

Práca č. 15

Diferenciálna rektifikácia v náplňovej kolóne

Cieľ práce:

1. Určiť hodnotu výškového ekvivalentu teoretickej etáže laboratórnej náplňovej kolóny.
2. Získané údaje použiť na návrhový výpočet náplňovej kolóny na delenie modelovej zmesi diferenciálnou rektifikáciou pri konštantnej hodnote refluxného pomeru.

Teoretická časť

Rektifikácia je protiprúdový separačný proces, pri ktorom sa prúd pár vytvára čiastočným odparením zmesi vo varáku. Tento prúd postupuje nahor pozdĺž rektifikačnej kolóny, v ktorej dochádza ku kontaktu so stekajúcou kvapalnou fázou. Pri kontakte fáz dochádza ku obohacovaniu pár o prchavejšiu zložku delenej zmesi. Prúd pár, ktorý vystupuje z hornej časti kolóny (hlavy), vstupuje do kondenzátora. Časť kondenzátu sa vracia do kolóny ako spätný tok kvapalnej fázy. Separácia zložiek kvapalnej zmesi v rektifikačnej kolóne je výsledkom komplexného procesu čiastočného odparovania a čiastočnej kondenzácie pri súčasnom intenzívnom prestupe tepla medzi oboma fázami. Intenzívny styk fáz v kolóne sa dosahuje rôznymi zostavami alebo náplňou kolóny. V prípade, že kolóna je vyplnená tuhými telieskami alebo štruktúrovanou výplňou, hovoríme o náplňovej kolóne. Ku kontaktu pár s kvapalnou fázou dochádza na povrchu náplne po celej dĺžke kolóny.

Diferenciálna rektifikácia je pretržitý, poloprietokový proces, pretože surovina sa do varáka nadávkuje jednorázovo a v priebehu rektifikácie sa jej množstvo nedopĺňa. Po nábehu kolóny sa z kondenzátora pár neustále odoberá destilát ako jediný vystupujúci materiálový prúd. Proces diferenciálnej rektifikácie je neustálený pričom sa zloženie fáz na rôznych miestach kolóny s časom mení. Nakoľko sa zo zariadenia odvádza destilát, t.j. prúd s vyšším obsahom prchavejšej zložky v porovnaní so zložením kvapaliny vo varáku, obsah tejto zložky v kolóne sústavne klesá.

Pri zostavení materiálovej bilancie diferenciálnej rektifikácie musíme brať ohľad na bilancované obdobie. Ak berieme do úvahy len počiatočný a konečný stav, celkovú materiálovú bilanciu a materiálovú bilanciu prchavejšej zložky vyjadrujú rovnice

$$n_F = n_D + n_W \quad (15.1)$$

$$n_F x_F = n_D y_D + n_W w_W \quad (15.2)$$

kde n predstavuje látkové množstvo zmesi a x molový zlomok prchavejšej zložky v surovine (F), destiláte (D) a destilačnom zvyšku (W).

Vzťah medzi množstvom jednotlivých prúdov a ich zložením v prípade diferenciálnej rektifikácie ovplyvňuje tiež separačná účinnosť kolóny. Čím je deliaca účinnosť kolóny väčšia, tým viac sa líši okamžité zloženie destilátu, $y_{D\tau}$, od zloženia zvyšku, $x_{W\tau}$.

V diferenciálnom tvare opisuje materiálovú bilanciu v obohacovacej časti rektifikačnej kolóny rovnica

$$\ln \frac{n_F}{n_W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx_W}{y_{D\tau} - x_{W\tau}} \quad (15.3)$$

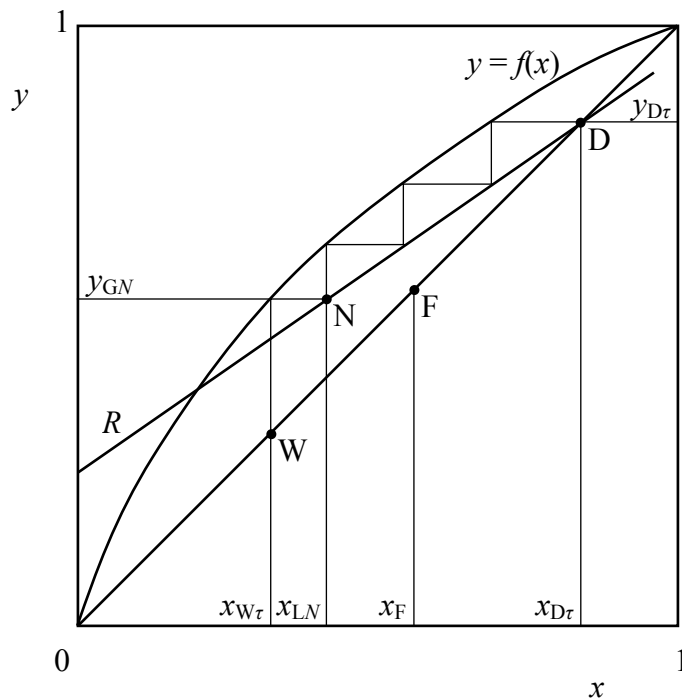
Spojením rovníc (15.1) až (15.3) dostaneme

$$\ln \frac{y_D - x_W}{y_D - x_F} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx_W}{y_{D\tau} - x_{W\tau}} \quad (15.4)$$

V prípade, že v priebehu diferenciálnej destilácie sledujeme len zmenu zloženia destilátu, vhodnou úpravou dokážeme diferenciálny tvar materiálovej bilancie prchavejšej zložky upraviť nasledovne

$$n_F x_F = \int_0^{n_D} y_{D\tau} dn_D + n_W w_W \quad (15.5)$$

pričom oddestilované množstvo prchavejšej zložky vypočítame integráciou okamžitých množstiev prchavejšej zložky v jednotlivých podieloch destilátu.



Obr. 15.1. Znázornenie okamžitého zloženia destilátu, $y_{D\tau}$, a zvyšku, $x_{W\tau}$, počas diferenciálnej rektifikácie v kolóne, ktorá pracuje pri refluxnom pomere, R , a spôsob odčítania počtu teoretických etáží.

Rovnako, ako v prípade etážovej kolóny dokážeme vyjadriť vzťah medzi okamžitým zložením kvapalnej, x_L , a parnej, y_G , fázy v ľubovoľnom priereze rektifikačnej kolóny.

Na tento účel používame rovnicu pracovnej čiary odvodenú z materiálovej bilancie prchavejšej zložky v danom priereze kolóny

$$y_G = \frac{R}{R+1}x_L + \frac{x_D}{R+1} \quad (15.6)$$

kde R je refluxný pomer, definovaný ako podiel tokov látkového množstva spätného toku kvapalnej fázy a destilátu

$$R = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_D} \quad (15.7)$$

Rovnica (15.6) bola odvodená pre prípad, že platia zjednodušujúce predpoklady použité v grafickej metóde návrhu destilačných kolón (McCabe–Thiele), t.j. rovnosť výparných entalpií zložiek delenej zmesi, rovnosť ich tepelných kapacít a zanedbateľná hodnota zmiešavacej entalpie. Rovnica platí pre celú obohacovaciu časť náplňovej rektifikačnej kolóny od jej hlavy (bod $D = [x_{D\tau}; y_{D\tau}]$) po spodnú časť náplne. Na tomto mieste sa dostanú pary z varáka, ktoré sú v rovnováhe so zložením zvyšku, $x_{W\tau}$, do kontaktu s kvapalnou fázou stekajúcou do varáka. V rovnovážnom y - x diagrame (obrázok 15.1) tomuto miestu zodpovedá bod $N = [x_{LN}; y_{GN}]$. Rovnicu (15.6) v rovnovážnom diagrame znázorňuje priamka so smernicou $R/(R+1)$.

Pri návrhu náplňovej kolóny potrebujeme poznať výšku náplne, na ktorej sa dosiahne požadovaný deliaci účinok (ostroť delenia). V praxi sa na tento účel používa parameter nazvaný výškový ekvivalent teoretickej etáže (VETE), t.j. výška náplne, na ktorej sa dosiahne rovnaké obohatenie pár prchavejšou zložkou ako v prípade teoretickej etáže. Teoretická etáž rektifikačnej kolóny predstavuje miesto, z ktorého odchádzajúce fázy sú v rovnováhe.

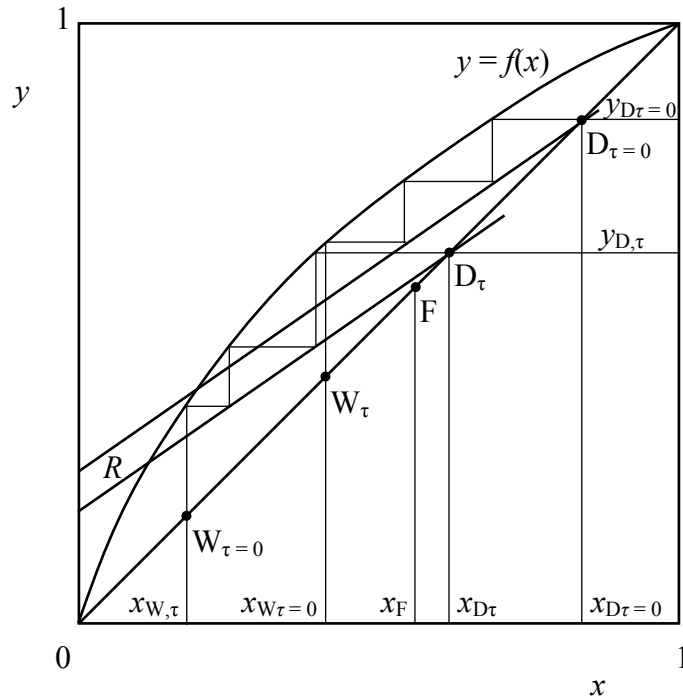
Na výpočet VETE sú k dispozícii empirické výpočtové vzťahy, ktoré zohľadňujú vplyv takých parametrov ako je hustota hmotnostného toku pár, relatívna prchavosť zložiek a tiež hustota a viskozita stekajúcej kvapalnej fázy. Výška náplne rektifikačnej kolóny sa vypočíta zo známeho počtu teoretických etáží (PTE) a hodnoty VETE ako ich súčin

$$H = (\text{VETE})(\text{PTE}) \quad (15.8)$$

Počet teoretických etáží, v súlade s grafickou metódou návrhového výpočtu rektifikačnej kolóny podľa McCaba a Thieleho, zodpovedá počtu pravouhlých krokov, ktoré zostrojíme medzi priamkou pracovnej čiary a rovnovážnou krivkou v rovnovážnom y - x diagrame (obrázok 15.1). Posledný pravouhlý krok medzi rovnovážnou závislosťou a pracovnou priamkou, ktorý je znázornený na tomto obrázku (od bodu N ku W), zodpovedá deliacemu účinku varáka.

Počas diferenciálnej rektifikácie sústavne klesá obsah prchavejšej zložky v destilačnom zvyšku. Znamená to, že pri nezmenenej separačnej účinnosti kolóny klesá aj obsah prchavejšej zložky v destiláte. Separačná účinnosť kolóny sa dá do určitej miery zvýšiť zväčšením refluxného pomeru, t.j. zmenšením množstva odoberaného destilátu. V tom

prípade sa zväčší smernica pracovnej čiary a tak dokážeme získať koncentrovanejšiu prchavejšiu zložku v destiláte aj pri jej nižšom obsahu vo varáku.



Obr. 15.2. Znázornenie okamžitého zloženia destilátu, y_D , a zvyšku, x_W , na začiatku diferenciálnej rektifikácie ($\tau = 0$) a v čase τ v kolóne, ktorá pracuje pri konštantnej hodnote refluxného pomeru, R .

Ak sa diferenciálna rektifikácia vedie pri konštantnej hodnote refluxného pomeru, smernica pracovných čiar ($R/(R + 1)$) sa pre rôzne okamihy procesu nemení, takže obsah prchavejšej zložky v destiláte časom klesá. Na obrázku 15.2 sú v rovnovážnom $y-x$ diagrame uvedené dve pracovné čiary, ktoré znázorňujú okamžitú materiálovú bilanciu prchavejšej zložky v kolóne pre podmienky na začiatku rektifikácie ($\tau = 0$) a v čase $\tau \neq 0$. Ako vidno, sú to rovnobežky pretínajúce uhlopriečku rovnovážneho diagramu v mieste, ktoré zodpovedá aktuálnemu zloženiu destilátu. Zloženie jednotlivých prúdov sa v priebehu rektifikácie spojitne mení. V prípade destilátu klesá obsah prchavejšej zložky z počiatočnej hodnoty $y_{D\tau=0}$ po $y_{D\tau}$ a obsah prchavejšej zložky v destilačnom zvyšku sa mení od x_F cez $x_{W\tau=0}$ po $x_{W\tau}$. Zloženie destilátu získaného v priebehu celej rektifikácie a výsledného destilátu dokážeme vypočítať riešením rovníc (15.1) až (15.5).

Pri návrhovom výpočte rektifikačnej kolóny na delenie modelovej zmesi sa postupuje rovnako ako pri riešení diferenciálnej destilácie. Údaje na numerické riešenie hodnoty integrálu na pravej strane Rayleighovej rovnice sa získajú z rovnovážneho $y-x$ diagramu so zakreslenými pracovnými čiarami pre danú hodnotu refluxného pomeru a vypočítaný počet teoretických etáží (viď obrázok 15.2).

Zadanie práce

1. V náplňovej kolóne s priemerom $D_c = 0.03$ m sa má rozdeliť 40 mol binárnej zmesi metanol–etanol s obsahom mol. % prchavejšej zložky. Refluxný pomer má hodnotu, časový interval odtekania destilátu je $\Delta\tau = 3.8$ s. Objem destilátu predstavuje 25 % z pôvodného množstva suroviny. Na výpočet hodnoty výškového ekvivalentu teoretickej etáže použite vzťah

$$VETE = 2.856 \times 10^5 \frac{h^{0.33}}{\dot{m}_G^{0.45}} \alpha \frac{\mu_L}{\rho_L} \quad (15.9)$$

Hustota hmotnostného prietoku pár $\dot{m}_G = 0.69$ kg m⁻² s⁻¹ a výška vrstvy náplne v kolóne je $h = 0.95$ m. Relatívnu prchavosť zmesi ako aj hustotu a viskozitu kvapalnej fázy určite pri teplote varu suroviny. Vypočítajte zloženie destilátu a zvyšku a porovnajte skutočnú hodnotu VETE s vypočítanou hodnotou.

2. Diferenciálnou rektifikáciou sa má v náplňovej kolóne rozdeliť 1000 kg suroviny tak, aby výťažok prchavejšej zložky v konečnom destiláte bol % z jej množstva v surovine. Surovina má rovnaké zloženie ako zmes použitá v laboratórnej práci. Refluxný pomer má v priebehu separácie konštantnú hodnotu $R = \dots$. Na určenie výškového ekvivalentu teoretickej etáže použite vzťah zo zadania 1. Rýchlosť prúdenia pár vo voľnom priereze kolóny je 0.75 m s⁻¹. Kolóna má priemer 25 cm a výška náplne je 1.75 m. Relatívnu prchavosť zmesi ako aj hustotu a viskozitu kvapalnej a parnej fázy určite pre podmienky, ktoré ste dosiahli počas laboratórnej práce vo varáku na konci destilácie.

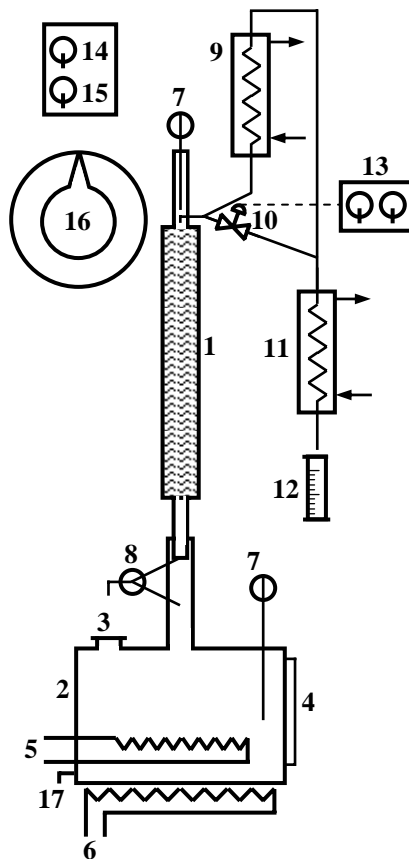
Experimentálna časť

Zariadenie

Experiment sa uskutočňuje v laboratórnej náplňovej kolóne (obrázok 15.3). Zariadenie tvorí vlastná kolóna (1), ktorej spodná časť je pripojená na varák (2). Pary z hlavy kolóny sú vedené do systému vodných chladičov, ktoré slúžia na kondenzáciu pár a chladenie kondenzátu. Nádoba varáka s objemom 5 L sa plní surovinou cez otvor (3), výšku hladiny v nádobe indikuje stavoznak (4). Ohriatie suroviny a jej čiastočné odparovanie je zabezpečené ponorným ohrevným telesom (5) a vonkajším ohrevom (6). Teplota obsahu nádoby a pár na hlave kolóny sa meria pomocou teplomera (7). Kohút (8) slúži na vzorkovanie spätného toku kvapalnej fázy zo spodnej časti náplňovej kolóny.

V kondenzátore pár (9) sa vytvára spätný tok kvapalnej fázy, z ktorej ho sa časť odoberá cez solenoidový ventil (10) ako destilát. Destilát sa ďalej chladí v chladiči (11) a steká do odmerného valca (12). Pomocou riadiacej jednotky (13) sa nastavuje frekvencia otvárania solenoidového ventilu a dĺžka intervalu, počas ktorého je ventil otvorený. Riadiaca jednotka (13) sa zapína pomocou vypínača (15)

Na nastavenie intenzity ohrevu slúži regulačný transformátor (16), ktorý sa zapína pomocou vypínača ohrevných telies (14). Nádoba varáka sa vyprázdňuje pomocou výpustného kohúta (17). Kohút (17) tiež slúži na vzorkovanie kvapalnej fázy vo varáku.



Obr. 15.3. Schéma zariadenia na diferenciálnu rektifikáciu v náplňovej. Náplňová kolóna (1), varák (2), plniaci otvor (3), stavoznak (4), ohrevné teleso (5), vonkajší ohrev (6), teplomer (7), vzorkovací kohút (8), kondenzátor (9), solenoidový ventil (10), chladič

destilátu (11), odmerný valec (12), riadiaca jednotka nastavenia refluxného pomeru (13), vypínač ohrevných telies (14), vypínač riadiacej jednotky nastavenia refluxného pomeru (15), regulačný transformátor (16), výpustný kohút (17).

Pracovný postup

A. Príprava na meranie

1. Skontrolujeme, či je varák (2) prázdny.
2. Zapneme termostat a lampu refraktometra.
3. Odoberieme vzorku suroviny a pomocou refraktometra zmeriame index lomu, ktorý slúži na určenie zloženia suroviny. Zároveň teplomerom zmeriame teplotu suroviny.
4. Na základe zisteného zloženia a teploty vypočítame objem suroviny. Nádobu varáka (2) naplníme cez plniaci otvor (3) surovinou.
5. Vyžiadame si povolenie na začiatok merania.
6. Do kondenzátora (9) a chladiča destilátu (11) vpustíme chladiacu vodu. Pod ústie rúrky, z ktorej vyteká destilát, postavíme odmerný valec (12).
7. Zapneme vypínač ponorného ohrevného telesa (14). Na regulačnom transformátore (16) nastavíme maximálnu hodnotu.
8. Akonáhle sa v sklenej príruube medzi nádobou varáka (2) a náplňovou kolónou (1) objavia pary, zmeníme nastavenia ohrevu podľa pokynov v dokumentácii. Po objavení sa prvých kvapiek kondenzátu na dne kolóny, vypneme vonkajší ohrev a regulačný transformátor nastavíme na predpísanú hodnotu.
9. Od okamihu, keď sa objavia prvé kvapky kondenzátu na hlave kolóny počkáme ešte 15 min na ustálenie režimu v kolóne pričom neodoberáme žiaden destilát.
10. Počas ustáľovania podmienok v kolóne na riadiacej jednotke (13) nastavíme hodnotu refluxného pomeru podľa informácie v dokumentácii.

B. Meranie

1. Po ustálení podmienok v kolóne si zaznačíme teplotu pár na hlave kolóny, ktorú indikuje teplomer (11). Zapneme riadiacu jednotku na nastavenie refluxného pomeru (13). Zmenou nastavenie regulačného transformátora (16) upravíme intenzitu ohrevu podľa pokynov v dokumentácii.
2. Podľa zadania určíme objem celkového destilátu, ktorý rozdelíme na desať alikvotných častí. Po odobratí každého podielu destilátu zistíme jeho zloženie meraním indexu lomu vzorky pomocou refraktometra. Zaznačíme si tiež teplotu na hlave kolóny v čase odberu príslušného podielu z objemu destilátu.
3. Frakcie destilátu zhromažďujeme v Erlenmayerovej banke.
4. Po odobratí desiateho podielu objemu destilátu vypneme ohrev varáka (14), regulačný transformátor (16) nastavíme na minimálnu hodnotu a pomocou vypínača (15) vypneme riadiacu jednotku nastavenie refluxného pomeru (13).
5. Prostredníctvom výpustného kohúta (17) zoberieme vzorku konečného zvyšku do pripravenej skúmavky a ihneď ju uzatvoríme zátkou. Po vychladnutí stanovíme zloženie zvyšku refraktometricky. Z Erlenmayerovej banky zoberieme vzorku výsledného destilátu, ktorý vznikne zmiešaním desiatich frakcií, a pomocou refraktometra v nej zistíme obsah prchavejšej zložky.

C. Ukončenie merania

1. Počkáme, kým stečie kondenzát z kolóny do varáka. Po vychladnutí kvapalinu z varáka vypustíme späť do zásobnej nádoby. **Chladiacu vodu nevypíname.**

D. Bezpečnostné opatrenia

1. Zložky delenej zmesi sú horľaviny, ktorých pary sú zdraviu škodlivé.
2. Zvyšok z varáka vypúšťame až keď jeho teplota klesne na 40 °C.

Spracovanie nameraných údajov

1. Na základe meraných hodnôt indexu lomu jednotlivých frakcií destilátu, výsledného destilátu a konečného zvyšku zistíme molový zlomok prchavejšej zložky v týchto zmesiach. Pre teplotu 20 °C a zloženie frakcie destilátu odčítame hodnotu molového objemu príslušnej zmesi. Všetky údaje zaznačíme do tabuľky 15.1.
2. Použitím údajov o objeme jednotlivých frakcií destilátu a ich molového objemu vypočítame odobraté látkové množstvá frakcií destilátu, $n_{D\tau}$, a celkové látkové množstvo destilátu odobraté za celý čas rektifikácie, n_D ,

$$n_D = \sum_{k=1}^K (n_{D\tau})_k \quad K = 1, \dots, 10 \quad (15.10)$$

Z materiálovej bilancie (15.1) vypočítame okamžitú hodnotu látkového množstva zvyšku, $n_{W\tau}$.

3. Priemerné zloženie destilátu vypočítame ako priemernú hodnotu za celý uplynutý čas rektifikácie. Pre jednotlivé riadky tabuľky sa hodnota y_{Ds} vypočíta podľa vzťahu

$$y_{Ds} = \frac{\int_0^{n_D} y_{D\tau} dn_D}{n_D} = \frac{\sum_{k=1}^K (y_{D\tau} n_{D\tau})_k}{\sum_{k=1}^K (n_{D\tau})_k} \quad K = 1, \dots, 10 \quad (15.11)$$

Podľa rovnice (15.2) sa vypočíta okamžité zloženie destilačného zvyšku, $x_{W\tau}$. Údaje vypočítané v bodoch 2 a 3 zaznačíme do príslušného riadka tabuľky 15.2.

4. V rovnovážnom y - x diagrame pre každú frakciu destilátu zaznačíme okamžité zloženie destilátu, $y_{D\tau}$, a zvyšku, $x_{W\tau}$. Pre jednotlivé zloženia destilátu zostrojíme pracovné čiary so smernicou $R/(R+1)$, ktoré pretínajú uhlopriečku rovnovážneho diagramu v príslušných bodoch $D_\tau = [x_{D\tau}, y_{D\tau}]$ (obrázok 15.2). Medzi každú pracovnú čiaru a rovnovážnu závislosť zakreslíme medzi zložením príslušného destilátu a zvyšku pravouhlé kroky, ktoré zodpovedajú počtu teoretických etáží kolóny zväčšenému o jeden (posledný krok zodpovedá obohateniu pár prchavejšou zložkou vo varáku).
5. Zo vzťahu (15.8) vypočítame hodnotu výškového ekvivalentu teoretickej etáže pre jednotlivé frakcie destilátu. Do tabuľky 15.2 zaznačíme vypočítané hodnoty PTE a VETE.
6. Z jednotlivých hodnôt VETE vypočítame priemernú hodnotu $VETE_{exp}$ a porovnáme ju s hodnotou vypočítanou podľa vzťahu uvedeného v zadaní, $VETE_{vyp}$. Na základe oboch údajov vypočítame hodnotu relatívnej odchýlky, δ_{VETE} .
7. Na základe vypočítaného a experimentálne stanoveného zloženia destilačného zvyšku na konci rektifikácie vypočítame hodnotu relatívnej odchýlky molového zlomku prchavejšej zložky vo zvyšku, δ_{x_w} .
8. Výsledky výpočtov zhrnieme v tabuľke konečných výsledkov 15.3.
9. Do tabuľky 15.4 uvedieme výsledky návrhového výpočtu rektifikačnej kolóny.

