

Modelovanie procesu molekulovej destilácie

J. Cvengroš, M. Micov a J. Lutišan

Katedra fyzikálnej chémie, ChTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Katedra chémie a technológie skla, FPT TrU, T. Vansovej 1054/45, 020 01 Púchov

Úvod

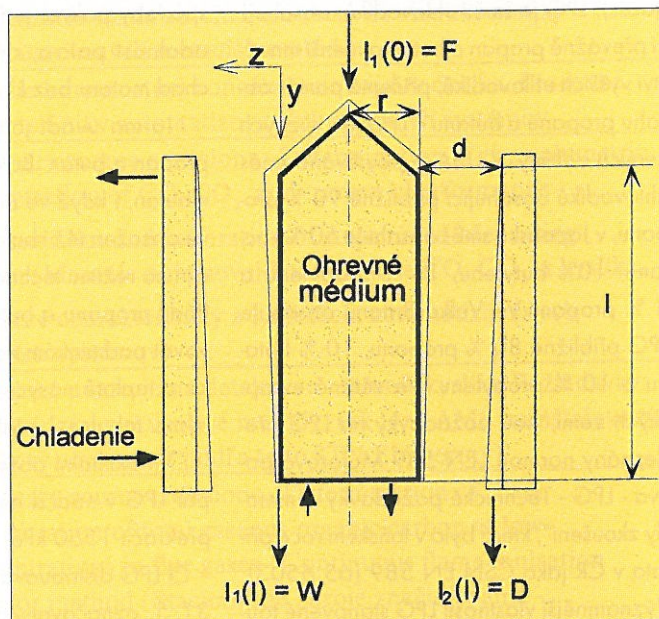
Molekulová destilácia je špeciálnym prípadom vákuovej destilácie s odparovaním z povrchu kvapaliny bez varu kvapaliny. Výrazným znížením tlaku neskondenzovateľných plynov nad povrchom kvapaliny (na hodnoty rádovo jednotky Pa) a malou vzdialenosťou medzi odparovacím a kondenzačným povrchom (10 - 50 mm) sa zníži pravdepodobnosť návratu odparených molekúl destilovanej látky späť na odparovač, väčšina molekúl dosiahne kondenzátor a skondenzuje na ňom.

V prácach [1, 2] bol podaný model parnej fázy, nachádzajúcej sa medzi odparovačom a kondenzátorom, ktorý dokázal popísať vplyv procesových parametrov (pracovné teploty, zloženia nástreku, tlakové pomery) ako i konštrukčných parametrov (rozmery a geometria destilačného priestoru) na proces molekulovej destilácie. Neoddeliteľnou súčasťou procesu molekulovej destilácie je však aj prestup tepla a látky v padajúcich filmoch, ktoré vznikajú na odparovači a kondenzátore. Teplotné a koncentračné gradienty, ktoré v týchto filmoch vznikajú, ovplyvňujú proces, keďže zloženie a množstvo destilátu je závislé na povrchovej teplote a zložení povrchu filmu, ktoré je odlišné od zloženia priemerného. V predložennom príspevku podávame matematický model krátkocestnej odparky s padajúcim filmom, v ktorej v oboch filmoch dochádza k vzniku teplotného a koncentračného gradientu.

Cieľom práce je modelové štúdium procesu destilácie vo vysokom vákuu v krátkocestnej odparke s dvojzložkovou zmesou pri bezzrážkovom režime. Sledovali sme zloženie zvyškovej kvapaliny na odparnom valci a tiež zloženie kondenzátu na kondenzátore v závislosti na výške pre rôzne teploty odparovania. Zaujímala nás aj teplota povrchu filmu pre rôzne teploty odparovania po výške odparovača a tiež aj kondenzátora. Je študovaná aj závislosť hrúbky oboch filmov na vertikálnej polohe kvapaliny pri rôznych teplotách odparovača.

Rozbor problému

Molekulová odparka s padajúcim filmom je tvorená dvoma súoso orientovanými valcami (obr. 1). Destilačný priestor sa nachádza v medzikruží oboch valcov, pričom odparovač je tvorený vnútorným valcom a odparené pary kondenzujú na vonkajšom valci. Kvapalina na odparovači i kondenzátore steká nadol pô-



Obr. 1. Schéma krátkocestnej odparky s padajúcim filmom

sobením gravitácie. V zostavenom modeli sa predpokladá, že stena odparovača má po celej výške konštantnú teplotu T_1^* , stena kondenzátora teplotu T_2^* , oba filmy sú laminárne a odpor pre prestup látky v parnej fáze je zanedbateľný. Za týchto podmienok sa dá prestup tepla a látky v kvapalinovom filme za stacionárneho režimu popísať Navierovou-Stokesovou rovnicou pre padajúci film, rovnicou difúzie a rovnicou prestupu tepla.

Úplný súbor bilančných rovníc pre molekuloú odparku bol uvedený v prácach [3, 4]. Pri hľadaní riešenia bilančných rovníc bol použitý predpoklad, že koncentračné profily vo filme majú parabolický tvar a teplotné profily vo filme sú lineárne. V tomto prípade je možné nájsť riešenie v tvare [3]:

$$\frac{d}{dy} I_{i1}(y) = -2 \pi r [k_{i1} X_{i1}(h_1) - k_{i2} X_{i2}(h_2)] \quad (1)$$

$$I_{i2}(y) = I_{i1}(0) - I_{i1}(y) \quad (2)$$

pre $i = A$ (zložka A), B (zložka B) a $j = 1$ (odparovač), 2 (kondenzátor) kde

$$k_{ij} = p_i^o(T_i) / \sqrt{2 \pi R M_i T_i(y, h_j)} \quad (3)$$

predstavuje odparovaciu rýchlosť čistej i -tej zložky a X_{ij} je mó-

lový zlomok zložky i na j -tom povrchu. Priemerná hodnota mólového zlomku i -tej zložky na j -tom povrchu sa určí zo vzťahu:

$$x_{ij} = \frac{l_{ij}}{\sum_{k=A}^B l_{kj}} = \frac{l_{ij}}{l_j} \quad (4)$$

pričom tok l_{ij} je definovaný ako

$$I_{ij} = 2\pi r \int_0^{h_j} v_j c_{ij} dz \quad (5)$$

Rýchlostné pole v_j sa určuje z nusseltovského riešenia Navier-Stokesovej rovnice

$$v_j(y, z) = \frac{gh_j^2}{\nu_j} \left(\frac{z}{h_j} - \frac{1}{2} \frac{z^2}{h_j^2} \right) \quad (6)$$

Hrúbku filmu je možné vyjadriť ako

$$h_1 = \sqrt[3]{\frac{3v_1}{2\pi r g c_1} I_1} \quad h_2 = \sqrt[3]{\frac{3v_2}{2\pi r g c_2} I_2} \quad (7)$$

a povrchová teplota filmu sa určí riešením sústavy rovníc:

$$\Gamma \frac{T_1(y, h_1) - T_1^*}{h_1} = - \sum_{j=A}^B \Delta H_j (k_{1j} X_{1j} - k_{2j} X_{2j}) \quad (8)$$

$$\Gamma \frac{T_2(y, d - h_2) - T_2^*}{h_2} = - \sum_{j=A}^B \Delta H_j (k_{2j} X_{2j} - k_{1j} X_{1j})$$

V rovnici (8) sú neznámymi povrchové zloženia X_{ij} , tieto určíme pomocou rovnice difúzie za predpokladu existencie kvadratického profilu koncentrácie vo filmoch

$$c_{i1}(y, z) = c_{i1}(y, 0) + \frac{c_{i1}(y, h_1) - c_{i1}(y, 0)}{h_1^2} z^2 \quad (9.1)$$

$$c_{i2}(y, z) = c_{i2}(y, d) + \frac{c_{i2}(y, d - h_2) - c_{i2}(y, d)}{h_2^2} z^2 \quad (9.2)$$

Potom sa dá X_{ij} vyjadriť v tvare

$$X_{A1} = \frac{\mathcal{D}_j x_{Aj}}{\mathcal{D}_j + \Delta k_1} \quad (10)$$

$$X_{A2} = \frac{a_1 - \sqrt{a_2}}{2\Delta k_2} - 3 \left(\frac{a_1 - \sqrt{a_2}}{2\Delta k_2} - x_{A2} \right) \quad (11)$$

kde

$$\mathcal{D}_j = \frac{4D_j c_j}{h_j}$$

$$a_1 = \mathcal{D}_2 + \Delta k_2 - \Delta k_1 X_{A1} - k_{B1}$$

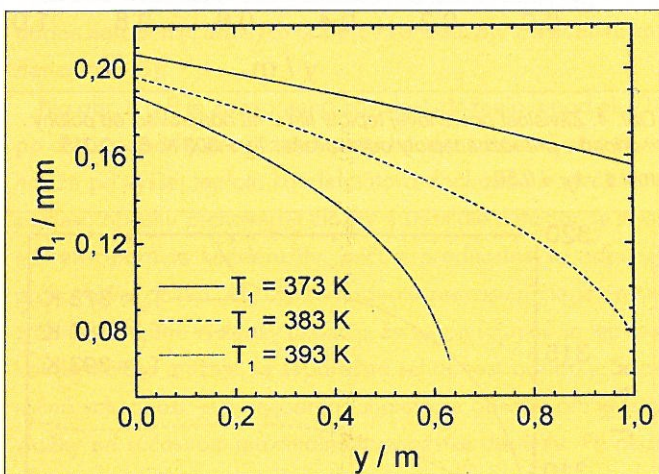
$$a_2 = a_1^2 - 4\Delta k_2 \mathcal{D}_2 x_{A2}$$

$$\Delta k_j = k_{Aj} - k_{Bj}$$

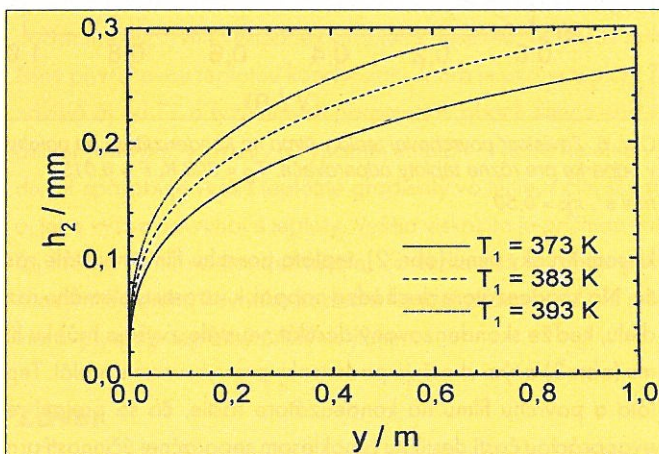
Výsledky modelového štúdia

Ako modelový systém bola použitá zmes dibutylftalát (DBP) a dibutylsebakát (DBS) (tab. 1). Proces destilácie sme modelovali na odparke s priemerom odparného valca 0,1 m, vzdialenosťou odparovač - kondenzátor 20 mm a s výškou 1 m.

Sledovali sme parametre charakterizujúce film ako je hrúbka filmu, povrchová teplota a zloženie filmu po dĺžke odparného valca. Sledovanie sa vykonávalo od vrcholu odparovača (miesto nástreku) až do odparenia cca 95 % nástreku.



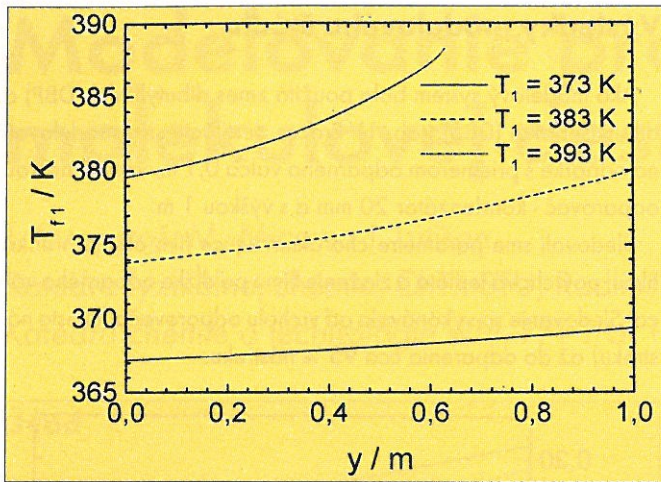
Obr. 2. Závislosť hrúbky filmu na odparovači od polohy v odparke pre rôzne teploty odparovača. $T_2 = 303$ K, $F = 0,015$ mol s^{-1} , $x_F = 0,50$



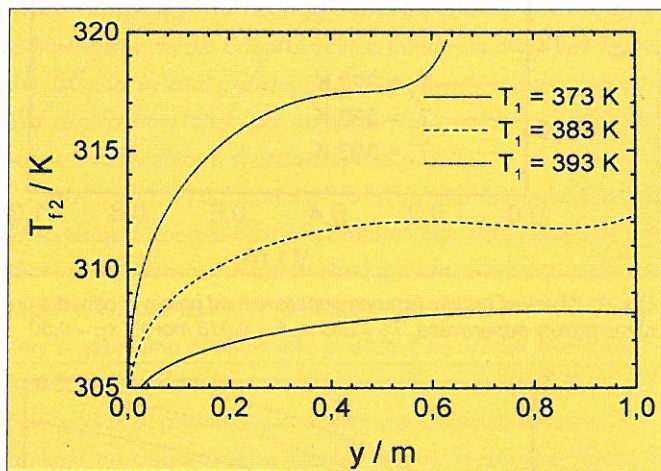
Obr. 3. Závislosť hrúbky filmu na kondenzátore od polohy v odparke pre rôzne teploty odparovača. $T_2 = 303$ K, $F = 0,015$ mol s^{-1} , $x_F = 0,50$

Z obr. 2 zo závislosti hrúbky filmu od polohy pre rôzne odparovacie teploty vyplýva, že hrúbka filmu na odparovači neustále klesá, pričom tento pokles má rastúcu tendenciu. Toto je spôsobené rastom povrchovej teploty filmu s jeho klesajúcou hrúbkou (obr. 4), čo vyvolá zvýšenie odparovacej rýchlosti a teda následne rýchlejší pokles hrúbky filmu. Naopak, na kondenzátore hrúbka filmu neustále rastie, ako je znázornené na obr. 3.

Na obr. 4 a obr. 5 je zachytená závislosť povrchovej teploty filmu na odparovači a kondenzátore od polohy v odparke. Na odparovači sa pozoruje výrazný teplotný rozdiel medzi teplotou steny a teplotou povrchu filmu, ktorý sa postupne znižuje s po-



Obr. 4. Závislosť povrchovej teploty filmu na odparovači od polohy v odparke pre rôzne teploty odparovača. $T_2 = 303 \text{ K}$, $F = 0,015 \text{ mol s}^{-1}$, $x_F = 0,50$



Obr. 5. Závislosť povrchovej teploty filmu na kondenzátore od polohy v odparke pre rôzne teploty odparovača. $T_2 = 303 \text{ K}$, $F = 0,015 \text{ mol s}^{-1}$, $x_F = 0,50$

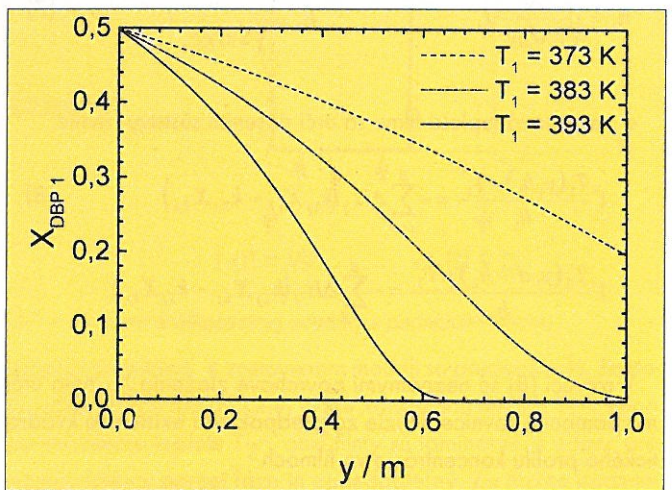
klesom hrúbky filmu (obr. 2), teplota povrchu filmu neustále rastie. Na kondenzátore dochádza naopak k vzrastu teplotného rozdielu, keďže skondenzovaný destilát neustále zvyšuje hrúbku filmu (obr. 3) a tým zhoršuje podmienky pre vyrovnanie teplôt. Teplota a povrchu filmu na kondenzátore rastie, čo sa prejaví reevaporáciou časti destilátu a poklesom separačnej účinnosti procesu [4], ale v dôsledku spotreby tepla k úhrade výparnej entalpie aj spomalením rastu povrchovej teploty filmu až jej poklesom. Ukázalo sa, že teplotné gradienty v oboch filmoch sú mimoriadne vysoké a pri daných podmienkach (látka, teplota) sa pohybujú na odparovači medzi hodnotami približne $30 - 80 \text{ K mm}^{-1}$, na kondenzátore medzi $20 - 50 \text{ K mm}^{-1}$.

Obr. 6 znázorňuje závislosť povrchového zloženia filmu na odparovači od polohy v odparke. Na odparovači sa prakticky nepozoroval žiaden koncentračný gradient, priemerné zloženie filmu bolo totožné so zložením povrchovým. Na začiatku odparky je zloženie filmu identické so zložením nástreku, potom pri prednostnom odparovaní prchavejšej zložky (DBP) dochádza k poklesu jej obsahu vo filme a pri úplnom odparení sa táto hodnota

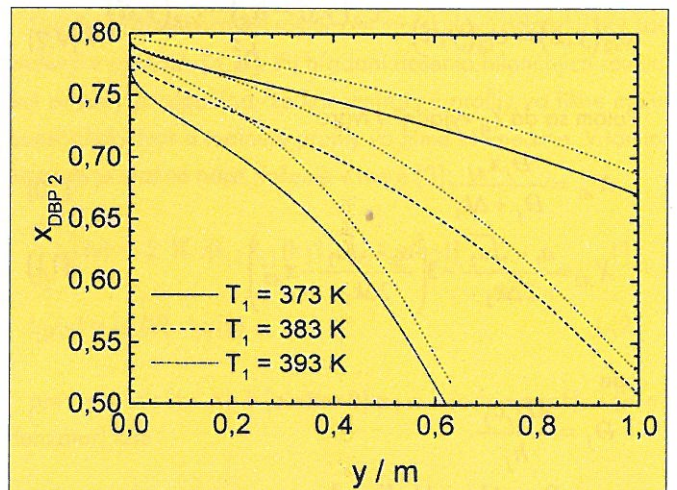
blíži k nule. Na obr. 7 je znázornená rovnaká závislosť pre kondenzátor. Bodkovanou čiarou tu je vyznačené priemerné zloženie destilátu v danej výške odparky. Najvyššiu hodnotu má mólový zlomok DBP na vrchole odparky, ďalej prichádzajú na kondenzátor pary s nižším obsahom DBP, a tak aj mólový zlomok DBP vo filme klesá. Povrchová koncentrácia prchavejšej látky je potom nižšia ako jej priemerná hodnota a na kondenzátore sa pozoruje existencia koncentračného gradientu. Koncentračný gradient zvýši aj reevaporácia molekúl, keďže odparovanie prebieha z povrchu filmu a prednostne sa odparujú molekuly prchavejšej látky.

Prítomnosť koncentračného gradientu na kondenzátore na rozdiel od odparovača je spôsobený tým, že difúzy koeficient je funkciou teploty. Pre nižšiu teplotu je jeho hodnota nižšia a samotná difúzia už nestačí vyrovnávať vznikajúce koncentračné gradienty vo filme.

Ako ukazuje obr. 3, hrúbka filmu na kondenzátore po jeho dĺžke postupne narastá a pri vyššej teplote odparovača je vyššia. Z obr. 5 je zase zrejmá zvýšená teplota povrchu filmu na kon-

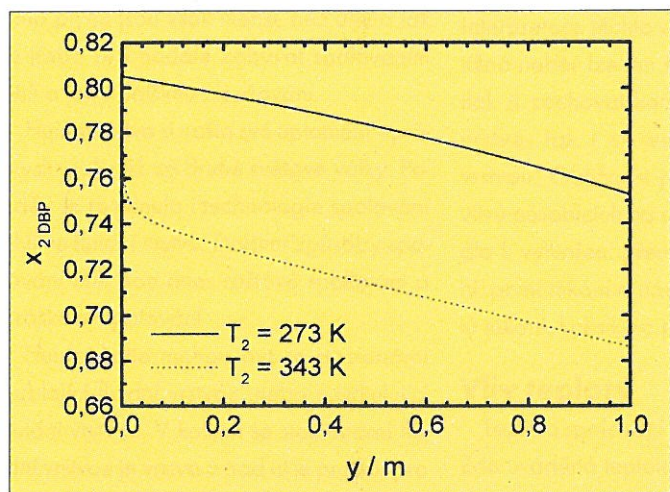


Obr. 6. Závislosť povrchového zloženia filmu na odparovači od polohy v odparke pre rôzne teploty odparovača. $T_2 = 303 \text{ K}$, $F = 0,015 \text{ mol s}^{-1}$, $x_F = 0,50$

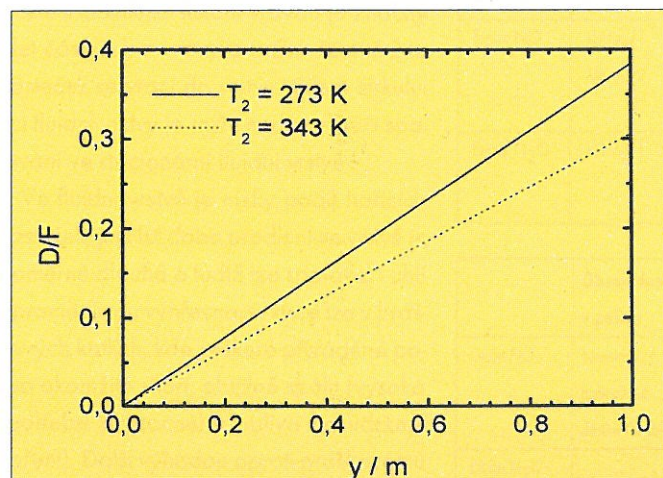


Obr. 7. Závislosť povrchového zloženia filmu na kondenzátore od polohy v odparke pre rôzne teploty odparovača. Bodkovaná čiara znázorňuje strednú hodnotu zloženia. $T_2 = 303 \text{ K}$, $F = 0,015 \text{ mol s}^{-1}$, $x_F = 0,50$

denzátoře pre vyššie teploty odparovača, teda pre vyššie odparovacie rýchlosti. Vtedy sa na povrchu kondenzátora pohybuje väčšie množstvo kondenzátu v hrubšom filme a jeho povrchová teplota je vyššia. Tento filmový tok s ohľadom na dosahované prietoky a viskozity má obvykle laminárny charakter. Pri molekulej destilácii so zvláštnym mechanizmom prestupu látky sa zdôrazňuje nerovnovážny charakter procesu s nevratným odčerpaním látky na odparovači a jej totálnou kondenzáciou na chladiči. Proces môže byť preto vážne narušený, ak teplotné pomery na chladiči takúto totálnu kondenzáciu neumožňujú a výkon kondenzátora sa potom stáva limitujúcim faktorom výkonu celého zariadenia. Kondenzačnou plochou odparky za predpokladu $D/F \rightarrow 1$ prestupuje väčšie množstvo tepla ako odparnou plochou, a to za zhoršených podmienok. Destilovaná kvapalina prichádza na odparnú plochu už vyhriata na destilačnú teplotu a preberá tu iba výparnú entalpiu pri dobrých hydraulických pomeroch mechanicky stieraného filmu pri zvýšenej teplote a tým zníženej viskozite. Na druhej strane na kondenzátore pri odvode kondenzačnej entalpie sa musí kondenzát aj schlaďiť, aby jeho povrchová teplota zabezpečovala účinnú kondenzáciu, pričom tento prestup tepla nie je podporovaný stieraním a odohráva sa pri znížených teplotách a vyšších viskozitách. Pomer veľkosti odparnej



Obr. 8. Závislosť zloženia kondenzátu od polohy v odparke pre rôzne teploty kondenzátora. $T_1 = 373 \text{ K}$, $F = 0,015 \text{ mol s}^{-1}$, $x_F = 0,50$



Obr. 9. Závislosť pomeru D/F od polohy v odparke pre rôzne teploty kondenzátora. $T_1 = 373 \text{ K}$, $F = 0,015 \text{ mol s}^{-1}$, $x_F = 0,50$

plochy k účinnej kondenzačnej ploche sa vo väčších zariadeniach obvykle málo líši od jednotky.

Tieto výsledky ukazujú na zásadný význam povrchovej teploty filmu kondenzátu pre chod molekulej odparky a na možné nepriaznivé dôsledky, plynúce zo zanedbania resp. nedocenenia tohto fenoménu. Viskozita použitej testovacej zmesi je pomerne nízka a v praxi sa môžu vyskytnúť jej podstatne vyššie hodnoty (napr. glycerol, tokoferylacetát, epoxidy a pod.), čo môže viesť pri výkonovom odparovaní k vzniku značne hrubých filmov. Účinnú kondenzáciu je potom možné dosiahnuť v obmedzenej miere znížením teploty chladiaceho média v kondenzátore, prípadne zaradením bočných odberov kondenzátu z deleného kondenzátora [5].

Na obr. 8 a 9 je znázornená závislosť zloženia a podielu D/F po dĺžke odparky pre rôzne teploty kondenzátora. Z obr. 8 vidno, že pri vyššej teplote kondenzátora dochádza k výraznému poklesu obsahu prchavejšej zložky v destiláte. Príčinou je značná reevaporácia kondenzátu, pričom prednostne sa odparuje prchavejšia zložka. Absolútna hodnota reevaporácie je zrejmá z obr. 9. Získané výsledky ukazujú, že so zvyšujúcou sa teplotou kondenzátora znižuje sa separačná schopnosť odparky. Separčná schopnosť je tu vyjadrená maximom obsahu prchavejšej zložky pri súčasnom maximálnom množstve destilátu. Pri nedostatočne schladenom kondenzátore hodnoty oboch týchto veličín sú znížené.

Z predchádzajúceho je zrejmé, že efekt reevaporácie môže podstatne ovplyvniť výsledné parametre destilátu. Tento jav je určený povrchovou teplotou kondenzátu, ktorá je okrem teploty T_2 závislá aj od T_1 a fyzikálnych parametrov oboch filmov - od tepelnej vodivosti, viskozity a výparnej entalpie. Nižšia tepelná vodivosť spôsobuje vyššie teplotné gradienty vo filme, s čím súvisia aj jeho vyššie povrchové teploty. Vyššia viskozita je príčinou väčšej hrúbky filmu na kondenzátore, čo vedie tiež k vyšším povrchovým teplotám. Rovnako hodnota kondenzačnej entalpie priamo ovplyvňuje teplotný profil vo filme.

Záver

Získané výsledky ukazujú, že zloženie a množstvo destilátu závisí nelineárne od prevádzkových parametrov T_1 , T_2 a F . Nelineárna závislosť môže spôsobiť, že malé zmeny prevádzkových parametrov môžu spôsobiť výrazné zmeny v hodnotách destilátu.

Tab. 1: Látkové konštanty pre dibutylftalát (DBP) a dibutylsebakát (DBS)

Látka	M g mol ⁻¹	$\log p^*$ Pa	$\Delta_{\text{evp}}H$ kJ mol ⁻¹	c_p J mol ⁻¹ K ⁻¹	ρ kg m ⁻³	$\log \eta$ Pa s
DBP	278,35	4450 12,7 — T	85,6	583	1294,6-0,839	1487,6 —,679 T
DBS	314,46	4850 12,7 — T	92,77	632	1169,6-0,78T	992,25 —,5418 T

Použité symboly

C_p	tepelná kapacita ($J K^{-1} mol^{-1}$)
c	mólarová koncentrácia ($mol m^{-3}$)
D	difúzny koeficient ($m^2 s^{-1}$)
$\Delta_{evp}H$	výparná entalpia ($J mol^{-1}$)
h	hrúbka filmu (m)
I	mólový tok ($mol s^{-1}$)
M	mólová hmotnosť ($kg mol^{-1}$)
p°	tlak nasýtenej pary (Pa)
r	polomer odparného valca (m)
T	teplota (K)
T_l^*	povrchová teplota i-tej steny (K)
v	rýchlosť toku filmu ($m s^{-1}$)
X	mólový zlomok na povrchu filmu
\bar{x}	priemerná hodnota mólového zlomku vo filme
y	súradnica rovnobežná s osou odparky (m)
z	súradnica kolmá na os odparky (m)

Grécke písmená

γ	tepelná vodivosť vo filme ($J m^{-1} K^{-1} s^{-1}$)
ρ	hustota ($kg m^{-3}$)
ν	kinematická viskozita ($m^2 s^{-1}$)

Literatúra

1. Lutišan J., Cvengroš J.: Chem. Eng. J. 56, 39 (1995).
2. Lutišan J., Cvengroš J.: Separation Science and Technology 30, 3375 (1995).
3. Micov M., Lutišan J., Cvengroš J.: Separation Science and Technology 32, 3051 (1997).
4. Lutišan J., Cvengroš J., Micov M.: Vplyv procesových parametrov na účinnosť delenia filmovej odparky, Zborník 24. konferencie SSCHI, 15.-19. 6. 1997, Častá-Papierničky.
5. Cvengroš J., Micov M., Lutišan J.: Chemical Engineering and Processing, in press.