetén

A megvalósíthatóság feltételeit alkalmazva az üst-nyomvonal segítségével meghatározhatjuk a kiindulási elegy összetételekből meghatározhatjuk az elérhető maradékösszetételeket. A kiindulási- és maradékösszetételből anyagmérleg egyenlettel meghatározhatjuk a kinyeréseket, veszteségeket, szennyezéseket.
A kiindulási összefüggés a differenciális anyagmérleg:

$$d\left(U_s^o x_s^o\right) = -d\left(D^o x_{D,spec}^o\right) + d(Fz) \qquad \textbf{37. egyenlet}$$

Figyelem bevéve a következő egyenlőségeket:

$$dx_{D,spec}^o = 0, dz = 0$$

$$dU = -dD + dF$$

$$\frac{dF}{dD} = \frac{F}{D}$$

és bevezetve a dimenziómentes változót:

$$d\xi = \frac{dD}{U_s^o},$$

kapjuk:

$$\frac{dx_s^o}{d\xi} = \left(x_s^o - x_{D,spec}^o\right) - \left(x_s^o - z\right)\frac{F}{D} \qquad \textbf{38. egyenlet}$$

A fenti egyenletből adódik, hogy, a desztillátum és a betáplálás összetétele, valamint a betáplálás és desztillátum áram aránya határozza meg az üst-nyomvonalat.

Az üstkoncentráció időbeni változását a következő, anyagmérlegből levezethető egyenletből számolhatjuk ki:

$$\frac{d(U_S^o x_S^o)}{dt} = F \cdot z - D^o x_D^o, \qquad \textbf{39. egyenlet}$$

ahol U_S^o a moláris holdup az üstben.

2.2.2. Munkavonal-egyenlet speciális esetekre

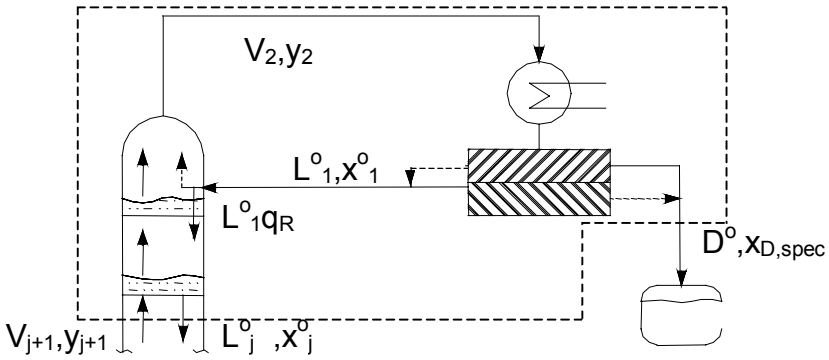
Vannak olyan esetek (pl.: Düssel és Stichlmair hibrid művelete), amikor az előzőekben megadott egyszerűsítő feltételezések nem teljesülnek:

a. a refluxáram nem forrponti folyadék

b. az ágens betáplálása nem forrponti folyadék.

Ekkor a munkavonal-egyenletek a felső (rektifikáló zóna) és alsó oszloprészre (extraktív zóna) módosulnak.

Felső oszloprész munkavonal egyenlete – refluxáram nem forrponti



20. ábra Felső oszloprész köré írt anyagmérleg határa

$$V_{j+1}y_{j+1} = L_j^o x_j^o + Dx_{D,spec}^o$$
$$L_{j-1}^o = L_1^o q_R$$
$$V_2 = L_1(1-q_R) + V_{j+1}$$ **40. egyenlet**
$$y_{j+1} = \frac{L_1^o q_R}{V_2 - L_1(1-q_R)} x_j^o + \frac{D}{V_2 - L_1(1-q_R)} x_{D,spec}^o$$
$$\frac{L_1^o}{V_2} = \frac{R}{R+1} \qquad \frac{D}{V_2} = \frac{1}{R+1}$$

A munkavonal-egyenletet a felső oszloprészre a fenti összefüggésekből kapjuk:

$$g(x^o) = y_{j+1} = \frac{Rq_R}{Rq_R+1} x_j^o + \frac{1}{Rq_R+1} x_{D,spec}^o$$ **41. egyenlet**

Alsó oszloprész munkavonal egyenlete – refluxáram nem forrponti

Kiindulási összefüggések:

$$Fz + V_{k+1}y_{k+1} + L_{j-1}^o x_{j-1}^o = L_k^o x_k^o + V_j y_j$$
$$F + V_{k+1} + L_{j-1}^o = L_k^o + V_j$$ **42. egyenlet**

$$V_j y_j = L_{j-1}^o x_{j-1}^o + D^o x_{D,spec}^o$$ **43. egyenlet**

Figyelembe véve:

$$V_{k+1} = V_2 - L_1^o(1-q_R)$$
$$L_k^o = L_1 q_R + F$$ **44. egyenlet**

kapjuk, hogy:

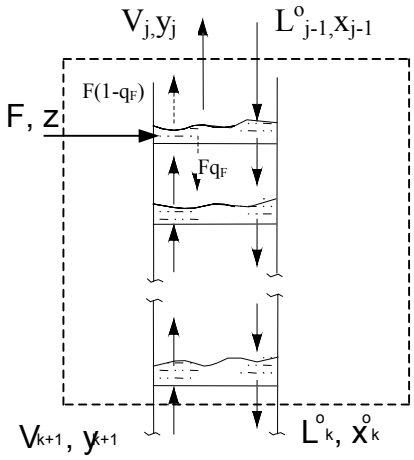
$$y_{k+1} = \left(\frac{Rq_R}{Rq_R+1} + \frac{F}{V_2}\left(\frac{R+1}{Rq_R+1}\right)\right) x_k^o + \frac{1}{Rq_R+1} x_{D,spec}^o - \frac{F}{V_2}\left(\frac{R+1}{Rq_R+1}\right) z$$ **45. egyenlet**

Ebben az esetben már jelentősége van annak, hogy az *F/V* arányt a kolonna fejgőz-áramára írjuk fel, mert a gőzáram nagysága a két zónában eltérő lehet.

Ha megvizsgáljuk a felső és alsó oszloprészre kapott munkavonal-egyenleteket, akkor megállapíthatjuk, hogy a felső oszloprész egyenlete az alsó oszloprész egyenletének speciális F/V_2=0 esete, ezért a továbbiakban csak az alsó oszloprészre adom meg a munkavonal-egyenletet.

Alsó oszloprész munkavonal egyenlete –nem forrponti ágensáram

A levezetésnél már figyelembe veszem azt a lehetőséget is, hogy a refluxáram nem forrponti, hogy általánosabb összefüggést közöljek.



21. ábra Alsó oszloprész köré írt anyagmérleg határa

Kiindulási összefüggések:

$$Fz + V_{k+1}y_{k+1} + L^{o}_{j-1}x^{o}_{j-1} = L^{o}_{k}x^{o}_{k} + V_{j}y_{j}$$ **46. egyenlet**

$$V_{j}y_{j} = L^{o}_{j-1}x^{o}_{j-1} + D^{o}x^{o}_{D,spec}$$ **47. egyenlet**

$$V_{k+1} = V_2 - L_1(1 - q_R) - F(1 - q_f)$$
$$L^{o}_{k} = L_1 q_R + F q_f$$ **48. egyenlet**

átrendezések és behelyettesítések után kapjuk, hogy:

$$y_{k+1} = \left(\frac{Rq_R + \left(F/V\right)q_F(R+1)}{Rq_R + 1 + \left(F/V\right)(q_F - 1)(R+1)}\right)x^{o}_{k} + \left(\frac{1}{Rq_R + 1 + \left(F/V\right)(q_F - 1)(R+1)}\right)x^{o}_{D} -$$
$$-\left(\frac{\left(F/V\right)(R+1)}{Rq_R + 1 + \left(F/V\right)(q_F - 1)(R+1)}\right)z = g(x^{o})$$ **49. egyenlet**

A lehetséges kolonna profilt meghatározó egyenlet általános alakját figyelembe véve,

$$\frac{dx^o}{dh} = W * \left(f(x) - g(x^o)\right) = 0$$ **50. egyenlet**

- <u>az alsó oszloprészre kapjuk:</u>

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{1 - \frac{R}{R+1}(1-q_R) - \left(\frac{F}{V_2}\right)(1-q_F)}{\frac{R}{R+1}q_R + \left(\frac{F}{V_2}\right)q_F}\left(f(x) - g(x^o)\right)$$ **51. egyenlet**

- <u>a felső oszloprészre kapjuk:</u>

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{1 - \frac{R}{R+1}(1-q_R)}{\frac{R}{R+1}q_R}\left(f(x) - g(x^o)\right)$$ **52. egyenlet**

Az ebben a fejezetben közölt összefüggések akkor válnak igazán jelentőssé, amikor olyan speciális desztillációt vizsgálunk, mint a Stichlmair által „hibrid” műveletnek nevezett. Ezeknek a „hibrid” desztillációs műveleteknek a vizsgálatát 2003-ban kezdtük meg (Láng és mtársai 2003) és e vizsgálatok jelenleg is tartanak (Kótai és mtársai 2004a,b,d,e) a BME Vegyipari és Élelmiszeripari Gépek Tanszékén.

2.3. A megvalósíthatósági elemzés folyamata

A megvalósíthatósági elemzésnél a maradékgörbe-térkép, a rektifikáló- és extraktív profiltérképek részletes vizsgálata történik.

A megvalósíthatósági elemzés a következő folyamattal írható le:

Kiindulási adatok:

- az elegy összetétele,
- a termék megkívánt összetétele (tisztasági követelmény), ebből egy pont a specifikált desztillátumösszetétel.

Első lépésként a maradékgörbe-térkép elemzéséből megállapíthatjuk, hogy „reális”-e vagy „irreális”-e a megkívánt tisztasági követelmény (azonos desztillációs tartományban van-e a kiindulási elegy összetétele és kívánt termék összetétele).

Feltételezzük, hogy „reális” a követelmény. Elsőként kiválasztunk egy relatíve magas refluxarányt (általában *R*=100), mellyel kiszámoljuk a rektifikáló profiltérképet (a korábban ismertetett módon), ezen feltüntetjük az üst-nyomvonalat (egyenleteket lásd korábban), feltételezve, hogy elérhető a specifikált desztillátumösszetétel, valamint berajzoljuk az elegy vonalat. A rektifikáló profiltérképen kirajzolódnak a „megvalósítható” és „nem megvalósítható” tartományok, melyek között berajzolhatóak a határvonalak. A határvonalak a kezdő és végpontja egzaktul meghatározhatók az általam kifejlesztett módszerrel (lásd 2.1 fejezet).

Megnézzük, hogy a megvalósítható tartományba eső rektifikáló profilok a specifikált desztillátumösszetételbe futnak-e vagy a „tisztasági követelményen” belülre. Ha heterogén területen is áthalad a rektifikáló profil, akkor a specifikált desztillátumösszetételt elérhetjük folyadék-folyadék megoszlási vonallal is. Azok a rektifikáló profilok lesznek valóban megvalósíthatók, melyek a fenti követelményeknek eleget tesznek.

Megvizsgáljuk az elegy vonal és a határvonal helyzetét.

- az elegy vonal egésze a megvalósíthatósági tartományban van: bármennyi *E* adagolással megvalósítható az elválasztás,
- az elegy vonal kezdete nincs a megvalósíthatósági tartományban: egy minimális mennyiségű *E*-t kell adni a szétválasztandó elegyhez, hogy az elválasztás megvalósítható legyen,
- az elegy vonal vége nincs a megvalósíthatósági tartományban: van egy maximális mennyiségű *E*, amely fölött az elválasztás már nem megvalósítható.

A továbbiakban megvizsgáljuk, hogy az üst-nyomvonal egésze, vagy egy része a megvalósíthatósági tartományon belül van-e.

- az üst-nyomvonal egésze a megvalósíthatósági tartományban van: az elválasztás megvalósítható, az elméleti kinyerés számolható az üst-nyomvonal kezdeti és végpontjaiból,
- az üst-nyomvonal beleütközik a megvalósíthatósági tartomány határvonalba: a maximális kinyerést az üst-nyomvonal és a találkozási pont határozza meg.

Az elemzést különböző refluxarányoknál (vagy egyéb más műveleti paraméterek változtatásával) megismételve keressük a megvalósítható és az elméleti optimális elválasztást, melynél törekszünk:

- vagy a lehető legkisebb refluxarányra (felhasznált energia minimalizálása),
- vagy a lehető legnagyobb kinyerésre,
- vagy a lehető legkisebb ágens felhasználásra.

Az eljárással vizsgáljuk a műveleti paraméterek hatását is, és keressük azok lehetséges szélsőértékeit.

Amennyiben folyamatos *E* adagolást alkalmazunk, akkor már nem csak a rektifikáló profiltérképet kell elemezni, hanem az extraktív profiltérképet is (egyidejűleg kell a kettőt elemezni).

2.3.1. Elméleti tányérszám becslése

A rektifikáló és extraktív profiltérképek hátránya, hogy nem adnak tájékoztatást arról, hogy a megvalósítható elválasztás milyen tányérszámú kolonnában lehetséges. A hátrány kiküszöbölésére alkalmas a diszkrét pontokon alapuló rektifikáló és extraktív profiltérkép. Az ilyen jellegű térképek tájékoztatást adnak arról is, hogy egy-egy elválasztás mennyire nehéz. Az elválasztás nehézségén azt értem, hogy minél nehezebb az elválasztás, annál több elméleti tányérszámú kolonnában valósítható meg.

A térkép egy-egy pontsorozatának (vonalának) számítása a következő módon történik.

- kiindulási adatok: R, F/V, $x^o_{D,spec}$, z, x_0, N_f,
- ismert összefüggések: $g^{-1}(y)$, ami a munkavonal-egyenlet inverz függvénye, $f(x)$ fázis-egyensúlyi összefüggés.

Algoritmus:

$$x_o^o \xrightarrow{f(x)} y_o \xrightarrow{g^{-1}(y)} x_1^0 \xrightarrow{f(x)} y_1 \xrightarrow{g^{-1}(y)} x_2^o \ldots\ldots x_j^o \xrightarrow{f(x)} y_j$$

ahol j a tányér index és a 0-adik tányér az üstöt jelöli.

A számítás addig folytatható, míg az értelmezési tartományban vagyunk (x, y móltörtek [0-1]), illetve az x_j és x_{j+1} között a különbség egy előre meghatározott kicsiny (ε) eltérésnél (hibakorlát) nagyobb.

A tányérról-tányérra történő számítást az ellenkező irányba is elvégezhetjük,

$$y_{,} \xrightarrow{f^{-1}(y)} x_j^o \xrightarrow{g(x)} y_{j-1} \xrightarrow{f^{-1}(y)} x_{j-1}^o \xrightarrow{g(x)} y_{j-2} \ldots\ldots y_0 \xrightarrow{f^{-1}(y)} x_0^o ,$$

ha $x = f^{-1}(y)$ egyensúlyi összefüggés egyértelmű (heterogén folyadékelegyeknél nem egyértelmű).

Az eljárás alkalmazható tányérszám becslésre:

a. az első számítás x_0-ja az üst kiindulási elegy összetétele. Addig számoljuk ki az új x_j-ket, amíg:

- eléggé meg nem közelítjük az $x^o_{D,spec}$-et vagy egy csomópontot,
- elérjük az értelmezési tartomány határát,
- a ciklusszám meg nem egyezik a betáplálási tányérszámmal, ahonnan már új munkavonal-egyenlet érvényes. Ekkor rögzített az alsó oszloprész tányérszámai (N_f) és keressük az össztányérszámot (N).

b. a második számítás y_j-je, a betáplálási tányér összetétele, vagy a folyadék-folyadék szeparátor bruttó összetétele. Addig számoljuk ki az új y_j-ket, amíg:

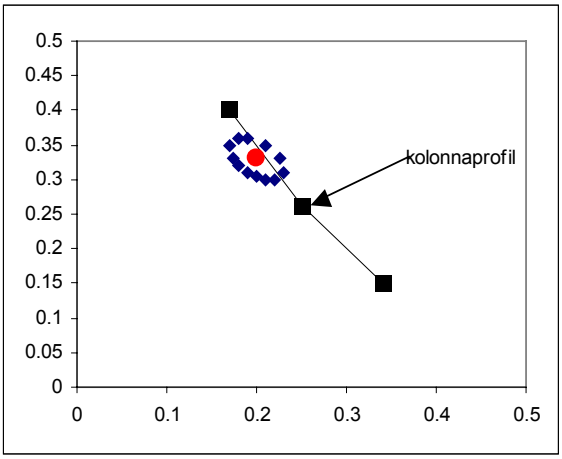
- eléggé meg nem közelítjük az x_0-at vagy egy csomópontot,
- elérjük az értelmezési tartomány határát,
- a ciklusszám meg nem egyezik a felülről számolt betáplálási tányérszámmal, ahonnan már új munkavonal-egyenlet érvényes. Ekkor a felső oszloprész tányérszámai rögzítettek és keressük az össztányérszámot.

A fent leírt módszerek hátránya, hogy ha van oldalsó betáplálásunk, akkor vagy az alsó, vagy a felső oszloprész tányérszámát meg kell előre határozni. Ez a hátrány azonban kiküszöbölhető. Amennyiben ilyen esetet vizsgálunk, akkor a betáplálási tányér összetételét is specifikálni kell, és az eljárásnál iteratív megoldást kell alkalmazni.

Számításaimhoz az **a.** megoldást használtam.

A számítás végét jelentő „eléggé közel” nem minden esetben elegendő feltétel. A közelséget definiáljuk a következőképpen:

$$\varepsilon_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^{NC}\left(x^o_{D,spec,i} - x^o_{j,i}\right)^2} \qquad \textbf{53. egyenlet}$$



22. ábra A lehetséges tányéros kolonna profil és a „specifikált végpont” helyzete

Az 22. ábran feltüntettem az elérendő összetételt és annak egy „elég” közeli környezetét, valamint a kolonna profilt (a tányérokon kialakulható folyadékösszetételeket). Látható, hogy előfordulhat, hogy a kolonna profil diszkrét pontjai átlépik az előírt, elérendő összetételt és annak közelségét, ezért célszerű és hatékonyabb a számítás végét a következőképpen definiált „hibafüggvény”-re leállítani:

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^{NC}\left(x^o_{i,j+1} - x^o_{i,j}\right)^2} \qquad \textbf{54. egyenlet}$$

ahol, *j* a tányérindex.

A hibakorlát megválasztása befolyásolja a számolt elméleti tányérszámot, mert a rektifikáló és extraktív profilok csomópontokba futnak, melyek közelében az egymást követő tányérok között a koncentrációkülönbség egyre kisebb. Az elméleti tányérszám meghatározásokkor az ε_2-t alkalmaztam ($\varepsilon_2 \leq 0{,}001$).

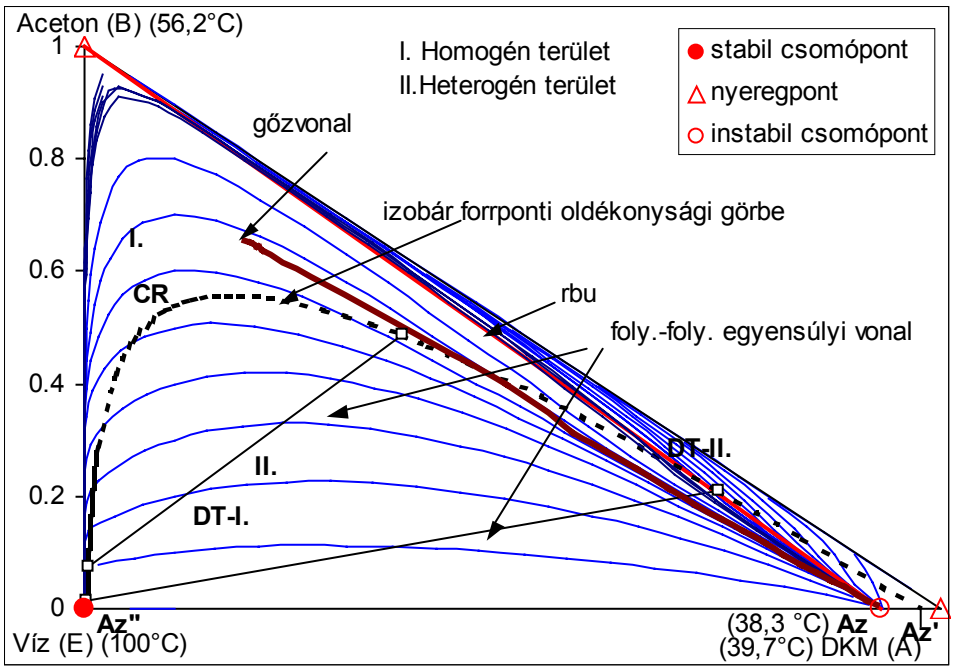
Meg kell jegyeznem, hogy az úgynevezett folytonos és diszkrét módon számolt rektifikáló és extraktív profilok nem esnek egybe, ugyanúgy eltérnek egymástól, mint a maradékgörbe és a desztillációs vonal (Wahnschaft 1992). Ez egyben azt is jelenti, hogy a kétféle térkép határvonalai sem esnek egybe, hasonlóan a maradékgörbe és desztillációs vonalak térképéhez (Hilmen 2000).

3. Vizsgálatok, számítások

3.1. Megvalósíthatósági vizsgálatok

A doktori munkám során a diklór-metán (DKM)-aceton (*A-B*) kis relatív illékonyságú elegy elválasztását vizsgáltam ágensként (*E*) vizet alkalmazva, összehasonlítva a hagyományos szakaszos (*SZA*), illetve a folyamatos (*FA*) ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálást.

Ha a DKM-aceton kis relatív illékonyságú binér elegyhez vizet adunk, mely az illékonyabb komponenssel (DKM (*A*)) binér heteroazeotropot képez, akkor az elegy maradékgörbe-térképe a következő:



23. ábra DKM-aceton-víz maradékgörbe-térképe

Az izobár forrponti oldékonysági görbe felett (I. tartomány) egy, alatta (II. tartomány) két folyadékfázis található. A homogén egyensúlyi viszonyokat a szokásos gőz-folyadék egyensúlyi (GFE) számítással, míg a heterogén egyensúlyi viszonyokat gőz-folyadék-folyadék egyensúlyi (GFFE) számítással határozhatjuk meg.

Az x^o, *x'* és *x"* pontok a folyadék-folyadék egyensúlyi vonalon vannak, melynek végpontjai (*x'*, *x"*) az izobár forrponti oldékonysági görbén találhatók. A maradékgörbék stabil csomópontja az *E*-csúcs. Az instabil csomópont az *A-E* oldalon található *Az* heteroazeotrop pont. Az azeotrop elegy *Az'* és *Az"* egyensúlyi folyadékfázisokra válik szét.

Az ábrán a gőzvonal és a kritikus pont (*CR*: ahol a két folyadékfázis eltűnik) is látható. A heterogén területen a maradékgörbéhez húzott érintő és a gőzvonal metszéspontja adja az adott x^o bruttó folyadékösszetételhez tartozó egyensúlyi gőzösszetételt (*y**). Egyazon folyadék-folyadék egyensúlyi vonalon lévő különböző x^o

pontokhoz a gőzvonalon egyetlen egy *y** egyensúlyi pont tartozik. A gőzvonal egyik végpontja az *Az* azeotrop pontban található, mely az *Az* összetételen átmenő folyadék-folyadék egyensúlyi vonalon található folyadék összetételekkel van egyensúlyban, míg a gőzvonal másik végpontja a *CR* folyadék összetételhez tartozó egyensúlyi gőzösszetétel.

A maradékgörbe-térképnek egyetlen tartománya van, mert minden maradékgörbének ugyanazon stabil és instabil csomópontja van.

A háromszög-diagram két szakaszos desztillációs tartományra osztható (*DT-I*, *DT-II*), melyeket az *Az és B* között húzható desztillációs határvonal (*rbu* egyenes) választ el. (Definíció szerint a különböző desztillációs tartományokban különbözik a terméksorrend.)

Ha a két desztillációs tartományban vizsgáljuk a terméksorrendet, akkor megállapíthatjuk, hogy mindkettőben az első termék az *Az* azeotrop.

Szakaszos desztillációs tartomány	**Frakciók száma**	**Terméksorrend**
DT-I.	3	1. Az heteroazeotrop 2. B komponens 3. A komponens
DT-II.	3	1. Az heteroazeotrop 2. A komponens 3. B komponens

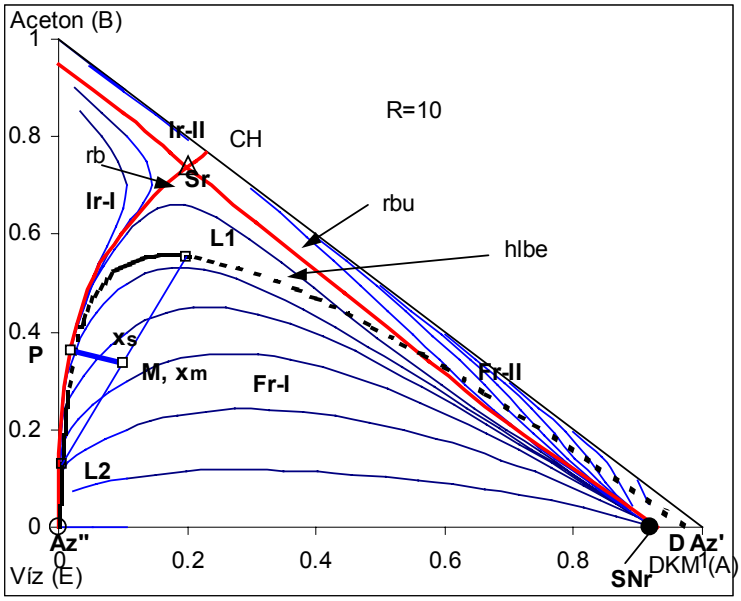
1. táblázat Desztillációs tartományok

A korábbi fejezetekben említettem, hogy ha folyamatos ágensadagolást alkalmazunk, akkor sem a maradékgörbe-térkép, sem a rektifikáló térkép nem ad megfelelő információt az elválasztás megvalósíthatóságáról. Így a további vizsgálatokat már az extraktív profiltérkép figyelembevételével végeztem. Megvizsgáltam a különböző műveleti paraméterek hatását.

Ha a kolonnába visszavezetett reflux csak az ágensben dús fázisból állna, akkor olyan kis refluxot kapnánk, hogy az elválasztás megvalósíthatatlanná válna (78. ábra a IV. mellékletben), így mindenképpen vegyesfázisú refluxot kell alkalmazni. Az egyfázisú reflux értéke a következő képlet alapján számolható:

$$R = \frac{x_{AZ} - x''_{AZ}}{x'_{AZ} - x_{AZ}}$$ **55. egyenlet**

A 24. ábran egy rektifikáló profiltérkép látható adott refluxarány (*R*) és rögzített desztillátumösszetétel (x^o_D, *D* pont) mellett. Ebben az esetben a refluxarány már nagyobb, mint ami az egyfázisú refluxszal biztosítható.



24. ábra Rektifikáló profiltérkép R=10, $x^{o}_{D,spec}$=(0,97; 0,00; 0,03)

Korábban a maradékgörbe-térképen (23. ábra) a *B*-csúcsban lévő nyeregpont (*S*), a rektifikáló profiltérképen már a háromszög-diagram belsejében van (*Sr)*, melynek következtében két határvonal (*rb* és *rbu*) osztja fel a térképet.

A megvalósítható (*Fr-I, Fr-II*) és nem megvalósítható tartományok (*Ir-I, Ir-II*) között *rb* elválasztó határvonal van, mely korlátozza az *A*-kinyerést. Az *i* komponens kinyerését az *i* komponens kinyert és kiindulási mennyiségének hányadosa adja meg: $\eta_i = \frac{SD \cdot x^0_{D,i}}{M \cdot x_{m,i}}$, ahol *SD* a desztillátum mennyisége és x^o_D az összetétele, az *M* a kezdeti elegy mennyisége és x_m az összetétele. Ha az üstösszetétel (x^o_S) eléri ezt a határvonalat (*rb*), akkor a rögzített desztillátumösszetétel nem tartható fenn tovább. Az *rb* határvonal a homogén területen található, távolabb a *D* ponttól, mint a *hlbe*. Az *Fr-I* és *Fr-II* tartományok között az *rbu* határvonal húzódik. A rektifikáló profilok stabil csomópontja (*SNr*) az *A-E* oldalon az *Az'* és *Az''* pontok között van.

A rektifikáló profiltérkép alapján megállapítható, hogy amennyiben az üst összetétele (*M* pont) a megvalósítható tartományban (*Fr-I* vagy *Fr-II*) van, akkor:

a. amennyiben a stabil csomópont egybeesik a *D* ponttal, akkor a kívánt termékösszetétel elérhető kizárólag rektifikáló profillal (folyadék-folyadék szeparátor alkalmazása nélkül),

b. ha a stabil csomópont nem esik egybe a *D* ponttal, akkor folyadék-folyadék szeparátor alkalmazása szükséges.

A rektifikáló profiltérkép vizsgálata alapján meghatároztam a szakaszos ágensadagolású rektifikálás műveleti lépéseit:

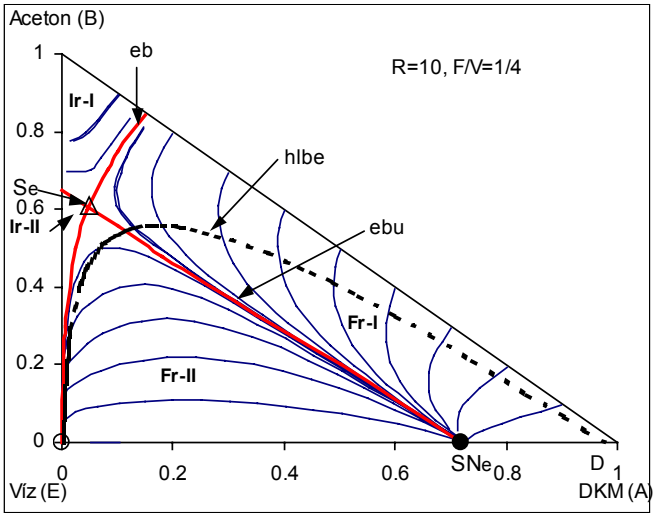
0. lépés: A teljes ágens mennyiség hozzáadása a binér kiindulási elegyhez.

1. lépés: Felfűtés teljes reflux mellett ($R=\infty$).

2. lépés: Az *A* komponens gyártása kétfázisú refluxszal ($R<\infty$; a desztillátum egyfázisú és *Az'* koncentrációjú).

3. lépés: *B* és *E* komponensek elválasztása.

Munkám során a 3. lépést nem vizsgáltam, mivel a *B/E* szétválasztás hagyományos desztillációval mérsékelt refluxaránynál is megvalósítható (a *B-E* elegy *x-y* egyensúlyi görbéje a IV. mellékletben található).



25. ábra Extraktív profiltérkép (R=10, F/V=1/4, x_D: 0,97; 0,0; 0,03)

Az extraktív profilok stabil csomópontja *SNe* az *A-E* oldalon a heterogén területen található (25. ábra). A stabil csomópont (SNe) nem éri el a *D* pontot ($x^o_{D,spec}$) vagy annak környezetét, de a *D* ponton átmenő folyadék-folyadék egyensúlyi vonalon található, így az elválasztás megvalósítható, ha dekantert is alkalmazunk.

A megvalósítható (*Fr-I, Fr-II*) és nem megvalósítható tartományokat (*Ir-I, Ir-II*) elválasztó határvonal (*eb*) korlátozza az *A*-kinyerést.

Az extraktív profiltérkép vizsgálata alapján meghatároztam a folyamatos (és vegyes) ágensadagolású rektifikálás művelet lépéseit:

0. lépés: Az ágens egy kis mennyiségének hozzáadása a binér kiindulási elegyhez (opcionális: vegyes ágensadagolás).

1. lépés: Felfűtés teljes reflux mellett ($R=\infty$, $F=0$).

2. lépés: Az *A* komponens gyártása kétfázisú refluxszal, folyamatos ágensbetáplálás mellett ($F>0$, $R<\infty$; a desztillátum egyfázisú és *Az'* koncentrációjú).

3. lépés: *B* és *E* komponensek elválasztása.

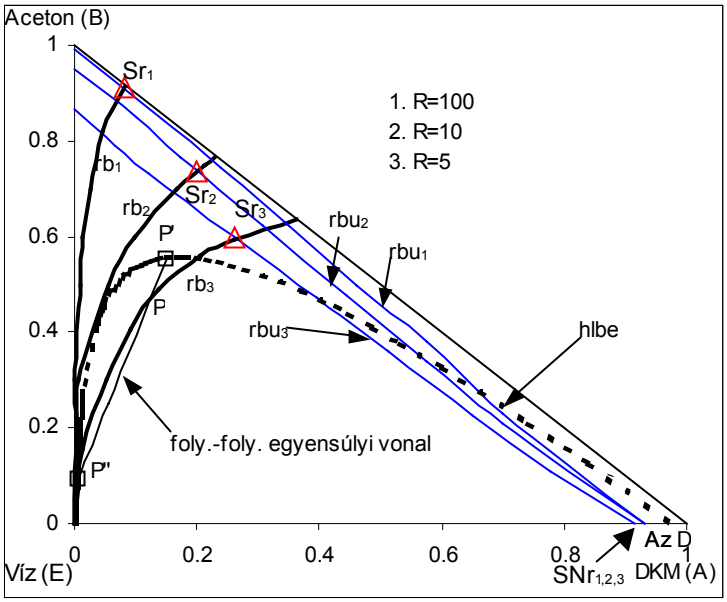
A rektifikáló és extraktív profiltérképek elemzéséből megállapíthatjuk, hogy a DKM-aceton elegy víz ágens segítségével mindkét vizsgált módszerrel (*SZA* és *FA*) elválasztható. Minthogy a kinyeréseket a rektifikáló és extraktív határvonalak

korlátozzák, így megvizsgáltam a határvonalak helyzetét különböző műveleti paramétereknél.

3.1.1. Műveleti paraméterek hatása

Szakaszos ágensadagolás

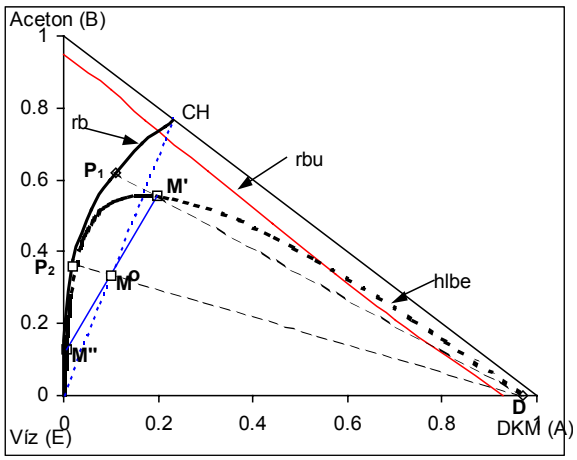
Szakaszos ágensadagolás esetén két fontos műveleti paraméter hatását kell megvizsgálni, a refluxarányét (*R*) és az elválasztandó elegyhez (*Ch*) kevert ágens mennyiségét (SF_0). A refluxarány változása a rektifikáló határvonal helyzetét változtatja meg, mely befolyásolja a kinyerést, míg az elegyhez adagolt ágens mennyisége a kezdeti üstösszetétel helyét (*M* pont) befolyásolja a rektifikáló profiltérképen. A számítások szerint a rektifikáló határvonal (rb_1, rb_2, rb_3) alakja miatt az üst kezdeti összetétele is befolyásolja a kinyerést.



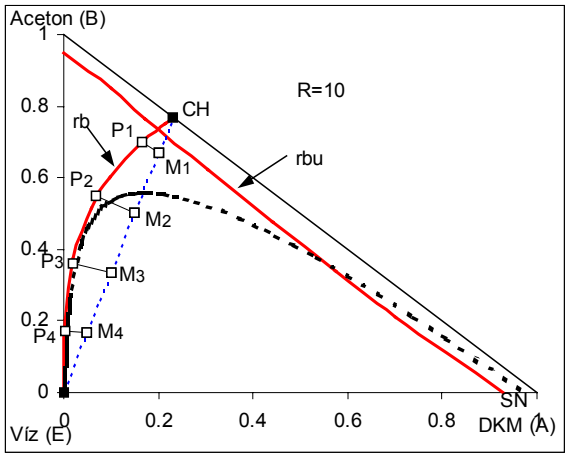
26. ábra Műveleti paraméterek hatása – SZA esetén

A refluxarány csökkentésével a rektifikáló határvonal (*rb*) közelebb kerül az előírt desztillátumösszetételhez (*D* pont), így a megvalósíthatatlan tartomány mérete növekszik (26. ábra). A rektifikáló profilok stabil csomópontja (*SNr*) egyre távolabb helyezkedik el a *D* ponttól (közeledik az *E*-csúcshoz). A nyeregpont (*Sr*) egyre távolodik a *B* csúcsponttól és közeledik az *A* és *E* csúcsokhoz.

Egy bizonyos refluxarány alatt (jelen esetben $R<10$) a rektifikáló határvonal (rb_3) átszeli a heterogén területet, így a *SZA* művelet gyártási szakaszának végére a maximális *A*-kinyeréshez tartozó üstösszetétel (*P*) a heterogén területre kerülhet (26. ábra). Ebben az esetben a rektifikáló határvonal (*rb*) átléphető egy folyadék-folyadék egyensúlyi vonal segítségével, azaz az üstmaradék dekantálásával *P'* és *P''* összetételű folyadékra szeparálható.



27. ábra Fázisszétválasztás hatása nagy mennyiségű ágens adagolása után



28. ábra Az ágens növelésének hatása az A-kinyerésre

Ha kis mennyiségű ágenst (SF_0) adunk az elválasztandó elegyhez, akkor a kiindulási elegypont (*M*) a homogén területen marad. Ebben az esetben van egy minimális refluxarány, amelynél a rektifikáló határvonal keresztülmegy az *M* elegyponton (30. ábra).

Nagy mennyiségű ágens hozzáadásával (27. ábra) viszont a kiindulási üstösszetétel (M^o) bekerül a heterogén területre és két fázisra válik szét (*M', M''*). Az *A*-dús fázishoz (*M'*) kisebb minimális refluxarány tartozik, mint az *E*-dús (*M''*) fázishoz. Természetesen az *M''* összetételű fázisban már kisebb az *A*-komponens mennyisége, mint az eredeti szétválasztandó elegyben (*Ch*, x_{ch}: *0,23; 0,77; 0,0*). Amennyiben az M^o összetételű elegyet fázisszétválasztás nélkül desztilláljuk, akkor a maradékösszetétel P_2 lesz, ha viszont először szétválasztjuk a két folyadékfázist, majd *M'* elegyet desztilláljuk, akkor annak a maradék összetétele P_1 pont lesz. A 2. táblázatban összefoglaltam az egyes pontokhoz tartozó összetételeket és elegymennyiségeket, illetve a táblázat utolsó sorában az *A* komponens megoszlását az egyes pontokban.

	M^o	M''	M'	P_1	D
x_A [mol/mol]	0,1000	0,0067	0,1995	0,1100	0,9700
x_B [mol/mol]	0,3348	0,1282	0,5550	0,6194	0,0000
x_E [mol/mol]	0,5652	0,8651	0,2455	0,2706	0,0300
Menny.: [mol]	100,00	51,6078	48,3921	43,3559	5,0361
A [mol/mol%]	100,00	3,45	96,55	47,70	***48,85***

2. táblázat A fázisszétválasztás hatása az A-kinyerésre

Ha az így kapott eredményt (η_A=48,85%) összehasonlítjuk az M^o elegy közvetlen desztillálásával kapott eredménnyel (3. táblázat 3. sor, η_A=83,3%), akkor megállapítható, hogy nagyobb *A*-kinyerés érhető el, ha az M^o elegyet folyadék-folyadék szétválasztás nélkül desztilláljuk.

A szétválasztandó elegyhez növekvő mennyiségű ágenst adagolva a kiindulási elegyösszetétel (*M*) egyre közelebb kerül az *Ch-E* elegy vonalon az *E*-

csúcshoz (28. ábra). A rektifikáló határvonal alakja miatt a különböző kiindulási üstösszetételekhez különböző kinyerések tartoznak. A 3. táblázat a 28. ábran bejelölt pontokhoz tartozó eredményeket tartalmazza:

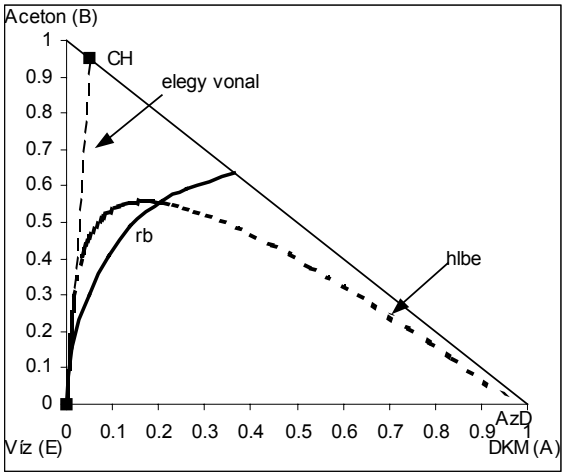
Ch-hoz adagolt ágens mennyisége (SF_0/U_{ch}) [mol/mol%]	Kiindulási (M) összetétel [mol/mol%]	Végső összetétel (P) [mol/mol%]	A-kinyerés [mol/mol%]
15	20,00-66,95-13,05	16,52-69,81-13,67	20,9
53	15,00-50,33-34,67	6,81-54,87-38,32	54,6
130	10,00-33,48-56,62	1,83-36,08-62,09	***83,3***
360	5,00-16,74-78,26	0,23-17,28-82,49	95,4

3. táblázat Az ágens mennyiségének hatása a kinyerésre SZA esetén

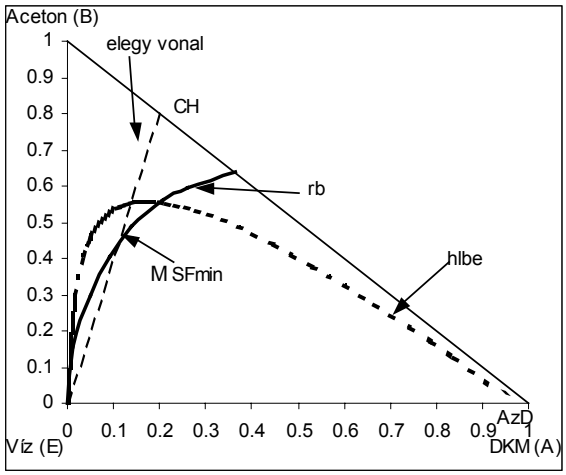
Az eredményekből egyértelműen kiderül, hogy az ágens mennyiségét növelve növekszik az *A*-kinyerés is.

Előfordulhat azonban olyan eset is, hogy az adott összetételű szétválasztandó elegy az adott refluxaránynál már nem választható szét, mert bármilyen mennyiségű *E*-t adagolva sem kerülünk a megvalósítható tartományba, azaz az elegy vonal nem megy keresztül a megvalósítható tartományon (29. ábra).

Egy adott szétválasztandó elegyhez és refluxarányhoz létezhet minimális ágens mennyiség, mely ahhoz szükséges, hogy a kiindulási elegypont (*M*) a megvalósítható tartományba kerüljön (30. ábra). Ez a pont (M_{SFmin}) az elegy vonal és a rektifikáló határvonal (*rb*) metszéspontja.

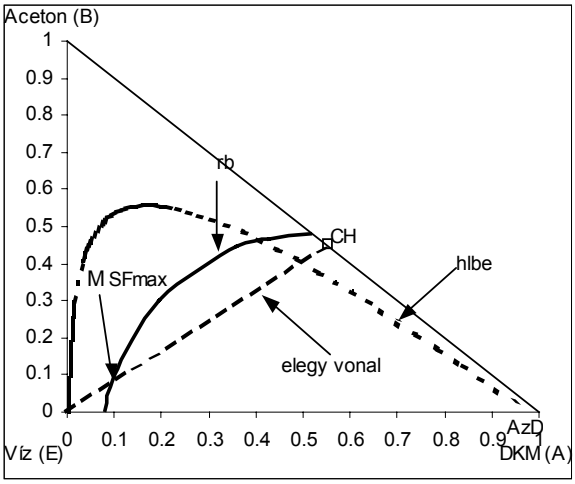


29. ábra Minimális refluxarány SZA esetén



30. ábra Minimális ágensmennyiség SZA esetén

Nagyon kis refluxaránynál előfordulhat, hogy a rektifikáló határvonal *A*-*E* oldalon lévő végpontja jelentősen elmozdul az *A*-csúcs irányába (31. ábra). Ekkor az elegy vonal és a határvonal (*rb*) metszéspontja (M_{SFmax}) meghatároz egy maximális ágensmennyiséget.



31. ábra Maximális ágensmennyiség SZA esetén

Összefoglalva elmondható, hogy a vizsgált kis relatív illékonyságú elegy heteroazeotrop rektifikálásánál:

- létezik minimális rektifikáló tányérszám ($N_{r,min}$),
- létezik minimális refluxarány (R_{min}), mely függ x_{ch}-tól és SF_0-tól,
- létezik minimális ágensmennyiség ($SF_{0,min}$), mely függ x_{ch}-tól és R-tól,
- létezik maximális ágensmennyiség ($SF_{0,max}$), mely függ x_{ch}-tól és R-tól.

Megállapítottam továbbá, hogy:

- nagyobb ágensmennyiség, nagyobb kinyerést eredményez,
- csak vegyes fázisú refluxszal valósítható meg a művelet,
- várható optimális ágensmennyiség ($SF_{0,opt}$).

Folyamatos ágensadagolás

Folyamatos ágensadagolásnál a korábban említett R és SF_0 műveleti paraméterek mellett figyelembe kell venni az ágensáram nagyságát is, melyet az F/V viszonyszámmal jellemezhetünk. Az ágens összmennyiségét kétféleképpen juttathatjuk a rendszerbe. Az összes ágenst folyamatosan adagoljuk a kolonnába vagy egy részét (SF_0) a rektifikálás megkezdése előtt az elválasztandó elegyhez (Ch) keverjük, míg másik részét a művelet folyamán folyamatosan valamelyik tányérra tápláljuk be (vegyes adagolás). A műveleti paraméterek változtatásánál figyelembe kell vennünk azt is, hogy R és F/V változtatása hatással van egymásra és az összesen felhasznált ágensmennyiségre (SF) is.

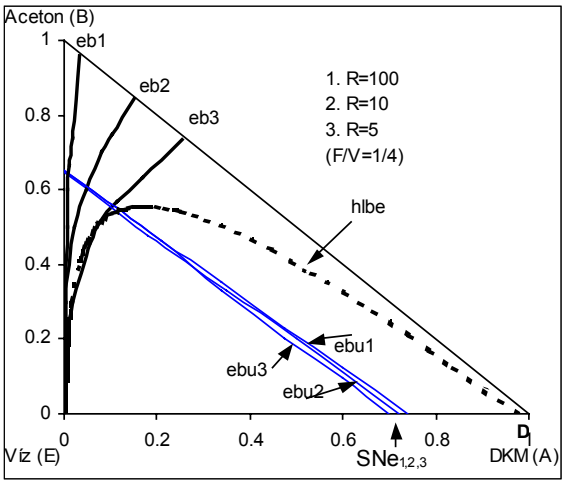
A fentiek figyelembevételével a következő vizsgálatokat végeztem el:

- refluxarány változtatása változatlan F/V arány mellett (SF is változik),
- F/V változtatása, változatlan R mellett (SF is változik),
- refluxarány változtatása, változatlan SF-nél (F/V változik),
- SF_0 mennyiségének változtatása, változatlan F/V és R mellett,
- SF_0/SF arány változtatása, változatlan SF és R mellett.

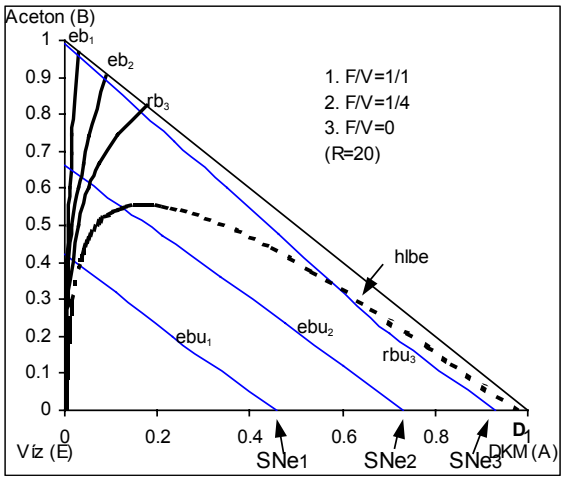
A refluxarányt csökkentve (F/V állandó) az extraktív határvonal (eb_1, eb_2, eb_3) közelebb kerül az előírt desztillátumösszetételhez (D), így a megvalósíthatósági

tartomány egyre csökken (32. ábra). Kezdetben a határvonalak a homogén területen haladnak, majd egy adott refluxarány alatt már átszelik a heterogén területet. Az *ebu* a refluxarány csökkenésével csekély mértékben távolodik a *D* ponttól. Az *ebu* vonalak és az *A-E* oldal metszésénél található az extraktív profilok stabil csomópontja ($SNe_{1,2,3}$), mely a refluxarány csökkenésével szintén távolabb helyezkedik el a *D* ponttól.

Az *F/V* arányt növelve állandó *R* mellett (33. ábra), azaz a folyamatos ágensadagolás sebességét növelve azt tapasztaljuk, hogy az extraktív határvonal (*eb*) egyre távolabb helyezkedik el az előírt desztillátumösszetételtől (*D*), azaz a megvalósítható tartomány nagysága növekszik. Ezzel együtt ebu határvonal erőteljesen távolodik *D* ponttól. Az extraktív profilok stabil csomópontja (*SNe*) jelentősen távolodik *D* ponttól, a csomópont egy adott *F/V* aránynál eléri *E* csúcspontot, amely *F/V* arány maximumát jelzi.



32. ábra R változásának hatása az extraktív határvonalakra (F/V=0,25)

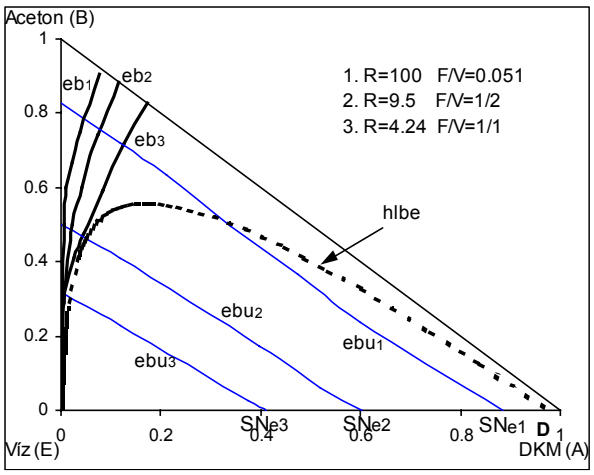


33. ábra F/V változásának hatása az extraktív határvonalra (R=20)

Amikor csökkentettem a refluxarányt, de nem változtattam az *F/V* arányon, akkor az egységnyi desztillátummennyiségre kevesebb ágens jut, ezzel együtt az összes ágensmennyiség is csökken. Ahhoz, hogy ezt a hatást kiküszöböljem a *R* változtatásával egyidejűleg az *F/V* arányt meg kellett változtatnom a következő összefüggés alapján (állandó moláris párolgást feltételezve):

$$F_2 = F_1 \frac{R_1 + 1}{R_2 + 1}$$ **56. egyenlet**

Az így kapott eredményeket a 34. ábra mutatja.



34. ábra Refluxarány hatása változatlan SF-nél (FA)

A refluxarányt csökkentve a két ellentétes hatás eredőjeként, az extraktív határvonal (*eb*) közeledik a *D* ponthoz, csökkentve a megvalósíthatósági tartomány méretét. A stabil csomópont (*SNe*) nagymértékben távolodik a *D* ponttól.

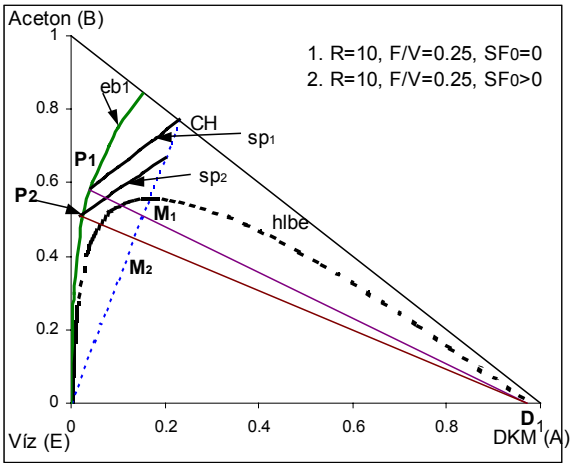
Ha a folyamatos ágensadagoláson kívül (*F/V* változatlan) valamilyen mennyiségű ágenst (SF_0) szakaszosan adunk a szétválasztandó elegyhez (*Ch*), akkor az ágens összmennyisége növekszik. A kiindulási üstösszetétel (M_2 *pont*) megváltozik, az *E*-csúcsponthoz közelebb kerül. Minthogy a műveleti paramétereken nem változtattam, az üst-nyomvonalak (*sp1, sp2*) párhuzamosan haladnak (35. ábra) és az extraktív határvonal helyzete sem változott. Az extraktív határvonal alakja miatt a második esetben az *A*-kinyerés nagyobb lett ($\eta_{A,2}>\eta_{A,1}$). A mérlegszabályból levezethető a η_A meghatározására alkalmas képlet:

$$\eta_A = \frac{x_{D,A}}{x_{Ch,A}} \frac{\overline{PM}}{\overline{PD}} \frac{\overline{ECh}}{\overline{EM}}$$ **57. egyenlet**

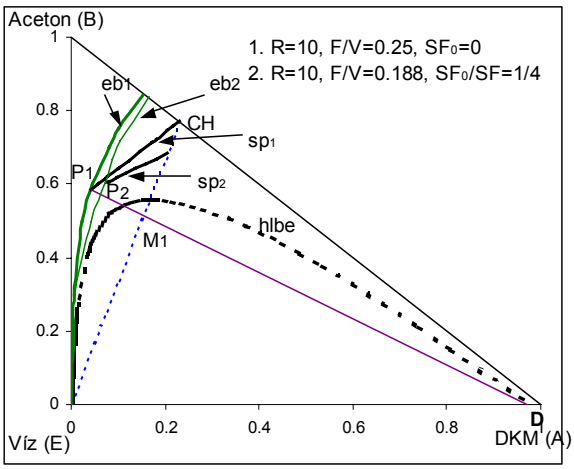
ahol:

x_{Ch}: szétválasztandó elegy összetétele,
M: elegy pont,
E: ágens pont,
x_D: specifikált desztillátumösszetétel,
P: maradék pont,
D: desztillátum pont.

A fenti képlet alapján, habár a $\overline{PM}/\overline{PD} = SD/(U_{ch}+SF)$ arány kissé csökkent, de az $\overline{ECh}/\overline{EM} = (U_{Ch}+SF)/U_{ch}$ arány nagyobb mértékben növekedett, így összességében az *A*-kinyerés is nőtt.



35. ábra Az üst-nyomvonalak különböző SF_0/SF arányoknál (F/V=áll.)



36. ábra Az üst-nyomvonalak különböző SF_0/SF arányoknál (SF=áll.)

Az előző vizsgálatban -a szakaszosan hozzáadott ágens mennyisége miatt- az összes ágensfelhasználás megnövekedett. Ahhoz, hogy kompenzáljuk az elején hozzáadott ágens mennyiségét (*SF* változatlan maradjon), le kell csökkentenünk a betáplálási áram nagyságát. Ezzel olyan műveleti paraméteren változtatunk (*F/V*), mely befolyással van az extraktív határvonal helyzetére. Az üst-nyomvonal is változik (36. ábra), az eddigiektől eltérően már nem lesznek párhuzamosak a különböző üst-nyomvonalak.

Ez az összehasonlítás is azt mutatja, hogy a folyamatos ágensadagolással jobb kinyerés érhető el.

Az extraktív profiltérképek elemzéséből megállapítható, hogy:

- létezik minimális refluxarány (R_{min}), mely függ x_{ch}-tól, *F/V*-től és SF_0-tól,
- létezik minimális és maximális ágensáram ($(F/V)_{min}$, $(F/V)_{max}$), mely függ x_{ch}-tól és *R*-től,

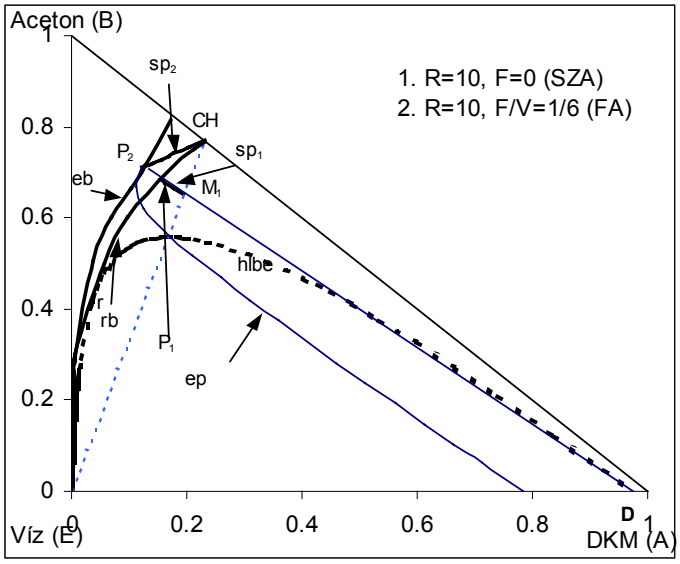
továbbá:

- szakaszos ágensadagolás ($SF_0>0$) javít a kinyerésen.

3.1.2. A szakaszos és folyamatos ágensadagolás összehasonlítása

A szétválasztás mind szakaszos, mind folyamatos ágensadagolás mellett megvalósítható. A kétféle módszerrel elérhető *A*-kinyerés összehasonlításához, a rektifikáló határvonal helyzetét kell összehasonlítani az extraktív határvonal helyzetével. Ezt az összehasonlítást azonos ágens felhasználás (*SF*=áll.) mellett végeztem.

A következő ábrán látható (37. ábra), hogy az extraktív határvonal (*eb*) távolabb helyezkedik el az előírt desztillátum ponttól (*D*). Az üst-nyomvonal vége folyamatos ágensbetáplálás esetén (P_2) távolabb van a *D* ponttól, mint szakaszos adagolás esetén (P_1). Ez azt jelenti, hogy folyamatos adagolással nagyobb *A*-kinyerés érhető el.



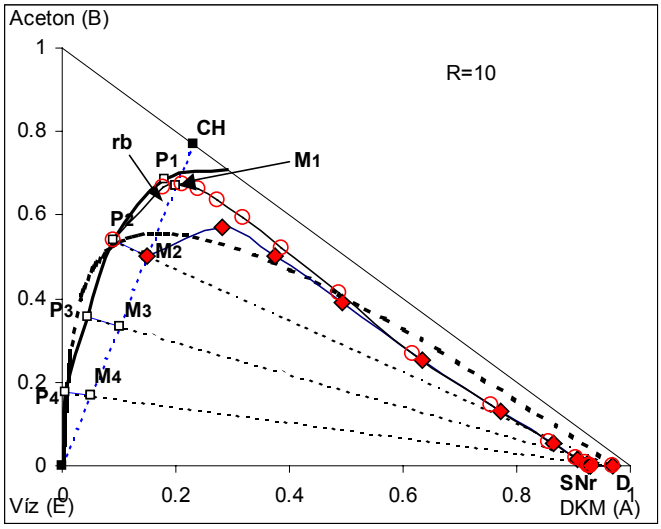
37. ábra SZA és FA összehasonlítása SF=áll. esetén

Eddigi vizsgálataim alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a DKM-aceton elegy elválasztása megvalósítható szakaszos és folyamatos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálással, víz ágens alkalmazásával. A megvalósíthatósági vizsgálatok alapján a folyamatos és vegyes adagolás jobb *A*-kinyeréseket eredményez azonos ágensfelhasználásnál, mint a szakaszos adagolás, mely eredményeket részletes modellezéssel fogok ellenőrizni a következő fejezetekben.

3.1.3. Az elméleti tányérszám becslése

Az elméleti tányérszám becslése a korábban leírt módon történik, itt csak egy példát mutatok be. A 38. ábra jól mutatja, hogy az elválasztandó elegy (*Ch*) az adott relfuxaránynál (*R*=10) nem választható szét, mert a nem megvalósítható tartományba esik (lásd *rb* és *Ch* helyzete), ezért az elválasztáshoz egy minimális mennyiségű *E* adagolása mindenképpen szükséges ($SF_{0,min}$ létezik).

Négy különböző *E* mennyiséget kevertem az elválasztandó elegyhez (*Ch*) és számoltam a kiindulási elegyhez (*M*) és a végső elegyösszetételhez (*P*) tartozó elméleti tányérszámokat az 2.3.1 fejezetben leírt módon. Az ábrán feltüntettem a 2. esethez tartozó kiindulási és végső összetételprofilokat. A profilok stabil csomópontba futnak, mely nem esik egybe a kívánt desztillátumösszetétellel (*D*). Mivel a stabil csomópont az *E-A* oldalon van, mely egy folyadék-folyadék egyensúlyi vonal is, ezért dekanter alkalmazásával az *SNr* pontból eljuthatunk a *D* pontba.



38. ábra Az elméleti tányérszám becslése

A számolt eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze.

Eset	SF_0/U_{Ch} [mol/mol]	Kiindulási tányérszám	Végső tányérszám
1	0,15	14	18
2	0,53	12	16
3	1,30	11	17
4	3,60	11	15

4. táblázat Az elméleti tányérszámok különböző E mennyiségeknél (SZA)

Az eredmények alapján megállapítható, hogy nem túl nagy (N<20) tányérszámmal az elválasztás már megvalósítható. Az itt becsült tányérszámot a részletes modellezésnél is figyelembe veszem, ahol majd a számításokat 20 (+kondenzátor és üst) elméleti tányéros kolonnára végzem.

4. Részletes modellező számítások

4.1. Short-cut modell

Többkomponensű elegyek szakaszos rektifikálásának gyors előtanulmányozásához short-cut modellt is szoktak használni.

Ennél a módszernél állandó moláris párolgást és elhanyagolható gőz és folyadék holdupot tételeznek fel. A folyamatos desztillációnál jól ismert Fenske-Underwood-Gilliland módszeren alapuló short-cut eljárást dolgozott ki Diwekar és Madhavan (1991).

A short-cut modellek általában állandó relatív illékonyságú, elsősorban közel ideális elegyek elválasztásának modellezésekor adnak megfelelő pontosságú megoldást.

4.2. Részletes modellek

Az 1960-as évektől kezdődően, amikor a számítógépek elkezdték térhódításukat, a szakaszos rektifikálásra egyre többen dolgoztak ki részletes modellező algoritmusokat, eljárásokat a szakaszos rektifikálás modellezésére.

A részletes modellek már figyelembe veszik a teljes kolonna (kondenzátor, tányérok, üst) dinamikáját is. Meadows 1963-ban mutatta be számítási modelljét többkomponensű elegy szakaszos rektifikálására, mely modell hasonlóan, mint a 4.2.1 fejezetben leírt, az egyes elméleti tányérok köré felírt energia-, anyag- és komponens mérlegeken alapult. A tányérokon tökéletes keveredést, valamint adiabatikus működést és konstans térfogati tányér holdupot tételezett fel.

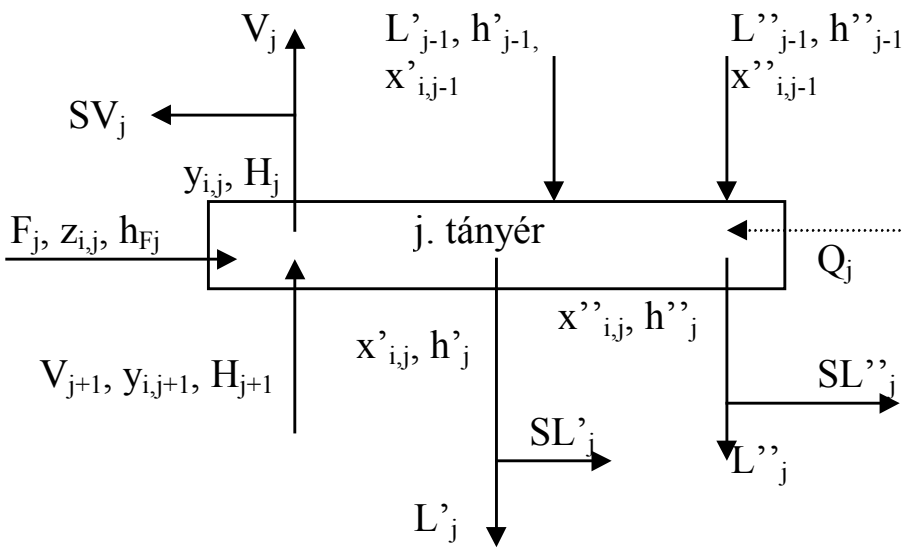
Jelentős szerepe volt Distefanonak (1968) is ezen a területen, aki részletesen elemezte a többkomponensű szakaszos rektifikálás numerikus differenciálegyenleteit és a modellegyenletek megoldására hatékony megoldást javasolt.

A következő alfejezetben az elméleti tányérmodellt ismertetem.

4.2.1. Általánosított háromfázisú elméleti tányér modell (MELSH-egyenletek)

„Elméleti tányér”-nak nevezzük azt az ideálisan működő tányért, amelyről felszálló gőz egyensúlyban van a tányérról távozó folyadékkal. Az elméleti tányérszámmal jellemezni lehet egy desztilláló oszlop szétválasztó képességét. A minimális elméleti tányérszámmal pedig egy szétválasztási feladat nehézségét szokták jellemezni.

Heteroazeotrop desztillációs szétválasztásoknál a rektifikáló berendezés valamely részében (vagy egészében) a gőzfázis mellett nem egy, hanem két folyadékfázis van (lehet) jelen. Erre az esetre a háromfázisú tányérmodellt kell alkalmazni. A következő ábra egy háromfázisú tányér modelljét mutatja be:



39. ábra Háromfázisú elméleti tányér modellje

Az egyszerű kétfázisú tányértól való eltérések a következők: A *j*-1-edik tányérról nem egyfázisú, hanem kétfázisú folyadékáram érkezik a *j*-edik tányérra L'_{j-1} és L''_{j-1} móláramokkal. A *j*-edik tányéron három fázis van egymással egyensúlyban (V_j, L'_j, L''_j). Mindkét folyadékfázis egyensúlyban van a gőzfázissal és a két folyadékfázis is egyensúlyt tart egymással.

Folyamatos desztilláló berendezésre Woodman és munkatársai (1990) írták fel először a háromfázisú elméleti tányérokat tartalmazó berendezés úgynevezett MELSH (M: komponensmérleg, LE: gőz-folyadék-folyadék fázisegyensúlyi egyenletek, S móltörtösszegzési egyenletek, H: hőmérlegegyenletek) egyenleteit. Kis átalakítás után, szakaszos rektifikáló berendezésre a következő formákba írhatjuk fel ezeket az egyenleteket:

a. Komponensmérleg (M) egyenletek:

$$L'_{j-1}x'_{i,j-1} + L''_{j-1}x''_{i,j-1} + F_j\, z_{i,j} + V'_{j+1}y_{i,j+1} -$$
$$\left(L'_j + SL'_j\right)x'_{i,j} - \left(L''_j + SL''_j\right)x''_{i,j} - \left(V_j + SV_j\right)y_{i,j} = \frac{d\left(U_j\, x^{o}_{i,j}\right)}{dt}$$
$$\left(i = 1,\ldots,NC;\ j = 1,\ldots,N\right)$$

ahol U_j a tányér holdup.

b. Fázisegyensúlyi (E) egyenletek:

$$y_{i,j} = K'_{i,j}x'_{i,j} \quad \left(i = 1,\ldots,NC;\ j = 1,\ldots,N\right)$$
$$y_{i,j} = K''_{i,j}x''_{i,j} \quad \left(i = 1,\ldots,NC;\ j = 1,\ldots,N\right)$$
$$x''_{i,j} = K^{*}_{i,j}x'_{i,j} \quad \left(i = 1,\ldots,NC;\ j = 1,\ldots,N\right)$$

A fenti egyenletekben $K'_{i,j}$ és $K''_{i,j}$ gőz-folyadék, $K^*_{i,j}$ folyadék-folyadék egyensúlyi állandót jelent. A három fázisegyensúlyt kifejező egyenlet közül tányéronként csak kettő független.

c. Móltörtösszegzési (S) egyenletek:

$$\sum_{i=1}^{C} x'_{i,j} - 1 = 0 \quad (i = 1,...,NC; j = 1,...,N)$$

$$\sum_{i=1}^{C} x''_{i,j} - 1 = 0 \quad (i = 1,...,NC; j = 1,...,N)$$

$$\sum_{i=1}^{C} y_{i,j} - 1 = 0 \quad (i = 1,...,NC; j = 1,...,N)$$

d. Hőmérleg egyenlet (H):

$$L'_{j-1}h'_{i,j-1} + L''_{j-1}h''_{i,j-1} + F_j h_{F,j} + V_{j+1}H_{i,j+1} -$$
$$(L'_j + SL'_j)h'_{i,j} - (L''_j + SL''_j)h''_{i,j} - (V_j + SV_j)H_{i,j} = \frac{d(U_j h_{i,j})}{dt}$$
$$(j = 1,...,N)$$

4.3. Számítási eredmények

A megvalósíthatósági vizsgálatok számos egyszerűsítő feltételezésen alapulnak, melyek következtében a művelet leírása kevésbé pontos. Ahhoz, hogy a valóságot pontosabban leírhassuk, csökkentenünk kell az egyszerűsítő feltételezések számát.

A kolonna részletes modellezésekor a következő egyszerűsítő feltételezéseket alkalmaztam:

- elméleti tányérok,
- elhanyagolható gőz holdup,
- konstans térfogati folyadék holdup (kivéve az üstöt),
- az anyagáramok változása pillanatszerű,
- a szeparátorban forrponti elválasztás van,
- az ágens betáplálása forrponti folyadék.

Jelentős különbség a megvalósíthatósági vizsgálatok és a részletes modellezés egyszerűsítő feltételei között:

Megvalósíthatósági vizsgálat	**Részletes modellezés**
Nincs rögzítve a tányérszám (végtelen is lehet)	Véges, rögzített tányérszám
Nincs tányér (folyadék) holdup	Van tányér holdup

A részletes modellezést a *Chemstations Inc. CHEMCAD 5.0* professzionális folyamatszimulációs programjával végeztem, a *Batch Column* modult használva.

A szétválasztandó elegy (DKM (*A*)-aceton (*B*)-víz(*E*)):

összetétel:	x_{ch}=[0,60; 0,40; 0,0],
mennyiség:	U_{ch}=100 mol (7,23dm^3)

A kolonna adatai:

elméleti tányérszám:	*N*=20 (+kondenzátor és üst)
folyadék holdup:	50 ml/tányér
visszaforraló teljesítménye:	*Q*=1500 W

A gyártási szakasz idejét úgy határoztam meg, hogy ha a desztillátumban a DKM koncentrációja 92% alá esik (tisztasági követelmény), akkor a gyártási szakasznak (2. lépés) vége. Ez a megvalósíthatósági vizsgálatok szerint azt jelenti, hogy a refluxáram összetétele elhagyja a stabil csomópontot, mert az üstösszetétel elérte a rektifikáló határvonalat, az elválasztás már nem valósítható meg az adott feltételek között.

A vizsgálatok célja, hogy a megvalósíthatósági vizsgálatokkal kapott következtetéseket a részletes modellezéssel igazoljam.

4.3.1. A műveleti paraméterek hatása

Szakaszos ágensadagolás

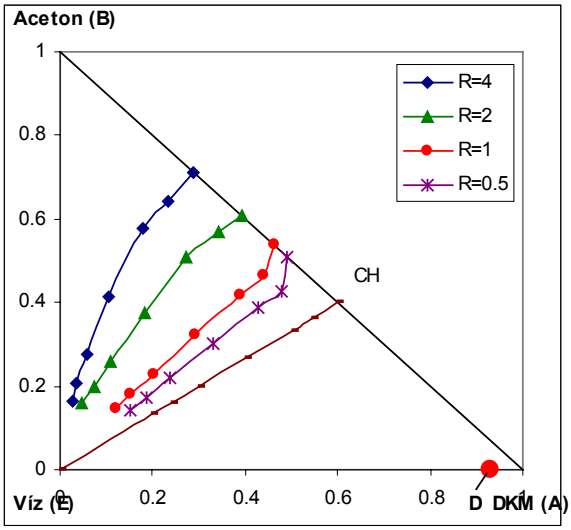
A megvalósíthatósági vizsgálatoknál bemutattam, hogy *SZA* esetén a két műveleti paraméternek (*R, SF_0*) milyen hatása van az *A*-kinyerésre.

Az elválasztandó elegyhez (DKM-aceton: 60-40%) különböző mennyiségű ágenst adtam (0, 10, 20, 50, 100, 150, 200 mol) a rektifikálás megkezdése előtt, és vizsgáltam a *maradék* (üst folyadék és kolonna holdup) összetételét (40. ábra) és az *A*-kinyerést (42. ábra). Az anyagmérleg alapján az *A*-kinyerés a maradék összetételéből számolható és nem az üstfolyadék végső összetételéből.

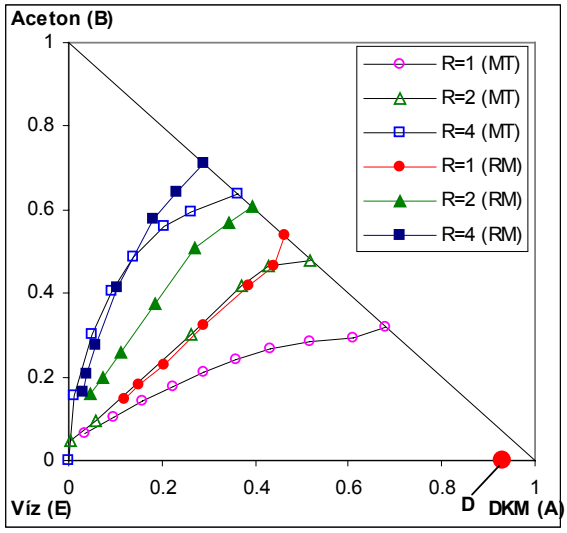
A maradék ($x_{m,i}$) összetételének számítása:

$$x^{o}_{m,i} = \frac{\sum_{j=1}^{N+1} U_j x^{o}_{i,j}}{\sum_{j=1}^{N+1} U_j}$$

összefüggés alapján történt, ahol U_1 a kondenzátor, az U_{N+1} az üst holdup.



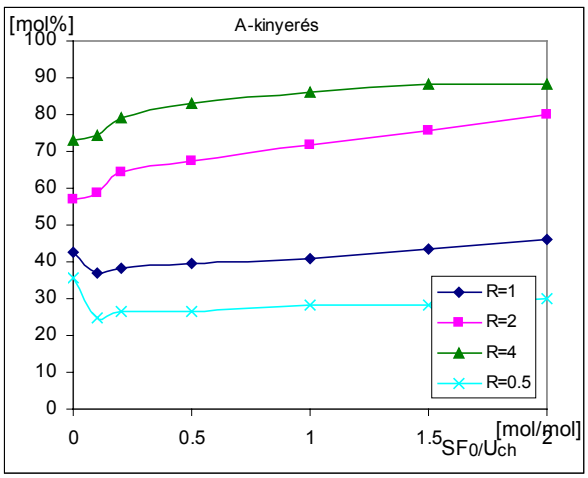
40. ábra A maradék összetételének változása R hatására különböző SF_0 értékeknél



41. ábra A részletes modellezéssel (RM) és megvalósíthatósági vizsgálattal (MT) számolt rektifikáló határvonalak helyzetének összehasonlítása

A 40. ábra jól mutatja, hogy a megvalósíthatósági vizsgálatoknál tapasztalt rektifikáló határvonal valóban létezik és a refluxarány növelésével távolodik a desztillátumösszetételtől ($x_{D,A}$=0,93), növelve a megvalósíthatósági tartományt, úgy ahogy azt a megvalósíthatósági vizsgálatoknál is tapasztaltam. Ezzel együtt azt is megállapíthatom, hogy az adott összetételű kiindulási elegyhez léteznie kell minimális refluxaránynak, mellyel az előírt desztillátumösszetétel elérhető.

Ha összehasonlítjuk a megvalósíthatósági vizsgálatokkal (*MT*) és a részletes modellezések (*RM*) eredményeit (41. ábra), akkor láthatjuk, hogy ugyanannál a refluxaránynál a részletes modellezéssel meghatározott határvonalak távolabb vannak az *A*-csúcstól. Ezt az eltérést a kolonna holdup okozza, melynek hatásait később mutatom be.

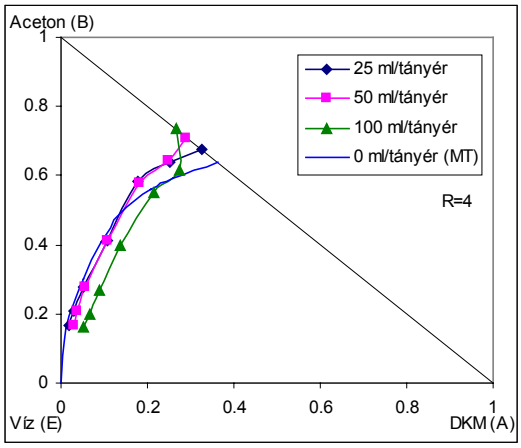


42. ábra SF_0 hatása az A-kinyerésre különböző R értékeknél (SZA)

A kiindulási elegyhez bármilyen mennyiségű ágenst (SF_0) is adagolunk, nagyobb refluxnál nagyobb *A*-kinyerés érhető el. Az ágens mennyiségének növelésével viszont azonos refluxnál az *A*-kinyerés monoton növekszik, nem figyelembe véve kis SF_0/U_{ch} értékeknél. Amennyiben az ágens nélküli és a kis ágens mennyiséggel végzett rektifikálás *A*-kinyeréseit összehasonlítjuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy különböző refluxoknál eltérő hatása van az ágensnek. Ez a különböző hatás a rektifikáló határvonal különböző alakjával magyarázható. Kisebb refluxnál végzett számításoknál azt tapasztaltam, hogy a rektifikáló határvonal már nem felülről domború, hanem felülről homorú, aminek következtében az elegyhez adott ágens rontott az *A*-kinyerésen.

Nagyobb refluxarányoknál (R>4) is végeztem számításokat. Ilyen esetekben megállapítható, hogy a rektifikáló határvonal már annyira eltávolodott az *A*-csúcstól, hogy már nagyon hamar (magas x_B értéknél) elérte a háromszög *B*-*E* oldalát. Ezeket az eredményeket azért nem részletezem itt, mert ekkor az *A*-kinyerést nem kizárólag a rektifikáló határvonal helyzete befolyásolja, vagyis a kapott eredmények nem hasonlíthatók össze a megvalósíthatósági vizsgálatokéval.

Korábban már utaltam arra, a kolonna folyadék holdup-jának figyelembe vétele az egyik legfontosabb különbség a megvalósíthatósági vizsgálat és részletes modellezés között. A holdup egyik hatása, hogy a rektifikáló határvonal helyzetét befolyásolja. Több ágens alkalmazásakor minél nagyobb a holdup, annál közelebb helyezkedik el a határvonal az *A*-csúcshoz, mellyel a kinyerés csökken. Kisebb mennyiségű ágens alkalmazásakor viszont fordítva van. Nagyobb a holdup, távolabb van a határvonal. Ez a hatás jól megfigyelhető a 43. ábran, ahol együtt ábrázoltam különböző holdup-oknál (25; 50; 100 ml/tányér) és a megvalósíthatósági modellezéssel (*MT*: 0 ml/tányér) számolt határvonalakat.

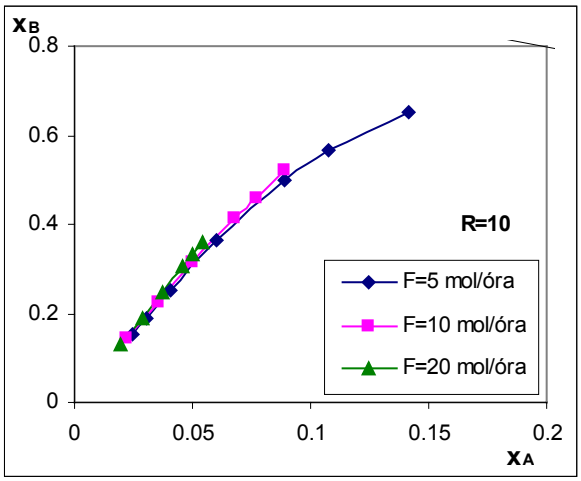


43. ábra A kolonna holdup hatása a rektifikáló határvonalra

Folyamatos és vegyes ágensadagolás

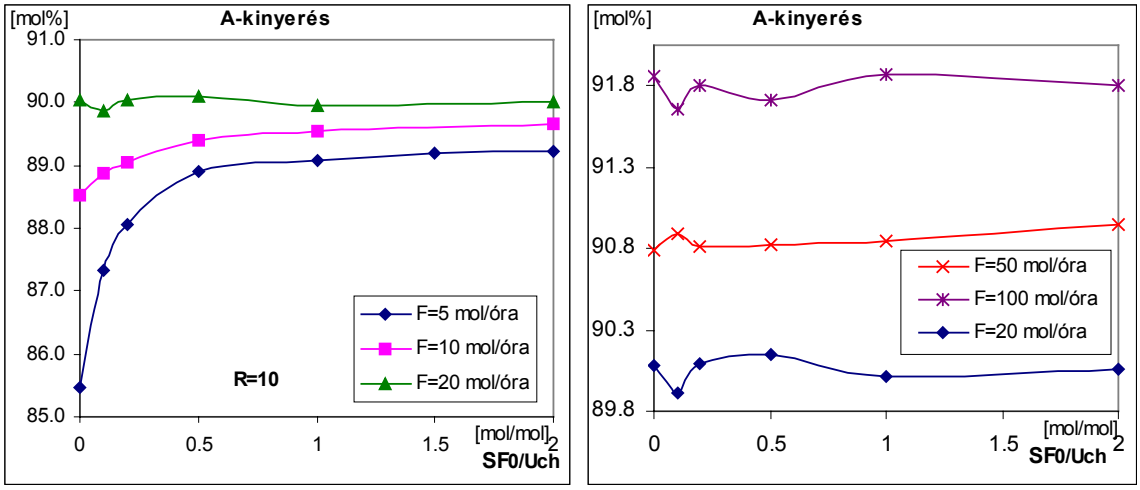
Rögzített refluxaránynál (*R*=10) különböző ágensáramoknál (*F*=5, 10, 20 mol/óra) vizsgáltam az extraktív határvonal helyzetét és az *A*-kinyerést. Hasonlóan a megvalósíthatósági vizsgálatoknál tapasztaltakkal, növelve az ágensáramot az extraktív határvonal egyre távolabb került az *A*-csúcstól.

Amennyiben a szétválasztandó *A-B* elegyhez a rektifikálás megkezdése előtt (SF_0) is, és folyamatosan (SF_2) is adagolunk ágensből, azt „*vegyes adagolás*”-nak nevezzük.



44. ábra F hatása az extraktív határvonalra (RM)

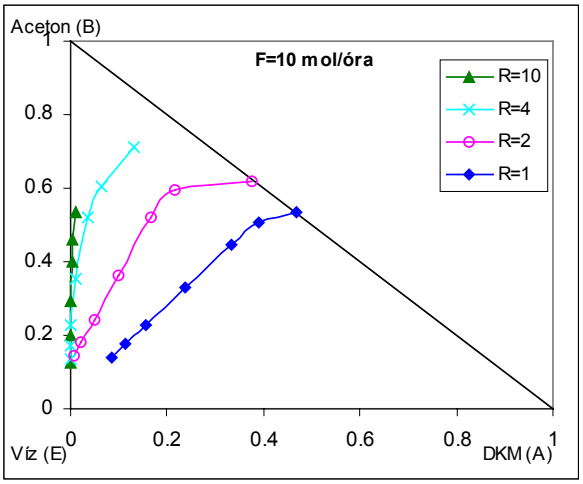
SF_0 növelésével az *A*-kinyerés monoton növekszik, kisebb ágensáramoknál (F=5, 10 mol/óra), ekkor a kinyerést kizárólag az extraktív határvonal befolyásolja. Nagyobb ágensáramoknál (F=20, 50, 100 mol/óra) SF_0 függvényében már nem monoton az *A*-kinyerés (45. ábra) és optimuma van. Ilyenkor nem kizárólag az extraktív határvonal korlátozza az *A*-kinyerést, mert a maradékösszetétel előbb találkozik az *B-E* oldallal (44. ábra).



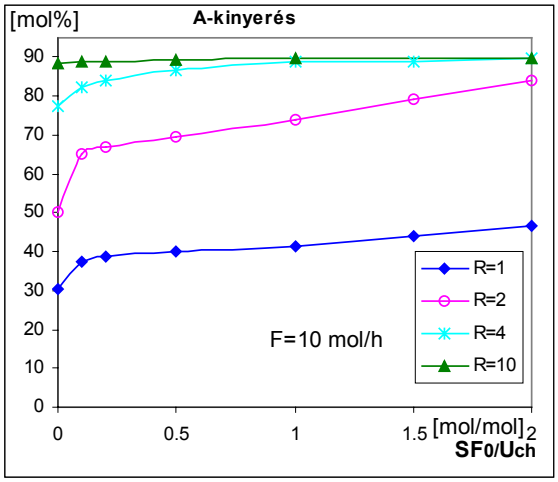
45. ábra SF_0 hatása az *A*-kinyerésre különböző F értékeknél (R=10, FA-RM)

Folyamatos ágensadagolásnál azt is megvizsgáltam, hogy a refluxarány milyen hatással van az extraktív határvonal helyzetére és az *A*-kinyerésre. A

megvalósíthatósági vizsgálatoknál tapasztaltakat kaptam eredményül, azaz növelve a refluxarányt távolodik az extraktív határvonal az *A*-csúcstól, így növekszik a kinyerés is (46. ábra).



46. ábra R hatása az extraktív határvonalra (FA, RM)

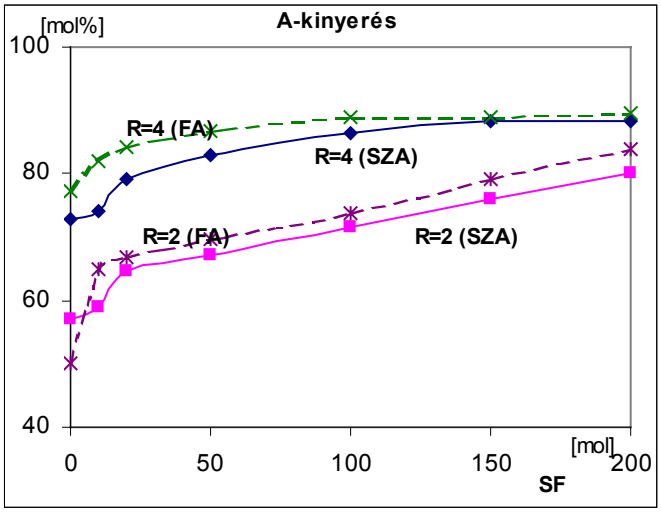


47. ábra SF_0 hatása az A-kinyerésre különböző R értékeknél (F=10 mol/óra, FA-RM)

Részletes modellezéssel megvizsgáltam, hogy a kiindulási elegyhez (Ch) különböző mennyiségű (SF_0) ágenst adagolva, hogyan változik az *A*-kinyerés különböző refluxarányoknál (*R*) folyamatos ágensadagolás esetén. Ezt a technikát *vegyes adagolás*nak is nevezzük. Azt tapasztaltam, hogy SF_0 növelésével kissé nő az *A*-kinyerés, de hatása az *R* növelésével csökken. Az összes ágensfelhasználás (*SF*) nem volt állandó, monoton nőtt. Amikor a refluxarány elérte a tizet, akkor már szinte nem volt különbség az *A*-kinyerésben a különböző SF_0 értékeknél (47. ábra).

4.3.2. A szakaszos és folyamatos ágensadagolás összehasonlítása

A számítások alapján folyamatos ágensadagolással (*FA*) nagyobb *A*-kinyerés érhető el azonos refluxarány és azonos mennyiségű ágens esetén.



48. ábra A folyamatos és a szakaszos adagolás összehasonlítása

4.4. Részletes modellező számítások összefoglalása

Részletes modellezéssel bizonyítottam, hogy valóban létezik a rektifikáló és extraktív határvonal. A határvonalak hasonlóan mozdultak el a háromszög-diagramon, mint azt a megvalósíthatósági vizsgálatoknál tapasztaltam. Viszont a részletes modellezéssel számolt határvonalak nem estek egybe a megvalósíthatósági vizsgálatoknál számolttal. Az eltérést a kolonna holdup (tányérok holdupja) okozta (megvalósíthatósági számításoknál eltekintünk a kolonna holduptól). Amennyiben a tányér holdupot csökkentettem, a részletes modellezéssel számolt határvonal közeledett a megvalósíthatósági modellezéssel számolthoz.

A határvonal létezéséből arra következtettem, hogy minimális refluxarány is létezik, mely függ a szétválasztandó elegy összetételétől és a megkívánt desztillátum-tisztaságtól.

Az ágens mennyiségének növelése növelte a kinyerést mind szakaszos, mind folyamatos ágensadagolásnál, mint azt a megvalósíthatósági vizsgálatoknál is tapasztaltam. A hagyományos szakaszos adagolásnál jobb eredményeket adott a folyamatos és vegyes adagolás.

5. Ipari elválasztási probléma – részletes modellezés

5.1. Elválasztási probléma

Egy hazai gyógyszergyártó vállalatnál diklór-metánt (DKM) és acetont használnak egy intermedier termék átkristályosításához. Az átkristályosítások után az aceton 5 mol%-ban szennyeződik DKM-mel.

A szétválasztandó elegy (DKM (*A*)-aceton (*B*)-víz (*E*)):

összetétel:	x_{ch}=[0,05; 0,95; 0,0],
mennyiség:	U_{ch}=100 mol (7,23 dm^3)

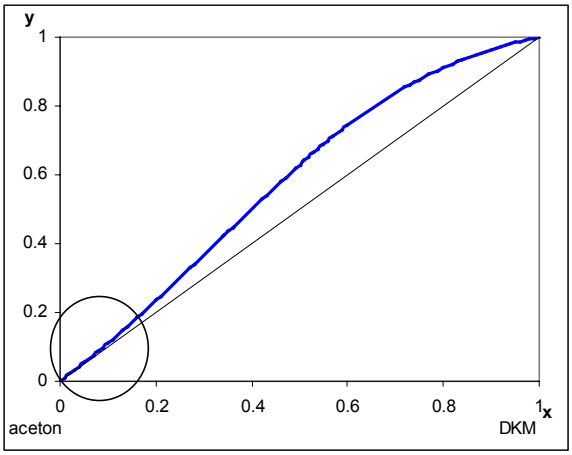
A kolonna adatai:

elméleti tányérszám:	N=20 (+ kondenzátor és üst)
folyadék holdup:	50 ml/tányér
visszaforraló hőteljesítménye:	Q=1500 W

Az elválasztás célja az aceton (*B*) megtisztítása a diklór-metán (*A*) szennyezőtől, azaz, hogy a kiindulási elegyből az *A* komponens (DKM) 99%-át eltávolítsuk.

Először megvizsgáltam, hogy a binér elegyet (DKM-aceton) hagyományos rektifikálással (ágens alkalmazása nélkül) milyen mértékben tudom szétválasztani.

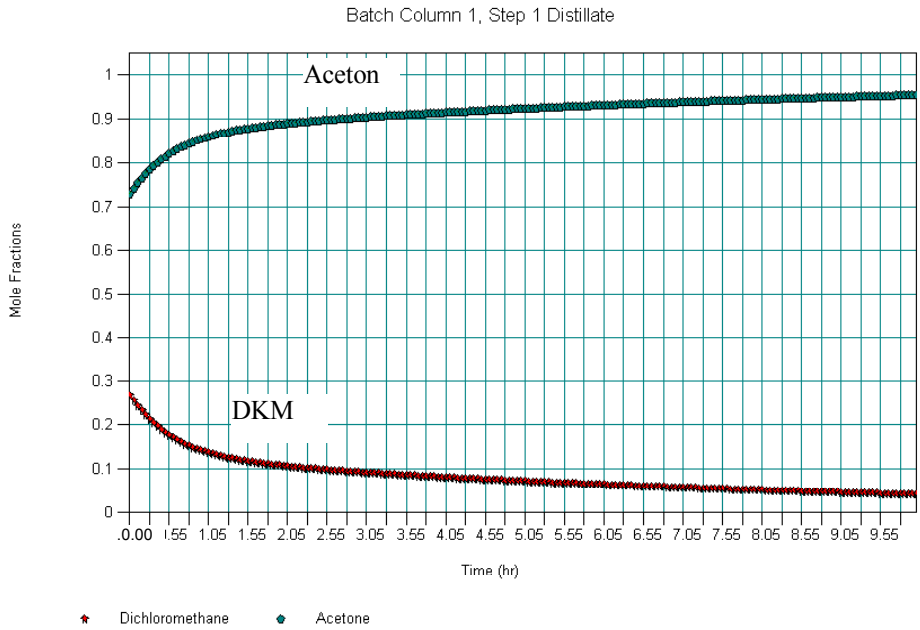
A binér egyensúlyi görbén látható (49. ábra), hogy főleg a kis DKM (*A*) koncentrációknál a relatív illékonyság értéke közel van az egyhez, (az egyensúlyi görbe hozzásimul az átlóhoz), így még igen nagy refluxaránynál sem várhatunk túl jó elválasztást. A rektifikálást igen magas refluxaránnyal (R=40) végezve is az *A*-komponensnek csak 98,1%-át tudtam eltávolítani, irreálisan magas *B*-veszteség (85,8%) mellett.



49. ábra DKM-aceton egyensúlyi görbéje

A felfűtési szakasz (R=∞) végén (50. ábra) az *A*-komponens koncentrációja nem volt elég magas a refluxban (25 mol%), annak ellenére, hogy a DKM-aceton elegy -mint azt a 49. ábra is mutatja- nem képez azeotropot (kis relatív illékonyságú

elegy). A számítási eredményekből megállapítható, hogy az adott feltételek között nem érhető el elég magas fejtermék-összetétel ($x_{D,A}$).



50. ábra DKM-aceton elegy rektifikálása (R=40)

5.2. Szakaszos ágensadagolású rektifikálás – a műveleti paraméterek hatása

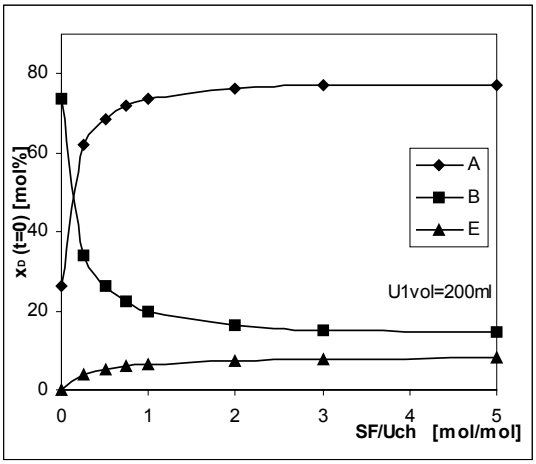
Minthogy az egyszerű binér rektifikálás nem volt hatásos, így vizsgálataimat ágens alkalmazásával folytattam.

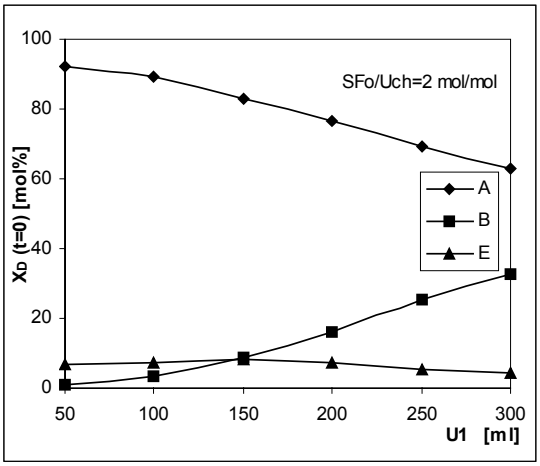
Az ágens hozzáadásával a desztillálandó elegy mennyisége jelentősen növekszik, amit a gyakorlatban a készülék méretezésénél vagy a kiválasztásánál figyelembe kell venni. Például, ha 200 mol *E*-t adagolunk a 100 mol *A-B* elegyhez, akkor a térfogat 7,23 dm^3-ről 10,83 dm^3-re nő (Ha más, nagyobb móltérfogatú ágenst alkalmaznánk, a növekedés jóval nagyobb is lehetne).

Felfűtési szakasz

A megadott paraméterekkel ($R=\infty$, SF_0=200 mol *E*) a felfűtési szakasz végére a kolonna tetején a kondenzátum bruttó összetétele $x_D=x_1^0$=[0,790; 0,168; 0,042], ami két folyadékfázisú (heterogén). A kolonna tányérjain a *B* komponens mennyisége már jelentősebb (pl.: x_2^0=[0,634; 0,320; 0,046]), így csak egy folyadékfázis található.

A modellezési eredmények azt mutatják, hogy a felfűtési szakasz végén, a kolonna tetején a kondenzátum összetétel az ágens mennyiségétől (SF_0/U_{ch}) és a szeparátor (+kondenzátor) (U_1) holdup-tól is függ. A következő ábrákon a számítások eredményeit foglaltam össze.





51. ábra A kondenzátum-összetétel (x_D) változása az ágens mennyiségének függvényében

52. ábra A kondenzátum-összetétel változása a kondenzátor-szeparátor holdup függvényében

Növelve *E* mennyiségét (növelve SF_0/U_{ch} arányt) az elválasztás jobb lesz, *A* és *E* móltörtje növekszik a kondenzátumban. Számításaim szerint, az adott feltételeknél minden mol *A*-hoz 10 mol *E*-t kell adagolnunk, hogy a felfűtési szakasz végére a kondenzátum két folyadék-fázisú legyen.

A felfűtési szakasz végén kialakuló x_1^0 kondenzátum-összetétel erősen függ a kondenzátor-szeparátor holdup-jától (U_1^{vol}). Növelve a kondenzátor-szeparátor holdup-ot a DKM-aceton elválasztás erősen leromlik, a *B* koncentrációja növekszik, csökkentve a másik két komponens (*A, E*) mennyiségét. A két folyadékfázisú tányérok száma csökken, és U_1^{vol}=250 ml-nél már a dekanterben is csak egy folyadékfázis lesz jelen.

U_1^{vol}	x_1^0, mol%			Hetero.
ml	A	B	E	tányér
50	92,19	0,92	6,88	1-4
100	89,31	3,27	7,41	1-3
150	82,72	8,82	8,46	1-2
200	76,38	16,27	7,35	1
250	69,04	25,53	5,43	-
300	62,88	32,70	4,41	-

5. táblázat A dekanter holdup hatása a kezdeti kondenzátum-összetételre (x_1^0)

A kondenzátum-összetétel erősen függ a dekanter holdup-tól. Ez azért van így, mert a kiindulási elegyben kicsi *A* koncentrációja. Számításaim szerint nagyobb *A* kiindulási mennyiségeknél ez a hatás kisebb.

A fenti eredmények szerint a minimális ágensmennyiség (SF_{min}), mellyel elérjük, hogy a felfűtési szakasz végére a kondenzátum heterogén legyen, erősen függ a dekanter holdup-tól. Például, ha U_1^{vol}=50 ml, akkor már $SF_0/U_{ch}=0,5$ esetén is a felső három tányéron két folyadékfázis található, és a kondenzátum összetétele x_1^0=[0,894; 0,032; 0,074].

Gyártási szakasz

A felfűtés után következik a gyártási szakasz, amelynél az a cél, hogy az *A* komponensnek adott hányadát, minél kisebb *B*-veszteség mellett távolítsuk el.

Először azt vizsgáltam, hogy a két folyadékfázis teljes szétválasztása után csak egyfázisú refluxot (*E*-dús fázis teljes mennyisége) alkalmazva, milyen eredmények érhetők el. Ebben az esetben a refluxarány nagyon kicsinek adódott (R<0,5), így a kondenzátum összetétele már a gyártási szakasz kezdetén oly mértékben megváltozott, hogy csak egy folyadékfázis lett a dekanterben. Tehát ahhoz, hogy a dekanterben folyadék-folyadék szétválasztást tudjunk elérni, mellyel növelhető a desztillátum tisztasága, nem elegendő csak az *E*-dús fázist visszavezetni refluxként, hanem az *A*-dús fázis egy részét is vissza kell vezetni. A 6. táblázatban különböző folyadékarányoknál ($\beta=D'/(L'_R+L''_R)$) hasonlítottam össze a gyártott terméket (*SD*), illetve az *A*-kinyerést (η_A).

Eset	β	SD [mol] A-B-E	η_A [%]
1	0,330	[1,38; 0,48; 0,11]	27,6
2	0,100	[1,46; 0,51; 0,11]	29,2
3	0,025	[1,63; 0,42; 0,10]	32,6

6. táblázat A folyadékarány (β) hatása az A-kinyerésre és a termék összetételére

A tapasztalatok alapján szükségszerű, hogy kétfázisú refluxot alkalmazzak.

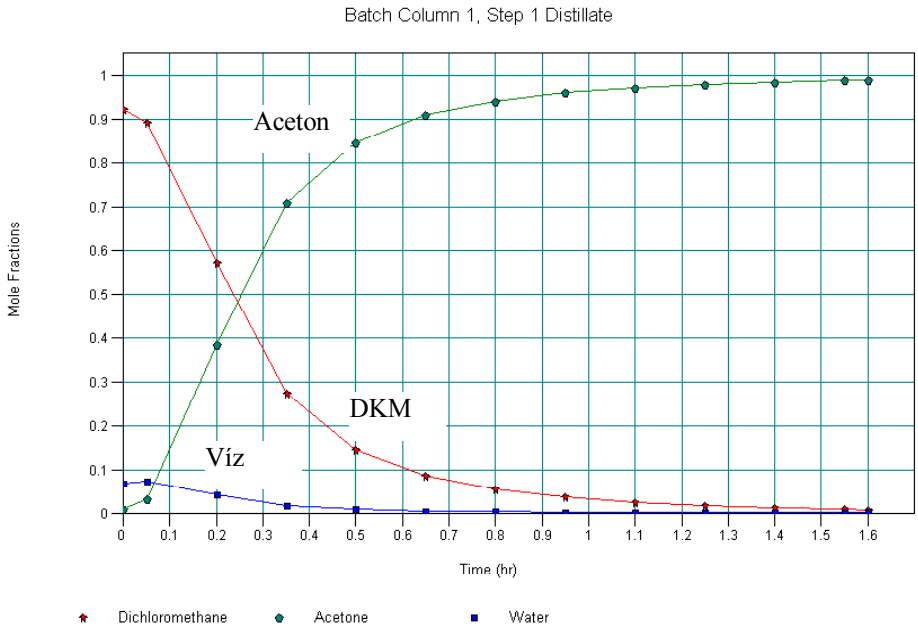
Láthatjuk, hogy még igen nagy mennyiségű *A*-dús fázis refluxáltatásakor (3. eset) is a kiindulási *A* mennyiségnek csak kevesebb, mint az 1/3-át távolítottuk el, amíg a kondenzátum heterogén maradt. Ez azt jelenti, hogy a dekanter nem feltétlenül szükséges.

A fenti 2. esetet megvizsgáltam úgy, hogy nem alkalmaztam dekantert és azt tapasztaltam, hogy a desztillátum összetétele nagyon kissé változott *SD*=[1,431; 0,540; 0,124]. *A* mennyisége kissé csökkent, *B* és *E* mennyisége kissé nőtt a termékben.

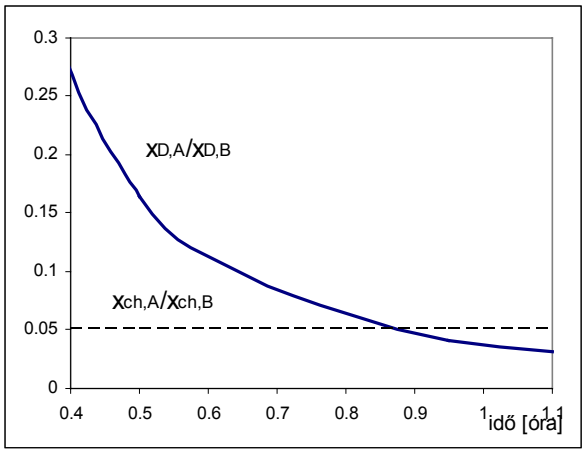
Ha nem alkalmazunk dekantert, akkor a kondenzátor és a dekanter együttes holdup-ja (U_1^{vol}) természetesen csökkenthető. U_1^{vol} értékét 200 ml-ről 50 ml-re csökkentve (a többi paramétert változatlanul hagyva) a következő eredményt kaptam: *SD*=[1,813; 0,110; 0,160]. Látható, hogy az *A*-komponens mennyisége jelentősen nőtt, míg a *B*-veszteség csökkent, miközben *E* mennyisége csak kissé nőtt. Ez azt jelenti, hogy esetünkben a dekanter nélküli desztilláció előnyösebb, ami a holdup csökkenésnek köszönhető.

A fenti eredmények alapján a továbbiakban dekanter nélküli kolonnával végeztem a számításokat (53. ábra). Az adott műveleti paramétereknél 1,6 óráig rektifikálva az elegyet, a következő terméket kaptam: *SD*=[4,95; 23,67; 0,41], ami azt jelenti, hogy a *B*-veszteség 24,9% volt. A pillanatnyi desztillátumban az *A*- és *B*-komponens aránya ($x_{D,A}/x_{D,B}$, 54. ábra) először a kiindulási elegyihez képest

($x_{ch,A}/x_{ch,B}$) nagyobb, egészen 0,87 óráig, amikor a termék összetétele *SD*=[4,68; 10,04; 0,37] volt.

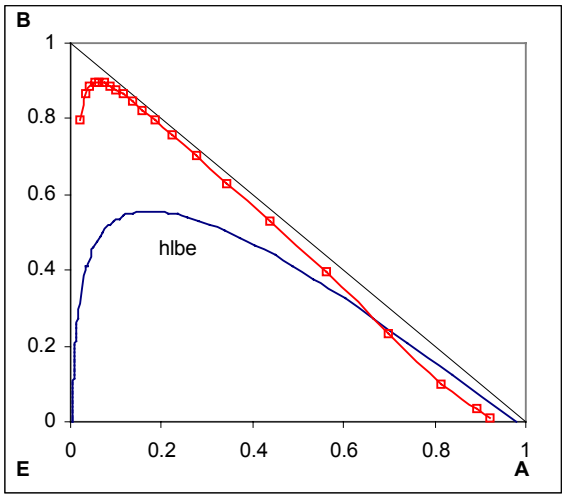


53. ábra A desztillátumösszetétel időbeli változása (SZA, SF_0/U_{ch}=2, R=9)

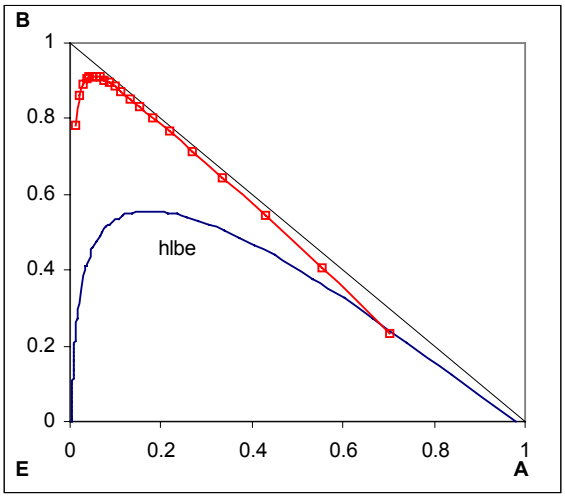


54. ábra Az A/B arány időbeli változása desztillátumban

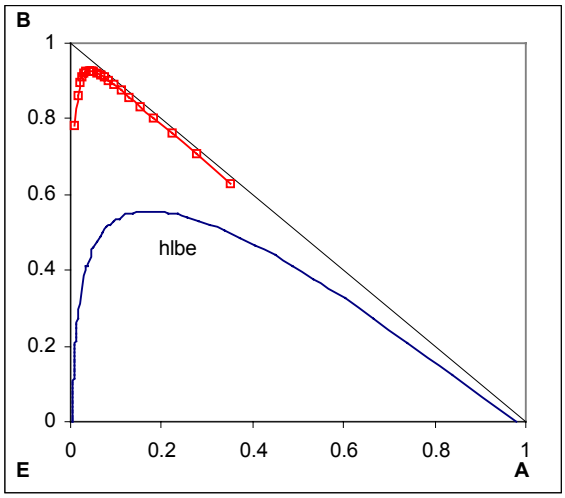
Az előkészítő szakasz végén, mely egyben a gyártási szakasz kezdete (55. ábra), még a négy felső tányéron két folyadékfázis van, majd 12 percnél (56. ábra) már csak a kondenzátorban van, később pedig egyáltalán nincs két folyadékfázis a kolonnában (57. ábra, 58. ábra).



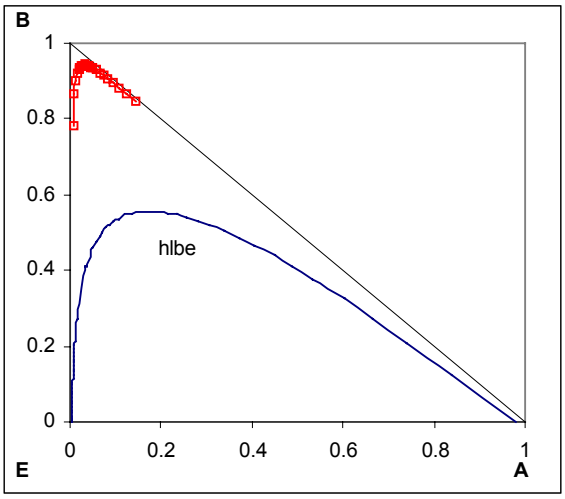
55. ábra Kolonna profil, t=1 perc



56. ábra Kolonna profil, t=12 perc



57. ábra Kolonna profil, t=24 perc



58. ábra Kolonna profil, t=48 perc

Az eddigiekben megvizsgáltam a felfűtési szakaszt, a kolonna holdup, valamint a dekanter hatását. A továbbiakban a refluxarány és az ágens mennyisége hatását vizsgálom a szétválasztás hatékonyságára. A modellezésnél a következő paramétereket nem változtatom:

A szétválasztandó elegy:

összetétel:	x_{ch}=[0,05; 0,95; 0,0],
mennyiség:	U_{ch}=100 mol (7,23dm^3)

A kolonna adatai:

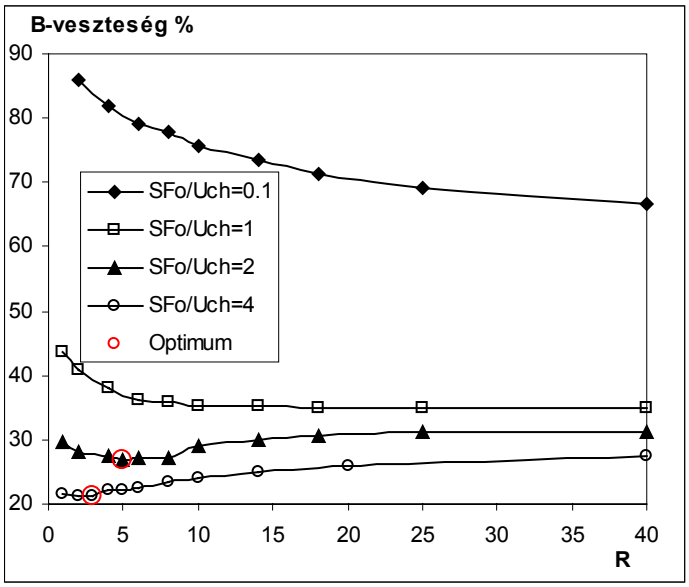
elméleti tányérszám:	N=20 (+kondenzátor és üst)
folyadék holdup:	50 ml/tányér
visszaforraló fűtőteljesítménye:	Q=1500 W

Ezeknél a vizsgálatoknál minden esetben a gyártási lépés leállítási kritériuma a desztillátumban az *A* komponens pillanatnyi koncentrációjának 0,5 mol% alá csökkenése ($x_{D,A}$<0,005). E kritérium teljesülése esetén az *A* komponenst majdnem teljesen eltávolítottam a *B* komponens mellől.

A refluxarány (*R*) növelésével a desztillátum elvételi sebessége (*D*) csökken, *A* koncentrációja a desztillátumban kevéssé változik, ezért ugyanolyan mennyiségű *A*-kinyeréshez több idő (Δt_2 nő), és több energia ($SQ=Q*\Delta t_2$) szükséges. A vizsgálatot négy különböző ágensmennyiségre végeztem el.

1. eset: SF_0=10 mol (SF_0/U_{ch}=0,1mol/mol),
2. eset: SF_0=100 mol (SF_0/U_{ch}=1,0 mol/mol),
3. eset: SF_0=200 mol (SF_0/U_{ch}=2,0 mol/mol),
4. eset: SF_0=400 mol (SF_0/U_{ch}=4,0 mol/mol).

Az 59. ábran *R* változtatásának hatása látható a *B*-veszteségre különböző ágensmennyiségeknél.



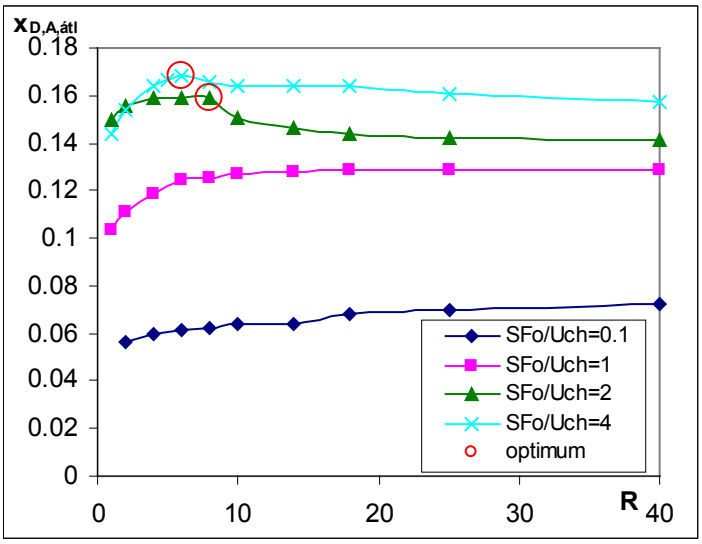
59. ábra A refluxarány változtatásának hatása a B-veszteségre (SZA)

A görbéket elemezve megállapítható, hogy:

- Kis ágensmennyiség alkalmazásakor (SF_0/U_{ch}=0,1), a refluxarány növelésével a *B*-veszteség ugyan monoton csökken, de még nagy refluxaránynál is igen magas (>65%).
- Amikor SF_0/U_{ch}=1, akkor a *R* növelésekor *B*-veszteség *R*=10-ig szignifikánsan csökken, majd tíznél nagyobb refluxarányoknál alig változik.
- Amikor SF_0/U_{ch}=2, akkor a *B*-veszteségnek minimuma van, ahol a refluxarány optimális (R_{opt}=5).
- SF_0/U_{ch}=4 esetén szintén van optimális refluxarány, ahol a *B*-veszteség minimális (R_{opt}=3).

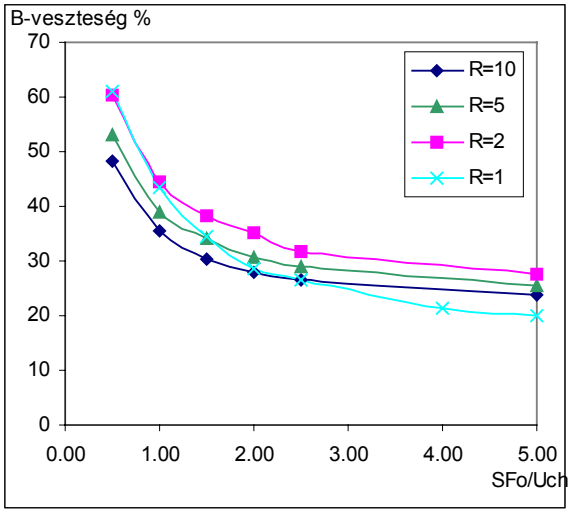
Látható, hogy az optimális refluxarány SF_0/U_{ch} növelésével csökkent.

A vizsgált tartományban az alacsonyabb SF_0/U_{ch} arányoknál a refluxarányt növelve az $x_{D,A,átl.}$ monoton nő. Nagyobb SF_0/U_{ch} arányoknál $x_{D,A,átl.}$–nak R_{opt}-nál maximuma van (60. ábra).

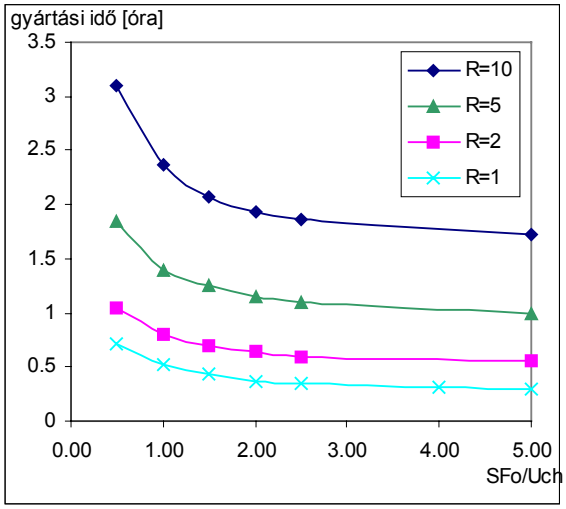


60. ábra A desztillátum átlagos összetételének változása a refluxarány függvényében (különböző ágensmennyiségeknél)

A szétválasztandó elegyhez adott ágensmennyiség (SF_0) hatását négy különböző refluxarány (R=1; 2; 5; 10) mellett vizsgáltam (61. ábra). SF_0 növelésével a gyártási szakasz ideje monoton csökkent (62. ábra), mivel magasabb volt a desztillátum A koncentrációja, így az előírt mennyiségű A komponens hamarabb eltávolítható volt (a részletes eredményeket lásd a IV. mellékletben).



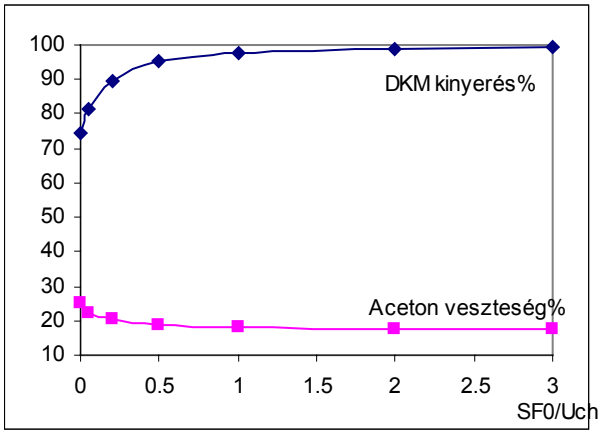
61. ábra A B-veszteség változása SF_0/U_{ch} függvényében különböző R értékeknél



62. ábra A gyártási idő alakulása SF_0/U_{ch} függvényében különböző R értékeknél

A fenti esetekben az SF_0/U_{ch} arány növelésével a gyártási szakasz ideje és a desztillátum összmennyisége is monoton csökkent minden refluxaránynál. Kisebb ágensfelhasználásnál (SF_0/U_{ch}=0,5 mol/mol) jobb elválasztás érhető el magasabb refluxarányoknál, míg nagyobb SF_0/U_{ch} esetén a kisebb R a kedvező.

Az eddigi vizsgálatok során az összehasonlításkor a gyártási idő, így a felhasznált energia is eltérő volt, mert a gyártás befejezésének kritériuma a desztillátumban lévő *A*-komponens móltörtjére vonatkozott ($x_{D,A}$<0,005). A következő néhány vizsgálatnál a műveleti időt írtam elő (Δt_2=1 óra), hogy a felhasznált energia is változatlan legyen az összehasonlításkor.



63. ábra Az ágens mennyiség hatása az A-kinyerésre és a B-veszteségre azonos energiafelhasználásnál (SZA, R=10, Δt_2=1óra)

A vizsgálatok alapján azonos energiafelhasználás mellett az ágens mennyiségének növelésével a DKM-kinyerés monoton nő és az aceton-veszteség monoton csökken.

5.3. Folyamatos ágensadagolású rektifikálás – a műveleti paraméterek hatása

A folyamatos ágensadagolású rektifikálásra a megvalósíthatósági vizsgálatok kedvező eredményt adtak. A következőkben a folyamatos ágensadagolású rektifikálást részletes modellezéssel vizsgálom.

Az első esetben a következő körülmények között végeztem a rektifikálást:

A szétválasztandó elegy:

összetétel:	x_{ch}=[0,05; 0,95; 0,0]
mennyiség:	U_{ch}=100 mol (7,23dm^3)

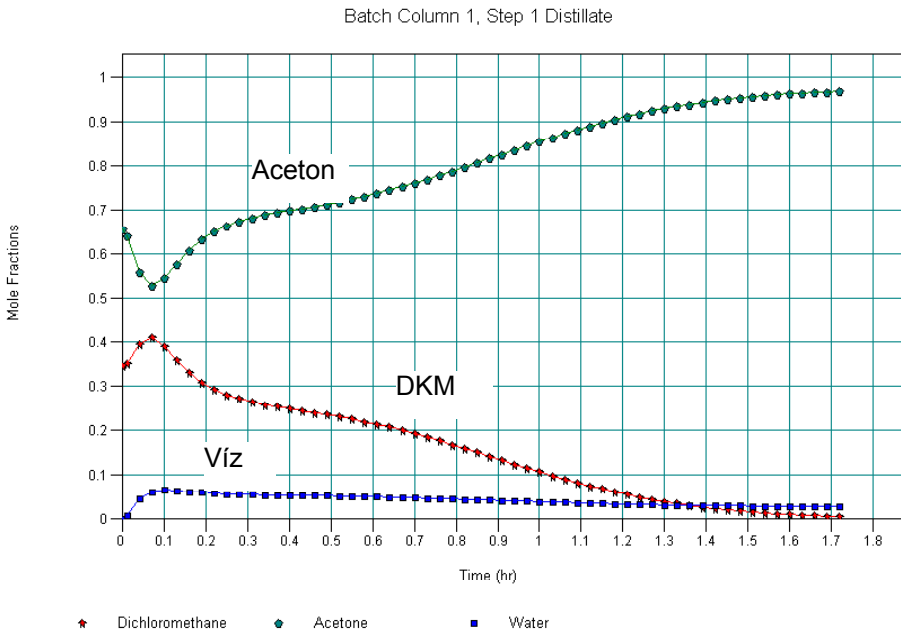
A kolonna adatai:

elméleti tányérszám:	N=20 (+kondenzátor és üst)
folyadék holdup:	50 ml/tányér
visszaforraló teljesítménye:	Q=1500 W
betáplálási tányér:	N_f=7
betáplálás nagysága:	F=100 mol/óra
betáplálás összetétele:	z=[0; 0; 1]
Refluxarány	R=9 mol/mol

A gyártási szakasz végének a feltétele ismét az *A*-komponens desztillátumbeli pillanatnyi koncentrációjának 0,005 alá csökkenése ($x_{D,A}$<0,005) volt.

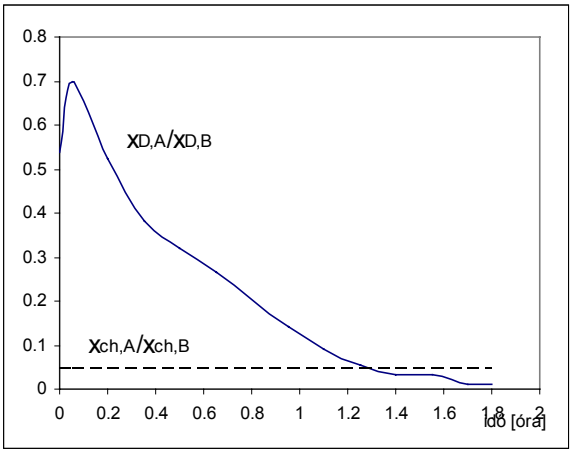
A fenti feltételek mellett a gyártási szakasz 1,72 óráig tartott, melynek végén a termék összetétele: *SD*=[4,98; 25,98; 1,38] volt. Ez azt jelentette, hogy az *A*-komponenst 99,60%-ban nyertem ki úgy, hogy a *B*-veszteség 27,35% volt.
A 64. ábra a desztillátum összetételének időbeli változását mutatja.

A felfűtési szakasz végén, mielőtt az ágensadagolás megkezdődött volna, $x_{D,A}$ nem volt elegendően magas. A gyártás megkezdésével $x_{D,A}$ megnőtt, majd rövid időn belül maximumot elérve folyamatosan csökkent a gyártási szakasz végéig ($x_{D,A}$<0,005). A *B* komponens koncentrációja ($x_{D,B}$) ezzel szemben először csökkent, majd egy minimumot elérve folyamatosan növekedett.



64. ábra A desztillátum összetételének időbeli változása folyamatos ágensadagolásnál (R=9, F=100 mol/óra)

Az elválasztási arány ($x_{D,A}/x_{D,B}$) a pillanatnyi desztillátumban egy nagyon rövid ideig nő (65. ábra), majd fokozatosan csökken, de a kiindulási elegybelihez ($x_{ch,A}/x_{ch,B}$) képest a gyártási szakasz jelentős részében nagyobb marad, egészen 1,23 óráig.



65. ábra Az elválasztási arány változása a gyártási szakaszban (FA)

A folyamatos ágensadagolású rektifikálás (*FA*) eredményeit összehasonlítva a szakaszos ágensadagolású rektifikáláséval (*SZA*), megállapítottam, hogy a folyamatos ágensadagolás versenyképes és érdemes részletesebben is megvizsgálni.

A *FA* műveletre a következő műveleti paraméterek hatását vizsgáltam:

- refluxarány, állandó ágensáram mellett (*F*),
- ágensáram, állandó refluxarány mellett,
- ágens betáplálás helye (N_f),
- refluxarány, állandó ágensfelhasználás (*SF*) és desztillátum mennyiség (*SD*) mellett,
- refluxarány, állandó ágensfelhasználás és hőfelhasználás (*SQ*) mellett,
- szakaszosan hozzáadott ágens aránya (SF_0/SF).

5.3.1. A refluxarány hatásának vizsgálata

A refluxarány (*R*) növelésével a desztillátum elvételi sebessége csökken, ezért ugyanazon mennyiségű *A*-kinyeréshez több időre van szükség, hosszabb lesz a gyártási szakasz (Δt_2 nő). A vizsgálatot három különböző ágensáramra (*F*) végeztem:

1. eset: *F*=10 mol/óra,
2. eset: *F*=100 mol/óra,
3. eset: *F*=250 mol/óra (a részletes eredményeket lásd a IV. mellékletben).

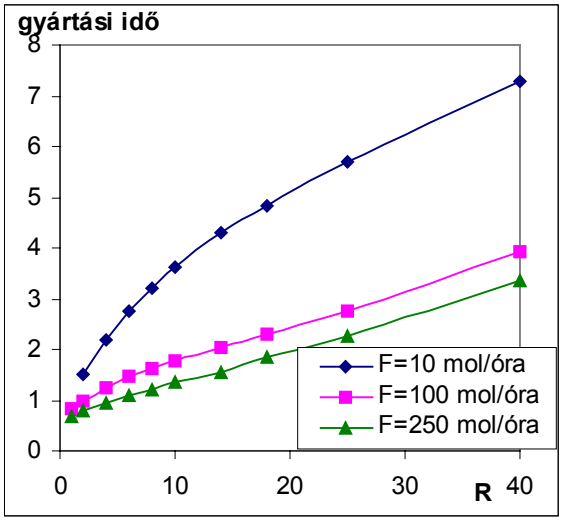
A nem említett műveleti és berendezési paraméterek értéke változatlan.

A refluxarány növelésével a folyamat során az összesen betáplált ágens mennyisége (*SF*) és a felhasznált energia (*SQ*) is növekszik (66. ábra). Láthatjuk, hogy nagyobb ágensáram alkalmazásával a szükséges gyártási idő (Δt_2) lerövidül.

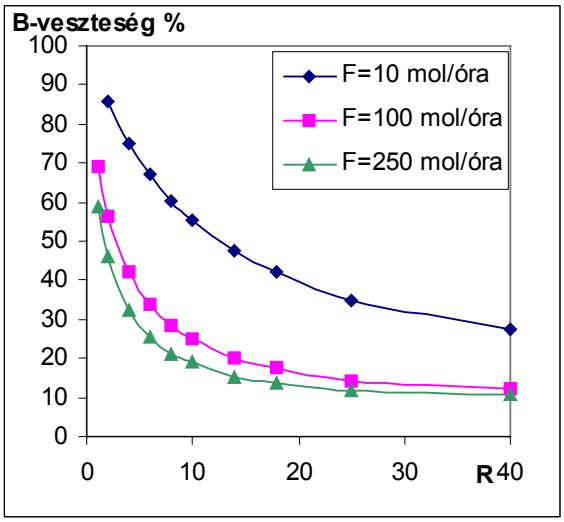
A refluxarány azonos ágensáram melletti növelésekor, a *B*-veszteség monoton csökkent. Kezdetben (kisebb refluxarányoknál) a csökkenés mértéke nagyobb volt, majd egyre kisebb lett. Ugyanannál a refluxaránynál nagyobb ágensáramhoz kisebb *B*-veszteség tartozik.

Látható (67. ábra), hogy *F*=10 mol/óra esetén az ágensbetáplálás túl kicsi, mert még igen magas (*R*=40) refluxaránynál sem érhető el megfelelően alacsony *B*-veszteség.

Mivel a gyártási szakasz ideje növekszik a refluxarány növelésével, az egyre javuló szétválasztás egyre nagyobb ágensfelhasználás (*SF*) mellett érhető el. Ezek után úgy vizsgáltam *R* hatását, hogy a bevitt ágens mennyiségét állandó értéken tartottam (*SF*=áll.).



66. ábra R és F hatása a gyártási időre (FA)



67. ábra R és F hatása a B-veszteségre (FA)

5.3.2. A refluxarány változtatásának hatása (*SF*=áll. és *SD*=áll.)

A refluxarány változtatásával a felhasznált ágens mennyisége (*SF*) változik. Ahhoz, hogy ugyanazt a mennyiségű desztillátumot gyártsuk különböző refluxarányoknál, a műveleti időt meg kell változtatni:

$$\Delta t_{2,\text{új}} = SD\frac{(R_{\text{új}}+1)}{V_2}$$

ahol V_2 a kolonna fejgőz-árama.

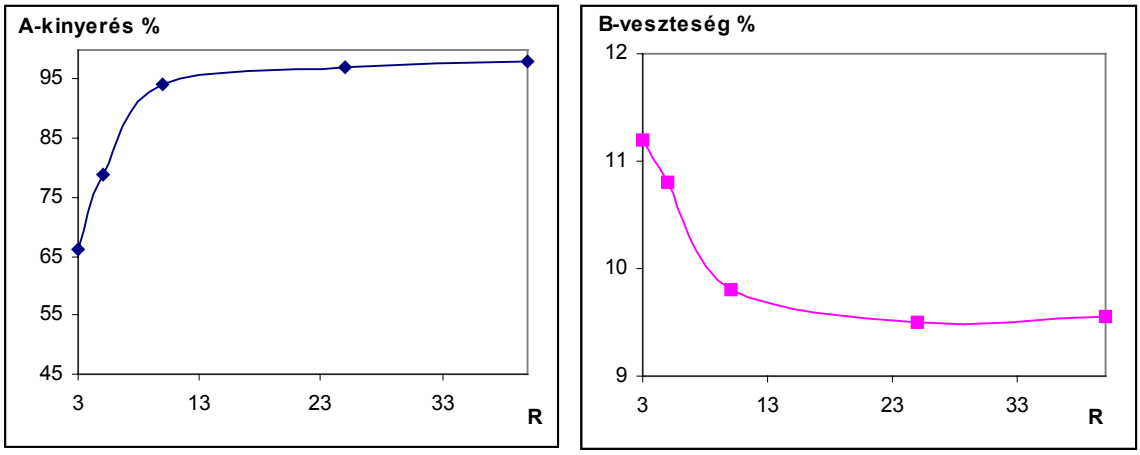
A refluxarány (*R*) és ágensáram (*F*) változtatásával a fejgőzáram (V_2) és a műveleti idő változtatásával a felhasznált energia ($SQ=Q*\Delta t_2$) is változik.

Az, hogy *SF* és *SD* értéke is változatlan legyen, csak iteratívan oldható meg. Először kiszámoljuk $F_{új}$ értékét a megváltozott refluxarányhoz ($R_{új}$), feltételezve, hogy V_2 változatlan:

$$F_{\text{új}} = F\frac{R+1}{R_{\text{új}}+1}$$

Ezután meghatározzuk a korrigált műveleti időt ($\Delta t_{2,korr}$) az első modellezési eredmények alapján, majd korrigáljuk *F* értékét ($F_{új,korr}=SF/(\Delta t_{2,korr})$).

Az esetek többségében a műveleti idő csak kevéssé változott, így *F* értékét elegendő volt egyszer korrigálni.



68. ábra A refluxarány változásának hatása (SF=áll., SD=áll.)

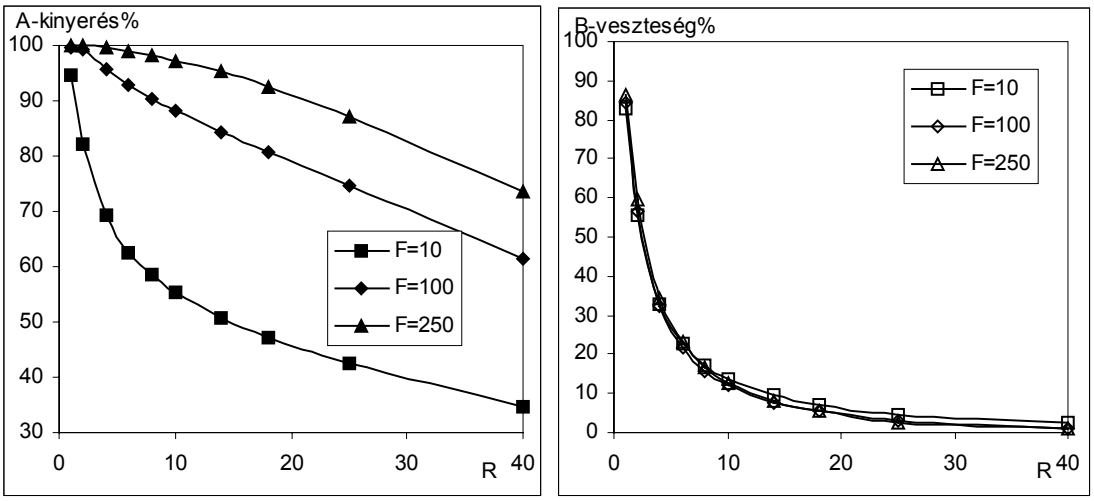
A refluxarány növelésével (68. ábra, *SF*=áll., *SD*=áll.) az *A*-kinyerés végig monoton nőtt és a *B*-veszteség monoton csökkent (az *E*-veszteség változatlan volt). Így nem adódott optimális refluxarány. Ez érthető is, hiszen *R* növelésével ilyenkor a felhasznált energia mennyisége (*SQ*) is monoton növekszik.

5.3.3. A refluxarány változtatásának hatása (*SF*=áll. és *SQ*=áll.)

Mint korábban említettem, a refluxarány változtatásának hatása vizsgálható úgy is, hogy az *SF* mellett nem a desztillátum mennyiségét (*SD*) tartom változatlanul a különböző *R*-eknél, hanem az energiafelhasználást (*SQ*=áll.). A refluxarány hatását három különböző *F* értéknél vizsgáltam (*F*=10; 100; 250 mol/óra) úgy, hogy a gyártási időt állandó értéken tartottam.

A refluxarány növelésével a desztillátumban *A* átlagos koncentrációja ($x_{D,A,átl}$) nőtt, *B*-é csökkent, míg *E*-é csak kissé változott (lásd IV. melléklet, 17. táblázat), de mindhárom esetben volt minimuma. Az *A*-kinyerés (η_A) és a *B*-veszteség (η_B) is csökkent a refluxarány növelésével (69. ábra).

A refluxarány növekedésével a *B*-veszteség (η_B) csökkenésének mértéke ($|d\eta_B/dR|$) egyre kisebb. Míg az ágens betáplálási sebessége jelentősen befolyásolja a η_A-*R* görbét, addig az η_B-*R* görbére hatása kisebb. Nagyobb ágensáramnál (*F*=250 mol/óra) az *A*-kinyerés kevéssé csökken a vizsgált refluxtartomány egy részén (*R*=1-10), ugyanakkor ugyanebben a tartományban a *B*-veszteség jelentősen csökken. Az eredményekből arra következtetek, hogy valószínűleg van optimális refluxarány, ahol az *A*-kinyerés még elég magas, de a *B*-veszteség már kicsi.

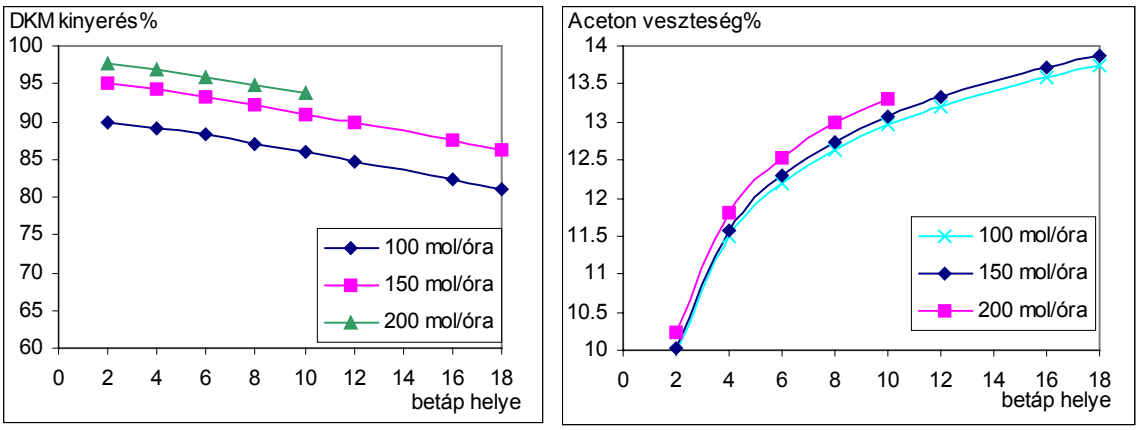


69. ábra Refluxarány változásának hatása (SF=áll., SQ=áll.)

5.3.4. A betáplálási tányér helyének változtatása

A folyamatos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálásnál a betáplálás helye (N_f) egy további szabadsági fokot jelent.

Különböző refluxarányoknál (R=4; 10; 20; F=100 mol/óra) és különböző ágensáramoknál (F=100; 150; 200 mol/óra; R=10) vizsgáltam, hogy milyen hatással van a betáplálás helyének változtatása az A-kinyerésre és B-veszteségre.

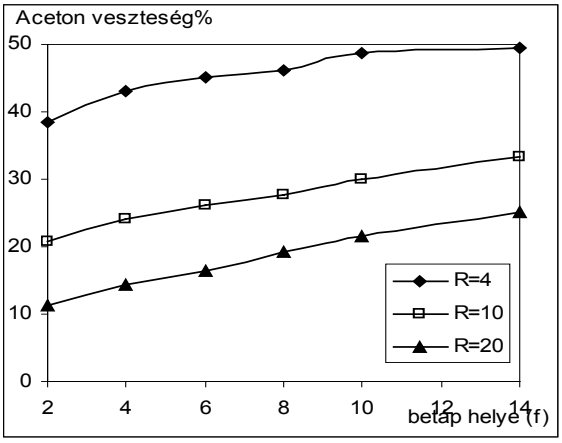


70. ábra A betáplálási tányér helyének hatása (R=10)

A rektifikáló oszloprész növelése (csökken az extraktív oszloprész; N_f nő) negatív hatással van az A/B, és pozitív hatással az A/E elválasztásra ($x_{D,B,átl}$ növekedett és $x_{D,E,átl}$ kis mértékben csökkent). N_f növelésével A koncentrációja a desztillátumban csökkent, ezzel egyidejűleg a B-veszteség jelentősen nőtt, miközben a gyártási idő kicsit nőtt. Minden esetben az optimális betáplálási hely az oszlop legfelső tányérja volt ($N_{f,opt}$=2).

	$X_{D,átl}$			SD	Δt_2
N_f	A	B	E	[mol]	[óra]
2	0,1708	0,6742	0,1550	29,23	1,80
4	0,1647	0,7567	0,0786	30,29	1,80
6	0,1583	0,7908	0,0509	31,51	1,85
8	0,1531	0,8106	0,0363	32,56	1,90
10	0,1448	0,8282	0,0270	34,41	2,00
14	0,1341	0,8498	0,0161	37,14	2,15

7. táblázat A betáplálási tányér helyének a hatása (F=100 mol/óra; R=10)



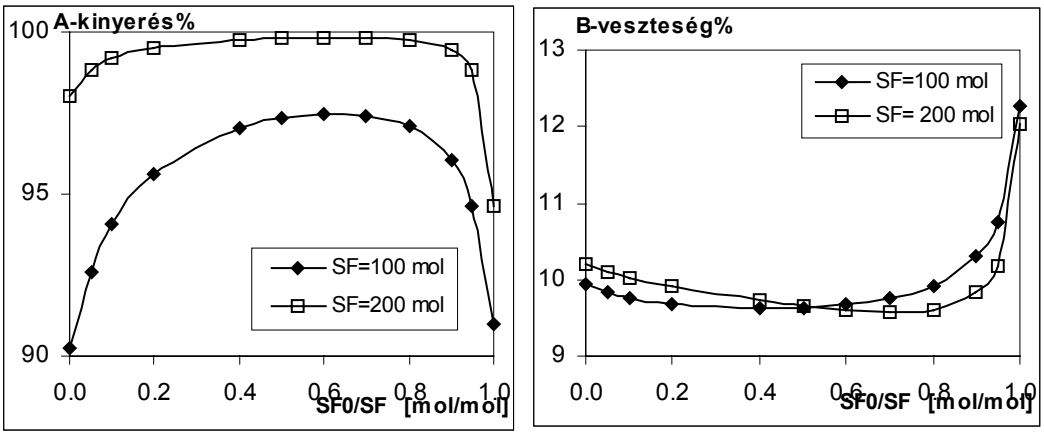
71. ábra A betáplálás helyének hatása az aceton-veszteségre különböző R értékeknél (FA, F=100 mol/óra)

Különböző refluxarányoknál vizsgálva az aceton-veszteséget a betáplálás helyének függvényében (71. ábra), megállapíthatjuk, hogy az aceton-veszteség a betáplálási tányér sorszámának növekedésével a vizsgált refluxarányoknál nőtt. Ez az eredmény is azt támasztja alá, hogy a 2. tányérra kell betáplálni az ágenst.

5.4. Vegyes ágensadagolás

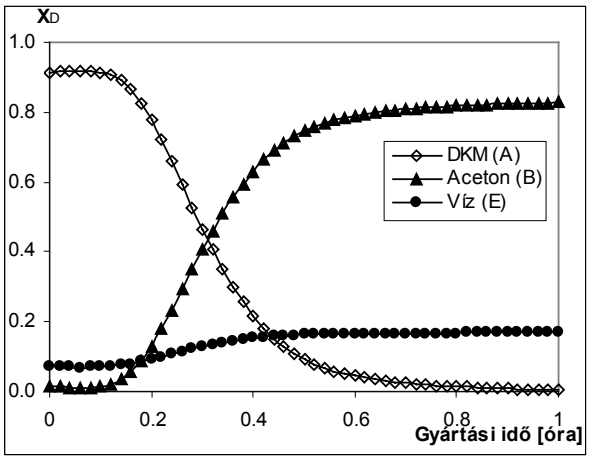
Az 5.3 fejezetben leírt számításoknál az ágens teljes mennyiségét folyamatosan tápláltam be a kolonnába (SF_0/SF=0). Ez esetben a 2. lépés egy relatíve alacsony *A*-tartalmú desztillátummal kezdődik. Ugyanakkor az ágens szakaszos adagolásakor magasabb *A*-tartalmú desztillátum nyerhető a 2. lépés kezdetén. Ezért megvizsgáltam a szakaszos és a folyamatos betáplálás kombinációját is. Az ágens egy részét a kiindulási elegyhez adtam a 0. lépésben (SF_0), a másik részét pedig folyamatosan a 2. lépésben (SF_2). Ezt a módszert vegyes adagolásnak neveztük el. Vizsgáltam, hogy milyen hatással van az SF_0/SF arány (ahol $SF=SF_0+SF_2$) változtatása a műveletre.

A SF_0/SF arány változtatásakor *SF* értékét változatlanul hagytam és a 2. lépés idejét sem változtattam (Δt_2=1 óra), így az összenergia-fogyasztás (*SQ*) is állandó volt. Ezt a kísérletet két különböző ágens/sarzs arányra (SF/U_{ch}=1 ill. 2) végeztem el (72. ábra).



72. ábra Az SF_0/SF arány hatásának vizsgálata (VA, R=10, SQ=áll.)

Az *A*-kinyerés maximuma mindkét esetben SF_0/SF=0,6-nál volt. A *B*-veszteségnek minimuma volt mindkét esetben (*SF*=100 mol esetén SF_0/SF=0,4 és *SF*=200 mol esetén SF_0/SF=0,7). Az SF_0/SF arányt növelve az *E*-veszteség monoton csökkent (lásd IV. melléklet, 20. táblázat, 21. táblázat). Mindkét esetben SF_0/SF közepes értékeinél (pl. SF_0/SF=0,5-nél) mind az *A*-kinyerés, mind a *B*-veszteség jelentősen kedvezőbben alakult, mint a nagyon alacsony (pl. SF_0/SF=0,05) vagy nagyon magas (pl. SF_0/SF=0,95) értékeknél.



73. ábra A desztillátum összetételének alakulása a gyártási lépésben (VA)

Ezek az eredmények azt sugallják, hogy lennie kell az SF_0/SF aránynak egy optimumának (ahol η_A magas és η_B pedig alacsony). A vizsgált esetben SF_0/SF=0,5-nél hatékony elválasztást értem el és valószínűleg ez nincs messze az optimumtól.

A desztillátumösszetétel alakulását ez esetben a 73. ábra mutatja. Vegyes adagoláskor a 2. lépés magas *A*-koncentrációjú desztillátummal indul, azután $x_{D,A}$ egy ideig (0,18 óra) magas marad, majd gyorsan lecsökken.

5.4.1. A különböző ágensadagolások összehasonlítása

A hagyományos szakaszos (*SZA*), a vegyes adagolást (SF_0/SF=0,5) és a folyamatos betáplálást (*FA*) hasonlítottam össze állandó ágens- és hőenergia-

felhasználás mellett. Az összehasonlítást 4 különböző ágensmennyiségre (SF/U_{ch}=0,5; 1,0; 1,5; 2,0) és 2 különböző refluxarányra végeztem el (R=4 és 10). A 2. lépés időtartama rögzített volt (R=4 esetén Δt_2 = 28 perc és R=10-nél Δt_2 = 1 óra).

SF [mol]	SD [mol]			A-kinyerés	B-veszteség
	A	B	E	[%]	[%]
50	4,24	11,99	0,31	84,8	12,6
100	4,55	11,65	0,35	91,0	12,3
150	4,67	11,50	0,37	93,4	12,1
200	4,73	11,43	0,37	94,6	12,0

a. szakaszos adagolás

SF [mol]	SD [mol]			A-kinyerés	B-veszteség
	A	B	E	[%]	[%]
50	3,89	9,80	2,30	77,8	10,3
100	4,51	9,45	2,39	90,2	9,9
150	4,78	9,52	2,45	95,6	10,0
200	4,90	9,70	2,52	98,0	10,2

b. folyamatos adagolás

SF [mol]	SD [mol]			A-kinyerés	B-veszteség
	A	B	E	[%]	[%]
50	4,48	9,59	1,93	89,6	10,1
100	4,87	9,15	2,11	97,4	9,6
150	4,96	9,11	2,21	99,2	9,6
200	4,99	9,17	2,29	99,8	9,7

c. vegyes adagolás (SF_0/SF=0,5)

8. **táblázat Különböző ágensadagolási technikák összehasonlítása**
(R=10, Nf= 2, Δt_2 = 1 óra; a. SZA, b. FA, c. VA (SF_0/SF=0,5)

A legjobb elválasztást (legmagasabb *A*-kinyerés, legkisebb *B*-veszteség) mind a nyolc esetben vegyes adagolás esetén értem el. A folyamatos betáplálás jobb eredményeket adott, mint a szakaszos adagolás, kisebb *B*-veszteséget eredményezett mind a nyolc esetben, mint a szakaszos adagolás. A folyamatos adagolással magasabb refluxaránynál (R=10) magasabb *A*-kinyerést érhető el nagyobb ágensmennyiségeknél (SF/U_{ch}>1), mint a szakaszos adagolással. Ugyanakkor alacsonyabb refluxaránynál (R=4) a folyamatos betáplálás alacsonyabb *A*-kinyerést eredményezett a vizsgált SF/U_{ch} tartományban.

5.5. Az ipari elválasztási probléma összefoglalása

A DKM-aceton elegy szakaszos heteroazeotrop rektifikálással történő elválasztására a részletes modellezési számításokat CHEMCAD professzionális szimulátorral végeztem.

Binér szakaszos desztillációval a DKM eltávolítása kellő hatékonysággal nem lehetséges, mivel a relatív illékonyság ($\alpha_{A,B}$) nagyon közel esik az egységhez

alacsony DKM-koncentrációknál. Ezért elválasztó ágenst alkalmaztam az elválasztás elősegítéséhez.

Először a hagyományos szakaszos heteroazeotrop desztillációt tanulmányoztam, ahol a teljes ágensmennyiséget szakaszosan adagoltam. Megállapítottam, hogy kétfázisú refluxot kell alkalmazni, és hogy a kondenzátum szétválasztása dekantálással nem szükséges, mivel a vizsgált esetben a fázisszétválasztás előnye elvész a dekanter okozta holdup növekedésével járó kedvezőtlen hatással.

Ezután a folyamatos ágensbetáplálást vizsgáltam és megállapítottam, hogy versenyképesnek bizonyult a szakaszos adagolással szemben.

A legfontosabb paraméterek hatását is tanulmányoztam, először a szakaszos, majd a folyamatos adagolásra.

Szakaszos adagoláskor magasabb ágens/sarzs arányoknál a reflux növelésével az aceton vesztesége már nem csökkent tovább egy bizonyos reflux érték felett, volt egy optimális refluxarány. Az ágens/sarzs arány növelésekor az aceton-vesztesége monoton csökkent.

Folyamatos ágensadagoláskor a refluxarány növelésével azonos ágensbetáplálási sebesség (F=áll.) mellett jobb elválasztást tudtam elérni magasabb ágens- és energiafogyasztás árán.

A betáplálási sebesség növelésekor, állandó refluxarány mellett alacsonyabb aceton-veszteséget értem el és még az ágensveszteség (SD_E) is csökkent a gyártási szakasz időtartamának, valamint a desztillátum mennyiségének csökkenése következtében.

A betáplálási tányér helyét változtatva megállapítható, hogy a rektifikáló zóna hosszának növelésekor (az extraktív zóna rovására) az aceton vesztesége emelkedett, és a gyártási idő és az ágensveszteség enyhén csökkent. A DKM-aceton elválasztás szemszögéből nézve minden esetben az optimális betáplálási hely a kolonna legfelső tányérja volt ($N_{f,opt}$=2).

A reflux változásának hatásait állandó ágensfelhasználás (SF=áll.) mellett tanulmányoztam. Amikor a desztillátum mennyiségét nem változtattam (SD=áll.), akkor a reflux növelésével a DKM-kinyerés és az aceton-veszteség monoton csökkent az energiafelhasználás (SQ) növekedésével.

Amikor a refluxarány befolyását állandó hőfelhasználás mellett vizsgáltam (SQ=áll., és SF=áll.), a gyártási időt állandó értéken tartottam (Δt_2=áll.). A refluxarányt növelve – a desztillátum mennyisége csökken ez esetben – mind a DKM-kinyerés, mind az aceton-veszteség monoton csökkent.

Nagyobb mennyiségű ágens betáplálásnál a DKM-kinyerés a refluxarány széles tartományában magas maradt, miközben az aceton-veszteség erősen lecsökkent.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy választhatunk egy optimális refluxarányt (R_{opt}), ahol a DKM-kinyerés még magas, de az aceton-veszteség már elég alacsony.

Megvizsgáltam a szakaszos és a folyamatos betáplálás kombinációját, amikor az ágens egy részét a kiindulási elegyhez adtam a 0. lépésben (SF_0), a másik részét pedig folyamatosan adagoltam a gyártási szakaszban (SF_2). Ennél a vegyes adagolásnál az $SF_0/(SF_0+SF_2)$ arány változásának hatását tanulmányoztam állandó összágens- és energiafelhasználásnál (*SF*=áll., *SQ*=áll.). Közepes SF_0/SF értékeknél (pl. $SF_0/SF=0,5$) mind a DKM-kinyerés, mind az aceton-veszteség jelentősen kedvezőbb volt, mint szélső SF_0/SF értékeknél.

A szakaszos, a folyamatos és a vegyes ágensadagolást állandó energia- és ágensfelhasználás melletti összehasonlításakor a legjobb eredményt (a legmagasabb DKM-kinyerést és a legalacsonyabb aceton-veszteséget) a vegyes adagolással értem el.

Összefoglalás

Az azeotropot képező és kis relatív illékonyságú elegyek elválasztása hagyományos desztillációs módszerekkel nem lehetséges (azeotropok) vagy nehézkes, nem gazdaságos (kis relatív illékonyságú elegyek). Napjainkban egyre több olyan módszerről olvashatunk, melyekkel az ilyen elegyek elválasztása megoldható. A doktori munkám során ilyen speciális desztillációs módszerekkel foglalkoztam, a szakaszos és folyamatos ágensadagolású szakaszos heteroazeotrop rektifikálással.

Lelkes és munkatársai (1998a) által ismertetett megvalósíthatósági módszert kiterjesztettem heteroazeotrop desztillációs műveletek vizsgálatára és a megvalósíthatóság definícióját megadtam heteroazeotrop rendszerekre is. Az általam megadott definíció a megvalósíthatóságra:

Az elválasztás pillanatnyilag megvalósítható tetszőleges (akár végtelen) elméleti tányérszámú kolonnával (vagy annak megfelelő töltetes kolonnával), melynél a pillanatnyi üstösszetételből (x^o_s) rögzített műveleti paraméterek mellett az előírt tisztaságú ($x^o_{D,spec}$) termék elérhető. A pillanatnyi megvalósíthatóság szükséges és elégséges feltétele az, hogy legyen egy kolonna profil, amely összeköti az üst-nyomvonal x^o_s pontját

- *az $x^o_{D,spec}$ ponttal, ha az a homogén területen van, vagy*
- *egy $x^o_{D,spec}$ ponton átmenő folyadék-folyadék egyensúlyi vonallal, ha $x^o_{D,spec}$ a heterogén területen van.*

Ismertettem a rektifikáló és extraktív profiltérképeket leíró egyenleteket, összefüggéseket, és bemutattam a térképek alkalmazását szakaszos desztillációs műveletekre. A szakaszos desztillációs műveletek profiltérképek alapján történő elemzését „*megvalósíthatósági vizsgálatoknak*” nevezzük.

A lehetséges kolonna profilt meghatározó egyenleteket általános formában adtam meg, továbbá olyan alakját is levezettem, amelynél a betáplálás és a refluxáram hőállapota is figyelembe vehető, így az egyszerűsítő feltételek száma csökkent. Ezzel alkalmassá vált a megvalósíthatósági módszer „hibrid” (Stichlmair 1998) műveletek vizsgálatára is, mely művelet vizsgálatát 2003-ban kezdtük meg (Láng és mtársai 2003) és jelenleg is folytatjuk (Kótai és mtársai 2004a,b,d,e).

A megvalósíthatósági vizsgálatokhoz alkalmazott összefüggések:

<u>*Munkavonal-egyenlet:*</u>

$$g(x^o) = y = \left(\frac{Rq_R + \left(F/V\right) q_F (R+1)}{Rq_R + 1 + \left(F/V\right)(q_F - 1)(R+1)} \right) x^o + \left(\frac{1}{Rq_R + 1 + \left(F/V\right)(q_F - 1)(R+1)} \right) x^o_D -$$

$$- \left(\frac{\left(F/V\right)(R+1)}{Rq_R + 1 + \left(F/V\right)(q_F - 1)(R+1)} \right) z$$

A kolonna profil az alsó oszloprészre:

$$\frac{dx^o}{dh}=\frac{1-\frac{R}{R+1}(1-q_R)-\left(\frac{F}{V_2}\right)(1-q_F)}{\frac{R}{R+1}q_R+\left(\frac{F}{V_2}\right)q_F}\left(y^*-g(x^o)\right)$$

A kolonna profil a felső oszloprészre:

$$\frac{dx^o}{dh}=\frac{1-\frac{R}{R+1}(1-q_R)}{\frac{R}{R+1}q_R}\left(y^*-g(x^o)\right)$$

Üst-nyomvonal:

$$\frac{dx_s^o}{d\xi}=\left(x_s^o-x_{D,spec}^o\right)-\left(x_s^o-z\right)\frac{F}{D}$$

Módszert javasoltam elméleti tányérszám becslésére a diszkrét pontokon alapuló kolonna profilok (rektifikáló, extraktív) felhasználásával.

Egyszerű grafikus módszert javasoltam a rektifikáló és extraktív határvonalak kezdeti és végpontjainak meghatározására. Rámutattam, hogy a végpontok megegyeznek a binér elegyek fázisegyensúlyi görbéje és a munkavonal metszéspontjával.

A kiterjesztett megvalósíthatósági módszerrel több elegyet megvizsgáltam (Modla 2003a, 2003b), melyek közül egy kis relatív illékonyságú elegy (DKM(*A*)-aceton(*B*)) elválaszthatóságát egy alacsonyabb forrpontú heteroazeotropot képező ágens (víz(*E*)) alkalmazásával ismertettem. A megvalósíthatósági módszerrel megvizsgáltam mind a szakaszos, mind a folyamatos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálást és a műveleti paraméterek hatását a profilok menetére, a határvonalak és csomópontok helyzetére, illetve a kinyerésre. Megállapítottam a műveleti paraméterek lehetséges szélsőértékeit. Megállapítottam, hogy az elválasztás lehetséges szakaszos és folyamatos ágensadagolással is, továbbá azt is, hogy az elválasztás csak extraktív oszloprészt (az ágens betáplálása a legfelső tányérra történik) tartalmazó kolonnában is megvalósítható.

A megvalósíthatósági elemzés részeként meghatároztam a technológia lépéseit.

a. *szakaszos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás esetén:*

0. lépés: A teljes ágens mennyiség hozzáadása a binér kiindulási elegyhez.
1. lépés: Felfűtés teljes reflux mellett ($R=\infty$).
2. lépés: Az *A* komponens gyártása kétfázisú refluxszal ($R<\infty$; a desztillátum egyfázisú és *Az'* koncentrációjú).
3. lépés: *B* és *E* komponensek elválasztása.

b. *folyamatos (és vegyes) ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás esetén:*

0. lépés: Az ágens egy kis mennyiségének hozzáadása a binér kiindulási elegyhez (opcionális: vegyes ágensadagolás).
1. lépés: Felfűtés teljes reflux mellett ($R=\infty$, $F=0$).

2. lépés: Az *A* komponens gyártása kétfázisú refluxszal, folyamatos ágensbetáplálás mellett (F>0, $R<\infty$; a desztillátum egyfázisú és *Az'* koncentrációjú).

3. lépés: *B* és *E* komponensek elválasztása.

Részletes modellező számítási eredményeket mutattam be a DKM-aceton elegy szakaszos és folyamatos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálással történő elválasztására, víz ágens alkalmazásával. A számításokat CHEMCAD professzionális szimulátorral végeztem. Azután összehasonlítást tettem a megvalósíthatósági vizsgálattal és a részletes modellezéssel kapott eredmények között. Bemutattam a két módszer egyik egyszerűsítő feltételének (tányér holdup) különbözőségéből adódó eltérést, melyet részletesen vizsgáltam.

Egy ipari elválasztási problémát elemeztem részletes modellező számításokkal, meghatározva a műveleti paraméterek optimális értékeit.

Binér szakaszos desztillációval a DKM eltávolítása nem lehetséges, mivel a relatív illékonyság ($\alpha_{A,B}$) nagyon közel esik az egységhez alacsony aceton koncentrációknál, ezért ágenst kell alkalmazni az elválasztás elősegítéséhez.

Először a hagyományos szakaszos ágensadagolású heteroazeotrop desztillációt tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy kétfázisú refluxot kell alkalmazni, és hogy a kondenzátum szétválasztása dekantálással nem szükséges, mivel ebben az esetben a fázis szétválasztás előnye elvész a dekanter okozta holdup növekedésével járó kedvezőtlen hatás miatt.

Azután a folyamatos ágensbetáplálást vizsgáltam és megállapítottam, hogy versenyképesnek bizonyult a szakaszos adagolással szemben.

A legfontosabb műveleti paraméterek hatását részletes modellezéssel tanulmányoztam mindkét műveletre.

Szakaszos adagoláskor magasabb ágens/sarzs arányoknál a reflux növelésével az aceton-veszteség nem csökkent egy bizonyos reflux érték felett, volt egy optimális refluxarány. Az ágens/sarzs arány növelésekor az aceton-veszteség monoton csökkent.

Folyamatos ágensadagoláskor a reflux növelésével állandó ágensbetáplálási sebességnél jobb elválasztást tudtam elérni magasabb ágens- és energiafogyasztás árán.

A betáplálási sebesség növelésekor alacsonyabb aceton-veszteséget értem el és még az ágensveszteség (SD_E) is csökkent, a gyártási szakasz időtartamának és a desztillátum mennyiségének csökkenése következtében.

Vizsgáltam a betáplálási tányér helyét. A rektifikáló zóna hosszának növelésekor az extraktív zóna rovására az aceton-vesztesége emelkedett és a gyártási idő és az ágensveszteség enyhén csökkent.

A DKM-aceton elválasztás szemszögéből nézve minden esetben az optimális betáplálási hely a kolonna legfelső tányérja volt ($N_{f,opt}$=2).

A reflux változásának hatásait állandó ágensfelhasználás (*SF*=áll.) mellett is tanulmányoztam. Amikor a desztillátum mennyiségét nem változtattam (*SD*=áll.),

akkor a refluxarány növelésével a DKM-kinyerés és az aceton-veszteség monotonon csökkent az energiafogyasztás (*SQ*) növekedésével.

Ezután a refluxarány befolyását vizsgáltam állandó ágens- és hőfelhasználásnál (*SF*=áll., *SQ*=áll.), a gyártási időt állandó értéken tartva (Δt_2=áll.). A refluxarányt növelve – a desztillátum mennyisége csökken ez esetben – mind a DKM-kinyerés, mind az aceton-veszteség monoton csökkent. Nagyobb ágensbetáplálásnál a DKM-kinyerés a reflux széles tartományában magas maradt, miközben az aceton-veszteség erősen lecsökkent. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy választhatunk egy optimális refluxarányt (R_{opt}), ahol a DKM-kinyerés még magas, de az aceton-veszteség már elég alacsony.

Megvizsgáltam a szakaszos és a folyamatos betáplálás kombinációját (vegyes adagolás), amikor az ágens egy részét a kiindulási elegyhez adtam a 0. lépésben (SF_0), a másik részét pedig folyamatosan a gyártási szakaszban (SF_2). Az $SF_0/(SF_0+SF_2)$ arány változásának hatását tanulmányoztam állandó összágens- és energiafelhasználásnál. Közepes SF_0/SF értékeknél (pl. $SF_0/SF=0,5$) mind az DKM-kinyerés, mind az aceton-veszteség jelentősen kedvezőbb, mint a szélső SF_0/SF értékeknél.

A szakaszos, a folyamatos és a vegyes ágensadagolást állandó energia- és ágensfelhasználás melletti összehasonlításakor a legjobb eredményt (a legmagasabb DKM-kinyerést és a legalacsonyabb aceton-veszteséget) a vegyes adagolással értem el.

Meghatározások, definíciók

Azeotrop elegy: olyan elegy, mely legalább egy azeotropot képez. Lehet homoazeotrop, ahol a gőzzel egy folyadékfázis tart egyensúlyt vagy heteroazeotrop, ahol a gőzzel két folyadékfázis tart egyensúlyt az azeotrop pontban.

Azeotrop összetétel *(azeotrop pont)*: egy elegy azon összetétele, ahol az egyensúlyi (bruttó) folyadék- és gőzösszetétel megegyezik az adott hőmérsékleten és nyomáson.

Ágens *(szolvens/hordozó/entrainer)*: kis relatív illékonyságú és azeotrop elegyek desztillációs elválasztásához alkalmazott „segédanyag", mely lehet folyadék vagy szilárd anyag, egy komponens (vegyület) vagy elegy (keverék). A segédanyag alkalmazásának célja, hogy a gőz-folyadék viszonyokat megváltoztatva kedvezően befolyásolja az elválaszthatóságot.

Csomópont (matematikai értelemben): olyan pont, ahonnan vagy az összes (nyom-) vonal indul (instabil), vagy ahová az összes (nyom-) vonal érkezik (stabil).

Csomópont (maradékgörbe-térképen):
- stabil csomópont (SN): a csomóponttól bármelyik maradékgörbén távolodva a hőmérséklet csökken,
- instabil csomópont (UN): a csomópontból indulva bármelyik maradékgörbén a hőmérséklet növekszik,

Csomópont (rektifikáló és extraktív profiltérképen):
- stabil csomópont (SN): a profilok a csomópontba futnak be,
- instabil csomópont (UN): a profilok a csomópontból indulnak.

Desztilláció: a desztilláció (lepárlás) a folyadékelegyek szétválasztására leggyakrabban alkalmazott művelet, amely a szétválasztandó komponensek illékonyságának különbözőségén alapul, egymás utáni elpárologtatás és kondenzáltatás útján.

Desztillációs határvonal („distillation boundary"): a különböző desztillációs tartományokat elválasztó vonal, mely az adott desztillációs művelettel (pl. szakaszos egyszerű desztilláció vagy szakaszos rektifikálás) nem léphető át. Többkomponensű desztilláció esetén ugyanolyan termodinamikai akadályt jelentenek, mint biner desztilláció esetén az azeotropok. A desztillációs határvonalak a lehetséges összetételek terét (pl. háromszög-diagramot) desztillációs tartományokra osztják.

Desztillációs vonal: folyadékösszetétel pontok sorozata, mely egymás utáni többszöri egyensúlyi elpárologtatás és lekondenzáltatás során kapott folyadékösszetételek. A folyadékkal egyensúlyt tartó gőzt teljesen lekondenzáltatva kapjuk az új folyadékösszetételt.

Desztillációs vonalak térképe: egy elegy desztillációs vonalainak összessége.

Egyszerű desztillációs tartomány („distillation region/residue curve region”): a maradékgörbék és/vagy desztillációs vonalak azon halmaza, melyeknek azonos a kiindulási (instabil csomópont) és érkezési pontja (stabil csomópont).

Extraktív profil: az alsó oszloprészben (extraktív zóna) kialakulható folyadékösszetétel profil (az általam vizsgált műveletnél érvényes definíció).

Extraktív profiltérkép: egy elegy különböző üstösszetételeiből induló extraktív profilok halmaza.

Extraktív zóna: folyamatos ágensadagolású szakaszos rektifikálásnál a betáplálás alatti oszloprész.

Heteroazeotrop összetétel *(pont)*: egy elegy azon összetétele, ahol az egyensúlyi gőz- és bruttó folyadékösszetétel megegyezik az adott hőmérsékleten és nyomáson, a gőzfázis két folyadékfázissal tart egyensúlyt.

Heteroazeotrop elegy: olyan elegy, amely legalább egy heteroazeotropot képez.

Homoazeotrop összetétel *(pont)*: egy elegy azon összetétele, ahol az egyensúlyi gőz- és folyadékösszetétel megegyezik az adott hőmérsékleten és nyomáson, a gőzfázis egy folyadékfázissal tart egyensúlyt.

Homoazeotrop elegy: olyan elegy, amely legalább egy homoazeotrop képez.

Ideális elegy: olyan elegy, amelynek gőz-folyadék egyensúlyi összefüggésére igaz a Raoult-törvény. Az ideális elegy a zeotrop elegyek egy speciális esete.

Elegy vonal: a háromszög-diagramon két ponthoz tartozó összetételű elegyet összekeverünk, akkor a keletkezett új elegy összetétele a két pontot összekötő egyenesen lesz.

Kis relatív illékonyságú elegy („*close boiling mixture*”): olyan elegy, ahol a relatív illékonyság értéke közel egységnyi, (értéke pl.: 0,95 és 1,05 (kivéve =1) között van).

Maradékgörbe *(„residue curve”)*: az egyszerű szakaszos desztilláció (maradék-) folyadékösszetétel változása a desztilláció előrehaladtával.

Maradékgörbe-térkép *(„residue curve map”)*: egy elegy maradékgörbe vonalainak halmaza. Különböző kiindulási összetételekből induló maradékgörbék.

Maradékgörbe tartomány *(„residue curve region”)*: lásd desztillációs tartomány.

Nem ideális elegy: olyan elegy, amely eltérést mutat a Raoult-törvénytől (az aktivitási tényezők nem egységnyiek).

Nyeregpont (matematikai értelemben): szinguláris pont, melybe véges számú (nyom-) vonal érkezik, és amelyből véges számú (nyom-) vonal indul. A nyeregpontba csak a szeparátrixok futnak be és onnan is csak a szeparátrixok indulnak. A többi (nyom-) vonal nem éri el a nyeregpontot.

Nyeregpont *(S) (maradékgörbe- és profiltérképeken):* a csomópontból indulva a szeparátrixokon a hőmérséklet egyes irányokba nő, más irányokba csökken. A görbék (maradékgörbe és különböző profilok) nem érik el a nyeregpontot.

Relatív illékonyság: a komponens párok egyensúlyi állandóinak hányadosa.

Rektifikáló profil: szakaszos rektifikáló kolonnában kialakuló folyadékösszetétel profil a rektifikáló zónában, véges refluxnál.

Rektifikáló profiltérkép: egy elegy különböző üstösszetételeiből induló rektifikáló profilok halmaza.

Rektifikáló zóna: folyamatos ágensadagolású szakaszos rektifikálásnál a betáplálási tányér feletti oszloprész.

Szakaszos desztillációs határvonal: a szakaszos desztillációs tartományokat elválasztó határvonal.

Szakaszos desztillációs tartományok: azon folyadékösszetételek halmaza, melynél a szakaszos desztillációval (végtelen tányérszámot és végtelen refluxarányt feltételezve) azonos terméksorrendet kapunk.

Szeparátrix (matematikai értelemben): differenciálegyenlet bifurkációs pontjai, ahol végtelenül kicsi perturbáció is megváltoztatja legalább az egyik integrációs végpontot.

Szeparátrix (maradékgörbe-térképeken):
- stabil szeparátrix: határvonal, mely nyeregpontból indulva tart egy stabil csomópontba
- instabil szeparátrix: határvonal, mely instabil csomópontból indulva tart egy nyeregpontba.

Szinguláris pont: egy függvény első deriváltjának zérushelye. A maradékgörbe egyenlet szinguláris pontjait az $y=x$ egyenlet megoldásai adják. A maradékgörbe-térkép szinguláris pontjai az azeotrop és tiszta komponens pontok.

Zeotrop elegy: olyan elegy, amely nem tartalmaz azeotrop pontot.

Üst-nyomvonal *(„still-path”):* az üst-folyadék összetételének (időbeni) változása szakaszos rektifikálás esetén. Reflux nélküli szakaszos rektifikálásnál (holdup nélküli kolonnát feltételezve) az üst-nyomvonal megegyezik a maradékgörbével.

Jelölésjegyzék

Rövidítések

DKM diklór-metán
FA folyamatos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás
hlbe izobár forrponti oldékonysági görbe
RM részletes modellezés
SZA szakaszos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás
GFE gőz-folyadék egyensúly
GFFE gőz-folyadék-folyadék egyensúly
VA vegyes ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás

Latin betűk

A illékonyabb komponens
B kevésbé illékony komponens
D desztillátumáram [mol/s]
E ágens (szolvens)
F ágens betáplálási áram [mol/s]
h folyadék entalpia [J/mol]
H gőzentalpia [J/mol]
K gőz-folyadék egyensúlyi állandó [mol/mol]
K^* folyadék-folyadék egyensúlyi állandó [mol/mol]
K° fiktív gőz-folyadék egyensúlyi állandó [mol/mol]
L folyadékáram [mol/s]
N tányérszám
NC komponensszám
Q_1 kondenzátor hűtési teljesítménye [J/s]
Q_{N+1} visszaforraló fűtési teljesítménye [J/s]
R refluxarány [mol/mol]
SD desztillátum összmennyisége [mol]
SQ felhasznált energia összmennyisége [kJ]
T hőmérséklet [K], [°C]
U_{ch} szétválasztandó elegy mennyisége [mol]
U_j j-edik tányér holdup-ja [mol]
V gőzáram [mol/s]
p nyomás [bar]
p^o_i i-edik tiszta komponens gőznyomása [bar]
p_i i-edik komponens parciális nyomása [bar]
t idő [s]
x_j j-edik tányér folyadék móltörtje [mol/mol]
x^o_j j-edik tányér folyadék bruttó móltörtje [mol/mol]
y_j j-edik tányérról távozó gőz móltörtje [mol/mol]

y^* egyensúlyi gőzösszetétel
z betáplálás összetétele [mol/mol]
q_f betáplálás hőállapota
q_r reflux hőállapota

Indexek

Alsó indexek

ch elválasztandó elegy
i komponensindex
j tányérindex
f betáplálás helye
A,B,E komponens index

Felső indexek

L folyadék
V gőz
', '' különböző folyadékfázisok
^{0} folyadékfázisok együttesen

Görög betűk

α relatív illékonyság
β folyadékarány
η kinyerés
ξ dimenziómentes változó
μ kémiai potenciál

Irodalomjegyzék

1. Ahmad B. S., Zhang Y., Barton B.I., ”Product Sequences in Azeotropic Batch Distillation”, *AIChE*, 44, 1051, (1998).
2. Benedict M., Rubin L. C., “Extractive and Azeotropic Distillation. I. Theoretical Aspects”, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.,* 41, 153, (1945).
3. Bernot Ch., M. Doherty and M. F. Malone, “Design and Operating Targets for Nonideal Multicomponent Batch Distillation”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 293, (1993).
4. Bernot Ch., M. Doherty, M. F. Malone, ”Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation”, *Chem. Eng. Sci.,* 46, 1311, (1991).
5. Bernot Ch., M. Doherty, M. F. Malone, “Patterns of Composition Change in Multicomponent Batch Distillation”, *Chem. Eng. Sci.,* 45, 1207, (1990).
6. Bril Zs. A., Mozzsuhin A. C., Petljuk F. B., Serafimov L. A., “Mathematical modelling of the rectification of multicomponent mixtures with liquid phase splitting on the plates of the column”, *Teor. Osn. Chim. Technol*., 8, 351, (1974).
7. Bushmakin I.N., and Molodenko P.Ya, ”The Choice of Entrainer for Azeotropic Rectification”, *Vestnik of Leningrad State University, Ser. Physics and Chemistry* 10, 68-91, (1957).
8. Chemstations, ”CHEMCAD User Guide”, *Chemstation,* (2000).
9. Chien I-L., C.J. Wang and D. S. H. Wong, ””, *Ind. Chem. Eng. Res*., 38, (1999).
10. Chien I-L., C.J. Wang et al., ”Experimental Investibation of Optimal Conventional Control Strategy for a Heterogeneous Azeotropic Distillation Column”, *Comp. Chem. Eng.,* S249-252, (1999).
11. Coulson J. M., J. F. Richardson, ”Chemical Engineering”, 3rd edition, Vol. 2, 478, *Pergamon Press*, Oxford (1978).
12. Distefano G. P., "Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations", *AIChE J.,* 14, 190 (1968).
13. Diwekar U. M., Madhavan K. P., ”Multicomponent Batch Distillation Column Design”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 713 (1991).
14. Doherty M. F. and Glenn A. Caldarola, ”Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations”, *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 24, 474-485, (1985).
15. Doherty M. F., J. D. Perkins, ”On the dynamics of distillation process-I”, *Chem. Eng. Sci.* 33, 281-301, (1978a).
16. Doherty M. F., J. D. Perkins, ”On the dynamics of distillation process-II”, *Chem. Eng. Sci.* 33, 569-573, (1978b).
17. Doherty M. F., J. D. Perkins, ”On the dynamics of distillation process-III”, *Chem. Eng. Sci.* 34, 1401, (1979a).
18. Doherty M. F., J. D. Perkins, ”The Behaviour of Multicomponent Azeotropic Distillation Processes”, Inst. *Chem. E. Symp. Ser.* 56, 21-48, (1979b).
19. Düssel R., J. Stichlmair, ”Separation of Azeotropic Mixtures by Batch Distillation Using an Entrainer”, *Comp. Chem. Eng*. 19, 113-118, (1995).

20. Fidkowski Z. T., M. F. Doherty, M. F. Malone, ”Feasibility of Separations Distillation of Nonideal Ternary Mixtures”, *AIChE J.*, 39, 1303 (1993a).
21. Fidkowski Z. T., M. F. Malone, M. F. Doherty, ”Nonideal Multicomponent Distillation: Use of Bifurcation Theory for Design”, *AIChE J.*, 37, 1761 (1991).
22. Fidkowski Z. T., M. F. Malone, M. F. Doherty. „Computing azeotropes in multicomponent mixtures”, *Comput. Chem. Eng.*, 17, 1141 (1993b).
23. Fonyó Zs., Fábry Gy., ”Vegyipari művelettani alapismeretek”, *Nemzeti Tankönyvkiadó*, Budapest, 597 (1998).
24. Gmehling J., J. Menke, J. Krafczyk and K. Fishher, ”Azeotropic Data I-II”, *VCH-Publishers*, Weinheim, New York (1994).
25. Hilmen Eva-Katrine, ”Separation of Azeotropic Mixtures:Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation”, *Thesis, Norwegian University of Science and Technology Departmant of Chemical Engineering,* (2000).
26. Horsley L. H., ”Azeotropic Data I-II”, *American Chemical Society*, Washington, (1973).
27. Horsley L. H., ”Azeotropic Data III. Advances in Chemistry Series 116”, *Ed. R.F. Gould, Am. Chem. Soc.*, Washington, (1973).
28. Iino M., Nakae A., Sudoh J., Hirata M., Hirose Y. „Removal of a small amount of methylene chloride in acetone by extractive distillation employing salt as separating agent”, *Journal of Chemical Engineering of Japan,* 4, 22, (1971).
29. Kemény S., Thury É., Deák A., ”Állapotegyenletek fázisegyensúlyok számítására”, *BME,* (1991).
30. Keyes D.B., ”The manufacture of anhydrous ethyl alcohol”*, Ind. Eng. Chem.*, 21, 998-1001, (1929).
31. Khanna N. K., Raczynski, R. F., Zudkevitch D. ”Distillation for separating dialkyl ketones from lower chlorohydrocarbons”, *Allied Chemical Corp., USA,* (1980).
32. King, C.J., ”Separation Processes”, *2nd ed., Mc-Graw Hill,* (1980).
33. Kortüm G., A. Bittel, “Die Trennung primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine durch extractive Destillation I.-II.”, *Chem. Ing. Technik*, 28, 40, 282 (1956).
34. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**, ”Batch extractive distillation as a hybrid process: Separation of minimum boiling azeotropes”, *Gépészet 2004 konf. poszter,* (2004a).
35. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**, ”Batch extractive distillation as a hybrid process: Separation of Azeotropes of Minimum Boiling Point”, *CHISA 2004 megj. előtt,* (2004b).
36. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**, ”Batch extractive distillation as a hybrid process: separation of minimum boiling azeotropes”, *Proceeding of* m*icroCAD 2004, Int. Sci. Conf. ISBN 963-661-612*, 71-76, (2004d).
37. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**, ”Batch extractive distillation as a hybrid process: Separation of minimum boiling azeotropes”, *CAPE Forum 2004, megj. előtt*, *Veszprém*, (2004e).

38. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**, ”Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous and Mixed Entrainer Feeding”, *CHISA 2004 konf., megjelenés előtt*, (2004c).
39. Kovach J. W. and Seider, W. D., ”Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results” *AICh J*. 33, 1300, (1987a).
40. Kovach J. W. and Seider, W. D., ”Heterogeneous Azeotropic Distillation:Homotopy-Continuation-Methods” *Comp. Chem. Eng*., 11, (1987b).
41. Láng P., “Szakaszos extraktív desztilláció”, *Akadémiai értekezés, elfogadás előtt,* (2003a).
42. Lang P., G. **Modla**, B. Kotai, ”Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous Entrainer Feeding: II. Rigorous Simulation Results”, *PSE2003 Computer Aided Chemical Engineering,* 15*,* 906-909, (2004).
43. Láng P., Kótai B., **Modla** G., ”A szakaszos extraktív desztilláció, mint hibrid művelet: minimális forrpontú azoetropok szétválasztása”, *Műszaki Kémiai Napok 03’,* ISBN-963-7172-99-8, 225, (2003c).
44. Láng P., Kótai B., **Modla** G., Molnár K. ”Kis relatív illékonyságú elegyek szétválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással”, *Műszaki Kémiai Napok 02’,* (2002a).
45. Láng P., Kótai B., **Modla** G., Molnár K., ”Heteroazeotrop desztilláció a hordozó szakaszos és folyamatos adagolásával”, *Proceedings of the third conference on mechanical engineering*, 1, 401-406, (2002b).
46. Lang P., **Modla** G., Moszkovicz P., Kotai B., ”Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding: II. Rigorous Simulation Results”, *Comp. Chem. Eng.,* 24, 1429, (2000b).
47. Lang P., **Modla**, G., Benadda, B., Lelkes, Z., ”Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding: I. Feasibility Studies”, *Comp. Chem. Eng.,* 24, 1465, (2000a).
48. Lang P., Yatim H., Moszkovicz P., Otterbein M., ”Batch extractive distillation under constant reflux ratio”, *Comp. Chem. Eng.,* 18, 1057, (1994).
49. Lang, P., Lelkes Z., Otterbein M., Benadda B., **Modla** G. ”Feasibility studies for batch extractive distillation with a light entrainer”, *Comp. Chem. Eng*., 23, S93-S96, (1999).
50. Laroche L., Bekiaris N., Andersen H. W., Morari H., ”Homogeneous Azeotropic Distillation: Comparing Entrainers”, *Can. J. Chem Eng*. 69, 1302, (1991).
51. Lecat M., ”Tables Azeotropic”, *Monograph Lamertin*, Brüsszel (1949).
52. Lelkes Z., Lang P., Moszkovicz P., Benadda B., Otterbein M., „Batch extractive distillation: the process and the operational policies”, *Chem. Eng. Sci*., 53,1331, (1998a).
53. Lelkes Z., Lang P.,. Benadda B., Moszkovicz P., ”Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectifier”, *AIChE J*., 44, 810, (1998b).

54. Lelkes Z., Rev E., Steger C., Fonyo Z., „Separation of maximum boiling binary azeotrope in batch extractive rectifier with intermediate boiling entrainer", *AIChE J.*, 48, 2524, (2002).
55. Lelkes, Z., Lang P., Otterbein M., "Feasibility and Sequencing for Homoazeotropic Distillation in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding", *Comp. Chem. Eng.*, 22, S653-S656, (1998c).
56. Lewis W. K. J., "The Efficiency and Design of Rectifying Column for Binary Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.,* 14, 492 (1922).
57. Matsuyama H., H. J. Nishimura, "Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor-Liquid Equilibria", *Chem. Eng. Jpn*. 10, 181., (1977).
58. Meadows E. L., "Multicomponent Batch Distillation Calculation on a Digital Computer", *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.,* 59, 48, (1963).
59. **Modla** G., "Inverz Extraktív Szakaszos Sztrippelés Modellezése", *Diplomamunka,* (1997).
60. **Modla** G., Láng P., Kótai B., Molnár K., "Szakaszos heteroazeotrop rektifikalas az azeotropképző folyamatos adagolásával", *Műszaki Kémiai Napok 03' Kiadványa* ISBN-963-7172-99-8, 219, (2003a).
61. **Modla** G., P. Lang, B. Kotai and K. Molnar, "Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding", *AICHE J.,* 49., 2533-2552 (2003b).
62. **Modla** G., P. Lang, B. Kotai and K. Molnar, "Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous Entrainer Feeding: I. Feasibility Studies", *PSE2003 Computer Aided Chemical Engineering,* 15*,* 974-977, (2004).
63. **Modla** G., P. Lang, K. Molnar, "Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding", *6-th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia,* (2001).
64. Muller D. and Marquardt, W.,"", *Ind. Chem. Eng. Res*., 36, 5410, (1997).
65. Napiorkowski W., Mazur W., Osmolski K., Kunicka T., Walewski K., "Separation of mixtures of acetone and methylene chloride", *Tarchominskie Zaklady Farmaceutyczne "Polfa", Pol*., (1981).
66. Othmer D. F. „Azotropic Distillation for dehydration acetic acid", *Chem. metall. Eng*., 40, 91-95, (1941).
67. Perry R. H., D.W. Green, J.O. Maloney, "Perry's Chemical Engineer's Handbook" *Seventh edition, McGraw Hill*, New York, (1997).
68. Pham N. H. and M. F. Doherty, "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations – I. Heterogeneous Phase Diagrams", *Chem. Eng. Sci*., 45, 1823-1836, (1990a).
69. Pham N. H. and M. F. Doherty, "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations – II. Residue Curve Maps", *Chem. Eng. Sci*., 45, 1837-1844, (1990b).

70. Pham N. H. and M. F. Doherty, ”Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations – III. Column Sequences”, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1845-1854, (1990c).
71. Rev E., Lelkes Z., Varga V., Steger C., Fonyo Z., ”Seperation of a minimum-boiling azeotrope in a batch extractive rectifier with an intermediate boiling entrainer”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 162, (2003).
72. Rév Endre, Fonyó Zsolt, ”Nemideális elegyek szétválasztásának tervezése I. Desztillációs görbék és tartományok”, MKL 51., 309, (1996).
73. Robbins L. A., *Chem. Eng. Prog.*, 76 (10) 58-61, (1980*).*
74. Rodríguez-Donis I., A. J. Esquijarosa, V. Gerbaud, and X. Joulia, ”Separation of minimum boiling azeotropoc mixtures by extractive batch distillation processes with heterogenous entrainers”, *AIChE J.*, 49, 3074-3083, (2003).
75. Rodríguez-Donis I., E. Pardillo-Fontdevila, V. Gerbaud, and X. Joulia, ”Synthesis, experiments and simulation of heterogeneous batch distillation processes”, *Comp. Chem. Eng*. 4-6, 799, (2001a).
76. Rodríguez-Donis I., V. Gerbaud, and X. Joulia, ”Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Temperatures by Heterogenous Batch Distillation”, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 40, 4935-4950, (2001b).
77. Rodríguez-Donis I., V. Gerbaud, and X. Joulia, ”Feasibility of Heterogenous Batch Distillation”, *AIChE J.*, 48, 1168-1178, (2002).
78. Rovaglio M., T. Faravelli, P. Gaffuri, C. Di Palo, A. Dorigo, ”Controllability and Operability of Azeotropic Heterogeneous Distillation Systems”, *Comp. Chem. Eng.*, 19, S525-S530, (1995).
79. Schreinemakers F. A. H. “Dampfdrucke Ternarer Gemische. Theoretischer Teil: Dritte Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.*, 36, 710-740, (1901a).
80. Schreinemakers F. A. H. “Dampfdrucke Ternarer Gemische. Theoretischer Teil: Erste Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.*, Stoechiom. Verwandtschaftsl, 36, 2257-289, (1901b).
81. Schreinemakers F. A. H., “Dampfdrucke Ternarer Gemische. Theoretischer Teil: Zweite Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.,* Stoechiom. Verwandtschaftsl, 36, 413-449, (1901c).
82. Schreinemakers F. A. H., “Einige Bemerkungen uber Dampfdrucke”, *Z. Phys. Chem.,* Stoechiom. Verwandtschaftsl, 43, 671-685, (1902).
83. Stichlmair J.G., J.R. Fair ”Distillation Principles and Practices”, *Wiley-VCH*, New York, ISBN: 0-471-25241-7, (1998).
84. Szentgyörgyi S., Molnár K., Parti M., ”Transzportfolyamatok”, *Tankönyvkiadó*, Bp., (1986).
85. Tolsma J. E., P. Barton, ”Computation of heteroazeotropes”, *Comp.Chem. Engng.*, 22, S61, (1998).
86. Treybal R. E. ”Mass-Transfer Operations”, 2nd edition, *McGraw-Hill,* New York, 395, (1968).

87. Van Dongen D. B., and M. F. Doherty, ”Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 1 Problem Formulation for a Single Distillation Column”, *Ind. Eng Chem.. Res*., 24, 454, (1985).
88. Wahnschafft O.M., J.W. Koehler, E. Blass and A.W Westerberg, ”The product Composition Rewgions of Single-Feed Azeotropic Distillation Columns”, *Ind. Eng. Chem. Res*., 31, 2345. (1992).
89. Watson S., Xavier Julia et al., ”Azeotropic Batch Distillation”, *Comp. Chem. Eng*. 19, 589-596, (1995).
90. Wentworth T. O., D.F Othmer, ”Absolute alcohol, an economical method for its manufacture”, *Trans. Am. Inst. Chem. Engn*. 36, 785-799, (1940).
91. Widagdo S. and W.D. Seider, „Azeotropic Distillation”, *AIChe J*., 42, 96, (1996).
92. Widagdo S., W.D. Seider, D.H. Debastian, ”Dynamic analysis of heterogeneous azeotropic distillation”, *AIChE J*., 38, 1229, (1992).
93. Woodman M. R., W. Morton, W. R. Paterson, ”Simulation of the Distillation of Three Phase Mixtures”, *CHISA 90,* (1990).
94. Yatim H., P. Moszkowicz, M. Otterbein and P. Lang, ”Dynamic simulation of a batch extractive distillation process”, *Comp. Chem. Eng*., 17, S57, (1993).
95. Young S., ”The preparation of absolute alcohol from strong spirit”, *J. Chem. Soc.,* 81, 707-717, (1902).
96. Zharov V.T and L.A. Serafimov, ”Physicochemical Foundations of Simple Distillation and Rectification”, *Chemistry Publishing Co*., (1975).

Mellékletek

I. Komponensek, elegyek fizikai, fizikai-kémiai adatai

A megvalósíthatósági számításoknál a komponensek tenzióit a jól ismert Antoine egyenlettel számoltam:

$$\ln(p) = A - \frac{B}{T + C}$$

ahol a nyomás (p) [Hgmm]-ben és a hőmérséklet (T) [K]-ben értendők.

Komponens neve	M [g/mol]	NBP [°C]	Antoine A	Antoine B	Antoine C
diklór-metán (DKM)	84,93	39,75	16,3030	2622,39	-41,70
aceton	58,08	56,25	16,7320	2975,89	-34,52
víz	18,00	100,00	18,3040	3816,40	-46,13
etil-diamin (EDA)	60,09	117,26	16,4080	3108,5	-72,15
benzol	78,11	80,08	16,1750	2948,80	-44,56
i-propanol (IPA)	60,09	82,26	17,6640	3109,30	-73,54
kloroform	119,37	61,18	16,5160	2938,60	-36,99

9. táblázat Komponensek Antoine-konstansai

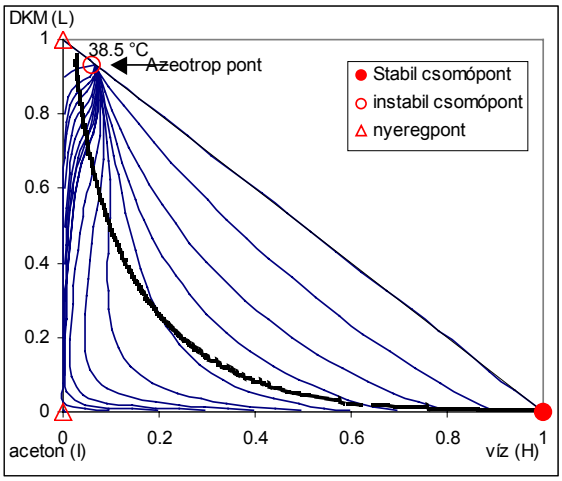
Vizsgált elegyek UNIQAUC és NRTL paraméterei:

víz(1)-EDA(2)-benzol(3)				i-propanol(1)-víz(2)-benzol(3)			
NRTL paraméterek [cal/mol]			α	NRTL paraméterek [cal/mol]			α
1-2	473,68	-1090,65	0,6917	1-2	398,543	1655,299	0,3255
1-3	3223,05	1760,191	0,2000	1-3	3275,299	7783,543	0,2911
2-3	754,52	219,465	0,2957	2-3	3223,05	1760,189	0,2000

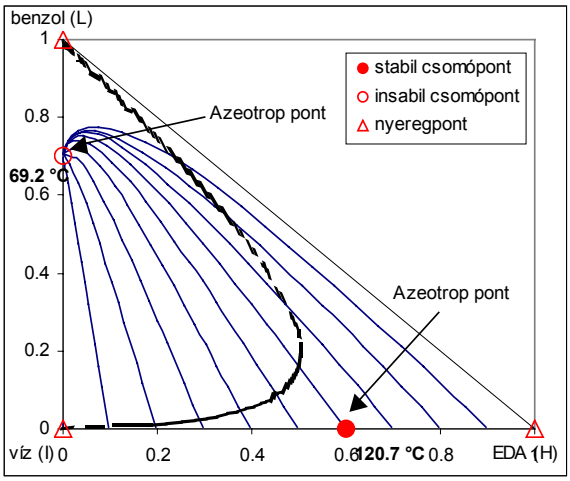
DKM(1)-aceton(2)-víz(3)			aceton(1)-kloroform(2)-benzol(3)		
UNIQUAC paraméterek [cal/mol]			UNIQUAC paraméterek [cal/mol]		
1-2	-383,243	-129,463	1-2	-159,1443	-31,8238
1-3	1026,4	951,71	1-3	-264,9049	411,4889
2-3	601,61	-52,302	2-3	-29,4499	-119,7222

II. Elegyek maradékgörbe-térképei és besorolásuk

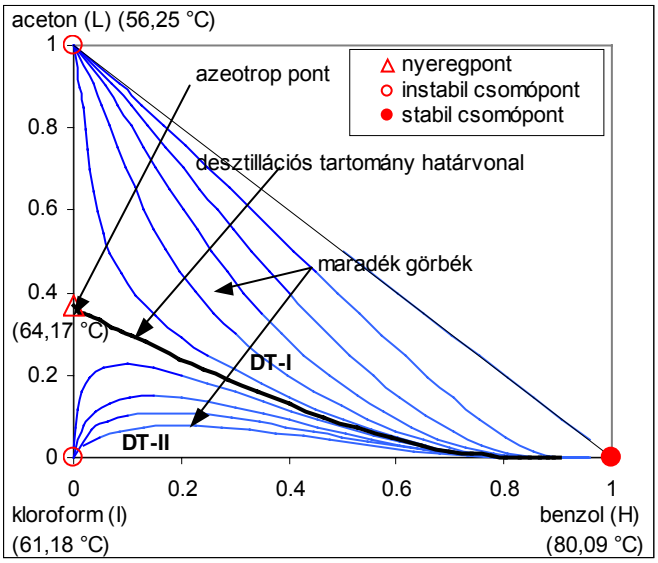
Az irodalomban számos maradékgörbe-térkép kategorizálás ismert. A dolgozatban a Matsuyama és Nishimura félét ismertettem részletesen.



74. ábra Víz-DKM-aceton maradékgörbe-térképe (0-0-1)



75. ábra EDA-benzol-víz maradékgörbe-térképe (1-3-0)



76. ábra Benzol-aceton-kloroform elegy maradékgörbe-térképe (4-0-0)

III. Különböző vegyületcsoportok között kialakuló hatások

Az aktivitási koefficienst Robbins (1980) vizsgálta, aki felállított egy mátrixot, melyben a különböző kémiai csoportok között kialakuló Raoult-törvénytől való eltérést adta meg.

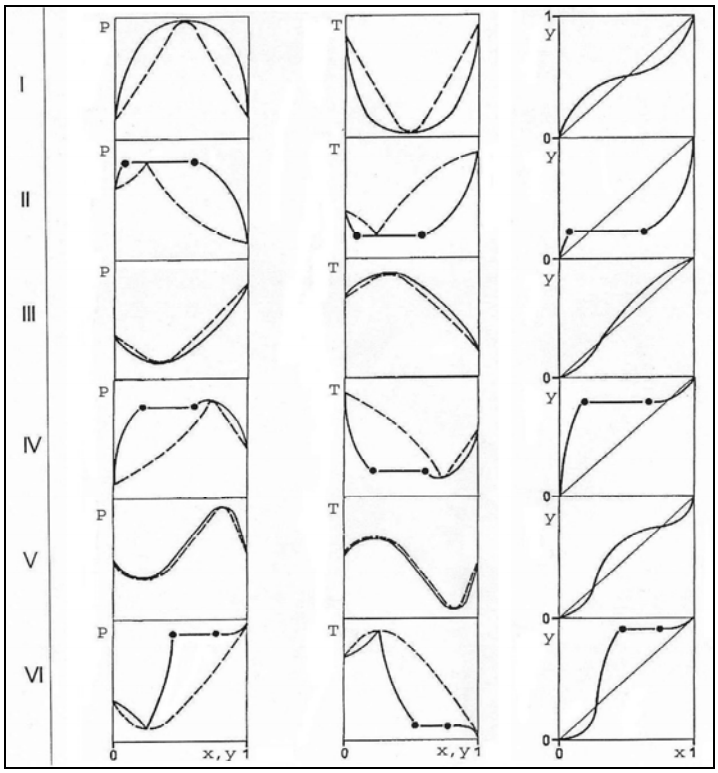
		ágens osztály											
	kémiai csoportok	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
	H-donor												
1	fenolok	0	0	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-
2	savak, tiolok	0	0	-	0	-	-	0	0	0	0	-	-
3	alkoholok, víz	-	-	0	+	+	0	-	-	-	-	-	-
4	aktív-H-t tartalmazó multihálós paraffinok	0	0	+	0	-	-	-	-	-	-	0	-
	H-akceptor												
5	ketonok, amidok H nélküli N, szulfonok, foszfin-oxidok	-	-	+	-	0	+	-	-	-	+	0	0
6	tetra-aminok	-	-	0	-	+	0	-	-	0	+	0	0
7	szekunder-aminok	-	0	-	-	+	+	0	0	0	0	0	-
8	primer aminok, ammónia, amidok 2H-val a N-en	-	0	-	-	+	+	0	0	-	+	-	-
9	éterek, oxidok, szulfoxidok	-	0	+	-	+	0	0	-	0	+	0	-
10	észterek,aldehidek, karbonátok, foszfátok, nitrátok, nitritek, nitrilek,	-	0	+	-	+	+	0	-	-	0	-	-
11	aromások, olefinek, halogénezett-aromások, multihálós paraffinok aktív H nélkül, monohálós paraffinok	+	+	+	0	+	0	0	-	0	+	0	0
	H-hidat nem képező												
12	Paraffinok, diszulfidok	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	0	0

ahol:

+ pozitív eltérés a Raoult-törvénytől

- negatív eltérés a Raoult-törvénytől

0 nincs eltérés a Raoult-törvénytől



77. ábra A különböző binér azeotrop-típusok P-x,y (a), T-x,y (b), valamint y-x (c) diagramjai

	Azeotrop típus	**példa elegyek**
I.	homoazeotrop minimális forrpontú	1-propanol – víz etanol – benzol etanol – 1,4-dioxán
II.	heteroazeotrop minimális forrpontú	1-butanol – víz benzol – víz metanol – ciklohexán
III.	homoazeotrop maximális forrpontú	triklór-metán – ecetsav-etil-észter triklór-metán – 2-butanon
IV.	homoazeotrop minimális forrpontú heterogén folyadék	2-butanon – víz 2-butanol – víz ecetsav-metil-észter – víz
V.	kettős azeotrop	benzol – hexafluor-benzol ecetsav-metil-észter – 1,2-epoxy-bután dietil-amin – metanol
VI.	homoazeotrop maximális forrpontú heterogén folyadék	trietil-amin – ecetsav hidrogén-klorid – víz hidrogén-bromid – víz

10. táblázat Azeotrop típusok elegypéldákkal

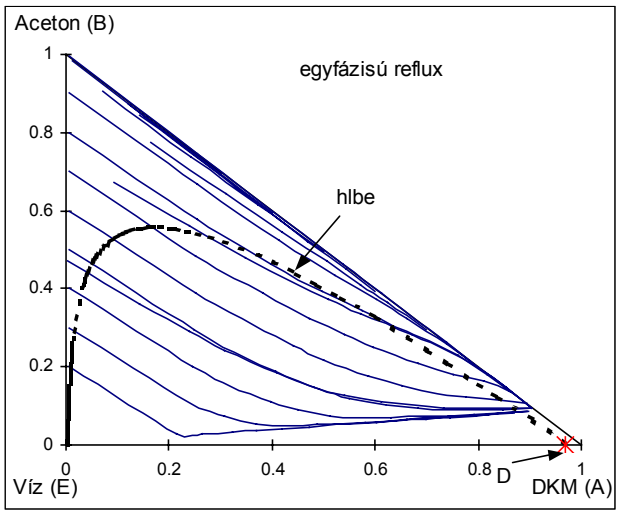
IV. Számítási eredmények

Szakaszos ágensadagolás

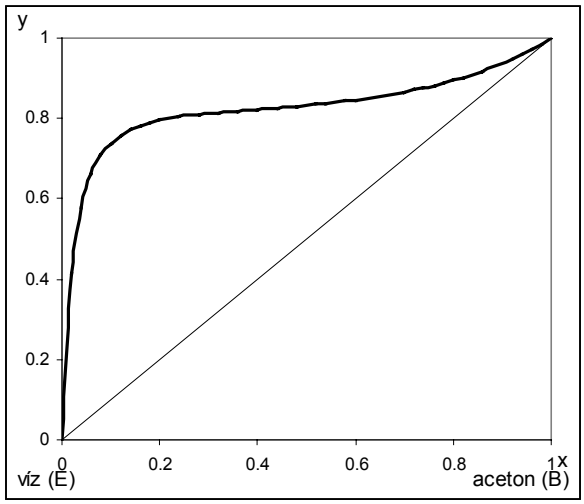
Heterogén folyadékelegyek szakaszos rektifikálásánál a szeparátort alkalmazva megvalósítható lenne, hogy csak az ágensben-dús fázist refluxáltatjuk a kolonnába. Ekkor a refluxarány a következő képlettel számolható:

$$R = \frac{x_{AZ} - x''_{AZ}}{x'_{AZ} - x_{AZ}}$$

A DKM-aceton-víz rendszernél ez a refluxarány oly kicsi, hogy az elválasztás nem megvalósítható, mert a rektifikáló profilok nem érkeznek az *E-A* oldalra, így a specifikált desztillátumösszetétel (*D*) nem érhető el.



78. ábra Rektifikáló profiltérkép egyfázisú reflux esetén



79. ábra aceton-víz elegy x-y egyensúlyi diagramja

Változatlan műveleti paraméterek: *N*=22, *Q*=1500 W

SF/Uch	SF [mol]	Xd.átl A	Xd.átl B	Xd.átl E	SD [mol] A	SD [mol] B	SD [mol] E	Kinyerés [%] A	Kinyerés [%] B	Δt_2 [h]
0,50	50	0,0969	0,8951	0,0080	4,95	45,81	0,4	99,0	48,2	3,10
1,00	100	0,1272	0,8622	0,0106	4,96	33,6	0,41	99,2	35,4	2,36
1,50	150	0,1445	0,8435	0,0120	4,96	28,96	0,41	99,2	30,5	2,08
2,00	200	0,1551	0,8320	0,0129	4,96	26,62	0,41	99,2	28	1,94
2,50	250	0,1620	0,8245	0,0135	4,96	25,27	0,41	99,2	26,6	1,86
5,00	500	0,1769	0,8083	0,0148	4,97	22,69	0,41	99,4	23,9	1,72

11. táblázat Ágens mennyiség hatásának vizsgálata (SZA, R=10)

SF/Uch	SF [mol]	Xd.átl A	Xd.átl B	Xd.átl E	SD [mol] A	SD [mol] B	SD [mol] E	Kinyerés [%] A	Kinyerés [%] B	Δt_2 [h]
0,50	50	0,0887	0,9012	0,0101	4,96	50,43	0,56	99,23	53,08	1,85
1,00	100	0,1171	0,8705	0,0124	4,96	36,87	0,53	99,22	38,81	1,4
1,50	150	0,1315	0,8548	0,0136	4,97	32,30	0,52	99,41	34,00	1,25
2,00	200	0,1433	0,8422	0,0145	4,97	29,23	0,50	99,47	30,77	1,15
2,50	250	0,1502	0,8348	0,0150	4,98	27,65	0,50	99,52	29,11	1,10
5,00	500	0,1681	0,8154	0,0165	4,98	24,15	0,49	99,57	25,42	1,00

12. táblázat Ágens mennyiség hatásának vizsgálata (SZA, R=5)

SF/Uch	SF [mol]	Xd.átl A	Xd.átl B	Xd.átl E	SD [mol] A	SD [mol] B	SD [mol] E	Kinyerés [%] A	Kinyerés [%] B	Δt_2 [h]
0,50	50	0,07844	0,90322	0,01834	4,97	57,19	1,16	99,33	60,20	1,05
1,00	100	0,10287	0,87768	0,01945	4,97	42,36	0,94	99,31	44,59	0,80
1,50	150	0,11795	0,86188	0,02017	4,97	36,35	0,85	99,48	38,26	0,70
2,00	200	0,12758	0,85185	0,02057	4,98	33,25	0,80	99,60	35,00	0,65
2,50	250	0,13881	0,84010	0,02108	4,98	30,14	0,76	99,61	31,73	0,60
5,00	500	0,15671	0,82117	0,02211	4,99	26,14	0,70	99,76	27,51	0,55

13. táblázat Ágens mennyiség hatásának vizsgálata (SZA, R=2)

Folyamatos ágensadagolás

Változatlan műveleti paraméterek: *N*=22, N_f=2, *Q*=1500 W

R	Xd,átl A	Xd,átl B	Xd,átl E	SD [mol] A	SD [mol] B	SD [mol] E	Kinyerés [%] A	Kinyerés [%] B	Δt_2 [h]
1*	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,0549	0,8995	0,0456	4,99	81,64	4,14	99,8	85,9	1,52
4	0,0629	0,9001	0,037	4,98	71,27	2,93	99,6	75,0	2,20
6	0,0701	0,8956	0,0343	4,98	63,65	2,44	99,6	67,0	2,76
8	0,0774	0,8893	0,0333	4,98	57,22	2,14	99,6	60,2	3,21
10	0,0838	0,8832	0,033	4,98	52,46	1,96	99,6	55,2	3,62

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]		
R	A	B	E	A	B	E	A	B	Δt_2 [h]
14	0,0957	0,8712	0,0331	4,98	45,31	1,72	99,6	47,7	4,32
18	0,1073	0,859	0,0337	4,98	39,86	1,56	99,6	42,0	4,84
25	0,1261	0,8388	0,0351	4,98	33,11	1,38	99,6	34,9	5,68
40	0,1553	0,807	0,0377	4,98	25,89	1,21	99,6	27,3	7,28

14. táblázat Refluxarány hatásának vizsgálata (FA, F=10 mol/óra)

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]		
R	A	B	E	A	B	E	A	B	Δt_2 [h]
1	0,0657	0,8637	0,0706	4,99	65,51	5,35	99,8	69,0	0,82
2	0,0803	0,8624	0,0573	4,98	53,53	3,56	99,6	56,3	1,00
4	0,1054	0,8436	0,051	4,98	39,91	2,41	99,6	42,0	1,26
6	0,1273	0,8226	0,0501	4,99	32,21	1,96	99,8	33,9	1,46
8	0,1479	0,8015	0,0506	4,99	27,03	1,71	99,8	28,5	1,62
10	0,1645	0,7841	0,0514	4,99	23,78	1,56	99,8	25,0	1,78
14	0,1957	0,7506	0,0537	4,99	19,13	1,37	99,8	20,1	2,04
18	0,2182	0,7263	0,0555	4,99	16,61	1,27	99,8	17,5	2,32
25	0,2512	0,6901	0,0587	4,99	13,7	1,16	99,8	14,4	2,76
40	0,2794	0,6602	0,0604	4,99	11,79	1,08	99,8	12,4	3,92

15. táblázat Refluxarány hatásának vizsgálata (FA, F=100 mol/óra)

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]		
R	A	B	E	A	B	E	A	B	Δt_2 [h]
1	0,0759	0,8485	0,0756	4,98	55,72	4,97	99,6	58,7	0,67
2	0,0959	0,8439	0,0602	4,98	43,87	3,13	99,6	46,2	0,78
4	0,1315	0,814	0,0545	4,99	30,87	2,07	99,8	32,5	0,95
6	0,1607	0,785	0,0543	4,99	24,37	1,69	99,8	25,7	1,09
8	0,1873	0,7572	0,0555	4,99	20,17	1,49	99,8	21,2	1,20
10	0,2052	0,7382	0,0566	4,99	17,95	1,37	99,8	18,9	1,34
14	0,2409	0,6998	0,0593	4,99	14,5	1,23	99,8	15,3	1,56
18	0,2594	0,6796	0,061	4,99	13,07	1,17	99,8	13,8	1,84
25	0,287	0,649	0,064	4,99	11,26	1,10	99,8	11,9	2,28
40	0,3097	0,6308	0,0595	4,99	10,16	0,96	99,8	10,7	3,36

16. táblázat Refluxarány hatásának vizsgálata (FA, F=250 mol/óra)

Változatlan műveleti paraméterek: N=22, N_f=2, Q=1500 W, Δt_2= 1 óra

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]	
R	A	B	E	A	B	E	A	B
1	0,0532	0,8864	0,0604	4,73	78,91	5,38	94,6	83,1
2	0,0687	0,8848	0,0465	4,11	52,88	2,78	82,2	55,7
4	0,0960	0,8645	0,0395	3,46	31,15	1,42	69,2	32,8
6	0,1213	0,8401	0,0386	3,13	21,66	0,99	62,6	22,8

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]	
R	A	B	E	A	B	E	A	B
8	0,1453	0,8155	0,0393	2,92	16,37	0,79	58,4	17,2
10	0,1681	0,7613	0,0405	2,76	13,01	0,67	55,2	13,7
14	0,2103	0,7459	0,0438	2,54	8,99	0,53	50,8	9,5
18	0,2482	0,7040	0,0472	2,36	6,71	0,45	47,2	7,1
25	0,3050	0,6423	0,0527	2,12	4,47	0,37	42,4	4,7
40	0,3944	0,5434	0,0622	1,74	2,39	0,27	34,8	2,5

17. táblázat Refluxarány hatásának vizsgálata (FA, F=10 mol/óra, SQ=áll.)

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]	
R	A	B	E	A	B	E	A	B
1	0,0545	0,8747	0,0708	4,99	80,20	6,49	99,8	84,4
2	0,0800	0,8623	0,0576	4,97	53,52	3,58	99,4	56,3
4	0,1283	0,8185	0,0532	4,79	30,60	1,99	95,8	32,2
6	0,1735	0,7719	0,0545	4,64	20,65	1,46	92,8	21,7
8	0,2169	0,7258	0,0573	4,51	15,11	1,19	90,2	15,9
10	0,2587	0,6806	0,0607	4,41	11,59	1,03	88,2	12,2
14	0,3378	0,5944	0,0678	4,21	7,42	0,85	84,2	7,8
18	0,4105	0,5145	0,0750	4,04	5,06	0,74	80,8	5,3
25	0,5204	0,3930	0,0866	3,73	2,81	0,62	74,6	3,0
40	0,6773	0,2238	0,0989	3,07	1,01	0,45	61,4	1,1

18. táblázat Refluxarány hatásának vizsgálata (FA, F=100 mol/óra, SQ=áll.)

	Xd,átl			SD [mol]			Kinyerés [%]	
R	A	B	E	A	B	E	A	B
1	0,0530	0,8694	0,0777	5,00	82,05	7,33	100,0	86,4
2	0,0761	0,8644	0,0594	5,00	56,76	3,90	100,0	59,7
4	0,1250	0,8207	0,0543	4,98	32,73	2,16	99,6	34,5
6	0,1733	0,7709	0,0557	4,95	22,02	1,59	99,0	23,2
8	0,2209	0,7203	0,0599	4,91	16,01	1,31	98,2	16,9
10	0,2674	0,6700	0,0626	4,86	12,19	1,14	97,2	12,8
14	0,3570	0,5721	0,0709	4,76	7,62	0,94	95,2	8,0
18	0,4410	0,4798	0,0793	4,63	5,04	0,83	92,6	5,3
25	0,5696	0,3384	0,0921	4,36	2,59	0,70	87,2	2,7
40	0,7500	0,1588	0,0912	3,67	0,78	0,45	73,4	0,8

19. táblázat Refluxarány hatásának vizsgálata (FA, F=250 mol/óra, SQ=áll.)

Vegyes ágensadagolás

Változatlan műveleti paraméterek: N=22, N_f=2, R=10, Q=1500 W, Δt_2= 1 óra

	SD [mol]			Kinyerés [%]	
SF/SF_0	A	B	E	A	B
0	4,51	9,45	2,39	90,2	9,9
0,05	4,63	9,33	2,37	92,6	9,8

	SD [mol]			Kinyerés [%]	
SF/SF_0	A	B	E	A	B
0,1	4,70	9,27	2,34	94,1	9,8
0,2	4,78	9,20	2,29	95,6	9,7
0,4	4,85	9,14	2,18	97,0	9,6
0,5	4,87	9,15	2,11	97,3	9,6
0,6	4,87	9,18	2,04	97,5	9,7
0,7	4,87	9,26	1,93	97,4	9,7
0,8	4,85	9,42	1,78	97,1	9,9
0,9	4,80	9,79	1,52	96,0	10,3
0,95	4,73	10,21	1,25	94,6	10,7
1	4,55	11,65	0,35	91,0	12,3

20. táblázat SF0/SF hatásának vizsgálata (VA, SF=100 mol, SQ=áll.)

	SD [mol]			Kinyerés [%]	
SF/SF_0	A	B	E	A	B
0	4,90	9,70	2,52	98,0	10,2
0,05	4,94	9,59	2,51	98,8	10,1
0,1	4,96	9,53	2,49	99,2	10,0
0,2	4,98	9,43	2,45	99,5	9,9
0,4	4,99	9,25	2,35	99,8	9,7
0,5	4,99	9,17	2,30	99,8	9,7
0,6	4,99	9,11	2,22	99,8	9,6
0,7	4,99	9,09	2,12	99,8	9,6
0,8	4,99	9,13	1,99	99,7	9,6
0,9	4,97	9,34	1,74	99,5	9,8
0,95	4,94	9,67	1,49	98,8	10,2
1	4,73	11,43	0,37	94,6	12,0

21. táblázat SF_0/SF hatásának vizsgálata (VA, SF=200 mol, SQ=áll.)

1. Introduction, backgrounds, aims of the thesis

Distillation is the most frequently separation method applied in the chemical industry based on the difference of volatility of the components of a liquid mixture. Because of its high demands of energy the optimal design and operation of the distillation columns is a very important issue.

In the chemical technologies large amount waste solvent mixtures are evolving. They frequently form azeotropic, low relative volatility (α) mixtures.

For the separation of azeotropes and low α mixtures a special distillation method must be applied such as heteroazeotropic distillation. By this method a third component (entrainer) is added to the mixture in order to improve the separation, which forms heteroazeotrope with at least one component of the original mixture.

Batch distillation has always been an important part of seasonal, uncertain or low capacity and high-purity chemicals' production. It is a process of key importance in the pharmaceutical industry and the regeneration of waste solvent mixtures.

The distillation can be performed as a continuous or batch operation. The advantages of the batch distillation are well known – flexibility, several products from one column, possibility of separation small amount mixtures.

The batch extractive (homoazeotropic) distillation has been investigated since 1991 in the Technical University of Budapest in collaboration with the INSA-Lyon University (France). Since that time a lot of studies were published about different types of mixtures and entrainers. The separation of minimum and maximum boiling point of azeotropes with heavy entrainers was studied by Lang et al. (1994), Lelkes et al. (1998a,b) and Lang, Modla et al. (2000a,b). Furthermore the separation of minimum boiling point of azeotropes with light entrainers was studied by Lelkes et al. (1998c), Lang et al. (1999) and Modla (1997). Then the investigation was continued with the study of separation of low reality volatility mixtures by heteroazeotropic batch rectification (Modla et al. 2001, 2003a). Finally other heterogeneous systems were also studied (Modla et al. 2003b, Modla et al. 2004, Lang, Modla et al 2004) which results are not presented in the thesis because of the limitation of its volume.

The aim of this thesis is to extend the former feasibility method published for the batch homoazeotropic distillation to batch heteroazeotropic distillation and to study the separation of a low relative volatility, zeotropic mixture (dichloromethane (DCM) (*A*)-acetone(*B*)) in a batch rectifier with a selective entrainer (water(*E*)) by feasibility and rigorous simulation calculations.

2. Investigation methods

I have investigated the batch heteroazeotropic rectification by feasibility method and rigorous process simulation.

The feasibility method is frequently applied at the research of distillation. I have developed a new feasibility method for the use of a heterogeneous entrainer the former methods published for the batch homoazeotropic distillation.

The feasibility method involves the following basic simplifying assumptions:

- negligible tray hold-up (excluding the decanter and the still),
- constant molar overflow,
- quasi-steady state in the column,
- separation of the heterogeneous liquid in the decanter at its boiling point.

Nowadays the distillation processes can be well simulated. In the research work and in the industry several different commercial process simulators (ASPEN, HYSIS, CHEMCAD) are applied. For the rigorous simulation calculations I have used the BATCHCOLUMN module of the CHEMCAD 5.0 professional flowsheet simulator (Chemstations, 2000) applying the simultaneous correction method. The solution method is based on quasi-steady state approximation.

When making the rigorous simulation the usual simplifying assumptions were applied:

- theoretical trays,
- negligible vapour hold-up,
- constant volume of liquid hold-up,
- negligible fluid dynamic lags.

In the calculations I have modelled real, pilot-plant rectification equipment and I have chosen real operation parameters.

3. Overview of new scientific results

3.1 Feasibility method

<u>Thesis 1 - Definition of feasibility</u>

I was the first who has suggested the continuous feeding of the heterogeneous entrainer at the batch heteroazeotropic rectification (Modla et al. 2001). I have extended the feasibility method of Lelkes et al. (1998b) for the use of a heterogeneous entrainer and I have defined the notion of “instantaneous feasibility”.

The separation is instantaneously feasible if from the actual still liquid (of composition (x^o_S) located on the still path) under the given operating

conditions (for example R, F/V) a distillate of prescribed composition ($x^o_{D,spec}$) can be produced.
The necessary and sufficient condition of the instantaneous feasibility is to have at least one possible column liquid composition profile connecting the actual still composition (x^o_S)

- with the point $x^o_{D,spec}$ if $x^o_{D,spec}$ is located in the homogeneous region (excluding the heterogeneous liquid boiling envelope) or
- with the tie-line passing through $x^o_{D,spec}$ if $x^o_{D,spec}$ is on the heterogeneous liquid boiling envelope or in the interior of the heterogeneous region.

Thesis 2- Application of profile maps and its equations

a. The analysis of batch distillation by profile maps is named to „feasibility studies". The feasibility method is based on the analysis of the map of the possible overall liquid composition profiles. By the analysis of the (rectification and extractive) profile maps can be predicted the process of batch rectification.

I have derived the equations of (rectification and extractive) profile maps and I have presented the application of maps for batch heteroazeotropic distillation.

b. I have given a general form for equations of possible column liquid composition profiles. I have extended the equations by reducing the number of simplifying assumptions. Hence the feasibility method has become able for the analysis the "hybrid process" (Stichlmair 1998). We has already started to analyse this process (Láng et al 2003, Kótai et al 2004a,b,d,e).
The applied equations for the feasibility analysis are as follow:
Operating line: $y = g(x^o)$

Specified parameters: $x^o_{D,spec}, R, q_R, F/V, q_F, z$

Upper (extractive)section profile:

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{1 - \frac{R}{R+1}(1-q_R) - \frac{F}{V}(1-q_F)}{\frac{R}{R+1}q_R + \frac{F}{V}q_F}\left(y^* - g(x^o)\right)$$

Lower (rectification) section profile:

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{1 - \frac{R}{R+1}(1-q_R)}{\frac{R}{R+1}q_R}\left(y^* - g(x^o)\right)$$

Equation of the still-path :

$$\frac{dx_s^o}{d\xi} = \left(x_s^o - x_{D,spec}^o\right) - \left(x_s^o - z\right)\frac{F}{D}$$

where:

D distillate flow [mol/s]

$dx^o/d\xi$ still composition changes (where ξ dimensionless time)

dx^o/dh liquid composition in the column (where h dimensionless height)

F entrainer feed flow [mol/s]

q_F heat condition of feed

q_R heat condition of reflux

R reflux ratio [mol/mol]

V column top vapour flow [mol/s]

x^o overall liquid composition on the plate [mol/mol]

$x^o_{D,spec}$ specified distillate composition [mol/mol]

x^o_S still-composition [mol/mol]

y^* equilibrium vapour composition [mol/mol]

z feed composition [mol/mol]

Thesis 3 - Estimation of the number of the theoretical plates

I have suggested a new method for the estimation of the number of ideal plates for batch heteroazeotropic distillation, which is based on the discrete profile-maps.

Thesis 4 - Determination of endpoints of rectification and extractive boundaries

I have suggested a new graphical method for the determination of the endpoints of rectification and extractive boundaries.

I have pointed out the endpoints of the boundaries the points of intersection of the equilibrium curve and operating line.

Thesis 5 - Results of feasibility analysis

I have studied several types of mixture by the new feasibility method (Modla 2003a, 2003b) and I have presented the results for one of them in the thesis. I have examined the reparability of the dichloro-methane/acetone mixture applying water as heterogeneous entrainer.

a. I have studied the heteroazeotropic rectification with batch and continuous entrainer feeding by feasibility method. I have stated that the separation is feasible with the both methods. Moreover, the separation is feasible with

continuous entrainer feeding if we feed the entrainer to the top plate (without rectification section).

b. I have studied the influence of the operational parameters and determined their possible limits.

The possible limits of the operational parameters at batch entrainer feeding:

- minimum number of rectification plate ($N_{r,min}$),
- minimum reflux ratio (R_{min}),
- minimum of entrainer ($SF_{0,min}$),
- maximum amount of entrainer ($SF_{0,max}$).

Moreover:

- The more is amount of the entrainer the higher is the recovery.
- In this case the application of heterogeneous liquid reflux flow is necessary for the to feasible separation.
- The optimum amount of entrainer ($SF_{0,opt}$) can be expexted.

The possible limits of the operational parameters at continuous entrainer feeding:

- minimum reflux ratio (R_{min}),
- minimum entrainer flow ($(F/V)_{min}$),
- maximum entrainer flow ($(F/V)_{max}$).

Moreover:

- An additional batch entrainer feeding (mixed feeding, $SF_0>0$) increases the recovery.

c. I have determined the steps of the processes.

In the case of batch entrainer feeding:

0. Addition of the whole quantity of E (SF) to the binary charge A-B.
1. Start up ($R=\infty$).
2. Production/withdrawal of one component of the binary charge (A or B).
3. Separation (purification) of the remaining component (B or A) from the entrainer.

In the case of continuous (and mixed) feeding of the entrainer:

0. Addition of a small quantity of E (SF_0) to the binary charge A-B (optional; mixed feeding).
1. Start up ($R=\infty$, $F=0$).
2. Production/withdrawal of one component of the binary charge (A or B) under continuous feeding of E ($F>0$).
3. Separation (purification) of the remaining component (B or A) from E ($F=0$).

3.2 Rigorous simulation calculations

I have presented some rigorous calculation results for the separation of the mixture of DCM-acetone with water as entrainer by batch and continuous entrainer feeding. The rigorous simulation calculations were made by a professional flowsheet simulator.

Thesis 6 - Boundaries, influence of the column holdup

I have obtained that the boundaries (rectification and extractive) really exist and that their location can be determined by rigorous calculations. These boundaries limit the recovery. I have shown that the column holdup influences the location of boundaries. The increase of the column holdup the decreases recovery decreasing at considerable amounts of entrainer.

Thesis 7 - Influence of the operational parameters

I have analysed an industrial problem by rigorous simulation calculations in order to determine the optimum of operational parameters.

By binary batch distillation the removal of DCM was not possible since the relative volatility ($\alpha_{A,B}$) is very near to unity at low concentrations of acetone. Hence the application of an entrainer was necessary.

a. Batch addition of entrainer

First the traditional batch heteroazeotropic distillation was studied where the whole amount of entrainer is added in batch. I have concluded that two-phase reflux had to be applied and that the separation of the top condensate by decantation was not necessary since in this case the benefits of the phase separation were lost by the increase of the hold-up caused by the decanter.

I have studied the influence of the reflux ratio and the entrainer/charge ratio. I have established that there is an optimum of reflux ratio at higher entrainer/charge ratios.

b. Continuous entrainer feeding

I have verified also by rigorous simulation calculations that the separation is feasible even without rectification section (entrainer feeding to the top plate of the column). I have stated that from the point of view of the separation DCM-acetone in each case the optimum feed stage was the top plate of the column.

I have studied the effects of the variation of reflux ratio under different conditions (for example: constancy of entrainer and heat consumptions, constancy of entrainer consumption and distillate quantity).

I have found an optimum of reflux ratio under constant of entrainer and heat consumptions.

Thesis 8 - Mixed feeding

I was the first who has suggested the mixed feeding of the heterogeneous entrainer. I have combined the batch addition and continuous feeding of the entrainer by adding one part of entrainer to the charge (in Step 0; SF_o) in batch and the other part continuously (during Step 2; SF_2). For this mixed addition of entrainer I have studied the influence of the variation of the ratio $SF_o/(SF_o+SF_2)$ under constant overall entrainer and energy consumption. At the medium values of SF_o/SF (e.g. at $SF_o/SF=0.5$) both the recovery of DCM and the loss of acetone was significantly more favourable than at the extreme values of SF_o/SF.

Comparing the batch addition, continuous feeding and mixed addition of the entrainer under constant energy and entrainer consumptions I have obtained the best results (highest recovery of DCM and lowest loss of acetone) by the mixed addition.

4. Application of the results

Not only the low-relative volatility mixture but also the azeotropes can be studied by the extended feasibility method. Moreover the „hybrid process" can be studied by this method.

In the thesis I have suggested solution for an industrial problem, which solution can be applied in the industry.

The batch heteroazeotropic rectification process presented can be applied for the solution other separation problems, mainly in the pharmaceutical industry, the production of the fine-chemicals and the regeneration of waste solvent mixtures.

The existing batch rectification equipment can be easily modified (with low cost) for the application of continuous and mixed entrainer feeding rectification. (It is enough to create a feeding facility and to apply a dosing pump.)

5. The continuation of the research

In the thesis I have studied the separation of a low relative volatility mixture by batch heteroazeotropic rectification (with batch and continuous entrainer feeding). In the future we will study the separation of minimum and maximum boiling point azeotropes.

We have already started to study the „hybrid process" by the new extended feasibility method.

In the last few years the more sophisticated configurations such as the middle vessel and multi-vessel columns were intensively studied. Our research group (Lang, Modla and Kotai) has already begun to study these sophisticated batch column configurations. It is worth to study the application of these column configurations for heteroazeotropic rectification.

Publications

1. **Modla** G., P. Lang, B. Kotai, K. Molnar: „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding", *AIChE J.*, 49, 2533-2552 (2003).
2. Lang P., B. Kotai, G. **Modla** et K. Molnar: „Réctification hétéroazéotropique d'un mélange de volatilité relative faible avec alimentation continue de l'entraîneur", *Journal of the Univ. of Chem. Tech. and Met.,* 37 (5), 135-140 (2002).
3. Lang P., G. **Modla**, B. Benadda, Z. Lelkes: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding: I. Feasibility studies", *Comp. Chem. Eng.,* 1665-1671 (2000a).
4. Lang P., G. **Modla**, B. Kotai, Z. Lelkes, P. Moszkowicz: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding: II. Rigorous simulation results", *Comp. Chem. Eng.*, 1429-1435 (2000b).
5. Lang P., Z. Lelkes, M. Otterbein, B. Benadda, G. **Modla**: „Feasibility Studies for Batch Extractive Distillation with a Light Entrainer", *Comp. Chem. Engn.*, 23, S93-96 (1999).
6. **Modla** G., P. Lang, B. Kotai and K. Molnar: „Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous Entrainer Feeding: I. Feasibility Studies", *PSE2003, Computer Aided Chemical Engineering*, 15, 974-977 (2004).
7. Lang P., G. **Modla**, B. Kotai: „Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous Entrainer Feeding: II. Rigorous Simulation Results", *PSE2003, Computer Aided Chemical Engineering*, 15, 906-909 (2004).
8. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Azeotropes of Minimum Boiling Point", *CHISA 2004 konf., megj. előtt* (2004b).
9. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous and Mixed Entrainer Feeding", *CHISA 2004 konf., megjelenés előtt*, (2004c).
10. **Modla** G., P. Lang, K. Molnar: „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding: Feasibility Studies", *Proc. of 6-th World Congr. of Chem. Engng.,* Australia, (on CD, 10p), (2001).
11. Lang P., Z. Lelkes, M. Otterbein, G. **Modla**, B. Benadda: „Batch Extractive Distillation with a Low Boiling Separating Agent", *Proceedings of 13th Int. Congr. of Chem. and Proc. Engng*, p64 (1998).
12. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes", *MicroCAD 2004, Int. Sci. Conf.*, ISBN 963-661-612, 71-76 (2004d).

13. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: ”Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes”, *CAPE Forum 2004*, megj. előtt, Veszprém, (2004e).
14. Láng P., Kótai B., **Modla** G., Molnár K.: „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding“, *Mechanical Engineering*, Springer, 1, 401-405 (2002).
15. P. Lang, Z. Lelkes, G. **Modla:** „Reverse Extractive Distillation”, *Mechanical Engineering*, Springer, 2, 400-404 (2000).
16. **Modla** G., Láng P., Kótai B., Molnár K.: „Szakaszos heteroazeotrop rektifikálás az azeotropképző folyamatos adagolásával”, *Műszaki Kémiai Napok 03’*, ISBN-93-7172-99-8, 219-224 (2003a).
17. Láng P., Kótai B., **Modla** G.: „A szakaszos extraktív desztilláció, mint hibrid művelet: minimális forrpontú azoetropok szétválasztása”, *Műszaki Kémiai Napok 03’*, ISBN-93-7172-99-8, 225-230 (2003).
18. Láng P., **Modla** G., Kótai B., Lelkes Z.: „Maximális forrpontú azeotrop elegyek elválasztása szakaszos homoazeotrop desztillációval, nehéz szolvenssel”, *Műszaki Kémiai Napok 02’*, 420-421, (2002a).
19. Láng P., Kótai B., **Modla** G., Molnár K.: „Kis relatív illékonyságú elegyek szétválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással”, *Műszaki Kémiai Napok 02’*, 422-423, (2002b).
20. Láng P., Lelkes Z., P. Moszkowicz, M. Otterbein, **Modla** G.: „Egy új hatékony szétválasztó művelet: A szakaszos extraktív desztilláció“, *V. Vegyipari Gépészeti Konferencia 1999,* Előadásösszefoglaló 123-131, MKE Kiadványa, (1999a).
21. Láng P., **Modla** G., Kótai B.: „Maximális forrpontú elegyek szétválasztása szakaszos extraktív desztillációval“, *V. Vegyipari Gépészeti Konferencia 1999*., Előadásösszefoglaló 211-217, MKE Kiadványa, (1999b).

Lecture

22. Láng P., Lelkes Z., **Modla** G.: „Szakaszos extraktív desztilláció műveleti politikái”, *MTA Vegyipari Műveleti Munkabizottsági ülés*, MKN’ 97 Veszprém

Posters

23. Láng P., **Modla** G. et al.: „Maximális forrpontú azeotrop elegyek elválasztása szakaszos homoazeotrop desztillációval”, *Ipari Nyílt Napok*, BME, (2002).
24. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: ”Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes”, *Gépészet 2004 konf.,* (2004a).

Other

25. Láng P., **Modla** G., Kótai B.: „Szakértői jelentés metanol tartalmú aceton-víz elegy regenerálásának laboratóriumi kísérleteihez”, (2001).

Citations

Lang P., **Modla** G., B. Benadda, Lelkes Z.: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding. I. Feasibility Studies”, *Comput. Chem. Eng*. (Anglia, IF= 0,709), 24, 1665-1672 (2000).

1) Guo Z, Ghufran M, Lee JW Feasible products in batch reactive distillation
   AICHE J 49 (12): 3161-3172 DEC 2003
2) Cui XB, Yang ZC, Zhai YR, et al. “Batch extractive distillation in a column with a middle vessel” *Chinese J Chem Eng* 10 (5): 529-534 (2002).
3) Rodriguez-Donis I, Gerbaud V, Joulia X „Feasibility of heterogeneous batch distillation processes” *AIChE Journal* 48 (6): 1168-1178 (2002).
4) Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. "Entrainer selection rules of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2729-2741 (2001).

Lang P., **Modla** G., Kotai B., Lelkes Z., P. Moszkowicz: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding. II. Rigorous Simulation Results”, *Comput. Chem. Eng*. (Anglia, IF= 0,709), 24, 1429-1436 (2000).

5) Cui XB, Yang ZC, Zhai YR, et al. “Batch extractive distillation in a column with a middle vessel” *Chinese J Chem Eng* 10 (5): 529-534 (2002).
6) Rodriguez-Donis, Gerbaud V, Joulia X „Feasibility of heterogeneous batch distillation processes” *AIChE Journal* 48 (6): 1168-1178 (2002).
7) Low KH, Sorensen E „Optimal operation of extractive distillation in different batch configurations” *AIChE Journal* 48 (5): 1034-1050 (2002).
8) Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. "Entrainer selection rules of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2729-2741 (2001).

Lang P., Lelkes Z., B. Benadda, M. Otterbein, **Modla** G.: „Feasibility Studies for Batch Extractive Distillation with a Light Entrainer", *Comput. Chem. Engng.* (Anglia, IF= 0,709), 23, S93-96 (1999).

9) Rodriguez-Donis I, Gerbaud V, Joulia X „Feasibility of heterogeneous batch distillation processes" *AIChE Journal* 48 (6): 1168-1178 (2002).
10) Rodrigez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. "Entrainer selection rules of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2729-2741 (2001).

Modla G., Lang P., Molnar K., „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding: Feasibility Studies". *6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, 1-10 (on CD), (2001).

11) Rodriguez-Donis Y., J. A. Equijarosa, V. Gerbaud and X. Joulia (2003). „Heterogeneous Batch Extractive Distillation of Minimum Boiling Azeotropic Mixtures". *AIChE Journal*, 49 (12), 3074-3083 (2003).

References

26. Lang P., Yatim H., Moszkovicz P., Otterbein M., "Batch extractive distillation under constant reflux ratio", *Comp. Chem. Eng.,* 18, 1057, (1994).
27. Lelkes Z., Lang P., Moszkovicz P., Benadda B., Otterbein M., „Batch extractive distillation: the process and the operational policies", *Chem. Eng. Sci.*, 53,1331, (1998a).
28. Lelkes Z., Lang P., Benadda B., Moszkovicz P., "Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectifier", *AIChE J.*, 44, 810, (1998b).
29. Lelkes Z., Lang P., Otterbein M.: „Feasibility and Sequencing Studies for Homoazeotropic Distillation in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding", *Comput. Chem. Eng.*, 22, S653-656 (1998c).
30. Modla G., "Inverz Extraktív Szakaszos Sztrippelés modellezése", *Diplomamunka,* (1997).
31. Stichlmair J.G., J.R. Fair "Distillation Principles and Practices", *Wiley-VCH*, New York, ISBN: 0-471-25241-7, (1998).

Budapest University of Technology and Economics
Faculty of Mechanical Engineering

Gábor MODLA
M.Sc. in Manager in Chemical Engineering

PhD Thesis

Separation of highly non-ideal mixtures with batch heteroazeotropic rectification

Budapest, 2004.

1. Bevezetés, a kutatás előzményei, célkitűzések

A desztilláció a vegyiparban az egyik leggyakrabban alkalmazott művelet, melynek során a folyadékelegy szétválasztása a komponensek illékonyságának különbségén alapul. A művelet magas energiaigénye miatt nagy jelentősége van a desztilláló berendezések optimális tervezésének és üzemeltetésének. A vegyipari technológiák során nagy mennyiségben keletkező hulladék oldószer elegyek regenerálása mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból igen fontos. Ezen elegyekből az értékes komponensek visszanyerése is általában desztillációval történik (pl. a gyógyszeriparban, a finom-vegyszergyártásban).

A hulladék oldószer elegyek igen gyakran az ideálistól erősen eltérő viselkedésűek, gyakran képeznek azeotropo(ka)t, melynek szétválasztása hagyományos desztillációval nem lehetséges, vagy kis relatív illékonyságú elegyek, melyek elválasztása nem gazdaságos. Az ilyen elegyek hatékony, gazdaságos szétválasztása csak speciális desztillációs módszerekkel lehetséges, mint például az extraktív (homoazeotrop) és heteroazeotrop desztilláció. Mindkét esetben az eredetileg kétkomponensű elegyhez egy harmadik komponenst (szétválasztó ágenst) adunk, mely elősegíti a hatékony elválasztást.

A desztilláció művelete lehet folyamatos vagy szakaszos üzemű. A szakaszos desztilláció előnyei közismertek - széleskörű alkalmazhatóság, több termék kinyerése egyetlen oszlopon, kis anyagmennyiségek szétválasztására alkalmas, és a betáplálás jellemzői gyakran változnak. Az ilyen esetekben a szakaszos desztilláció eredményesebben alkalmazható a folyamatos desztillációnál.

A szakaszos extraktív (homoazeotrop) desztilláció kutatásával a Budapesti Műszaki Egyetemen az INSA-Lyon (Franciaország) egyetemmel együttműködve 1991 óta foglalkoznak. Azóta a szakaszos extraktív desztillációval számos különböző elegy- és ágens típusra jelent meg tanulmány a közös munka eredményeképpen. Minimális és maximális forrpontú azeotropok elválasztását nehéz ágenssel Láng és mtársai (1994), Lelkes és mtársai (1998a, 1998b) és Láng, Modla és mtársai (2000a, 2000b), a minimális forrpontú azeotrop és könnyű ágens alkalmazását Lelkes és mtársai (1998c), Láng és mtársai (1999) és Modla (1997) tanulmányoztuk. Később a kutatást kis relatív illékonyságú elegy heteroazeotrop desztillációval történő elválasztásának vizsgálatával folytattuk (Modla és mtársai 2001, 2003a), majd további heteroazeotrop rendszereket is megvizsgáltunk (Modla és mtársai 2003b, Modla és mtársai 2004, Láng, Modla és mtársai 2004), mely vizsgálatok eredményei terjedelmi okokból nem kerülhettek be a dolgozatba.

A doktori munkám során célul tűztem ki, hogy a megvalósíthatósági módszert (Lelkes és mtársai 1998a) kiterjesszem heteroazeotrop desztillációs műveletek vizsgálatára is. A továbbfejlesztett módszerrel megvizsgáljam egy kis relatív illékonyságú elegy (diklór-metán (DKM)-aceton) elválaszthatóságát heteroazeotropot képező ágens (víz) segítségével, majd részletes modellező számításokkal igazoljam

és pontosítsam a megvalósíthatósági vizsgálattal kapott megállapításaimat, eredményeimet.

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A szakaszos heteroazeotrop rektifikációs műveletek vizsgálatát számítógépes szimulációval a megvalósíthatósági és részletes modellező számításokkal végeztem el.

A megvalósíthatósági vizsgálat igen elterjedt, gyakran alkalmazott eljárás a desztillációs műveletek kutatásánál. Az általam alkalmazott módszer egy korábban publikált eljárásnak a kiterjesztése szakaszos heteroazeotrop rektifikációs műveletek vizsgálatához. A megvalósíthatósági vizsgálatoknál alkalmazott egyszerűsítő feltételezések a következők:

- elhanyagolható tányér holdup,
- állandó moláris párolgás,
- a kondenzátum szétválasztása két folyadékfázisra forrponton történik.

Napjainkban a desztillációs műveletek már jól modellezhetőek. A kutatásoknál és az iparban több különböző kereskedelmi folyamatszimulátort (ASPEN, HYSIS, CHEMCAD stb.) is használnak. A részletes modellező számításokat a CHEMCAD professzionális folyamatszimulátor CCBATCH moduljával végeztem a következő egyszerűsítő feltételeket figyelembe véve:

- elméleti tányérok,
- elhanyagolható gőz-holdup,
- állandó térfogati folyadék-holdup (tányérok, kondenzátor + dekanter),
- az anyagáramok változása pillanatszerűen történik.

A számításoknál egy tipikus félüzemi berendezés műszaki paramétereit vettem figyelembe és a műveleti paramétereknek az iparban is alkalmazott tartományát törekedtem vizsgálni.

3. Az új tudományos eredmények összefoglalása

3.1 Megvalósíthatósági módszer

<u>1. tézis - A megvalósíthatóság definíciója</u>

Az irodalomban elsőként javasoltam a heteroazeotropot képező ágens folyamatos adagolását szakaszos rektifikálás műveleténél (Modla és mtársai 2001). A doktori munkám során Lelkes és mtársai (1998a) által ismertetett megvalósíthatósági módszert kiterjesztettem szakaszos heteroazeotrop desztillációs műveletek vizsgálatára és definiáltam az „elválasztás pillanatnyi megvalósíthatóságát”.

<u>Def.:</u> Az elválasztás pillanatnyilag megvalósítható tetszőleges (akár végtelen) elméleti tányérszámú kolonnával (vagy annak megfelelő töltetes kolonnával), melynél a pillanatnyi üstösszetételből (x^O_s) rögzített műveleti paraméterek mellett az előírt tisztaságú ($x^O_{D,spec}$) termék elérhető. A pillanatnyi megvalósíthatóság szükséges és

elégséges feltétele az, hogy legyen egy kolonna profil, amely összeköti az üst-nyomvonal x_s pontját

- *az $x^o_{D,spec}$ ponttal, ha az a homogén területen van, vagy*
- *egy $x^o_{D,spec}$ ponton átmenő folyadék-folyadék egyensúlyi vonallal, ha $x^o_{D,spec}$ a heterogén területen van.*

<u>2. tézis - Profiltérképek alkalmazása, azok meghatározásához használt összefüggések</u>

a. A szakaszos desztillációs műveletek profiltérképek alapján történő elemzését „*megvalósíthatósági vizsgálatoknak*" nevezzük. A profiltérképek a lehetséges kolonna profilokat tartalmazzák. A profiltérképek (rektifikáló (felső oszloprész), extraktív (alsó oszloprész)) részletes elemzéséből következtetni tudunk a vizsgált terner elegy szakaszos rektifikálásának folyamatára.

Ismertettem a rektifikáló és extraktív profiltérképeket leíró egyenleteket, összefüggéseket, és bemutattam a térképek alkalmazását szakaszos desztillációs műveletekre.

b. A lehetséges kolonna profilt meghatározó egyenleteket általános formában adtam meg, továbbá olyan alakját is levezettem, amelynél a betáplálás és a refluxáram hőállapota is figyelembevehető, így az egyszerűsítő feltételek száma csökkent. Ezzel alkalmassá vált a megvalósíthatósági módszer „hibrid" (Stichlmair 1998) műveletek vizsgálatára is, mely művelet vizsgálatát 2003-ban kezdtük meg (Láng és mtársai 2003) és jelenleg is folytatjuk (Kótai és mtársai 2004a,b,d,e).

A megvalósíthatósági vizsgálatoknál alkalmazott összefüggések:

Munkavonal-egyenlet: $y = g(x^o)$

A munkavonal alakját befolyásoló paraméterek: $x^o_{D,spec}, R, q_R, F/V, q_F, z$

A kolonna profil az alsó oszloprészre:

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{1 - \frac{R}{R+1}(1-q_R) - \frac{F}{V}(1-q_F)}{\frac{R}{R+1}q_R + \frac{F}{V}q_F}\left(y^* - g(x^o)\right)$$

A kolonna profil a felső oszloprészre:

$$\frac{dx^o}{dh} = \frac{1 - \frac{R}{R+1}(1-q_R)}{\frac{R}{R+1}q_R}\left(y^* - g(x^o)\right)$$

Üst-nyomvonal:

$$\frac{dx^o_s}{d\xi} = \left(x^o_s - x^o_{D,spec}\right) - \left(x^o_s - z\right)\frac{F}{D}$$

ahol:

D desztillátum áram [mol/s]

$dx^o/d\xi$ üst-összetételváltozás (ξ: dimenziómentes idő)

dx^o/dh folyadékösszetétel változás a kolonnában (h: dimenziómentes magasság)
F ágens betáplálási áram [mol/s]
q_F betáplálás hőállapota
q_R refluxáram hőállapota
R refluxarány [mol/mol]
V kolonna fejgőz áram [mol/s]
x^o tányérfolyadék bruttó összetétele [mol/mol]
$x^o_{D,spec}$ specifikált desztillátumösszetétel [mol/mol]
x^o_S üstösszetétel [mol/mol]
y^* egyensúlyi gőzösszetétel [mol/mol]
z betáplálás (ágens) összetétele [mol/mol]

3. tézis - Elméleti tányérszám becslése

Módszert javasoltam elméleti tányérszám becslésére a diszkrét pontokon alapuló kolonna profilok (rektifikáló, extraktív) felhasználásával.

4. tézis - Rektifikáló és extraktív határvonalak végpontjainak meghatározása grafikusan

Egyszerű grafikus módszert javasoltam a rektifikáló és extraktív határvonalak kezdeti és végpontjainak meghatározására.

Rámutattam, hogy a végpontok megegyeznek a binér elegyek fázisegyensúlyi görbéje és a munkavonal metszéspontjával.

5. tézis - Megvalósíthatósági vizsgálatok eredményei

A kiterjesztett megvalósíthatósági módszerrel több elegyet megvizsgáltam (Modla 2003a, 2003b), melyek közül egy kis relatív illékonyságú elegy (DKM(A)-aceton(B)) elválaszthatóságát egy alacsonyabb forrpontú heteroazeotropot képező ágens (víz(E)) alkalmazásával ismertettem.

a. A megvalósíthatósági módszerrel megvizsgáltam mind a szakaszos, mind a folyamatos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálást. Megállapítottam, hogy mindkét módszerrel megvalósítható az elválasztás, továbbá folyamatos ágensadagolásnál az elválasztás úgy is megvalósítható, hogy csak extraktív oszloprész van (az ágens betáplálása a legfelső tányérra történik (nincs rektifikáló oszloprész)).

b. A vizsgálatok során meghatároztam a műveleti paraméterek hatását, és azok lehetséges szélsőértékeit.

Szakaszos ágensadagolásnál a műveleti paramétereknek a következő szélső értékei lehetnek:

- minimális rektifikáló tányérszám ($N_{r,min}$),
- minimális refluxarány (R_{min}),
- minimális ágensmennyiség ($SF_{0,min}$),
- maximális ágensmennyiség ($SF_{0,max}$).

Megállapítottam továbbá, hogy:

- Nagyobb ágensmennyiség, nagyobb kinyerést eredményez.
- Csak vegyes fázisú refluxszal valósítható meg a művelet a vizsgált esetben.
- Várható optimális ágensmennyiség ($SF_{0,opt}$).

Folyamatos ágensadagolásnál (SF_0=0) a műveleti paramétereknek a következő szélső értékei lehetnek:

- minimális refluxarány (R_{min}),
- minimális ágensáram ($(F/V)_{min}$),
- maximális ($(F/V)_{max}$).

Megállapítottam továbbá, hogy:

- További ágensmennyiség szakaszos hozzáadása (vegyes adagolás, $SF_0>0$) javít a kinyerésen.

c. A megvalósíthatósági elemzés részeként meghatároztam a technológia lépéseit.

Szakaszos ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás esetén:

0. lépés: A teljes ágens mennyiség hozzáadása a binér kiindulási elegyhez.
1. lépés: Felfűtés teljes reflux mellett ($R=\infty$).
2. lépés: Az *A* komponens gyártása kétfázisú refluxszal ($R<\infty$; a desztillátum egyfázisú és *Az'* koncentrációjú).
3. lépés: *B* és *E* komponensek elválasztása.

Folyamatos (és vegyes) ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálás esetén:

0. lépés: Az ágens egy kis mennyiségének hozzáadása a binér kiindulási elegyhez (opcionális: vegyes adagolás).
1. lépés: Felfűtés teljes reflux mellett ($R=\infty$, $F=0$).
2. lépés: Az *A* komponens gyártása kétfázisú refluxszal, folyamatos ágensbetáplálás mellett ($F>0$, $R<\infty$; a desztillátum egyfázisú és *Az'* koncentrációjú).
3. lépés: *B* és *E* komponensek elválasztása.

3.2 Részletes modellezés

Részletes modellező számítási eredményeket mutattam be a DKM-aceton elegy szakaszos és folyamatos (és vegyes) ágensadagolású heteroazeotrop rektifikálással történő elválasztására, víz ágens alkalmazásával. A számításokat CHEMCAD professzionális szimulátorral végeztem.

6. tézis - Határvonalak, kolonna holdup hatása

Megállapítottam, hogy a megvalósíthatósági vizsgálatoknál bemutatott határvonalak (rektifikáló határvonal és extraktív határvonal) valóban léteznek, és részletes modellezéssel is meghatározhatók. Ezek a határvonalak korlatozzák az aceton-kinyerést. Továbbá megállapítottam, hogy a határvonal helyzetét befolyásolja a kolonna holdup. A kolonna holdup növelése nagyobb ágensmennyiségeknél csökkenti a kinyerést.

7. tézis - Műveleti paraméterek hatása

Egy ipari elválasztási problémát elemeztem részletes modellező számításokkal, meghatározva a műveleti paraméterek optimális értékeit.

Binér szakaszos desztillációval a DKM eltávolítása nem lehetséges, mivel a relatív illékonyság ($\alpha_{A,B}$) nagyon közel esik az egységhez alacsony aceton koncentrációknál, ezért ágenst kell alkalmazni az elválasztás elősegítéséhez.

a. Szakaszos ágensadagolás

Először a hagyományos szakaszos ágensadagolású heteroazeotrop desztillációt tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy kétfázisú refluxot kell alkalmazni, és hogy a kondenzátum szétválasztása dekantálással nem szükséges, mivel a szétválasztandó elegyben kicsi az aceton koncentráció, így a fázis szétválasztás előnye elvész a dekanter okozta holdup növekedéssel járó kedvezőtlen hatás miatt.

A vizsgált műveleti paraméterek a refluxarány és az ágens/sarzs arány. Megállapítottam, hogy magasabb ágens/sarzs arányoknál van optimális refluxarány.

b. Folyamatos ágensadagolás

Részletes modellező számítással igazoltam a megvalósíthatósági vizsgálatokból levont egyik következtetésemet, hogy az elválasztás megvalósítható csak extraktív oszloprészt (felső oszloprész nélkül) tartalmazó kolonnával is. A DKM/aceton elválasztás szemszögéből nézve minden esetben az optimális betáplálási hely a kolonna legfelső tányérja volt.

A reflux változásának hatásait különböző körülmények között vizsgáltam (pl.: állandó ágensfelhasználás és desztillátum mennyiség, illetve állandó ágens- és energiafelhasználás). Állandó ágens- és energiafelhasználásnál (a gyártási időt állandó értéken tartva) optimális refluxarányt állapítottam meg a DKM-kinyerést és aceton-veszteséget figyelembe véve.

8. tézis - Vegyes adagolás

Az irodalomban elsőként javasoltam a heterogén ágens vegyes adagolását, miszerint annak egy részét szakaszosan (0. lépésben; SF_0), másik részét folyamatosan a gyártási szakaszban (SF_2) alkalmazva. Bevezettem a heterogén ágensadagolási arány ($SF_0/(SF_0+SF_2)$) fogalmát, meghatároztam annak optimumát állandó teljes ágens- és energiafelhasználásnál. Közepes ágensadagolási aránynál (pl.: 0,5 mol/mol) mind a DKM-kinyerés, mind az aceton-veszteség jelentősen kedvezőbb, mint a szélső értékeknél.

A szakaszos, a folyamatos és a vegyes ágensadagolást összehasonlítva állandó energia- és ágensfelhasználásnál a legjobb eredményt (a legmagasabb DKM-kinyerést és a legalacsonyabb aceton-veszteséget) a vegyes adagolással értem el.

4. Eredmények alkalmazása

A kiterjesztett megvalósíthatósági módszer alkalmas nem csak a doktori értekezésben bemutatott kis relatív illékonyságú elegyek vizsgálatára, hanem azeotrop elegyekre is. A módszer továbbá alkalmas az úgynevezett „hibrid művelet” vizsgálatára is.

Az értekezésben egy ipari elválasztási probléma megoldására is javaslatot teszek, mely későbbiekben az iparban bevezetésre kerülhet.

A bemutatott heteroazeotrop rektifikációs eljárások más elegyek elválasztásánál is hasznosíthatók, elsősorban a gyógyszer– és finomvegyszer–gyártás területén. A már meglévő szakaszos rektifikáló berendezések könnyen, igen csekély költséggel alkalmassá tehetőek a folyamatos és vegyes adagolású szakaszos heteroazeotrop desztillációs eljárások alkalmazásához. (Ez mindössze egy betáplálási hely kialakítását, és egy adagoló szivattyú alkalmazását igényli.)

5. A kutatások folytatása

A doktori értekezésemben egy kis relatív illékonyságú elegy szakaszos heteroazeotrop desztillációval (szakaszos és folyamatos ágensadagolású) történő elválasztását vizsgáltam. A későbbiekben további elegytípusok (minimális forrpontú és maximális forrpontú azeotrop elegyek) elválasztását is megvizsgáljuk.

A megvalósíthatósági módszerünket alkalmassá tettük az úgynevezett „hibrid művelet” vizsgálatára is, melynek részletes elemzését már megkezdtük.

Az utóbbi években igen gyakran vizsgálták a nem hagyományos kolonna konfigurációjú (középadagolású („middle-vessel”), többtartályos („multi-vessel”) rektifikáló berendezésben történő desztillációt, mely berendezések vizsgálatát a kutatócsoportunk (Láng és munkatársai) is megkezdte. Érdemes megvizsgálni e konfigurációkat a heteroazeotrop desztillációra való alkalmasság szempontjából.

Publikációs jegyzék

Idegen nyelvű publikációk

a, Külföldön megjelent idegen nyelvű folyóiratcikk

1. **Modla** G., P. Lang, B. Kotai, K. Molnar: „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding", *AIChE J.*, 49, 2533-2552 (2003).
2. Lang P., B. Kotai, G. **Modla** et K. Molnar: „Réctification hétéroazéotropique d'un mélange de volatilité relative faible avec alimentation continue de l'entraîneur", *Journal of the Univ. of Chem. Tech. and Met.,* 37 (5), 135-140 (2002).
3. Lang P., G. **Modla**, B. Benadda, Z. Lelkes: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding: I. Feasibility studies", *Comp. Chem. Eng.,* 1665-1671 (2000a).
4. Lang P., G. **Modla**, B. Kotai, Z. Lelkes, P. Moszkowicz: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding: II. Rigorous simulation results", *Comp. Chem. Eng.*, 1429-1435 (2000b).
5. Lang P., Z. Lelkes, M. Otterbein, B. Benadda, G. **Modla**: „Feasibility Studies for Batch Extractive Distillation with a Light Entrainer", *Comp. Chem. Engn*., 23, S93-96 (1999).

b. Nemzetközi konferencia-kiadványban megjelent publikáció

6. **Modla** G., P. Lang, B. Kotai and K. Molnar: „Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous Entrainer Feeding: I. Feasibility Studies", *PSE2003, Computer Aided Chemical Engineering*, 15, 974-977 (2004).
7. Lang P., G. **Modla**, B. Kotai: „Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous Entrainer Feeding: II. Rigorous Simulation Results", *PSE2003, Computer Aided Chemical Engineering*, 15, 906-909 (2004).
8. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Azeotropes of Minimum Boiling Point", *CHISA 2004 konf., megj. előtt* (2004b).
9. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Heteroazeotropic Rectification under Continuous and Mixed Entrainer Feeding", *CHISA 2004 konf., megjelenés előtt*, (2004c).
10. **Modla** G., P. Lang, K. Molnar: „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding: Feasibility Studies", *Proc. of 6-th World Congr. of Chem. Engng.,* Australia, (on CD, 10p), (2001).

11. Lang P., Z. Lelkes, M. Otterbein, G. **Modla**, B. Benadda: „Batch Extractive Distillation with a Low Boiling Separating Agent", *Proceedings of 13th Int. Congr. of Chem. and Proc. Engng*, p64 (1998).

c. Magyarországon megjelent, idegen nyelvű publikációk

12. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes", *MicroCAD 2004, Int. Sci. Conf.*, ISBN 963-661-612, 71-76 (2004d).
13. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: "Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes", *CAPE Forum 2004*, megj. előtt, Veszprém, (2004e).
14. Láng P., Kótai B., **Modla** G., Molnár K.: „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding", *Mechanical Engineering*, Springer, 1, 401-405 (2002).
15. P. Lang, Z. Lelkes, G. **Modla:** „Reverse Extractive Distillation", *Mechanical Engineering*, Springer, 2, 400-404 (2000).

Magyar nyelvű publikációk

16. **Modla** G., Láng P., Kótai B., Molnár K.: „Szakaszos heteroazeotrop rektifikálás az azeotropképző folyamatos adagolásával", *Műszaki Kémiai Napok 03'*, ISBN-93-7172-99-8, 219-224 (2003a).
17. Láng P., Kótai B., **Modla** G.: „A szakaszos extraktív desztilláció, mint hibrid művelet: minimális forrpontú azoetropok szétválasztása", *Műszaki Kémiai Napok 03'*, ISBN-93-7172-99-8, 225-230 (2003).
18. Láng P., **Modla** G., Kótai B., Lelkes Z.: „Maximális forrpontú azeotrop elegyek elválasztása szakaszos homoazeotrop desztillációval, nehéz szolvenssel", *Műszaki Kémiai Napok 02'*, 420-421, (2002a).
19. Láng P., Kótai B., **Modla** G., Molnár K.: „Kis relatív illékonyságú elegyek szétválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással", *Műszaki Kémiai Napok 02'*, 422-423, (2002b).
20. Láng P., Lelkes Z., P. Moszkowicz, M. Otterbein, **Modla** G.: „Egy új hatékony szétválasztó művelet: A szakaszos extraktív desztilláció", *V. Vegyipari Gépészeti Konferencia 1999,* Előadásösszefoglaló 123-131, MKE Kiadványa, (1999a).
21. Láng P., **Modla** G., Kótai B.: „Maximális forrpontú elegyek szétválasztása szakaszos extraktív desztillációval", *V. Vegyipari Gépészeti Konferencia 1999*., Előadásösszefoglaló 211-217, MKE Kiadványa, (1999b).

Nem publikáció értékű munkák

a. Szóbeli előadás

22. Láng P., Lelkes Z., **Modla** G.: „Szakaszos extraktív desztilláció műveleti politikái”, *MTA Vegyipari Műveleti Munkabizottsági ülés*, MKN’ 97 Veszprém

b. Poszter

23. Láng P., **Modla** G. et al.: „Maximális forrpontú azeotrop elegyek elválasztása szakaszos homoazeotrop desztillációval”, *Ipari Nyílt Napok*, BME, (2002).
24. Kotai B., P. Lang, G. **Modla**: ”Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes”, *Gépészet 2004 konf.,* (2004a).

c. Egyéb

25. Láng P., **Modla** G., Kótai B.: „Szakértői jelentés metanol tartalmú aceton-víz elegy regenerálásának laboratóriumi kísérleteihez”, (2001).

Hivatkozások

Lang P., **Modla** G., B. Benadda, Lelkes Z.: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding. I. Feasibility Studies”, *Comput. Chem. Eng*. (Anglia, IF= 0,709), 24, 1665-1672 (2000).

1) Guo Z, Ghufran M, Lee JW Feasible products in batch reactive distillation
AICHE J 49 (12): 3161-3172 DEC 2003
2) Cui XB, Yang ZC, Zhai YR, et al. “Batch extractive distillation in a column with a middle vessel” *Chinese J Chem Eng* 10 (5): 529-534 (2002).
3) Rodriguez-Donis I, Gerbaud V, Joulia X „Feasibility of heterogeneous batch distillation processes” *AIChE Journal* 48 (6): 1168-1178 (2002).
4) Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. "Entrainer selection rules of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2729-2741 (2001).

Lang P., **Modla** G., Kotai B., Lelkes Z., P. Moszkowicz: „Homoazeotropic Distillation of Maximum Azeotropes in a Batch Rectifier with Continuous

Entrainer Feeding. II. Rigorous Simulation Results", *Comput. Chem. Eng*. (Anglia, IF= 0,709), 24, 1429-1436 (2000).

5) Cui XB, Yang ZC, Zhai YR, et al. "Batch extractive distillation in a column with a middle vessel" *Chinese J Chem Eng* 10 (5): 529-534 (2002).
6) Rodriguez-Donis, Gerbaud V, Joulia X „Feasibility of heterogeneous batch distillation processes" *AIChE Journal* 48 (6): 1168-1178 (2002).
7) Low KH, Sorensen E „Optimal operation of extractive distillation in different batch configurations" *AIChE Journal* 48 (5): 1034-1050 (2002).
8) Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. "Entrainer selection rules of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2729-2741 (2001).

Lang P., Lelkes Z., B. Benadda, M. Otterbein, **Modla** G.: „Feasibility Studies for Batch Extractive Distillation with a Light Entrainer", *Comput. Chem. Engng.* (Anglia, IF= 0,709), 23, S93-96 (1999).

9) Rodriguez-Donis I, Gerbaud V, Joulia X „Feasibility of heterogeneous batch distillation processes" *AIChE Journal* 48 (6): 1168-1178 (2002).
10) Rodrigez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. "Entrainer selection rules of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2729-2741 (2001).

Modla G., Lang P., Molnar K., „Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding: Feasibility Studies". *6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, 1-10 (on CD), (2001).

11) Rodriguez-Donis Y., J. A. Equijarosa, V. Gerbaud and X. Joulia (2003). „Heterogeneous Batch Extractive Distillation of Minimum Boiling Azeotropic Mixtures". *AIChE Journal*, 49 (12), 3074-3083 (2003).

6. Irodalmi hivatkozások a tézisfüzetben

26. Lang P., Yatim H., Moszkovicz P., Otterbein M., "Batch extractive distillation under constant reflux ratio", *Comp. Chem. Eng.,* 18, 1057, (1994).
27. Lelkes Z., Lang P., Moszkovicz P., Benadda B., Otterbein M., „Batch extractive distillation: the process and the operational policies", *Chem. Eng. Sci.*, 53,1331, (1998a).

28. Lelkes Z., Lang P., Benadda B., Moszkovicz P., ”Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectifier”, *AIChE J.*, 44, 810, (1998b).
29. Lelkes Z., Lang P., Otterbein M.: „Feasibility and Sequencing Studies for Homoazeotropic Distillation in a Batch Rectifier with Continuous Entrainer Feeding”, *Comput. Chem. Eng.*, 22, S653-656 (1998c).
30. Modla G., ”Inverz Extraktív Szakaszos Sztrippelés modellezése”, *Diplomamunka,* (1997).
31. Stichlmair J.G., J.R. Fair ”Distillation Principles and Practices”, *Wiley-VCH*, New York, ISBN: 0-471-25241-7, (1998).

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Doktori Tézisfüzetei

Gépészmérnöki Kar Doktori Tanácsa

Írta:

Modla Gábor
okleveles szervező-mérnök

„Erősen nem-ideális elegyek elválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással”

című témakörből,

amellyel a PhD fokozat elnyerésére pályázik

Budapest, 2004.

Separation of highly non-ideal mixtures with batch heteroazeotropic rectification

Abstract

The separation of a low-relative-volatility, zeotropic mixture in a batch rectifier with a selective entrainer is studied by means of feasibility and rigorous simulation calculations. Besides the traditional batch addition the continuous feeding of the entrainer is also investigated. For the assessment of the feasibility of the heteroazeotropic distillation in a batch rectifier a new method is presented extending the former methods published for the batch homoazeotropic distillation. The method is based on the analysis of the map of the possible overall liquid composition profiles containing also the heterogeneous liquid boiling envelope. The results obtained for batch addition and continuous feeding of the entrainer are compared. The influence of the most important operational parameters is also studied. The results are presented for the mixture dichloromethane – acetone by using water as a heterogeneous entrainer.

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar

Erősen nem-ideális elegyek elválasztása szakaszos heteroazeotrop rektifikálással

PhD értekezés

Modla Gábor
okleveles szervező-mérnök

Budapest, 2004.

PhD Értekezés – Modla Gábor, 2004.