

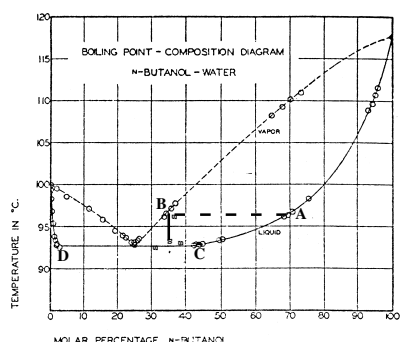
# Azeotrop destillation

## - med ikke-blandbare komponenter

Som kemiker bliver man måske konfronteret med problemet: at adskille en væskeblanding i rene komponenter. For nogenlunde ideale blandinger går det ret nemt (f.eks. vand/methanol eller kulbrinter). Men mange stof-par danner det, vi kalder en azeotrop, hvor blandingsforholdet er uændret ved destillation

Af Peder Fangel, Institut for Kemiteknik, DTU, p\_fangel@hotmail.com

Det mest kendte eksempel på en azeotrop er vand/ethanol, hvor man med fraktioneret destillation kun kan opnå 87 mol% ethanol. Da vand og ethanol - som bekendt - er blandbare i alle forhold, kan blandingen kun adskilles i de helt rene stoffer ved

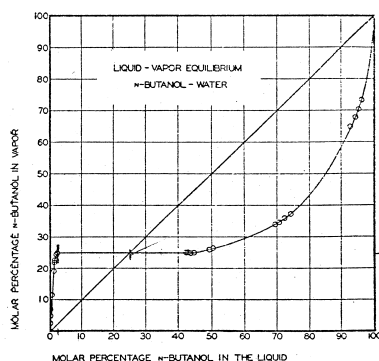


Figur 1. Kogepunktsdiagram for vand-nBuOH, fra [2].

brug af en tredje komponent, der danner ikke-blandbare azeotroper med de to andre. Bentzen kan således anvendes til at adskille ethanol og vand. Dette system er beskrevet i [1]. Hvis en binær blanding danner en azeotrop, og de to stoffer derimod ikke er blandbare i alle forhold, kan man adskille dem ved en relativt simpel destillation uden brug af noget

hjelpestof. Som et eksempel vil vi betragte vand/n-butanol. Figur 1 viser blandingens kogepunktsdiagram. Den vandrette del af kogepunktskurven (den nederste) angiver det koncentrationsområde, hvor vand og nBuOH ikke er blandbare, men deler sig i en overfase af vand med 42% nBuOH og en underfase med 2% nBuOH. Her ser man, at en væskeblanding med f.eks. 70 m% nBuOH (A) vil være i ligevægt med ca. 35% nBuOH (B), men denne damp vil - efter kondensation - dele sig i to faser med hhv. 2 (D) og 42% nBuOH (C). Dette fænomen kan udnyttes i en destillation.

Figur 2. x-y-diagram for vand-nBuOH, fra [2].



Ved nærlæsning af figur 1 eller 2 ser man også, at i en vandfase (venstre side af diagrammet) vil nBuOH være den mest flygtige komponent og følge med azeotropen, der indeholder 25% nBuOH og koger ved 92,5°C, mens rent vand koger ved 100°C. Alt sammen ved atmosfæretryk. Omvendt: hvis man starter med en butanol-fase, vil vand være mest flygtig og forlade blandingen med azeotropen ved 92,5°C; ren nBuOH koger ved 117°C.

Figur 3 viser et flowdiagram for en kontinuert afdestillation af nBuOH fra vand. Ud af toppen får man en damp med henimod 25 mol% nBuOH.

Den kondenseres og deler sig i to faser, hvoraf den nederste (vandfasen med 2% nBuOH) ledes tilbage til kolonnen. Overfasen med 42% nBuOH er produktet.

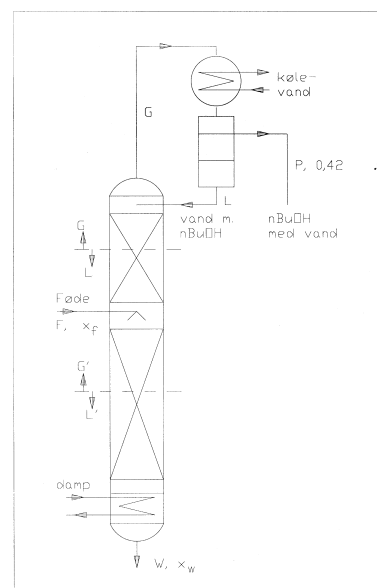
For at designe kolonnen skal man have fastlagt sammenhængen mellem væske- og dampflow i top- og bundsektion (såkaldt »forstærker« og »afdriver«). Det gøres med simple massebalancer, idet vi regner med, at alle komponenter har samme molære fordampningsvarme. Dette medfører, at gas- og væskeflow antages konstante gennem kolonnens to sektioner. Det er en noget grov tilnærmelse, især når vand er indblandet.

### Forstærkeren

Man opstiller en balance for hele toppen inkl. kondensator og separator. Det giver

$$G = L + P \quad (\text{totalbalance})$$

$$G \cdot y = L \cdot x + P \cdot 0,42 \quad (\text{balance for nBuOH})$$



Figur 3. Flowsheet af kolonne til udvinding af nBuOH fra vand.

Her er  $G$ ,  $L$ ,  $P$  de molære flow af damp og væske i kolonnen samt produktudtag.  $y$ ,  $x$  og  $0,42$  er de tilsvarende molbrøker for  $n\text{BuOH}$ .

Heraf får vi så

$$y = L/G \cdot x + P/G \cdot 0,42 = L/(L + P) \cdot x + P/(L + P) \cdot 0,42$$

Ved at indsætte refluxforholdet  $R = L/P$  (forholdet mellem reflux og udtag) får vi

$$y = R/(R+1) \cdot x + 1/(R+1) \cdot 0,42$$

Denne ligning giver sammenhængen mellem molbrøkerne i damp- og væskefasen ned gennem kolonnens forstærker (topsektionen). Det er en ret linje, der kaldes forstærkerens *arbejdslinje*. Den kan indtegnes i  $x$ - $y$ -diagrammet. Den skærer diagonalen ( $y = x$ ) i punktet  $(0,42; 0,42)$  og  $y$ -aksen i punktet  $0,42/(R+1)$ .

### Afdriveren

Giver tilsvarende balancer:

$$\begin{aligned} G' &= L' - W \quad (\text{totalbalance}) \\ G'y &= L'x - Wx_w \quad (\text{balance for } n\text{BuOH}) \end{aligned}$$

Her er  $W$  udtaget fra kolonnebunden, og  $x_w$ , er  $n\text{BuOH}$ -indholdet i udtaget. Heraf

$$y = L'/G' \cdot x - W/G' \cdot x_w = L'/(L' - W) \cdot x - W/(L' - W) \cdot x_w$$

Gør vi her den simplificerende antagelse, at fødeblandingen

kommer ind ved kogepunktet (det er det normale), så er dampflowet uændret op gennem hele kolonnen, altså er  $G' = G$ , og væskeflowet øges med føden, når vi passerer fødepunktet, så  $L' = L + F$ . Derfor får vi, idet den molære fordampningsvarme antages identisk for  $\text{H}_2\text{O}$  og  $n\text{BuOH}$ .

$$y = (L + F)/(L + F - W) \cdot x - W/(L + F - W) \cdot x_w$$

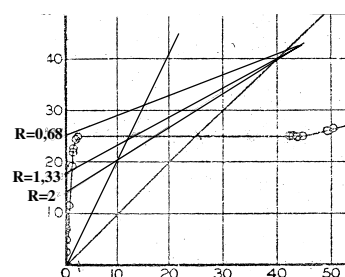
Gør vi endvidere den antagelse

- at  $n\text{BuOH}$ -indholdet i føden kun er nogle få % (den kan være højst 2%, som er  $n\text{BuOH}$ 's opløselighed i vand)
  - og at næsten al føden derfor tages ud af bunden, så  $F = L = W$ .
- Det giver os den let simplificerede afdriverligning

$$y = 2 \cdot x - x_w$$

Igen en ret linje, der nu skærer diagonalen i  $x$ - $y$ -diagrammet i  $(x_w, x_w)$  og har hældningen 2.

Den er indtegnet i  $x$ - $y$ -diagrammet, figur 4. Ligevægtskurvens hældning er meget større end de 2 for arbejdslinjen, når  $n\text{BuOH}$ -koncentrationen er lav, så systemet er »født« med et behov for ganske få ligevægts-trin i afdriveren.



Figur 4. Udsnit af  $x$ - $y$ -diagram for vand- $n\text{BuOH}$  med indtegnede arbejdslinjer for afdriver og forstærker.

MOLAR PERCENTAGE  $n$ -BUTANOL I

## M Ø D O S P Å D A N M I L J Ø S T A N D N R. K 8 3 6 0

### Procesudstyr for alle enhedsoperationer herunder:

- Genvinding af opløsningsmidler
- Slamtørningsanlæg
- Luft- og vandrensning med aktivt kul
- Destillationsanlæg
- Inddampningsanlæg
- Lugtfjernelse
- Stripperanlæg
- Formaling og sigtning
- Transport af aktivt kul, grusmaterialer og ionbytter
- Dampopvarmere
- Beluftningsanlæg
- Filtrering
- Rysteinkubatorer



**10. DanMiljø**  
9.-11. april 2002  
K8360

**AageChristensen** AS  
INGENIØR- OG HANDELSVIRKSOMHED

SKELMOSEVEJ 10 . POSTBOKS 399 . DK-2500 VALBY  
TEL.: +45 3644 2444 . FAX: +45 3644 2024  
www.aagechristensen.dk . E-MAIL: info@aagechristensen.dk



Forstærkerlinjen går - som tidligere nævnt - fra (0,42;0,42) til (0;0,42/(R + 1)). Ved at forsøge med forskellige værdier af R fås de mulige løsninger:

- R = 0,68: Linjen skærer y-aksen i azeotrop-punktet 0,25. Men arbejdslinjen er helt uden for ligevægtskurven, så anlægget kan slet ikke køre.
- R = 1,33. Forstærker- og afdriverlinjen skærer x-y-kurven i samme punkt. Det svarer til det teoretiske minimumsreflux. Anlægget kunne - teoretisk - køre med en »uendelig« lang kolonne.
- R = 2,0. Her skulle anlægget kunne køre stabilt.

Bedre er det at sikre, at de to linjer skærer hinanden nær  $x_{f\ddot{o}de}$  for derved at minimere antallet af nødvendige ligevægtstrin.

Bemærk, at refluxen bestemmes af dampfastigheden, dvs. opkoget. Jo mere opkog jo mere »fortyndes« dampen til kondensatoren mht. nBuOH. Hvis der er meget lidt eller ingen nBuOH i føden, udskilles der - evt. i perioder - ingen overfase. Dvs. vi går i total reflux.

Hvis man - som det er sædvane - regulerer dampen til kolonnen vha. en temperatur i afdriveren, vil man kunne opnå stabil drift. Bliver  $x_{f\ddot{o}de}$  nul, vil dampforbruget og refluxen reduceres til nær nul.

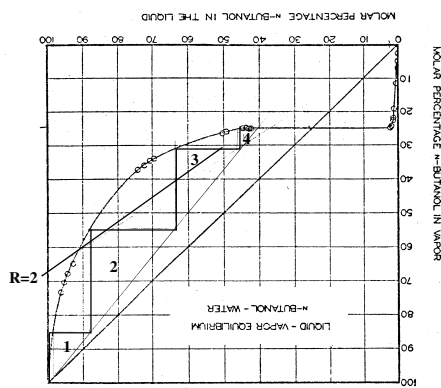
## McCabe-Thiele

Metoden er omtrent som vist i [1]. Når de to driftslinjer indtegnes i x-y-diagrammet, kan man tilføje de bekendte trappekurver og dermed tælle sig frem til det krævede antal ligevægtstrin. Man kan se, at der til regenerering af nBuOH fra vand kun skal bruges en kort kolonne med lidt over to ligevægtstrin. Diagrammet ligner i øvrigt de fra lærebogen kendte, dog med følgende undtagelser, når føden kun indeholder små mængder opløsningsmiddel:

- forstærkerlinjen udgår fra et fast punkt på diagonalen givet ved vands opløselighed i nBuOH (ved alm. destillation er denne koncentration noget man selv vælger/fastlægger)
- dette punkt ligger normalt over/udenfor den benyttede del af x-y-kurven
- og man undgår at beregne den såkaldte f-linje, når føden er en kogende væske.

## Afvanding af nBuOH

Opgaven var ovenfor at genvinde nBuOH fra vand. Hvis opgaven havde været at lave vandfri nBuOH ud fra en vandmættet opløsning, så skal man vende figur 2 »på hovedet« og indtegne driftslinjerne i den anden halvdel af diagrammet. Forstærkerlinjen udgår nu fra punktet (0,02;0,02) % nBuOH på diagonalen, se figur 5. Her refluxer man overfasen fra separato-

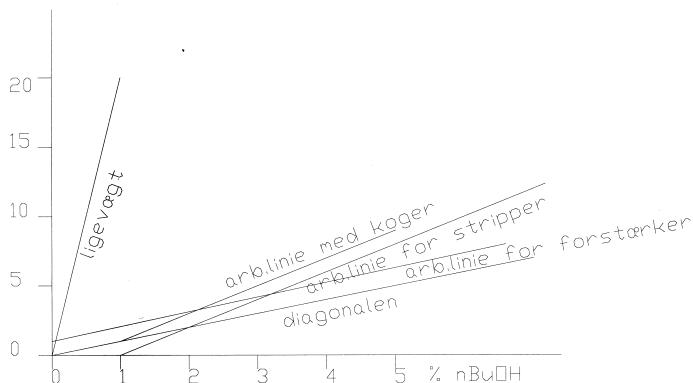


Figur 5. x-y-diagram for vand-nBuOH med indtegnede arbejdslinjer for en kolonne, der fremstiller vandfri nBuOH.

ren og tager underfasen ud som produkt. Den vandfri nBuOH tages ud fra bunden.

## Stripper

I kolonnen figur 3 kan man ofte spare koger. I stedet blæses vanddampen direkte ind i kolonnebunden, så afdriversektionen reelt fungerer som en nBuOH-stripper. Derved går dampkedlen glip af lidt dampkondensat, men det er normalt uden betydning. Afdriverlinjen forskydes lidt ned, så den går gennem  $(x_w;0)$  i stedet for  $(x_w;x_w)$ . Det gør i de fleste tilfælde ingen forskel. Kun hvis  $x_{f\ddot{o}de}$  er meget lille, kan stripperløsningen koste væsentlig mere reflux og dermed damp til kolonnen, se figur 6. I sådanne situationer bør man bruge en koger.

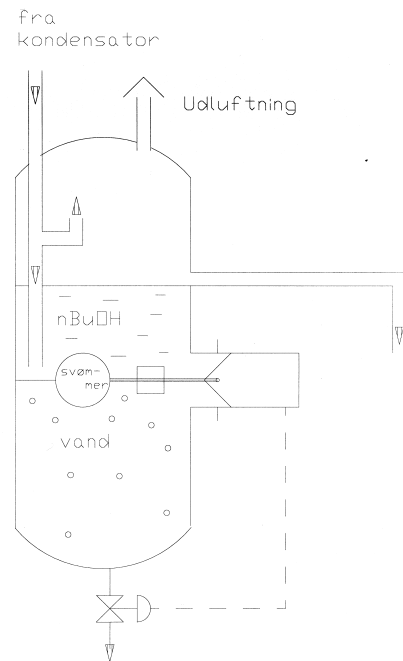


Figur 6. Nederst venstre hjørne af x-y-diagrammet, når man skal vælge mellem en koger og en stripper. En meget lille  $x_{f\ddot{o}de}$  kan tvinge forstærkerens arbejdslinje så meget ned, at refluxen bliver uacceptabel høj.

## Separatoren

Design af separatoren kræver lidt omtanke, se figur 7:

- kondensatet skal tilføres nogenlunde i skillefladen
- skillefladen kan - ifølge lærebøgerne - styres med en svane-hals [1]. Men det tilrådes, at man bruger en justerbar svømmer, som styrer bundventilen.
- og husk: der skal være plads til, at inert luft kan komme forbi skillefladen uden at lave bobler og anden ravage. Det er specielt vigtigt ved opstart. Hvis systemet skal køre ved vakuum eller overtryk, forbindes vakuumpumpen eller trykholdeventilen til den viste udluftning.

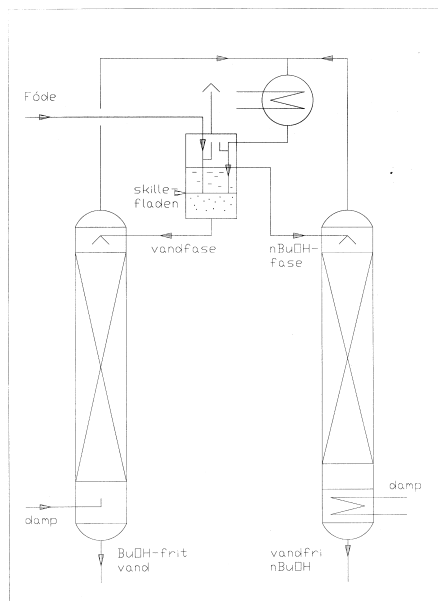


Figur 7. Detailtegning af separatoren.

## Rent vand og ren BuOH

Hvis opgaven er at dele en vilkårlig vand-nBuOH blanding i rent vand og ren nBuOH, må man lave to kolonner, se figur 8.

Her ledes kondensatet fra begge kolonner samt fødeblandingen til en separator. Herfra refluxes overfasen til »nBuOH-kolonnen« og underfasen til »vand-kolonnen«. De rene produkter udtages fra bunden af de to kolonner.



Figur 8. Flowsheet af anlæg til total separering af vand og nBuOH.

#### Referencer

1. L. Alfred Hansen, Enhedsoperationer i den Kemiske Industri. Polyteknisk Forlag. 4. udgave 1999.
2. J. S. Stockhardt and C. M. Hull. Vapour-Liquid Equilibria and Boiling-Point Composition Relations for Systems n-Butanol-Water and isobutanol-Water. Industrial and Eng. Chemistry Vol 23. No12. p.1438.

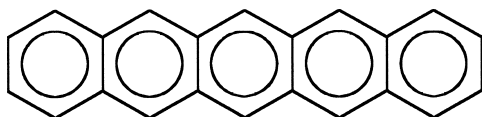
## Nyt om organiske halvledere

Pentacen – se figuren – er en halvleder. Gennem lang tid har man søgt at fremstille stoffet i stor renhedsgrad og som store krystaller. Det er nu lykkedes for en gruppe forskere ved IBMs forskningscenter. Krystallernes dimension er ca. 0,1 mm – og det er store krystaller, beretter man fra IBM.

Det er et teknologisk gennembrud inden for mikroelektronikken, udtaler Robert J. Hammers, der er professor i kemi ved University of Wisconsin.

*Bos*

JACOBY, M. 2001: Organic Semiconductors Form Large Crystals. *Chemical & Engineering News*. 6. august: 11.



MESSE MÜNCHEN  
INTERNATIONAL



*Gå efter  
Europas nr. 1!*

Analytica 2002, en markedsplads og Europas førende messe for analyse og laboratorieteknik venter på Dem: En informations-, kommunikations- og forretningsbegivenhed for hele samfundet. Det store antal internationale udstillere og besøgere understreger den centrale betydning for erhvervslivet.

## Analytica 2002

Instrumentel analyse, laboratorieteknik og bioteknologi. 18. Internationale Fagmesse og *Analytica Konference*.

**Nye Messe München  
23.–26. april 2002**

Besøgerinformation: [www.analytica.de](http://www.analytica.de)

Adgangskortet til Kina. Tilmeld Dem til AnalyticaChina.  
3.-6. september 2002 · [www.analyticachina.de](http://www.analyticachina.de)

Information: Standesign ApS · Turbinevej 3, 2730 Herlev  
Tel. (+45) 44 84 66 99 · Fax (+45) 44 84 82 66  
[messe-munich@standesign.dk](mailto:messe-munich@standesign.dk)