



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

Laboratoř oboru

Ústav organické technologie (111)

I

Průmyslová rektifikace

Vedoucí práce: Ing. Marie Kaňková

Umístění práce: Tréninkové centrum, Litvínov

1. Úvod

Destilace a rektifikace patří mezi nejčastěji používané procesy separace organických látek. Široce jsou využívány jak v chemické laboratoři, tak i v průmyslu. S teoretickými základy destilace a rektifikace jsou studenti seznamováni v bakalářských kurzech fyzikální chemie a chemického inženýrství a pro tuto práci jsou předpokládány znalosti získané v těchto předmětech.

Destilace je jednoduchý proces separace látek založený na jejich rozdílné těkavosti. Částečným odpařením kapalně směsi a kondenzací vzniklých par se získává destilát, který je obohacen o těkavější složku a destilační zbytek obohacený o složku méně těkavou. Vícenásobné opakování tohoto pochodu s protiproudým uspořádáním toku kapaliny a par se nazývá rektifikace.

1.1. Účinnost rektifikace

Na účinnost dělení látek rektifikací má vliv řada parametrů, které lze rozdělit do tří skupin:

- vlastnosti separovaného systému látek
- účinnost rektifikační kolony
- technologické (provozní) parametry

1.1.1. Vlastnosti separovaného systému látek

Rovnováha kapalina-pára

Základní podmínkou fázové rovnováhy je rovnost fugacit v kapalně a parní fázi (1).

$$f_i^L = f_i^G \quad (1)$$

Odvozením z definic jednotlivých fugacit zjistíme platnost Raoultova zákona pro ideální směsi látek. Celé odvození zde pro jednoduchost nebudeme uvádět. Za předpokladu ideálního chování látek v parní fázi a neideálního chování v kapalně fázi je výsledkem odvození vztah 2 - Raoultův - Daltonův zákon.

$$p_i = y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^s \quad (2)$$

kde p_i je parciální tlak složky i v systému, y_i je molární zlomek složky i v parní fázi, x_i je molární zlomek složky i v kapalně fázi, p je celkový tlak systému, p_i^s je tlak nasycených par čisté složky i a veličina γ_i je aktivitní koeficient, který vyjadřuje zmíněnou neidealitu v kapalně fázi. K určení aktivitních koeficientů se používají empirické rovnice, např. NRTL, Wilsonova nebo Uniquac. Zanedbáme-li neidealitu v kapalně fázi ($\gamma_i = 1$), získáme výše zmíněný Raoultův zákon (3).

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^s \quad (3)$$

K výpočtu tlaku nasycených par čisté látky p_i^s se obvykle používá Antoineova rovnice

$$\ln p_i^s = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (4)$$

kde A_i, B_i, C_i jsou koeficienty určené na základě experimentálních dat a u mnoha látek jsou uvedeny v literatuře, T je teplota v K. Používají se ale i další a složitější empirické rovnice, jako např. Wagnerova nebo Coxova.

Při popisu rovnovážného chování látek se setkáváme také s pojmem relativní těkavost (α_{AB}), která je definovaná vztahem

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} \quad (5)$$

kde A je těkavější složka. Pro ideální chování je relativní těkavost rovna poměru tlaků nasycených par čistých složek p_A^s/p_B^s . Aby mohla být separace látek rektifikací uskutečněna, musí být relativní těkavost větší než 1. Obecně platí, že čím vyšší je relativní těkavost, tím snazší je dělení látek rektifikací. Je-li relativní těkavost blízká nebo rovna 1, látky se rektifikací dělí velmi obtížně a je tedy zapotřebí zvolit jiný způsob separace, např. extrakci.

Tlak v koloně

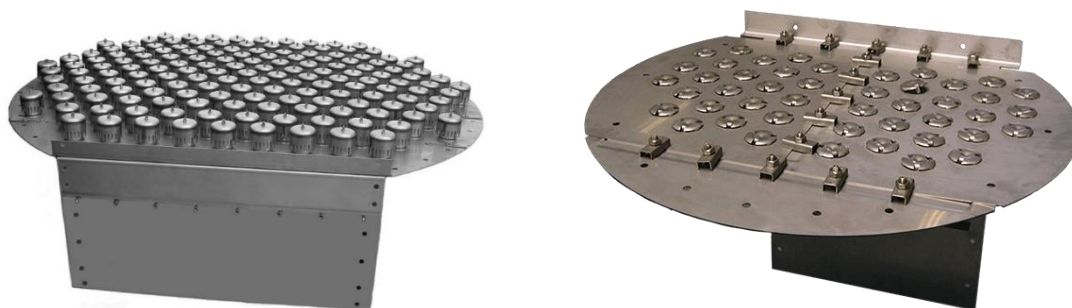
Tlak, který se při konkrétní rektifikaci používá, závisí na vlastnostech separovaných látek. Nejjednodušší je rektifikace za normálního tlaku. Jsou ale případy, kdy je výhodné pracovat za tlaku nižšího, nebo naopak vyššího. Pro volbu pracovního tlaku je hlavním kritériem tepelná stabilita separovaných látek. Jsou případy, kdy je relativní těkavost látek závislá na teplotě, respektive tlaku při rektifikaci. Potom lze volit vhodný tlak i s ohledem na separovatelnost látek ve směsi.

1.1.2. Účinnost rektifikační kolony

Počet teoretických pater

Obecně lze říci, že průmyslové rektifikační kolony dělíme podle typu výplně do dvou skupin. První skupinou jsou kolony patrové. Patrem se obvykle rozumí deska, která je opatřena otvory pro průchod páry. Historickými variantami jsou např. kloboučková nebo síťová patra. Dnes se používají především patra ventilová. Druhou skupinou jsou kolony s výplní, které mohou být buď se sypanou výplní, jako jsou např. Raschigovy nebo Pallovy kroužky, nebo s orientovanou výplní, jako je např. Mellapak. Uvedené typy výplní zajišťují intenzivní výměnu hmoty při ustalování fázové rovnováhy. Účinnost

rektifikační kolony je dána počtem teoretických pater. Teoretickým patrem se rozumí takový úsek v rektifikační koloně, ve kterém dojde k ustavení rovnováhy mezi složením kapalně a parní fáze. Pro stanovení počtu teoretických pater se používají modelové binární směsi kapalin, pro které je znám popis rovnováhy kapalina-pára nejčastěji ve formě x-y diagramů.



Obrázek 1: Kloboučkové a ventilové patro



Obrázek 2: Orientovaná výplň typu Mellapak a Pallovy kroužky

Zatížení kolony parami (F-faktor)

Ustavení rovnováhy mezi fázemi závisí na hydrodynamických podmínkách. Účinnost rektifikační kolony (počet teoretických pater) není tedy jen konstantou, ale závisí na zatížení kolony parami. Tento vliv se vyjadřuje ve formě závislosti účinnosti patra (u patrových kolon) resp. počtu teoretických pater na jednotku výšky výplně (u kolon s výplní) na F-faktoru, který je definován následovně:

$$F = W \cdot \sqrt{\rho_G} \quad (6)$$

kde W je rychlost průtoku par vztažená na celý průřez kolony a ρ_G je hustota par. Rychlost toku par se vypočítá ze vztahu

$$W = \frac{\dot{V}_g}{S} \quad (7)$$

kde $\dot{V}_g$ je objem par v m^3/s procházející kolonou a S je průřez kolony v m^2 . Hustotu par můžeme vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\rho_G = \frac{p \cdot M_S}{R \cdot T \cdot 1000} \quad (8)$$

kde tlak p je udáván v Pa , R je univerzální plynová konstanta, T je teplota par na hlavě kolony udávaná v K a M_S je střední molární hmotnost destilátu v g/mol a pro dvousložkový systém se počítá ze vztahu:

$$M_S = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (9)$$

kde x_1 a x_2 jsou molární zlomky první resp. druhé složky ve směsi a M_1 a M_2 jsou jejich molární hmotnosti. Na hodnotu F-faktoru má vliv především množství par, které prochází kolonou.

1.1.3. Technologické parametry

Při provozování rektifikační kolony o určité účinnosti je možné dělení látek ovlivnit například refluxním poměrem (R). U kontinuálních kolon pak také polohou nástřikového patra.

2. Cíl práce

- Seznámit studenty se průmyslovým zařízením pro atmosférickou a vakuovou rektifikaci směsi dvou organických látek při třech různých příkonech vařáku za podmínek totálního refluxu.
- Na základě rektifikace binární směsi n-heptan – toluen určit účinnost dané kolony (zjistit počet teoretických pater) s použitím programu MATLAB.
- Popsat trasu vybraného média podle PID schématu i s prvky MaR.
- Zreprodukovat vybraný úsek jednotky v simulačním programu Aspen.

3. Popis zařízení pro rektifikaci

3.1. Atmosférická destilace

Surovina je ze spodu zásobníku suroviny (B-302) vedena nástřikovým čerpadlem (P-305) přes elektrický předehříváč nástřiku (W-106) na atmosférickou destilační kolonu (K-101). Průtok nástřiku je řízen otáčkami čerpadla P-305.

Na atmosférické koloně (K-101) se páry z hlavy kolony vedou do kondenzátoru (W-107). Teplota za kondenzátorem se řídí polohou regulačního ventilu na vstupu chladicí vody do kondenzátoru. Vzniklý kondenzát se vede do refluxní nádrže (B-108), odkud se jedna jeho část vrací jako reflux zpět pod hlavu kolony pomocí refluxního čerpadla (P-109) a druhá část je odtahována přes dochlazovač destilátu (W-111) čerpadlem destilátu (P-110) a vedena vrchem do zásobníku produktu (B-301). Množství refluxu se řídí otáčkami čerpadla P-109 v závislosti na teplotě na hlavě kolony a kvalitě destilátu. Průtok odtahu destilátu je řízen otáčkami čerpadla P-110 od hladiny v refluxní nádrži (B-108).

Součástí atmosférické kolony je vařák W-102, který do systému dodává teplo. Vařák je vytápěn elektrickým topným elementem. Teplota ve vařáku je řízena elektrickým výkonem topného elementu a je měřena v kapalně i plynné fázi. Z atmosférické kolony (K-101) resp. z vařáku W-102 je odčerpáván atmosférický destilační zbytek přes dochlazovač destilačního zbytku (W-104) pomocí čerpadla destilačního zbytku (P-103) a je veden vrchem do zásobníku produktu (B-301), nebo je veden jako nástřik na vakuovou kolonu (K-201).

Atmosférická destilační kolona (K-101) je vybavena měřením teplot a tlaků po výšce kolony.

3.2. Vakuová destilace

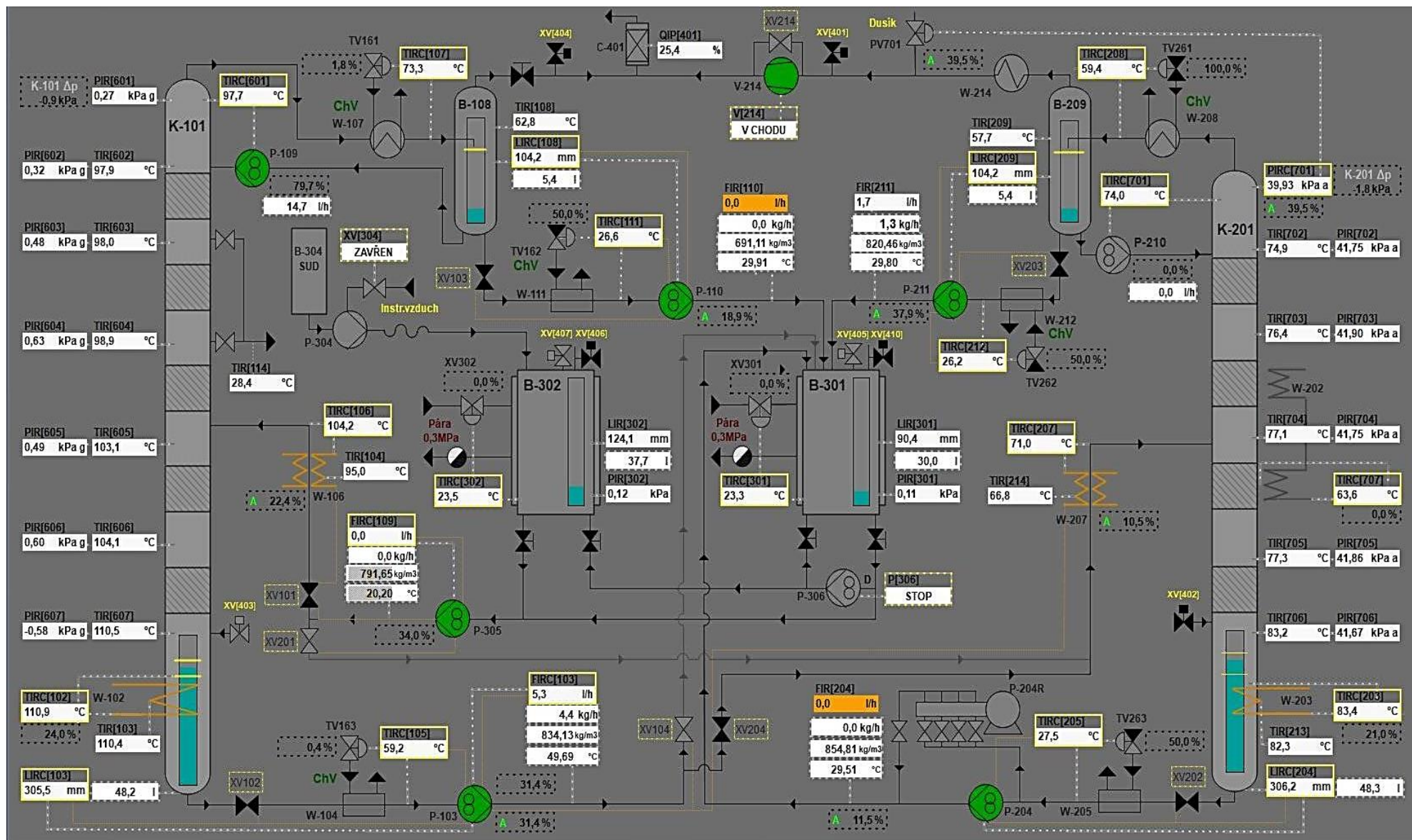
Atmosférický destilační zbytek z atmosférické destilace se vede jako nástřik na vakuovou destilaci a jeho průtok je řízen otáčkami čerpadla P-103. V případě provozování pouze vakuové destilace je surovina vedena ze spodu zásobníku suroviny (B-302) nástřikovým čerpadlem (P-305) a průtok nástřiku je řízen otáčkami čerpadla P-305. Před vstupem do vakuové destilační kolony (K-201) je nástřik předehříván na požadovanou teplotu pomocí elektrického předehříváče nástřiku (W-207).

Na vakuové koloně (K-201) se páry z hlavy kolony vedou do kondenzátoru (W-208). Teplota kondenzátu na výstupu z kondenzátoru se řídí polohou regulačního ventilu na vstupu chladicí vody do

kondenzátoru. Vzniklý kondenzát se vede do refluxní nádrže (B-209), odkud se jedna jeho část vrací jako reflux zpět pod hlavu kolony pomocí refluxního čerpadla (P-210) a druhá část je odtahována přes dochlazovač destilátu (W-212) čerpadlem destilátu (P-211) a vedena vrchem do zásobníku produktu (B-301). Množství refluxu se řídí otáčkami čerpadla P-210 v závislosti na teplotě na hlavě kolony a kvality destilátu. Průtok odtahu destilátu je řízen otáčkami čerpadla P-211 od hladiny v refluxní nádrži (B-209).

Součástí vakuové kolony je vařák W-203, který do systému dodává teplo. Vařák je vytápěn elektrickým topným elementem. Teplota ve vařáku je řízena elektrickým výkonem topného elementu a je měřena v kapalně i plynné fázi. Z vakuové kolony (K-201) resp. z vařáku W-203 je odčerpáván vakuový destilační zbytek přes dochlazovač destilačního zbytku (W-205) pomocí čerpadla destilačního zbytku (P-204) a je veden vrchem do zásobníku produktu (B-301). Průtok odtahu destilačního zbytku je řízen otáčkami čerpadla P-204 od hladiny v refluxní nádrži (B-209).

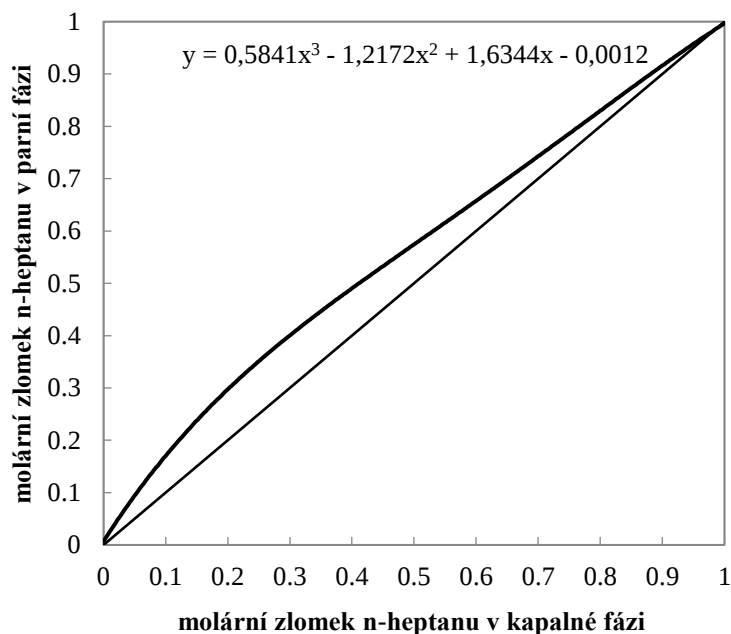
Vakuová destilační kolona (K-201) je vybavena měřením teplot a tlaků po výšce kolony a regulací tlaku na hlavě kolony pomocí PIRC701. Dostatečné snížení tlaku na vakuové části jednotky je zajištěno pomocí vývěvy (V-214). Tlak na hlavě kolony je řízen polohou regulačního ventilu na vstupu dusíku do cesty odplynů na sání vývěvy (V-214). Vývěvě je předřazen dochlazovač odplynů (W-214) ochlazovaný okolním vzduchem, který chrání vývěvu proti případnému vniknutí kapaliny. Plášť kolony K-201 je temperován na požadovanou teplotu elektrickým topením (W-202) pro kompenzaci ztráty tepla.



Obrázek 3: Zjednodušené schéma jednotky z pohledu velínu

4. Systém n-heptan – toluen

Na Obrázku 2 je uvedeno složení kapalné a parní fáze systému n-heptan – toluen i rovnice popisující rovnováhu za normálního tlaku.



Obrázek 2: Rovnováha kapalina-pára systému n-heptan – toluen

5. Analýza odebraných vzorků

Analýza odebraných vzorků se provádí pomocí metody plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem. Charakterizace plynového chromatografu a podmínky analýzy budou vysvětleny při daném měření. Při každé analýze směsi známých látek je nutné stanovit jejich kalibrační faktory, protože výstupem analýzy je obsah složek v plošných procentech a pro zpracování dat se obvykle využívají hmotnostní nebo molární procenta. Kalibrační faktor se počítá podle vzorce 10.

$$f_i = \frac{m_i}{m_R} \cdot \frac{A_R}{A_i} \quad (10)$$

kde m_i je navážená hmotnost látky, m_R je navážená hmotnost druhé látky, která je určena jako referenční ($f=1$), A_R je plocha píku referenční látky a A_i je plocha píku látky i .

6. Postup měření

6.1. Najíždění jednotky

Počet teoretických pater se stanoví ze složení destilátu a obsahu vařáku kolony v ustáleném stavu při totálním refluxu kolony. Měřením se zjišťuje závislost počtu teoretických pater na zatížení kolony parami, vyjádřené ve formě F-faktoru. Hodnota F-faktoru závisí na množství par procházejících kolonou a můžeme ho ovlivnit nastavením vařáku.

Pro najetí jednotky musí být předem načerpána surovina do zásobníku B-302. Před nástřikem je nutné kolonu prohřát. Začátek prohřívání může být prováděn s výkonem vařáku až 65 %. Dostatečné prohřátí se projeví skokovým nárůstem teplot v jednotlivých částech kolony. Výkon se později sníží pro ustálení rovnováhy na 16-20 % dle podmínek. Dále je možné nastavit ventil s předhřevem nástřiku na 5 l/h. Maximální teplota ve vařáku by měla dosahovat 111 °C.

V průběhu jsou odebírány vzorky destilátu a destilačního zbytku ve vařáku. Při prvním odběru je odebrána také surovina. Odběry jsou prováděny v pravidelných intervalech. Každý odběr je prováděn dvakrát pro ověření stabilního režimu kolony.

6.2. Odstavení jednotky

Po ukončení měření nebo v případě potřeby „havarijního“ odstavení kolony jsou jako první vypnuty elektrické ohřevy vařáků W-102 a W-103. Až dojde k poklesu teploty ve vařáku pod 80 °C, zastaví se cirkulace úplně. Zároveň se také vypínají všechny ohřevy nástřiku. Dále jsou vypnuta čerpadla refluxu a odtahu pro vakuovou destilaci. Čerpadla nástřiku a odtah destilačních zbytků z obou kolon se nechává běžet, čímž je dále snižována teplota ve vařáku. Nakonec jsou vypnuta i čerpadla nástřiku a regulační ventil na vstupu chladicí vody do kondenzátorů a dochlazovačů je otevřen na 100 % z důvodu zvýšení průtoku a snížení usazování nečistot v potrubí.

7. Zpracování dat

Pro každý z 3 nastavených příkonů topného hnízda uveďte alespoň dvě hodnoty složení destilátu a obsahu vařáku odebraných v intervalu minimálně 30 minut, které se od sebe neliší.

Protokol k úloze bude obsahovat krátký úvod do problematiky rektifikací, cíl práce, postup měření, ukázkou výpočtu hodnot F-faktoru a tabulku získaného počtu teoretických pater v závislosti na F-faktoru. Spolu s výpočty odevzdejte vybraný graf z programu MATLAB. Získané výsledky je třeba okomentovat a vyvodit z nich příslušné závěry.

Stanovení počtu pater při různém zatížení kolony a při totálním refluxu se určí s předem připraveným souborem naprogramovaným v programu MATLAB. S obsahem souboru budou studenti seznámeni při vlastním měření. Do hlavního menu programu napíšeme rovnici zadání ve tvaru:

$\ll\text{pater}$ (molární zlomek heptanu ve vařáku, molární zlomek heptanu v destilátu)

Provedeným výpočtem získáme počet teoretických pater.

8. Data

Tabulka 1: Data

látka	vzorec	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	n.b.v. (°C)
toluen	C ₇ H ₈	92,14	0,867	110,58
n-heptan	C ₇ H ₁₆	100,20	0,684	98,04
vnitřní průměr kolony: 28 mm				

9. Přílohy

