

# Azeotropokat tartalmazó terner elegy elválasztása szakaszos nyomásváltó desztillációval

*Separation of a ternary homoazeotropic mixture by pressure swing batch distillation*

**Modla G. és Láng P.**

*BME Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék*

*1521 Budapest, Műegyetem rkp. 3-5*

## Summary

The separation of a ternary mixture (n-pentane-acetone-cyclo-hexane) with two binary minimum azeotropes is studied by feasibility studies and rigorous simulation calculations. By the feasibility studies based on the analysis of the vessel paths in the residue curve maps at the two different pressures ( $P^I$ ,  $P^{II}$ ) the separation steps are determined for the two configurations studied (batch stripper (BS), double column batch stripper (DCBS)). The rigorous calculations are performed by the CCDColum professional dynamic flow-sheet simulator.

For the DCBS two operational policies are compared:

1. The production is begun in each column immediately when the bottoms reaches its prescribed purity.
2. The production is begun in both columns at the same time (when both bottoms have already reached the prescribed purity.)

For both operational policies the optimal distribution of the liquid ( $\eta=L^I/L_{total}$ ) leaving the common top vessel between the two columns, for which the energy consumption is minimal is determined.

Policy 1 gave more favourable results (lower energy consumption, wider operating region).

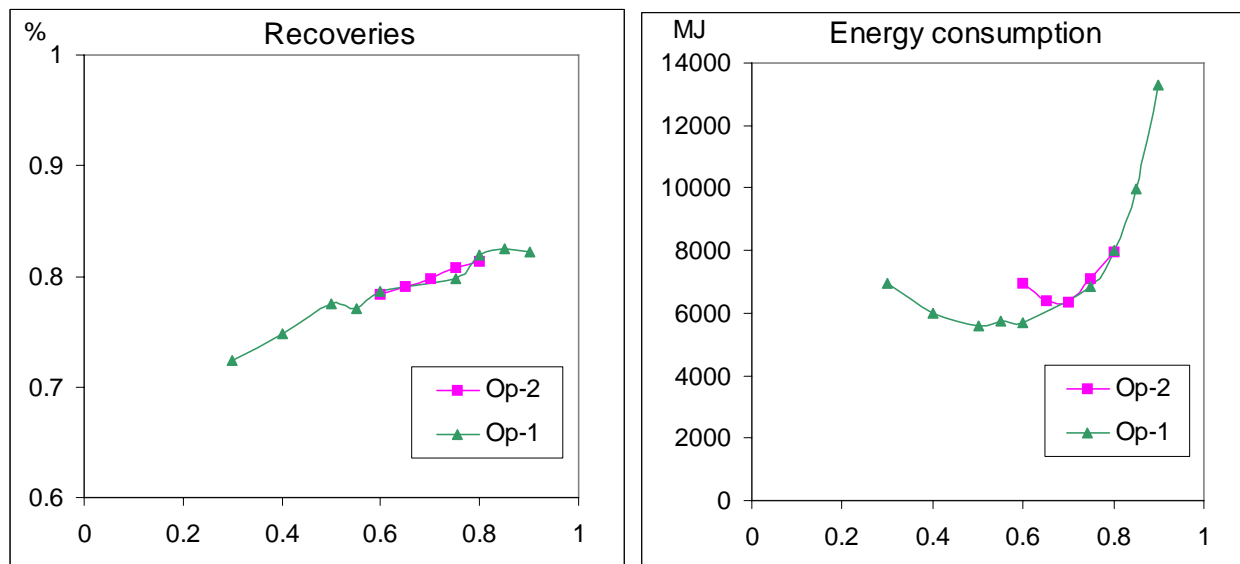


Fig. 1. Recoveries (a) and total energy consumption (b) at different liquid distribution ratios ( $\eta$ ) for the two DCBS operational policies

*Absztrakt:* Egy, két binér minimális azeotropot tartalmazó terner elegy (n-pentán-aceton-c-hexán) nyomásváltó szakaszos desztillációval (NYVSZD) történő szétválaszthatóságát tanulmányozzuk megvalósít-hatósági vizsgálatokkal és részletes modellező számításokkal. A megvalósíthatósági vizsgálatokkal, mely a maradékgörbe térképek elemzésén alapulnak, meghatározzuk az egyes kolonna konfigurációknál (egy és két oszlopos szakaszos sztripper) alkalmazandó műveleti lépéseket. A részletes modellezést professzionális dinamikus folyamat-szimulátorral végezzük. A számításokat ipari méretű berendezésekre végezzük. A dupla kolonnás szakaszos sztripper berendezésre két üzemviteli módot hasonlítunk össze.

## 1. Bevezetés

A *desztilláció* az egyik leggyakrabban alkalmazott szétválasztó eljárás a vegyiparban, mely a folyadékelegy komponensei illékonyságának különbségén alapul. Azeotropot tartalmazó elegyek elválasztásához valamilyen speciális desztillációs eljárást kell alkalmaznunk, mint például nyomásváltó (NYVD), extraktív vagy heteroazeotrop desztillációt.

A *szakaszos desztilláció* (SZD) mindig is fontos szerepet játszott a szezonális, bizonytalan, alacsony kapacitású illetve nagy tisztaságú kémiai anyagok gyártásában. Ennek a műveletnek kulcsfontosságú szerepe van a gyógyszer és számos más iparban is, valamint a hulladék oldószer elegyek regenerálásában. A szakaszos desztilláció legfontosabb előnye a folyamattal szemben, hogy egy egyszerű berendezéssel is sokféle elegy kezelhető. Még többkomponensű rendszerek is szétválaszthatók egyetlen oszlopban.

Számos elegy képez olyan azeotropot, melynek összetétele változik a rendszer nyomásának megváltoztatásával, ezek a *nyomásérzékeny azeotropok*. Lewis (1928) volt az első, aki javaslatot tett az azeotrop elegyek *nyomásváltó desztillációjára*. Ezt az eljárást ajánlotta még pl. Black(1980); Abu-Eshah és Luyben(1985); Chang és Shis(1989) is.

Knapp és Doherty (1992) kifejlesztettek egy új eljárást, melyben a *nyomásváltó folyamatos desztillációt hordozó hozzáadásával* kombinálták. A hordozó alkalmazása nagymértékben megnöveli a művelettel szétválasztható binér azeotrop elegyek számát.

Repke és munkatársai (2006) egy minimális forrpontú homoazeotrop elegy (acetonitril-víz) szétválasztását vizsgálták nyomásváltó

desztillációval szakaszos rektifikálás és sztipplés esetére. *Féltüzemi mérések és részletes modellező számítások* eredményeit közölték. A szerzők célja sokkal inkább a nyomásváltó desztilláció kísérleti tanulmányozása volt, mint a művelet megvalósíthatóságának kimerítő elméleti vizsgálata.

A fent említett szerzők egyike sem vizsgálta az azeotropot tartalmazó, háromkomponensű elegyek szétválasztását.

Munkánk célja egy, két binér minimális azeotropot tartalmazó terner elegy (n-pentán-aceton-c-hexán) nyomásváltó szakaszos desztillációval (NYVSZD) történő szétválaszthatóságának tanulmányozása megvalósíthatósági vizsgálatokkal és részletes modellező számításokkal. A megvalósíthatósági vizsgálatokkal, melyek a maradékgörbe-térképek elemzésén alapulnak, meghatározzuk az egyes kolonna konfigurációknál (egy- és kétoszlopos szakaszos sztripper (Modla és Láng, 2008)) alkalmazandó műveleti lépéseket. A részletes modellezést a ChemCad professzionális folyamat-szimulátorral (CCDCOLUMN program) végezzük. A számításokat ipari méretű berendezésekre végezzük. A dupla kolonnás szakaszos sztripper berendezésre két üzemviteli módot hasonlítunk össze.

## 2. Megvalósíthatósági módszer

Először röviden ismertetjük a megvalósíthatóság vizsgálatára alkalmazott módszert, majd megvizsgáljuk a különböző kolonnakonfigurációk megvalósíthatóságát. A megvalósíthatósági vizsgálatok során feltételeztük a maximális (tökéletes) szétválasztást. Ez a következő feltevésekből áll:

- végtelen tányérszám,
- igen magas reflux- és visszaforrallási arány,
- elhanyagolható folyadék hold-up a tányérokon,
- elhanyagolható gőz hold-up.

A módszer a fenéktermékek (folyamatos terméklevétel mellett) és a tartálymaradék megvalósítható összetételének elemzésén alapul. Mivel háromkomponensű elegyekkel foglalkozunk a megvalósíthatósági vizsgálatokban a maradékgörbe térképeket fogjuk használni.

### 2.1 Maradékgörbe-térképek osztályozása

A maradékgörbe-térkép fogalmát először Schreinemakers (1901) 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 (1978) adták meg, akik közönséges, nemlineáris differenciálegyenletekkel írták le az egyszerű desztillációt. Terner elegyek desztillációs elválasztásának elemzéséhez leggyakrabban alkalmazott eszköz a maradékgörbe térképek elemzése. Gurikov (1958) volt az első, aki meghatározta az azeotropia szabályát és megadta a terner elegyek termodinamikai topológiáját. Később Serafimov (1970) adta meg a lehetséges maradékgörbék osztályozását, 26 csoportba sorolva azokat. A maradékgörbék még részletesebb osztályozását javasolta Matsuyama és Nishimura (1977), akik figyelembe vették az egyes komponensek forráspont szerinti sorrendjét is. Napjainkban a szakirodalomban az elegyek azonosításához ezt a két osztályozást alkalmazzák.

Ezen osztályozások nem veszik figyelembe azt, hogy nyomás változtatásával az azeotrop összetétel megváltozhat, az azeotrop megszűnhet illetve a komponensek illékonysága sorrendje megváltozhat. Elsőként Modla és m társai (2008) vetették fel szükségességét, hogy ezeket az osztályozásokat pontosítani kellene a nyomás-érzékeny azeotropot tartalmazó elegyekre.

A Matsuyama és Nishimura-féle (M&N) *maradékgörbe-térkép osztályozás* a következőképpen történik. Az azonosító első három karaktere jellemzi a binér azeotropokat (rögzített sorrendjük: L(könnnyű)-I(közbenső), I-H(nehéz), H-L): **0**: nincs azeotrop; **1**: minimális forráspontú azeotrop pont, mely instabil csomópont; **2**: minimális forráspontú azeotrop pont, mely nyeregpont; **3**: maximális forráspontú azeotrop pont, mely stabil csomópont; **4**: maximális forráspontú azeotrop pont, mely nyeregpont. A jelölés egy betűvel folytatódik, mely a terner azeotropra vonatkozik: **m**: minimális forráspontú terner azeotrop pont, mely instabil csomópont; **M**: maximális forráspontú terner azeotrop pont, mely stabil csomópont; **S**: közbenső forráspontú terner azeotrop pont, mely nyeregpont.

A fenti osztályozás nem ad semmilyen információt az azeotrop nyomásérzékenységre, ami pedig lényegesen befolyásolja az elegy szétválasztására alkalmazható módszereket. Ezért a módszer következő kiterjesztését javasoljuk. Az N&M szám után jelöljük **P** betűvel, az adott azeotrop összetétel esetleges nyomás-érzékenységét. Terner azeotrop esetén a terner azeotropot jelölő betű után kerülne ez a jelölés.

Ha a nyomás változtatásával valamelyik azeotrop megszűnik, vagy a komponensek illékonysági sorrendje megváltozik, a maradékgörbe-térkép osztályát mindkét nyomáson meg kell adni.

### 3. Kolonna konfigurációk

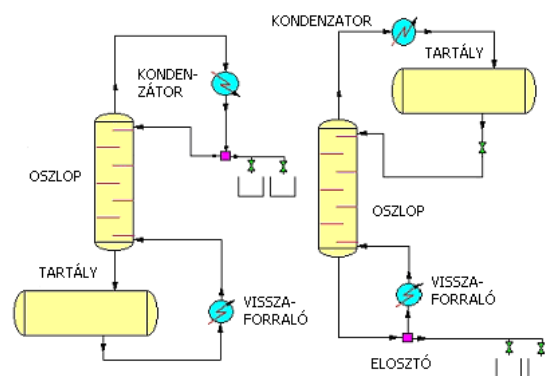
A NYVSZD egy- vagy kétkolonnás rendszerrel valósítható meg. Az azeotrop miatt a tiszta komponenseket csak két különböző nyomáson lehet gyártani.

#### 3.1 Egyoszlopos rendszerek

A nyomásváltás csak időben oldható meg, ezért, ahhoz, hogy a komponenseket tisztán megkapjuk legalább két gyártási lépés szükséges. A NYVD *szakaszos rektifikálóban* vagy *szakaszos sztripperben* is megvalósítható.

A betáplálást (sarzsot) az alsó (rektifikáló, 1.a ábra) vagy felső (sztripper, 1.b ábra) tartályba töltjük be. A terméket folyamatosan vesszük el felülről (rektifikáló) vagy alulról (sztripper) a termék-gyűjtő tartályba.

A betáplálás összetételétől és maradékgörbe-térkép típusától függ, hogy az egyes lépésekben tudunk-e tiszta komponenseket gyártani.



1. ábra Egy kolonnás berendezések  
a. szakaszos rektifikáló b. szakaszos sztripper

#### 3.2 Kétoszlopos konfigurációk

A kétoszlopos konfigurációk (pl. *dupla oszlopos szakaszos sztripper* (DOSZSZ)) egy közös tartályból és két azonos típusú (két rektifikáló vagy két sztripper) oszloprészből állnak (2. ábra), melyek különböző nyomáson üzemelnek. Az oszlopok eltérő nyomása teszi lehetővé, hogy egyszerre gyártsunk akár két tiszta komponenst is. A dupla oszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ) minimális forráspontú nyomásérzékeny azeotropok elválasztására alkalmas.

Az elegy (kiterjesztett) M&N osztálya: 1P-2-0.

Technológiai lépések egyszlopos berendezésnél

a. Sarzsösszetétel a H tartományban:

1. A H komponens eltávolítása a rendszerből szakaszos sztripperrel (a maradék I-L elegy).
2. L/I szétválasztás nyomásváltó szakaszos sztripperrel.

b. Sarzsösszetétel a H tartományon kívül:

Ebben az esetben NYVSZD-t kell alkalmazni már a turner területen is:

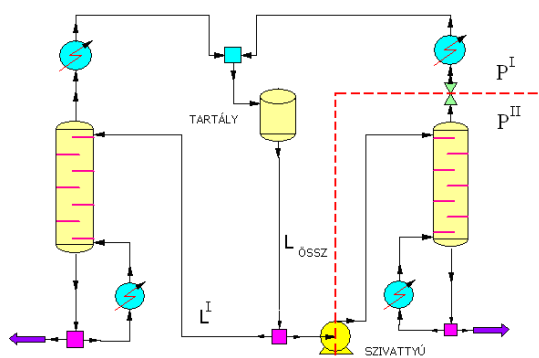
0. Előkészítő lépés: a tartály összetételének bevittele az  $Az_{LI}^I - Az_{LI}^{II} - Az_{IH}$  területre.

1. Az első gyártási sorozatban fenéktermékként felváltva kapjuk a tiszta H és tiszta I komponenseket, amíg a tartályösszetétel el nem éri az L-I oldalt.
2. A második gyártási sorozatban fenéktermékként felváltva kapjuk a tiszta I és tiszta L komponenseket.

Technológiai lépések kétoszlopos berendezésnél

a. Sarzsösszetétel a H tartományban:

1. A H komponens eltávolítása a rendszerből az egyik kolonna működtetésével (a maradék L-I elegy).



2. ábra  
Dupla oszlopos szakaszos stripper

4. Megvalósíthatósági vizsgálatok

A vizsgált turner elegy (n-pentán-aceton-c-hexán) gőz-folyadék egyensúlyi adatai a 1. táblázatban találhatóak. Az elegy komponensei két minimális forrpontú azeotropot képeznek. Az egyik azeotrop (aceton-n-pentán) nyomás-érzékeny, míg a másik (c-hexán-aceton) nem az.

A c-hexán (H) és aceton (I) komponensek stabil csomópontok, az n-pentán (L) nyeregpont (3.a ábra). Az  $Az_{IH}$  azeotrop nyeregpont (nem nyomás-érzékeny), az  $Az_{LI}$  azeotrop, mely az instabil csomópont, helyzete a nyomástól függ (3.b. ábra).

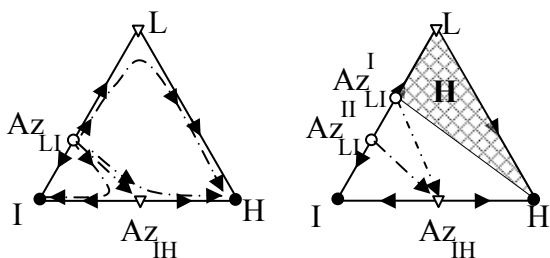
	Forrpont, $P^I=1,01$ bar	Forrpont $P^{II}=10$ bar
n-pentán (L)	36,07	124,74 °C
aceton (I)	56,25 °C	142,98 °C
c-hexán (H)	80,72 °C	182,31 °C

a. A tiszta komponensek adatai

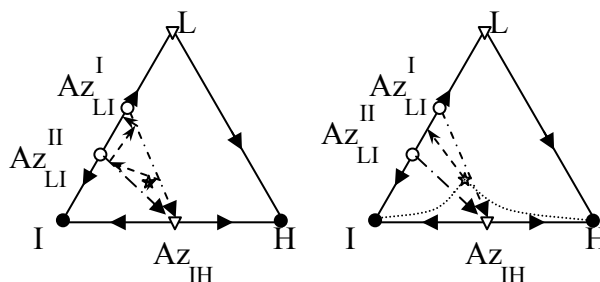
	1,01 bar	10 bar
n-pentán-aceton	32,75 °C 0,75-0,25	116,99 °C 0,67-0,33
aceton-c-hexán	53,95 °C 0,77-0,23	140,27 °C 0,79-0,21

b. Azeotrop adatok (hőm., összetétel)

1. táblázat Gőz-folyadék egyensúlyi adatok



3. ábra a. Maradék-görbe térkép b. NYVSZD tartományok



a. egyszlopos

b. kétoszlopos

4. ábra A tartály nyomvonal (---) ill. x-profilok (---)

2. L/I szétválasztás a két kolonna, különböző nyomáson való működtetésével.

b. Sarzsösszetétel a H tartományon kívül:

0. Előkészítő lépés: a tartály összetételének bevittele az  $Az_{LI}^I - Az_{LI}^{II} - Az_{IH}$  területre csak az egyik kolonna működtetésével.

1. H és I komponensek gyártása a két kolonna fenéktermékeként (a tartályban L-I elegy marad).
2. L és I komponensek gyártása a két kolonna fenéktermékeként.

Részletes modellezéssel csak a dupla oszlopos konfigurációt (DOSZSZ) vizsgáljuk, mert ha a sarzsösszetétele:

- az I. tartományban van, akkor az egyoszlopos esetben a feladat visszavezethető binér elválasztásra,  
 - az I. tartományon kívül van, akkor az egyoszlopos berendezéssel csak nagyon sok -nyomásváltással kezdődő- lépéssel lehet elfogadható kinyeréseket elérni.

## 5. Részletes modellező számítások

A sarzs mennyisége  $1 \text{ m}^3$  (13,42 kmol), az alábbi összetétellel:

	<i>n</i> -pentán ( <i>L</i> )	aceton ( <i>I</i> )	<i>c</i> -hexán ( <i>H</i> )
mol%	19,3	64,5	16,2
tf%	25,6	54,3	20,1

A szétválasztási követelmény: 98 mol% tisztaságú termékek. A dupla oszlopos szakaszos sztripperek mindkét oszlopa 40 elméleti tányért tartalmaz ( $N^I=N^{II}=40$ ).  $P^I=1 \text{ bar}$   $P^{II}=10 \text{ bar}$ , a tányér hold-up: 2 liter/tányér.

A közös felső tartályból a két oszlopra összesen elvitt folyadékáram:  $L_{\text{össz}}=10 \text{ m}^3/\text{h}$  (kb. 11,6 kmol/h).

Vizsgálataink során a terméktisztaságot rögzítettük, melyet változó visszaforralási aránnyal biztosítottunk. Különböző folyadék-elosztási arányoknál ( $\eta=L^I/L_{\text{össz}}$ ) kerestük az optimális működési feltételeket (minimális energia fogyasztás). Két különböző üzemi módot vizsgáltunk meg, és hasonlítottunk össze:

1. Az egyik kolonna, amelyiknek a fenékterméke elérte a kellő tisztaságot, azonnal megkezdte a termék gyártását.

2. A gyártás mindkét kolonnával csak akkor kezdődik, amikor már mindkét fenéktermék elérte a kellő tisztaságot.

Mindkét esetben két gyártási lépés lehetséges:

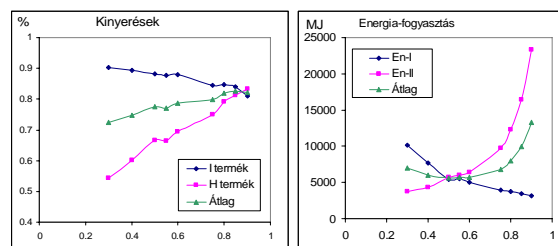
1. lépés *H* és *I* gyártása
2. lépés *L* és *I* gyártása

Esetünkben a kiindulási elegy összetétele miatt csak az első valósítható meg, mert annak végén oly kevés a maradék mennyisége, hogy azt már nem lehet az adott ipari berendezésben szétválasztani.

### 5.1 1. üzemi mód

#### 1. lépés *H* és *I* gyártása

A folyadék-elosztási arány növelésével a *H* termék kinyerése növekszik, az *I* terméké csökken (5.a ábra). Az átlagos kinyerés kissé növekszik. Az átlagos energia-fogyasztásnak minimuma van  $\eta=0,55$  esetén (5.b ábra).

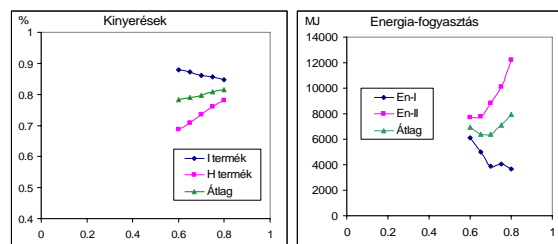


5. ábra Az  $\eta$  folyadék-elosztási arány hatása a kinyerésekre (a) és az energiafogyasztásra (b) az 1. üzemi módnál

### 5.2 2. üzemi mód

#### 1. lépés *H* és *I* gyártása

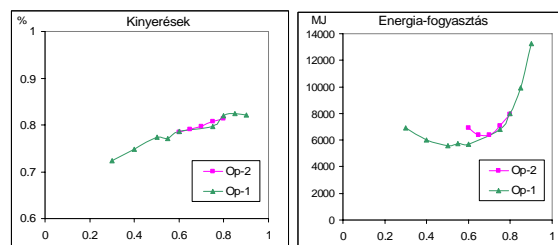
A folyadék-elosztási arány növelésével a *H* termék kinyerése növekszik, az *I* terméké csökken (6.a ábra). Az átlagos kinyerés kissé növekszik. Az átlagos energia-fogyasztásnak minimuma van  $\eta=0,65$  esetén (6.b ábra). Meg kell jegyezni, hogy 0,6 alatti folyadék-elosztási aránynál az előírt terméktisztaság nem volt elérhető.



6. ábra Az  $\eta$  folyadék-elosztási arány hatása a kinyerésekre (a) és az energiafogyasztásra (b) a 2. üzemi módnál

### 5.3 Az üzemi módok összehasonlítása

A különböző üzemi módokkal a kinyerés szempontjából azonos eredményeket értünk el, de az energia-fogyasztás kedvezőbb volt az 1. üzemi módnál (7. ábra). További előnye ennek az üzemi módnak, hogy szélesebb folyadék-elosztási tartományban alkalmazható, ami a folyamat szabályozása szempontjából előnyös.



7. ábra Az üzemi módok összehasonlítása

A két üzemi módnál az energiaminimum helye eltérő.

## 6. Összefoglalás

A n-pentán-aceton-c-hexán elegy nyomásváltó szakaszos desztillációval (NYVSZD) történő szétválaszthatóságát tanulmányoztuk megvalósíthatósági vizsgálatokkal és részletes modellező számításokkal.

A megvalósíthatósági vizsgálattal meghatároztuk az egyes kolonnakonfigurációknál (egy- és kétszlopos szakaszos sztripper) alkalmazandó műveleti lépéseket. Megállapítottuk, hogy a kiindulási összetételtől függ, hogy az egy- vagy a kétszlopos berendezést előnyös-e alkalmazni.

A részletes modellezést a ChemCad professzionális folyamat-szimulátor csomag CCDColumn programjával végeztük, egy adott elválasztási feladatra. A dupla kolonnás szakaszos sztripper berendezésre két különböző üzemi módot hasonlítottunk össze. Megállapítottuk, hogy a két üzemi móddal azonos kinyerések érhetők el, de az az üzemi mód, mely megengedi, hogy azzal az oszloppal, amelyiknek a fenékterméke már elérte a kellő tisztaságot, azonnal megkezdjük a termék gyártását, energetikailag kedvezőbb. További előnye ennek az üzemi módnak, hogy szélesebb működési tartományban alkalmazható.

## Irodalom

- Abu-Eishah S. I., Luyben W. L. „Design and Control of Two-Column Azeotropic Column Azeotropic Distillation System”, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 24, 132-140 (1985)
- Black C. „Distillation Modelling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasahol”, *Chem. Eng. Prog.*, 76, 78-85, (1980)
- Chang T., Shih T. T. „Development of an Azeotropic Distillation Scheme for Purification of Tetrahydrofuran”, *Fluid Phase Equilib.*, 52, 161, 161-168. (1989)
- Doherty M. F., J. D. Perkins, „On the dynamics of distillation process-I”, *Chem. Eng. Sci.* 33, 281-301, (1978)
- Gurikov, Y. V. „Structure of the vapor-liquid equilibrium diagrams of ternary homogeneous solutions”, *Russ. Journal of Physical Chem.*, 32(9), 1980-1996 (abstract in English) (in Russian) (1958)
- Knapp J. P. and M. F. Doherty „A new pressure swing-distillation process for separating homogeneous Azeotropic Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 346-357, (1992)
- Matsuyama, H., H. Nishimura, „Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor-

Liquid Equilibria”, *J. Chem. Eng. Japan*, 10, 181. (1977)

- Modla G. and P. Lang, „Feasibility of new pressure swing batch distillation methods”, *Chem. Eng. Sci.* közlésre elfogadva (2008)
- Modla G., P. Lang and A. Kopasz, „Entrainer selection for pressure swing batch distillation”, közlésre elfogadva, ESCAPE-18, Lyon (2008)
- Lewis W. K. „Dehydrating Alcohol and the Like”, *U.S. Patent*, 1, 676, 700, July 10, (1928)
- Repke J. U., Klein A., Bogle D., Wozny G., „Pressure Swing Batch Distillation for Homogenous Azeotropic Separation”, *ICHEME Symposium Series*, No. 152, 709-718, (2006)
- Schreinemakers F. A. H. „Dampfdrucke Ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Dritte Abhandlung”, *Z. Phys. Chem.*, 36, 710-740, (1901)
- Serafimov, L.A. „The Azeotropic Rule and the Classification of Multicomponent Mixtures VII. Diagrams for Ternary Mixtures”. *Russ. J. Phys. Chem.* 44(4), 567-571, (1970)

## Köszönetnyilvánítás

Munkákat az OTKA támogatta (projekt szám: T-049184).

## Függelék

### Gőz-folyadék egyensúlyi paraméterek:

a. Antoine-konstansok :

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

ahol p gőznyomás [torr],

T hőmérséklet [K]

komponens	A	B	C
n-pentán (L)	15,993	2554,6	-36,25
aceton (I)	16,732	2975,9	-34,52
c-hexán (H)	15,802	2797,6	-49,10

b. UNIQUAC paraméterek

i,j	$u_{ij}-u_{jj}$ cal/mol	$u_{ji}-u_{ii}$ cal/mol
L,I	571,98	-95,033
L,H	-48,806	71,682
I,H	-77,536	543,590