

JAN BANDROWSKI

LEON TRONIEWSKI

DESTYLACJA

I REKTYFIKACJA

WARSZAWA 1980

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

II 012164-00-00/09
BIBLIOTEKA
KRAJOWA
WARSZAWA
UL. POLSKA 55
00-950
1980



Redaktor *Jadwiga Ktrejczyk*
Redaktor techniczny *Zuzanna Bokowiec*
Korektor *Alicja Laskoroska*

© Copyright by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1980

PII 12164

ISBN 85-01-02061-X 9

Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Oddział w Łodzi 1980

Wydanie I. Nakład 2900+100 egz. Ark. wyd. 17,50. Ark. drnk. 17,25.
Papier drukowy kl. V, 70 g. 70×100.
Podpisano do druku w czerwcu 1980 r. Druk ukończono w czerwcu 1980 r.
Zam. 43/80, CW-1. Cena zł 30,—

Zakład Graficzny Wydawnictw Naukowych
Łódź, ul. Żwirki 2

SPIS RZECZY

Przedmowa	5
Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
Rozdział I: Wprowadzenie	9
Rozdział II. Równowaga fazowa para-ciecz	11
II.1. Równowaga i reguła faz	11
II.2. Stany i krzywe równowagi	15
Rozdział III. Destylacja prosta	56
III.1. Destylacja prosta rzutowa (równowagowa)	56
III.2. Destylacja prosta kotłowa (różniczkowa)	60
III.3. Inne rodzaje destylacji	69
III.4. Skraplanie proste	72
Rozdział IV. Rektyfikacja dwuskładnikowa okresowa	76
IV.1. Wstęp	76
IV.2. Rektyfikacja okresowa	78
IV.3. Sposoby prowadzenia procesu rektyfikacji okresowej	96
IV.4. Rektyfikacja okresowa mieszanin wieloskładnikowych	102
Rozdział V. Rektyfikacja dwuskładnikowa ciągła	111
V.1. Linie operacyjne	111
V.2. Wpływ stanu kalorycznego surowki na przebieg linii operacyjnych	112
V.3. Minimalny powrót	112
V.4. Wyznaczanie liczby pólki teoretycznych	113
V.5. Wpływ poszczególnych parametrów na liczbę pólki teoretycznych. Bilanse masowe i ciepła	119
V.6. Wyznaczanie liczby pólki teoretycznych metodą Fenchona i Savarita	126
V.7. Rektyfikacja przy bezprzeponowym ogrzewaniu parą wodną	139
Rozdział VI. Rektyfikacja wieloskładnikowa	143
VI.1. Omówienie ogólne	143
VI.2. Minimalny powrót rektyfikacji wieloskładnikowej	149
VI.3. Wyznaczanie liczby pólki teoretycznych	153
VI.4. Obliczanie rektyfikacji wieloskładnikowej na elektronicznych maszynach cyfrowych	166
VI.5. Rektyfikacja ekstrakcyjna i azeotropowa	169
VI.6. Odbiory boczne i zasilania dodatkowe	176
VI.7. Mieszanki złożone	176
Rozdział VII. Zagadnienia projektowe	187
VII.1. Wstęp	187
VII.2. Klasyfikacja pólki	187
VII.3. Półki kołpakowe	192
VII.4. Półki zaworkowe	206
VII.5. Półki sitowe i rusztowe z krzyżowym przepływem faz	217

Rozdział VIII. Opory dyfuzyjne	225
VIII.1. Wstęp	225
VIII.2. Uwzględnienie oporów dyfuzyjnych przez wprowadzenie pojęcia sprawności	226
VIII.3. Wartości liczbowe sprawności	233
VIII.4. Związki między sprawnością półki a współczynnikiem przenikania masy	238
VIII.5. Metoda dyfuzyjnej wymiany masy	240
VIII.6. Kolumny rektyfikacyjne z wypełnieniem	244
Dodatek	249
1. Prężności par ważniejszych związków organicznych	249
2. Dane równowagi międzyfazowej para-ciecz ważniejszych układów dwuskładnikowych	264
Literatura	276

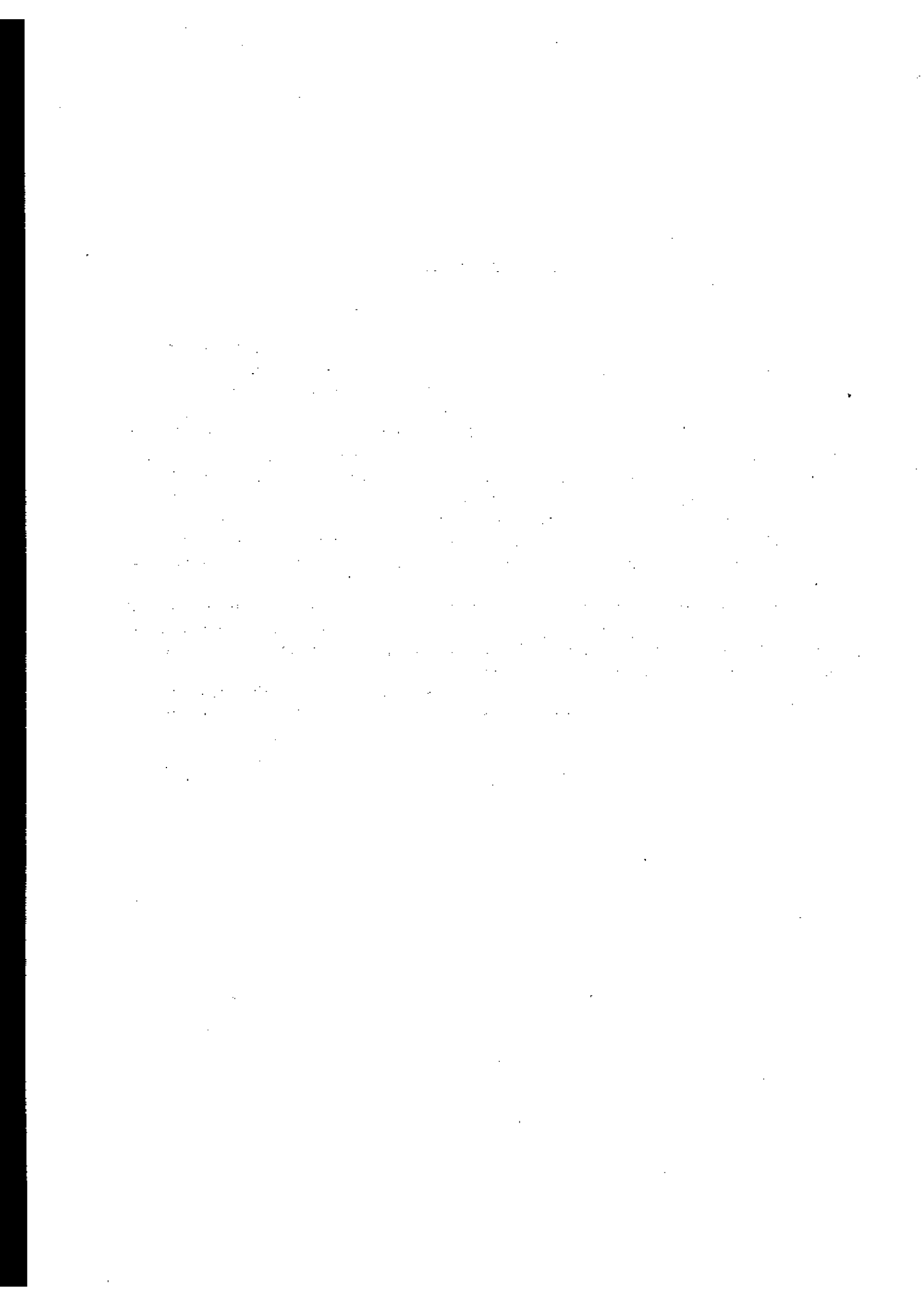
PRZEDMOWA

Skrypt niniejszy (którego pierwsze dwa wydania ukazały się w Politechnice Śląskiej w latach 1975 i 1978), obejmuje podstawowe wiadomości z dziedziny destylacji i rektyfikacji, dostosowane do aktualnie realizowanego programu wykładów z inżynierii procesowej na studiach dziennych i wieczorowych dla specjalności „Inżynieria Chemiczna i Procesowa” oraz „Maszyny i Urządzenia Przemysłu Chemicznego i Spożywczego”. Skrypt może również stanowić pomoc dla studentów innych specjalności wydziałów chemicznych (i pokrewnych) wyższych uczelni technicznych.

Przy doborze materiału oparto się w znacznej mierze na wykładach prof. dr inż. Tadeusza Hoblera. Znalazło to swój wyraz w kolejności rozdziałów, sposobie ujęcia i - częstokroć - zachowaniu oryginalnych sformułowań Profesora.

W wydaniu niniejszym usunięto zauważone usterki i dokonano pewnego rozszerzenia niektórych rozdziałów. Ponadto starano się - w miarę możliwości - dostosować nazewnictwo do normy PN-76/C-01350, jak również uwzględnić wymagania legalnego układu jednostek miar.

Autorzy poczuwają się do miłego obowiązku złożenia podziękowania wszystkim tym, którzy przekazali swoje uwagi o poprzednich wydaniach skryptu.



WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- D - molowe natężenie przepływu destylatu, ilość destylatu
- E - sprawność
- F - powierzchnia
- G, G' - molowe natężenie przepływu
- \checkmark - przyspieszenie ziemskie
- i - entalpia właściwa
- k - współczynnik przenikania masy
- K - stała równowagi
- L - molowe natężenie przepływu fazy ciekłej w kolumnie; ilość cieczy
- m - nachylenie krzywej równowagi
- n - liczba póltek
- P - ciśnienie całkowite; prężność pary nasyconej
- p - ciśnienie cząstkowe
- R - stała gazowa; molowe natężenie przepływu orosienia, kondensatu
- r - ciepło parowania
- S - molowe natężenie przepływu surówki; ilość surówki
- T - temperatura bezwzględna
- t - temperatura
- V - molowe natężenie przepływu fazy gazowej w kolumnie; ilość pary
- v - objętość właściwa
- W - molowe natężenie przepływu cieczy wyczerpanej; ilość cieczy wyczerpanej
- x - udział molowy składnika w fazie ciekłej
- y - udział molowy składnika w fazie gazowej
- α - lotność względna
- β - stopień odparowania
- γ - współczynnik aktywności (w fazie ciekłej)
- δ - stopień kondensacji
- $\Delta \mathcal{P}$ - moduł napędowy wymiany masy
- ρ - gęstość
- ψ - powrót

Indeksy górne

- * - dotyczy stanu równowagi
- " - dotyczy pary nasyconej
- ' - dotyczy cieczy wrzącej; kolumny odpędowej

Indeksy dolne

- A, B, C, ..., i - dotyczy składników A, B, C, ..., i
- c - dotyczy fazy ciekłej
- D - dotyczy destylatu
- F - dotyczy surowki
- g - dotyczy fazy gazowej
- K - dotyczy składnika kluczowego ciężkiego
- k - dotyczy stanu końcowego
- L - dotyczy składnika kluczowego lekkiego
- M - dotyczy wielkości odniesionej do 1 mola (1 kilomola); sprawności Murphreego
- m - dotyczy wielkości średniej
- og - dotyczy sprawności ogólnej
- p - dotyczy stanu początkowego
- S - dotyczy ciekłej surowki
- R - dotyczy oroszenia, kondensatu
- W - dotyczy cieczy wyczerpanej

Rozdział I. WPROWADZENIE

Destylacja i rektyfikacja są to operacje jednostkowe mające na celu rozdzielanie ciekłego roztworu (surówki) na składniki.

W początkowym okresie rozwoju chemii przemysłowej procesy te znalazły zastosowanie przede wszystkim w przemyśle spożywczym. Główny swój rozwój zawdzięczają one jednak przemysłowi naftowemu oraz syntezom organicznym i w tych technologiach pracuje najwięcej urządzeń destylacyjnych i rektyfikacyjnych.

Destylacja polega na częściowym odparowaniu ciekłej mieszaniny i skropleniu wytworzonej pary. Ponieważ skład wytworzonej pary jest inny niż skład cieczy, z której para się tworzy (odparowują przede wszystkim składniki bardziej lotne), istnieje możliwość rozdziału poprzez oddzielny odbiór pary i oddzielne odprowadzenie pozostałości ciekłej. W ten sposób pierwotna mieszanina (surówka) zostaje rozdzielona na dwa produkty: nieodparowaną ciecz, zwaną cieczą wyczerpaną, oraz skroploną osobno parę, tzw. destylat. Składy obu produktów oraz surówki są różne: destylat zawiera główne składniki lotniejsze (lżejsze), a do cieczy wyczerpanej przechodzą w przeważającej części składniki mniej lotne (cięższe). Na przeprowadzenie destylacji składają się zatem dwa zabiegi: z jednej strony częściowe odparowanie cieczy, z drugiej - skroplenie wytworzonej pary. Do momentu rozdzielenia obu faz znajdują się one w stanie równowagi termodynamicznej lub bardzo bliskim równowagi; w związku z tym zagadnienia destylacji rozpatrywane są zazwyczaj na podstawie znajomości praw określających stany równowagi.

Stopień rozdziału ciekłej surówki, jakkolwiek zależny od własności rozdzielanej mieszaniny, parametrów pracy i urządzenia destylacyjnego, nie jest na ogół zbyt duży. Wobec wzrastających wymagań dotyczących czystości uzyskiwanych produktów powstał i rozwinął się proces bardziej doskonały - rektyfikacja, która umożliwia uzyskiwanie praktycznie dowolnego stopnia rozdziału. Po raz pierwszy proces rektyfikacji został opisany w roku 1813. Polega on na tym, że fazę gazową wytworzoną przez częściowe odparowanie cieczy doprowadza się w przeciwnym kierunku do intensywnego kontaktu z cieczą, którą stanowi na ogół kondensat wytworzony ze skroplenia pary; dwie kontaktujące się z sobą fazy mają różne temperatury i różne składy. Ciecz jest chłodniejsza i zawiera głównie składniki lżejsze, a para ma wyższą temperaturę i jest bogatsza w składniki cięższe. Podczas kontaktu faz następuje wymiana ciepła i masy w takim kierunku, że para wzbogaca się w składniki lotniejsze, a ciecz w cięższe. W momencie zetknięcia się obie fazy dążą do stanu równowagi, który jednak ze względu na niedokładność wymieszania i krótki czas kontaktu praktycznie nie zostaje nigdy osiągnięty.

Rektyfikacja obejmuje zatem trzy zabiegi:

1) częściowe odparowanie cieczy w kotle rektyfikacyjnym w celu wytworzenia płynących ku górze par;

2) właściwą rektyfikację (frakcjonowanie), która odbywa się zazwyczaj w przeciwnieprądowej kolumnie rektyfikacyjnej, półkowej lub wypełnionej, mającej za zadanie zapewnienie intensywnego kontaktu obu faz;

3) kondensację par uchodzących ze szczytu kolumny i częściowe zawracanie skroplin do kolumny w celu zasilenia jej cieczą.

Z kotła odprowadzana jest ciecz wyczerpana zawierająca składniki ciężkie, a nie skierowana z powrotem do kolumny część skroplin stanowi destylat, bogaty w składniki lżejsze.

Rozdział II. RÓWNOWAGA FAZOWA PARA-CIECZ

II.1. RÓWNOWAGA I REGUŁA FAZ

Rozpatrywanie równowagi w układach destylacyjnych rozpoczniemy od omówienia stanów równowagi z punktu widzenia reguły faz. Jest to o tyle istotne, iż reguła ta zorientuje nas, ile parametrów wolno nam przyjąć dowolnie przy rozważaniu stanów równowagi. Regułę faz Gibbsa możemy przedstawić w postaci:

$$S = K + 2 - F \quad (\text{II-1})$$

gdzie: K - liczba składników, F - liczba faz, S - liczba stopni swobody.

Fazą nazywamy taką część układu, zupełnie w sobie jednorodną, którą można od innych oddzielić, gdyż jest odgraniczona jakąś powierzchnią. Na przykład jako jedną fazę możemy traktować gaz lub mieszaninę gazową, ciecz lub roztwór jednorodny fizycznie. Natomiast mieszanina dwu składników nie mieszających się z sobą, jak np. olej i woda, stanowi dwie fazy.

Przez liczbę stopni swobody rozumiemy liczbę zmiennych niezależnych, które możemy dowolnie obrać lub zmienić bez zmiany liczby faz. Zmiennymi tymi są: temperatura, ciśnienie i stężenia. Stopnie swobody możemy też zdefiniować inaczej, a mianowicie są to parametry, które musimy sami obrać, aby układ był jednoznacznie określony.

Wyodrębnijmy następujące typowe grupy przypadków.

a. Fazy gazowa i ciekła zawierają ten sam czynnik, obie fazy są więc jednorodne. Mamy w takim przypadku do czynienia z czynnikiem jednorodnym chemicznie, np. z parą wodną w stanie nasycenia, kiedy stan jej jest w równowadze ze stanem wody. W układzie występuje jeden składnik ($K = 1$) w obu fazach ($F = 2$), a zatem z reguły faz otrzymujemy:

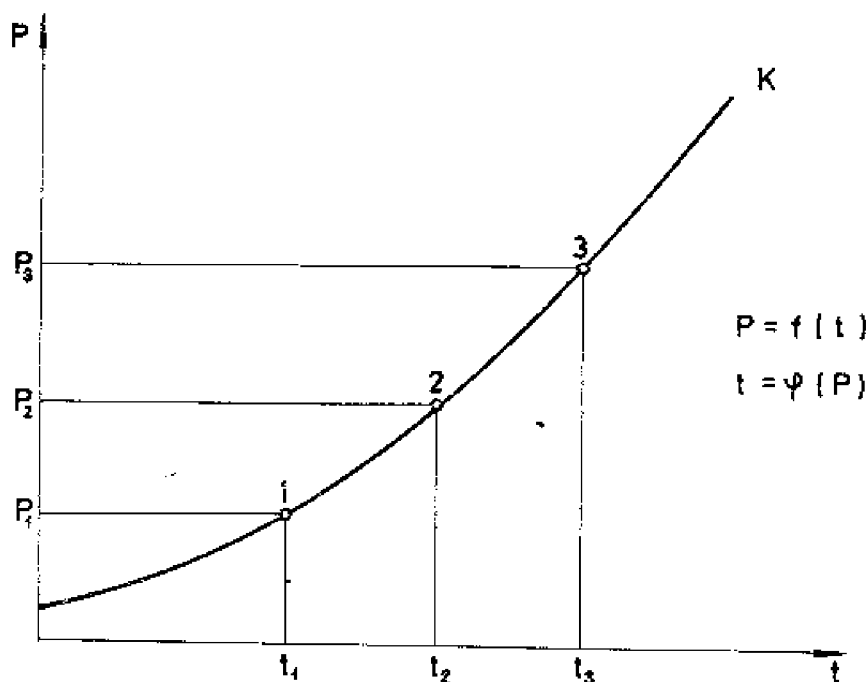
$$S = 1 + 2 - 2 = 1$$

Układ jest więc jednozmienny. Ten jeden stopień swobody może zająć ciśnienie lub temperatura (stężenie nie wchodzi tu w rachubę, ponieważ składnik jest jednorodny chemicznie). Na przykład temperatura t_1 określa stan jednoznacznie - ciśnienie P_1 związane jest z temperaturą t_1 krzywą nasycenia (rys. II-1). Wynika stąd, że zbiór stanów równowagi można w tym przypadku przedstawić jako zależność:

$$P = f(t)$$

lub odwrotnie

$$t = \varphi(P)$$



Rys. II-1. Krzywa nasycenia dla czynnika jednorodnego

b. Fazy gazowa i ciekła zawierają składniki A, B, C, ... (łącznie n) przy zupełnej ich rozpuszczalności w fazie ciekłej. Jest to przypadek w destylacji i rektyfikacji najczęstszy. Wobec istnienia tylko 2 faz, liczba stopni swobody przy n składnikach wyniesie:

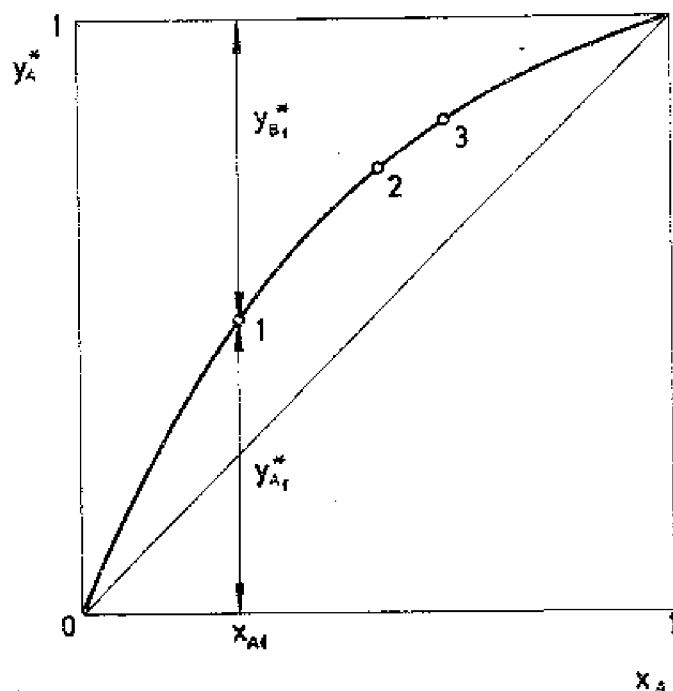
$$S = n + 2 - 2 = n$$

tj. tyle, ile jest składników. Stopniami swobody są tu: stężenia odnoszące się do jednej z faz, ciśnienie i temperatura. Ponieważ zwykle procesy destylacji i rektyfikacji prowadzimy pod stałym ciśnieniem w obrębie jednego aparatu, jeden stopień swobody obsadzony zostanie założonym ciśnieniem $P = \text{const}$. Do określenia składu mieszaniny wystarcza nam znajomość $(n - 1)$ stężeń, ponieważ jedno stężenie wylicza się jako dopełnienie do sumy. Na przykład w mieszaninie 3 składników A, B, C wystarcza znajomość x_A i x_B do określenia pełnego składu mieszaniny, gdyż:

$$x_C = 1 - (x_A + x_B)$$

Jeśli zatem jeden stopień swobody zajmie założone ciśnienie P , a $(n - 1)$ stopni zajmą dane dotyczące składu którejs z faz, to łącznie zajętych będzie $1 + (n - 1) = n$ stopni swobody. Tym samym liczba ich będzie wyczerpana. Oznacza to, że temperatury dowolnie przyjąć już nie możemy. Gdybyśmy, odwrotnie, założyli $t = \text{const}$, nie moglibyśmy założyć stałości ciśnienia P . Jeżeli weźmiemy pod uwagę mieszaninę dwu składników wzajemnie rozpuszczalnych, jak np. aceton (A)-woda (B), to określiwszy jedno stężenie, np. 50% mol. acetonu w cieczy, tj. $x_{A1} = 0,5$, oraz ciśnienie całkowite $P = 10^5$ Pa wyczer-

pujemy wszystkie stopnie swobody i ani równowagowego stężenia w parze y_{A1}^* , ani też temperatury t_1 obrać nam nie wolno. Są one związane z obranymi parametrami w taki sam sposób, jak w poprzednim przypadku temperatura pary nasyconej ze swoim ciśnieniem. Z tabeli równowagi dla układu aceton-woda znaleźlibyśmy, że podanemu stężeniu $x_{A1} = 0,5$ i ciśnieniu $p = 10^5$ Pa odpowiada $y_{A1}^* = 0,85$ i temperatura $t_1 = 59,8^\circ\text{C}$.



Rys. II-2. Krzywa równowagi $y_A^* = f(x_A)$

Zbiór stanów równowagi (1), (2), (3) dla jednego ze składników, np. A, da krzywą równowagi (rys. II-2), której każdy punkt jest związany z inną temperaturą:

$$y_A^* = f(x_A); \quad p = \text{const}, \quad t \neq \text{const}$$

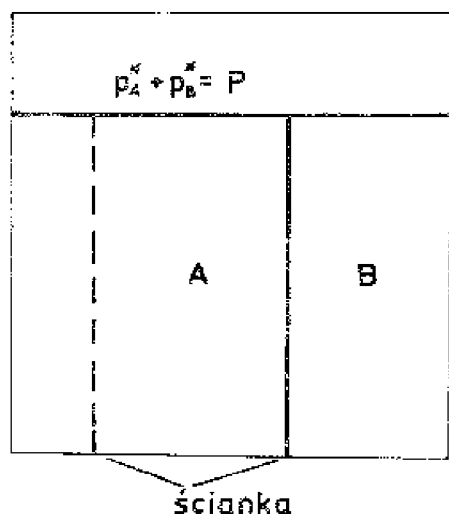
c. Faza ciekła zawiera składniki nie mieszające się wzajemnie, np. benzen i woda¹, a faza gazowa jest mieszaniną tych składników. Takie wzajemnie nierozpuszczalne składniki tworzą odrębne fazy.

Weźmy np. pod uwagę odparowanie mieszaniny benzen-woda. Mamy tu do czynienia z 3 fazami: benzen ciekły, woda i faza parowa. Liczba składników $K = 2$. Zastosowanie reguły faz daje

$$S = 2 + 2 - 3 = 1$$

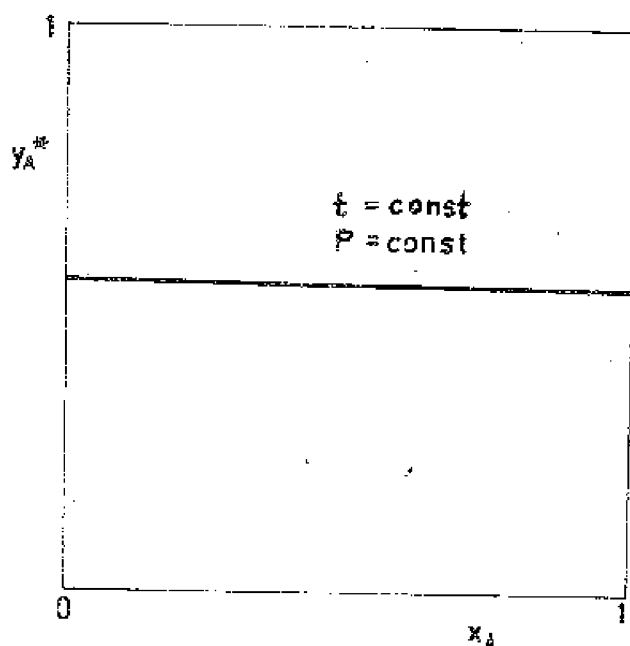
¹Dla uproszczenia rozważań przyjmujemy, że mamy do czynienia z zupełną nierozpuszczalnością w fazie ciekłej.

Dobierając pewne ciśnienie całkowite P lub temperaturę t , wyczerpujemy wszystkie stopnie swobody. W tym szczególnym przypadku całkowitej nierozpuszczalności faz ciekłych stężenia ich nie mogą być traktowane jako stopnie swobody, gdyż każdą z cieczy można traktować jako jednorodną (o stężeniu $x = 1$).



Rys. II-3. Schemat do rozpatrywania mieszaniny składników nierozpuszczalnych

Układ przedstawia się tak, jakby ciecze nie mieszające się parowały w osobnych zbiornikach, połączonych przestrzenią parową (rys. II-3). Jest rzeczą obojętną, w którym miejscu umieścimy ściankę, tj. jaki będzie wzajemny stosunek ilości cieczy A i B. Jeżeli jedyny stopień swobody stojący do dyspozycji zajmie obrane ciśnienie P , to zarówno temperatura odparowania t jak i skład fazy gazowej będą jednoznacznie określone. Linia równowagi dla któregośkolwiek ze składników będzie reprezentowana przez prostą poziomą (rys. II-4). Przy dowolnym „stężeniu” cieczy x_A skład fazy gazowej, temperatura i ciśnienie będą stałe. Dopiero gdy ostatnia



Rys. II-4. Linia równowagi dla składnika mieszaniny cieczy nierozpuszczalnych

kropla danego składnika odparuje, równowaga zmieni się na inną, odpowiadającą innym składnikom. Na przykład po odparowaniu benzenu z mieszaniny benzen-woda zacznie się odparowanie czystej wody. Jeżeli ciśnienie całkowite nie uległo- by zmianie, to na skutek zniknięcia ciśnienia cząstkowego benzenu p_A na zwierciadle, ciśnienie pary wodnej zwiększy się przyjmując wartość ciśnienia całkowitego P , w związku z czym również i temperatura wzrośnie do temperatury wrzenia odpowiadającej ciśnieniu P . Proces przejdzie zatem w odparowanie cieczy jednorodnej.

II.2. STANY I KRZYWE RÓWNOWAGI

Jakkolwiek w obliczeniach praktycznych destylacji i rektyfikacji interesują nas przede wszystkim stałe i krzywe równowagi, wyrażone za pomocą stężeń w postaci udziałów molowych y_A^* , x_A , dogodnych dla bilansowania procesów, podobnie jak prawie zawsze interesują nas tylko stany równowagi izobaryczne, zagadnienie będziemy traktować wielostronnie. Wyjaśnienie wzajemnej zależności parametrów wymaga zarówno ilustracji ich w innych układach jak P , t czy P , x_A , jak też przy innych założeniach ($t = \text{const}$).

II.2.1. Równowaga faz para-ciecz dla czynnika jednorodnego

Wartości ciśnienia pary nasyconej rozmaitych czynników w zależności od temperatury można znaleźć w różnych poradnikach bądź nawet w specjalnych wydawnictwach, poświęconych wyłącznie temu zagadnieniu.

W ujęciu graficznym, w układzie współrzędnych P , T , krzywe równowagi (krzywe nasycenia) $P=f(T)$ są zwykle reprezentowane przez krzywe wykładnicze (patrz rys. II-1). Z tego też względu stosuje się chętnie wykresy o skali półlogarytmicznej (skala logarytmiczna na osi P) - wówczas linie nasycenia stają się prostymi. Taka liniowa zależność logarytmu ciśnienia od temperatury (a raczej od jej odwrotności) wynika zresztą ze znanego prawa Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r_M}{T(\nu_M'' - \nu_M')} \quad (\text{II-2})$$

Przyjmując

$$\nu_M' \ll \nu_M'', \quad \nu_M'' = \frac{R_M T}{P}$$

gdzie R_M oznacza uniwersalną stałą gazową, otrzymujemy:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r_M P}{R_M T^2}$$

i po małych przekształceniach

$$d(\ln P) = \frac{r_M}{R T^2} dT$$

Całkując, przy założeniu $r_M = \text{const}$, otrzymujemy:

$$\ln P = - C_1 \frac{1}{T} + C_2 \quad (\text{II-3})$$

lub po przejściu na logarytmy dziesiętne

$$\log P = - C'_1 \frac{1}{T} + C'_2 \quad (\text{II-3a})$$

a zatem równanie linii prostej we współrzędnych $\log P$, $1/T$ (rys. II-5).

Wykresy prostoliniowe są bardzo wygodne, bo pozwalają na łatwą interpolację. Przy ekstrapolacji należy uważać, by nie przekroczyć punktu krytycznego z jednej strony, a temperatury krzepnięcia - z drugiej.

Na wykresie na skali odciętych można wpisywać zamiast $1/T$ wprost odpowiednie temperatury w $^{\circ}\text{C}$ - daje to wygodę odczytu (patrz rys. II-5). W dodatku (na końcu skryptu) zamieszczono w układzie tabelarycznym wartości prężności pary nasyconej w funkcji temperatury dla ważniejszych związków organicznych.

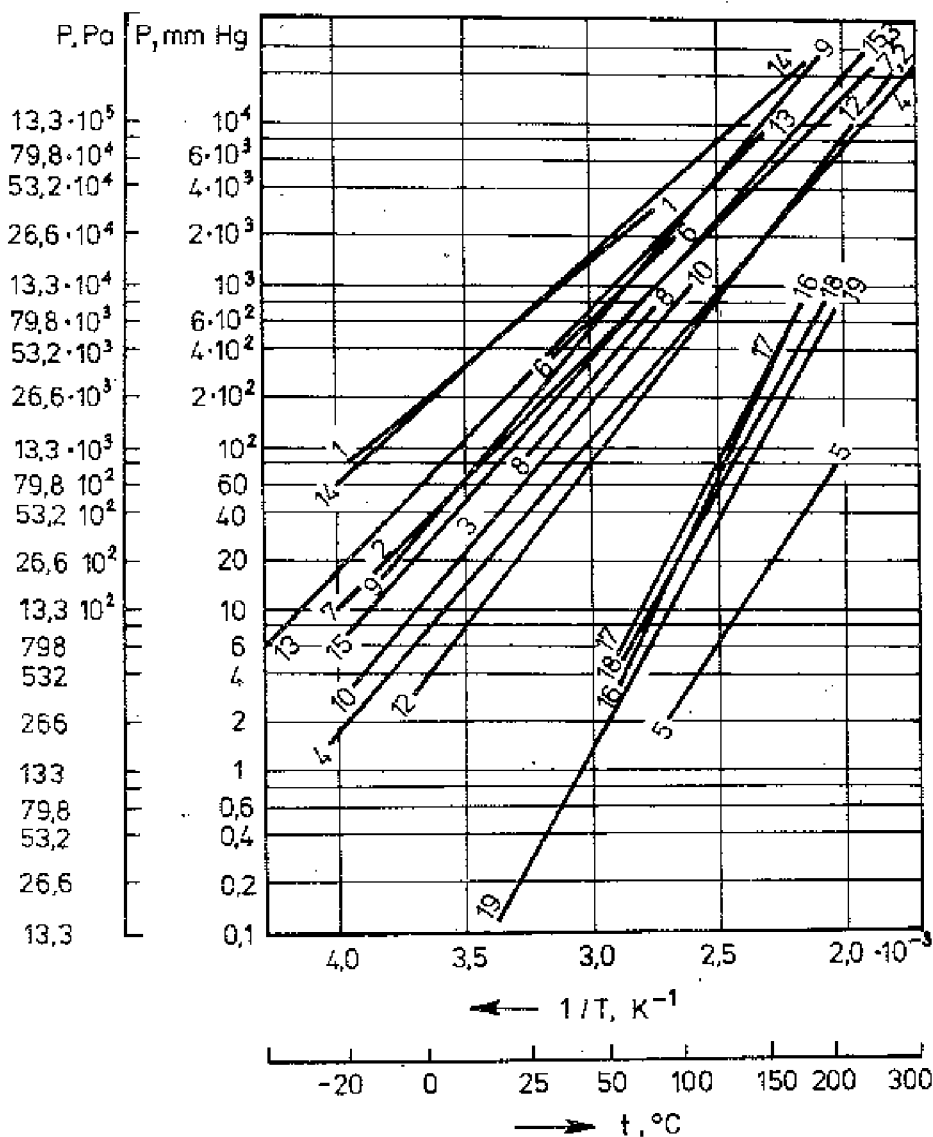
Prężność pary nasyconej danej cieczy możemy również wyznaczyć za pomocą metod graficznych, opartych na zasadzie podobieństwa fizycznego substancji. Metody graficzne tego typu mają wyższość nad wykresem opartym na wzorze (II-3), ponieważ zazwyczaj prężność par cieczy badanej i wzorcowej zmieniają się według jednakowych praw i odchylenia kompensują się. Omówimy nieco dokładniej dwie takie metody, a mianowicie Dühringa i Othmera.

Metoda Dühringa pozwala określić prężność pary nasyconej danej cieczy za pomocą krzywej prężności par cieczy wzorcowej (np. wody). Mianowicie, jeżeli porównamy temperatury wrzenia obu cieczy, którym odpowiadają te same prężności par (tj. temperatury wrzenia pod tym samym ciśnieniem), to okaże się, że dla podobnych pod względem chemicznym cieczy temperatury te związane są z sobą zależnością liniową. Zależność tę można przedstawić w postaci:

$$\frac{t_{A1} - t_{A2}}{t_{B1} - t_{B2}} = \text{const} \quad (\text{II-4})$$

gdzie symbole A i B odnoszą się do obu cieczy, a t_{A1} i t_{B1} oraz t_{A2} i t_{B2} oznaczają temperatury wrzenia obu indywidualów chemicznych odpowiednio pod ciśnieniami P_1 i P_2 . Wykres Dühringa przedstawiono na rys. II-6.

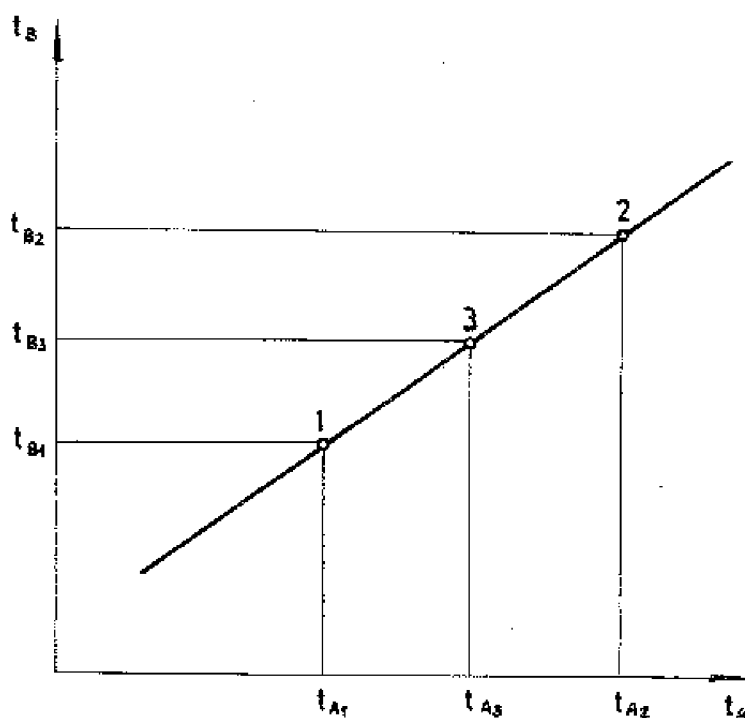
Zasada sporządzania wykresu jest następująca: na osi odciętych odkłada się temperatury wrzenia cieczy wzorcowej (t_A), a na osi rzędnych - temperatury wrzenia cieczy badanej (t_B), przy czym dla tej ostatniej należy znać dwie temperatury wrzenia: t_{B1} (pod ciśnieniem P_1) i t_{B2} (pod ciśnieniem P_2). Ze znanej krzywej prężności pary nasyconej cieczy wzorcowej odczytuje się tem-



Rys. II-5. Zależność prężności pary nasyconej cieczy organicznych od temperatury (1 - pentan, 2 - cykloheksan, 3 - benzen, 4 - toluen, 5 - tetralina, 6 - chloroform, 7 - czterochlorek węgla, 8 - trójchloroetylen, 9 - metanol, 10 - kwas mrówkowy, 11 - etanol, 12 - kwas octowy, 13 - aceton, 14 - eter etylowy, 15 - octan etylowy, 16 - fenol, 17 - anilina, 18 - dwumetyloanilina, 19 - nitrobenzen

peratury wrzenia t_{A1} (pod ciśnieniem P_1) i t_{A2} (pod ciśnieniem P_2). Na wykres nanosi się dwa punkty o współrzędnych t_{A1} , t_{B1} (wartość prężności w tym punkcie P_1) i t_{A2} , t_{B2} (prężność P_2). Przez punkty te prowadzi się prostą, której równanie dane jest zależnością (II-4).

Chcąc znaleźć wartość prężności pary cieczy badanej, np. w temperaturze t_{B3} , z punktu odpowiadającego wartości t_{B3} na osi rzędnych prowadzi się prostą równoległą do osi t_A aż do przecięcia z prostą Dühringa i znajduje punkt 3, którego odcięta t_{A3} określa temperaturę, w której ciecz wzorcowa ma prężność pary P_3 równą prężności szukanej. Wartość P_3 odczytuje się z tablic lub wykresu prężności pary nasyconej cieczy wzorcowej.



Rys. II-6. Wykres Dühringa

Reguła Dühringa jest tym ściślejsza, im bardziej budowa i właściwości chemiczne cieczy wzorcowej zbliżone są do budowy i właściwości chemicznych cieczy badanej.

Metoda Othmera ma za podstawę równanie Clausiusa-Clapeyrona w postaci scałkowanej:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{r_M (T_1 - T_2)}{R_M T_1 T_2} \quad (\text{II-5})$$

Układając takie równania dla dwóch cieczy A i B w tych samych temperaturach T_1 i T_2 , po podzieleniu tych równań przez siebie otrzymamy:

$$\frac{\ln p_{A1} - \ln p_{A2}}{\ln p_{B1} - \ln p_{B2}} = \frac{r_{AM}}{r_{BM}} \quad (\text{II-6})$$

Ponieważ nawet w szerokich granicach temperatur stosunek molowych ciepł parowania zmienia się na ogół nieznacznie, równanie (II-6) wskazuje, że logarytm stosunku prężności par jednej cieczy jest liniową funkcją logarytmu stosunku prężności par cieczy drugiej, przy czym prężności obu cieczy odniesione są do tych samych temperatur. Jeśli więc wybierzemy ciecz wzorcową o znanych prężnościach par oraz dysponujemy przynajmniej dwiema wartościami dla cieczy drugiej, możemy wykreślić „linię Othmera”, a zatem analogicznie jak w metodzie Dühringa łatwo odczytamy prężność par tej drugiej cieczy w dowolnych temperaturach.

Na zakończenie należy wspomnieć, że do obliczania prężności pary nasyconej cieczy można często z dobrym wynikiem stosować wzór Antoine'a:

$$\log P_n = a - \frac{b}{t+c} \quad (\text{II-7})$$

gdzie a , b i c oznaczają wielkości stałe, a t - temperaturę w $^{\circ}\text{C}$.

Jak więc widać, chcąc zastosować wzór Antoine'a, należy znać trzy punkty wrzenia cieczy badanej (t'_n, P'_n ; t''_n, P''_n ; t'''_n, P'''_n), co pozwoli wyznaczyć stałe a , b i c .

II.2.2. Równowaga faz para-ciecz dla dwu składników

Zo znanych z termodynamiki chemicznej równań Duhema-Margulesa, obowiązujących dla izobaryczno-izotermicznych stanów równowagi mieszanin, można - w przypadku nieznacznych odchyżeń od praw gazów doskonałych - wyciągnąć wniosek, że (dla układu dwuskładnikowego):

$$\left. \begin{aligned} p_A^* &= x_A^C p_A \\ p_B^* &= x_B^C p_B \end{aligned} \right\} t = \text{const} \quad (\text{II-8})$$

Związek ogólny (II-8) można też wyrazić inaczej. Po podzieleniu obu stron tego równania przez ciśnienie całkowite P otrzymamy:

$$\left. \begin{aligned} y_A^* &= \frac{p_A^*}{P} = x_A^C \frac{p_A}{P} \\ y_B^* &= \frac{p_B^*}{P} = x_B^C \frac{p_B}{P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-9})$$

lub, wprowadzając stałe równowagi K

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{y_A^*}{x_A} = x_A^{C-1} \frac{p_A}{P} \\ K_B &= \frac{y_B^*}{x_B} = x_B^{C-1} \frac{p_B}{P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-10})$$

Podane zależności są oczywiście słuszne dla pewnej temperatury, od której zależą ciśnienia nasycenia p_A i p_B .

Zależnie od wartości wykładnika C otrzymujemy następujące charakterystyczne przypadki.

1. $C = 0$ - składniki nie rozpuszczają się wzajemnie. Z równań (II-9) wynika, że

$$p_A^* = p_A \quad \text{i} \quad p_B^* = p_B$$

W fazie gazowej

$$p_A^* + p_B^* = p_A + p_B = p$$

Tak więc ciśnienia cząstkowe w parze nad wrzącą mieszaniną składników nierozpuszczalnych nie zależą od składu cieczy i zachowują się tak, jakby drugiego składnika nie było.

2. $C = 1$ - składniki są rozpuszczalne oraz tworzą mieszaninę idealną. Równania (II-8) przyjmują w tym przypadku postać:

$$p_A^* = x_A p_A \quad \text{i} \quad p_B^* = x_B p_B$$

Podane wyrażenia stanowią zapis prawa Raoult'a, przedstawianego zwykle w postaci:

$$p_A^* = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A \quad (\text{II-11})$$

i odpowiednio dla składnika B, przy czym n oznacza liczbę kmoli danego składnika w fazie ciekłej. Z równań (II-9) i (II-10) otrzymujemy:

$$y_A^* = \frac{p_A^*}{p} = x_A \frac{p_A}{p}; \quad K_A = \frac{p_B}{p}$$

$$y_B^* = \frac{p_B^*}{p} = x_B \frac{p_B}{p}; \quad K_B = \frac{p_B}{p}$$

3. $C \neq 1$; $C \neq 0$. W takich przypadkach mamy do czynienia z pełną rozpuszczalnością obu składników w fazie ciekłej, ale prawo Raoult'a już nie obowiązuje - są to zatem mieszaniny nieidealne.

Omówimy obecnie po kolei poszczególne przypadki.

II.2.2.1. Mieszaniny składników nierozpuszczalnych

Rozpuszczalność przypisywana jest przez teorię działania sił międzycząsteczkowych. W cieczach nie mieszających się przyciąganie się cząsteczek jednorodnych jest bardzo duże w stosunku do sił przyciągania cząsteczek różnoimiennych i dlatego tworzą się odrębne fazy. Jeżeli mieszaninę tego rodzaju (np. układ benzen-woda) doprowadzimy do wrzenia, to oba składniki odparowują (destylują) niezależnie od siebie, w stałym stosunku. Jedyną zależność, obowiązującą w stosunku do takich układów, to prawo Dalton'a, które w tym przypadku głosi, że ciśnienie całkowite jest sumą ciśnień nasycenia poszczególnych składników w tej samej temperaturze:

$$p = p_A^* + p_B^* = p_A + p_B \quad (\text{II-12})$$

Skład cieczy, jak o tym już wspomniano w p. II.1, nie gra przy tym żadnej roli.

Dla przykładu obliczmy, w jakiej temperaturze wrze mieszanina benzenu (A) i wody (B) pod ciśnieniem całkowitym $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa. W tym celu weźmy pod uwagę ciśnienia nasycenia poszczególnych składników w kilku temperaturach:

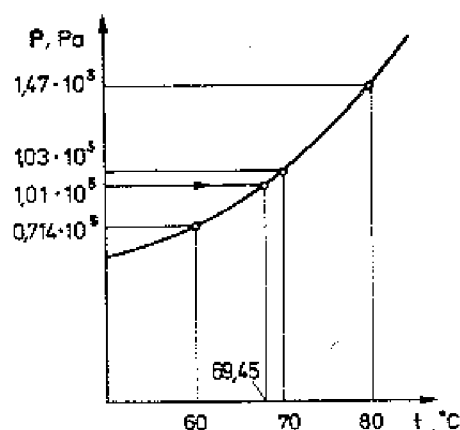
$t, ^\circ\text{C}$	$P_A \times 10^{-5}, \text{Pa}$	$P_B \times 10^{-5}, \text{Pa}$	$P = P_A + P_B \times 10^{-5}, \text{Pa}$
60	0,5172	0,1972	0,7145
70	0,7225	0,3106	1,033
80	0,9972	0,4732	1,470

Tworząc sumę ciśnień cząstkowych, szukamy takiej temperatury, w której wartość tej sumy będzie równa żadanemu ciśnieniu całkowitemu $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa (rys. II-7).

Przez interpolację znajdujemy $t = 69,45^\circ\text{C}$. Odpowiednie prężności par obu składników w tej temperaturze (znajdzone drogą interpolacji) wynoszą: $P_A = 0,709 \cdot 10^5$ Pa, $P_B = 0,303 \cdot 10^5$ Pa. Skład pary będzie więc równy:

$$y_A^* = \frac{P_A}{P} = 0,70 \text{ (benzen)}$$

$$y_B^* = \frac{P_B}{P} = 0,30 \text{ (woda)}$$



Rys. II-7. Wyznaczanie temperatury wrzenia mieszaniny składników nierozpuszczalnych

Odparuje zatem przede wszystkim benzen, przy czym temperatura wrzenia $t = 69,45^\circ\text{C}$ nie ulegnie zmianie, dopóki benzen całkowicie nie oddestyluje, po czym przyjmie skokowo wartość 100°C , odpowiadającą temperaturze wrzenia czystej wody.

Na wykresie P, x_A przy $t = \text{const}$, tj. wykresie zależności ciśnień cząstkowych w parze nad zwierciadłem cieczy od stężenia fazy ciekłej, przypadek ten przedstawi się jak na rys. II-8.

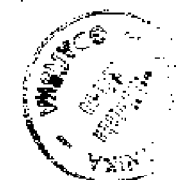
Dla każdej temperatury wykres będzie inny. Ciśnienie całkowite P będzie w wyższej temperaturze wyższe, w niższej niższe.

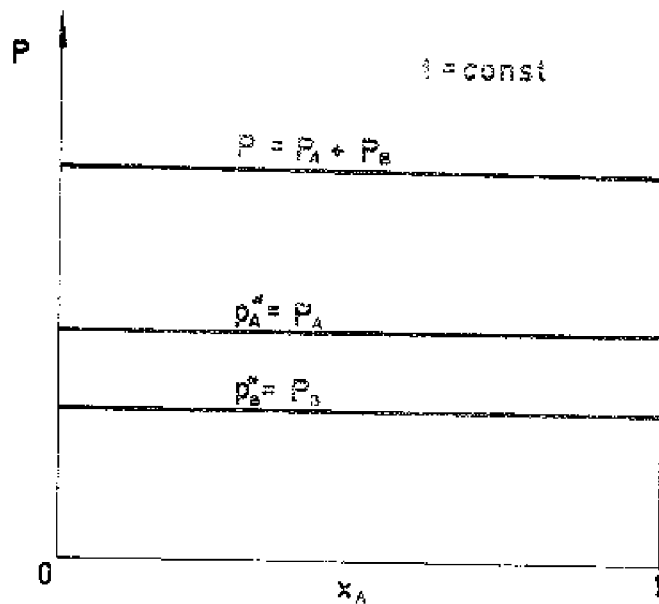
Podany sposób liczenia i wykres są słuszne tylko dla całkowitej nierozpuszczalności, stanowiącej przypadek skrajny. Zwykle występuje pewna drobna rozpuszczalność. W takim przypadku obliczenie jest obarczone niewielkim błędem i rzeczywiste ciśnienia będą nieco niższe od obliczonych. Przy uwzględnieniu jakiejś niewielkiej rozpuszczalności, jak np. dla układu woda-alkohol izobutylowy, wykresy równowagowe przedstawiałyby się jak na rys. II-9 i II-10.

Jak wskazują rys. II-9 i II-10, grube linie obowiązujące dla całkowitej nierozpuszczalności należy zastąpić w zakresie bardzo niskich stężeń obu składników przez linie kreskowane.

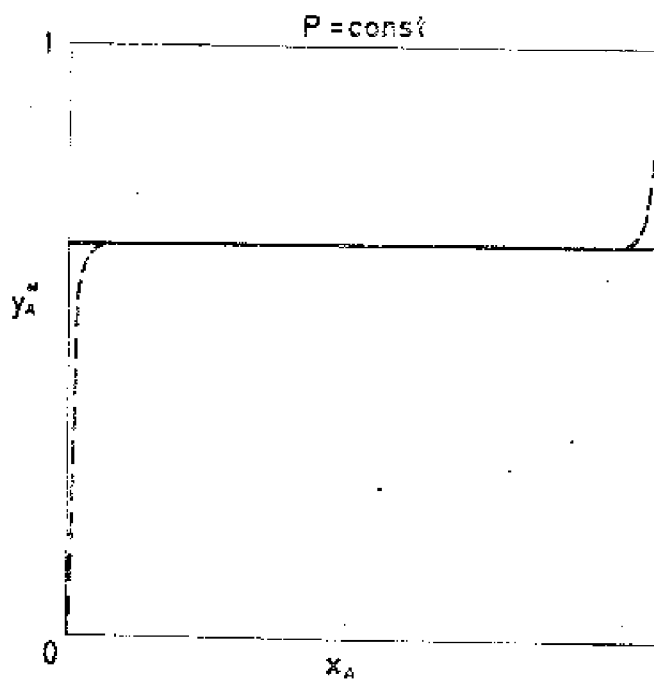
Przedstawione tu zależności dla nierozpuszczalnych układów dwuskładnikowych są również słuszne dla mieszanin trój- i więcej składnikowych.

P. H. 12/16/19

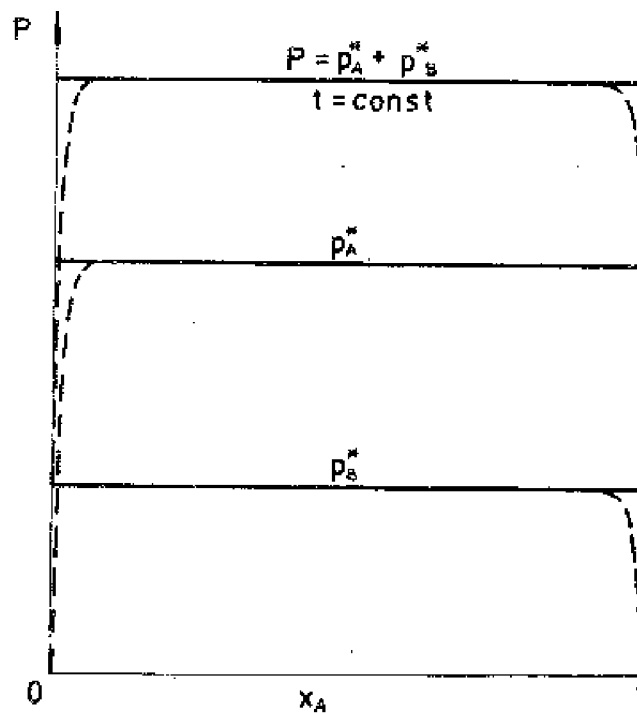




Rys. II-8. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla mieszaniny składników nierozpuszczalnych



Rys. II-9. Wykres równowagowy $y_A^* = f(x_A)$ przy uwzględnieniu nieznaczącej rozpuszczalności składników



Rys. II-10. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej przy uwzględnieniu nieznacznej rozpuszczalności składników

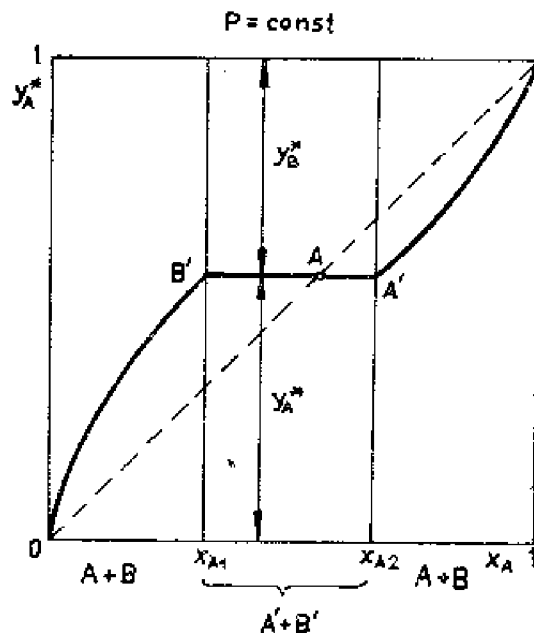
II.2.2.2. Mieszanki składników częściowo rozpuszczalnych

Często mamy do czynienia z ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością obu składników, przy czym przedział rozpuszczalności jest większy niż w poprzednim przypadku. Przykładem takiego układu może być mieszanina fenol-woda. Odpowiednie wykresy równowagowe podano na rys. II-11 i II-12.

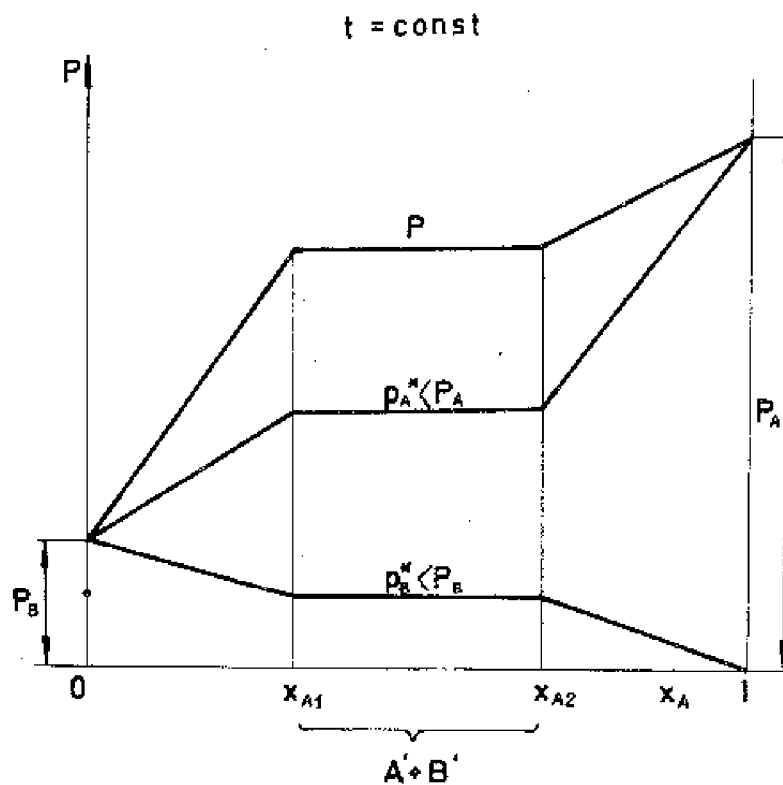
W obszarze nierozpuszczalności tworzą się dwie warstwy w cieczy, tj. odrębne fazy, z których jedna, B', wykazuje zawartość x_{A1} składnika lotniejszego, a druga A' - x_{A2} . W tym obszarze zmienia się tylko wzajemny stosunek ilościowy obu warstw (w zależności od średniego stężenia cieczy: $x_{A1} < x_A < x_{A2}$), ale skład każdej z warstw pozostaje niezmieniony. W odróżnieniu od poprzednio rozpatrzonego przypadku, ciśnienia cząstkowe składników w obszarze nierozpuszczalności są niższe od ciśnień wrzenia poszczególnych składników. Wynika to z faktu, że mamy do czynienia nie z dwiema fazami czystymi, ale nasyconymi odpowiednimi składnikami. W związku z tym również ciśnienie całkowite P jest niższe od sumy ciśnień nasyceń składników:

$$P = p_A^* + p_B^* < P_A + P_B$$

Jak wskazuje izobara na rys. II-11, skład pary jest stały tylko w obszarze nierozpuszczalności i nie zależy od x_A . Skład pary jest w pewnym obszarze taki sam jak w punkcie A, w którym $y_A^* = x_A$. Mieszanki z ograniczoną rozpuszczalnością składników, w których występuje takie zjawisko, nazywane są niekiedy heteroazeotropami lub pseudoazeotropami.



Rys. II-11. Wykres równowagowy $y_A^* = f(x_A)$ dla mieszanin składników częściowo rozpuszczalnych



Rys. II-12. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla mieszanin składników częściowo rozpuszczalnych

Rozpuszczalność wzajemna cieczy rośnie na ogół z temperaturą. Od zasady tej są wyjątki, np. układ trójetyloamina-woda, w którym rozpuszczalność maleje ze wzrostem temperatury. Podnosząc zatem ciśnienie, a w ślad za tym i temperaturę, można zwięzić obszar braku rozpuszczalności, a nawet dojść do całkowitej rozpuszczalności w pełnym zakresie stężeń cieczy.

II.2.2.3. Mieszanki idealne składników rozpuszczalnych

Jak już wiemy, mieszanina doskonała (idealna) wykazałaby wykładnik $C=1$ w zmodyfikowanym równaniu Duhema-Margulesa. W tym przypadku siły międzycząsteczkowe są jednakowe dla oddziaływania cząsteczek jedno- i różnoimionnych, a zatem składniki ciekłe mieszają się w dowolnej proporcji.

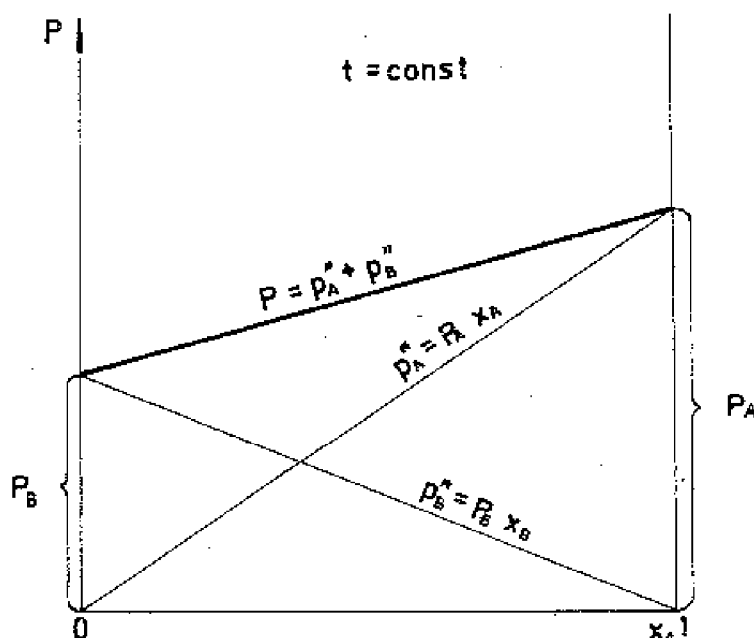
Dla układów doskonałych w stałej temperaturze skład pary wiąże ze składem cieczy prawo Raoult'a:

$$\left. \begin{aligned} p_A^* &= x_A P_A < P_A \\ p_B^* &= x_B P_B < P_B \end{aligned} \right\} t = \text{const} \quad (\text{II-13})$$

Słownie: w dowolnej temperaturze ciśnienie cząstkowe pary danego składnika jest takim ułamkiem ciśnienia wrzenia czystego składnika, jakim jest udział molowy tego składnika w mieszaninie ciekłej.

W rozpatrywanym przypadku ciśnienia cząstkowe składników w fazie gazowej są nie tylko niższe od ich ciśnień wrzenia w stanie czystym, ale ponadto w całym zakresie stężeń są zależne od składu mieszaniny.

Wykres ciśnień cząstkowych obu składników oraz ciśnienia całkowitego (rys. II-13) w stałej temperaturze będzie zbudowany z samych prostych, bo



Rys. II-13. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla mieszaniny idealnej

dla $t = \text{const}$ zarówno $P_A = \text{const}$ jak i $P_B = \text{const}$. W takim razie $p_A^* = x_A \cdot \text{const}$ (i odpowiednio p_B^*). Podobnie i suma wielkości p_A^* i p_B^* (czyli ciśnienie całkowite P) będzie reprezentowana linią prostą. Obowiązuje tu zawsze nierówność: $P_B < P < P_A$.

Najlepiej spełniają prawo Raoula substancje podobne chemicznie (np. benzen-toluen, propan-butan, metanol-etanol, butan-izobutan), nie wykazujące przy mieszaniu się efektu cieplnego ani też zjawiska kontrakcji.

W praktyce interesuje nas bardziej stan równowagi przy $P = \text{const}$. Znając ciśnienia nasycenia P_A i P_B czystych składników w danej temperaturze t i założywszy ciśnienie całkowite P , możemy wyznaczyć skład obu faz wyżej podanymi związkami. Otrzymamy bowiem następujący układ równań:

$$y_A^* = \frac{P_A}{P} x_A \quad y_B^* = \frac{P_B}{P} x_B$$

czyli

$$\left. \begin{aligned} y_A^* &= K_A x_A & y_B^* &= K_B x_B \\ y_A^* + y_B^* &= 1 & x_A + x_B &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-14})$$

Ponieważ wielkości $K_A = \frac{P_A}{P}$ i $K_B = \frac{P_B}{P}$ są znane dla danej temperatury, mamy tylko 4 niewiadome: y_A^* , y_B^* , x_A , x_B i tyleż równań, a zatem układ równań jest jednoznacznie rozwiązalny. Piszemy

$$K_A x_A + K_B x_B = 1$$

czyli

$$K_A x_A + K_B (1 - x_A) = 1$$

co daje

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}, & x_B &= 1 - x_A \\ y_A^* &= K_A x_A = K_A \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}, & y_B^* &= 1 - y_A^* \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-15})$$

Obliczmy dla przykładu skład fazy gazowej i fazy ciekłej dla układu benzen-toluen pod ciśnieniem $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i w temperaturze $t = 90^\circ\text{C}$. Przez obsadzenie 2 stopni swobody (P i t), stężenia można jednoznacznie obliczyć. Dla założonej temperatury wyszukujemy ciśnienia nasycenia czystych składników:

t	p_A (benzen)	p_B (toluen)
90°C	$1,35 \cdot 10^5$ Pa	$5,44 \cdot 10^4$ Pa

W takim razie

$$K_A = \frac{p_A}{p} = 1,335; \quad K_B = \frac{p_B}{p} = 0,532$$

($K_A > K_B$, gdyż benzen jest składnikiem lotniejszym)

$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B} = \frac{1 - 0,532}{1,335 - 0,532} = 0,583; \quad x_B = 1 - x_A = 0,417;$$

$$y_A^* = K_A x_A = 1,335 \cdot 0,583 = 0,777; \quad y_B^* = 1 - y_A^* = 0,223.$$

Konstatujemy, że dla niezbyt od siebie różnych wartości stężeń fazy ciekłej x_A i x_B para jest znacznie bogatsza w benzen (składnik lotniejszy) niż w toluen (prawie 3,5-krotnie). Wartość stałej równowagi informuje nas o lotności danego składnika: im K jest większe, tym składnik lotniejszy. Im bardziej stałe równowagi składników danego układu różnią się od siebie, tym łatwiej składniki te rozdzielić.

Podane wzory ogólne, służące do obliczenia składu mieszaniny idealnej:

$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}; \quad y_A^* = K_A x_A$$

spotyka się najczęściej w innej postaci, omijającej wyraz K . Wstawiając

$$K_A = \frac{p_A}{p} \text{ oraz } K_B = \frac{p_B}{p} \text{ możemy również napisać:}$$

$$x_A = \frac{p - p_B}{p_A - p_B}; \quad y_A^* = \frac{p_A}{p} x_A$$

Do wyznaczenia wartości liczbowych równania te są nawet wygodniejsze, poprzednie jednak - jako bardziej uogólnione - znajdą zastosowanie w dalszych rozważaniach. Para takich równań daje 1 punkt (x_A, y_A^*) w danej temperaturze. Gdybyśmy chcieli wyznaczyć całą linię równowagi dla pewnego ciśnienia $p = \text{const}$, musielibyśmy przeprowadzić kolejno takie obliczenia dla rozmaitych temperatur. Weźmy np. pod uwagę układ benzen-toluen i dla założonego ciśnienia $p = 1,01 \cdot 10^5$ Pa = const, korzystając z tablic prężności pary składników czystych, wyliczmy kilka stężeń fazy ciekłej i gazowej, składających się na całość linii równowagi.

Obliczanie stężeń równowagowych cieczy i pary dla mieszaniny idealnej benzen-
-toluen

Tempe- ratura, °C	Ciśnienie nasylenia benzenu $P_A \times 10^{-5}, \text{Pa}$	Ciśnienie nasylenia toluenu $P_B \times 10^{-4}, \text{Pa}$	Udział molowy benzenu w cieczy $x_A = \frac{P - P_B}{P_A - P_B}$	Udział molowy benzenu w parze $y_A^* = x_A \frac{P_A}{P}$
80,9	1,036	4,000	0,96	0,98
86,5	1,197	4,666	0,86	0,95
90	1,354	5,445	0,58	0,78
93,2	1,494	5,999	0,46	0,68
99,4	1,765	7,333	0,27	0,47
100	1,792	7,468	0,256	0,45
105,3	2,077	8,666	0,12	0,245
110	2,330	10,018	0,01	0,023
$(t_{\text{wrz}})_B = 110,7^\circ\text{C};$		$(t_{\text{wrz}})_A = 80,1^\circ\text{C}$		

Z tablicy II-1 wyraźnie widać, że w każdym przypadku faza gazowa zawiera więcej składnika lotniejszego niż faza ciekła i ten właśnie fakt umożliwia rozdzielenie składników przez destylację czy rektyfikację.

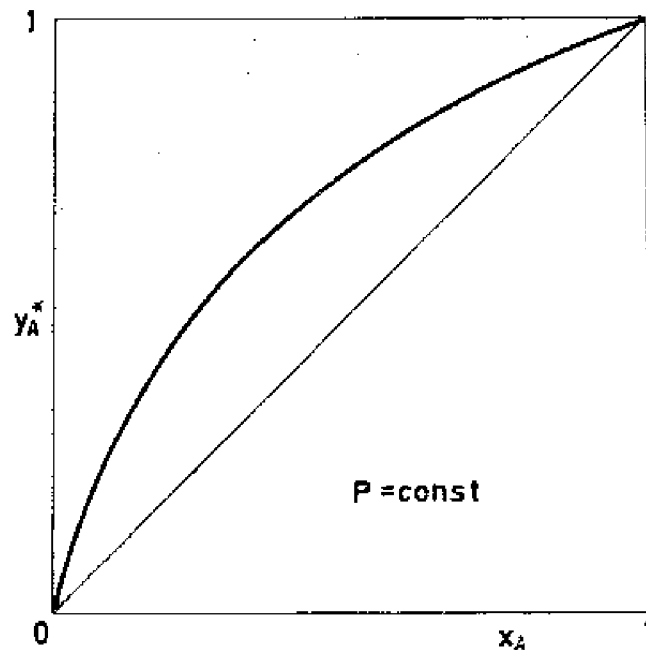
W piśmiennictwie fachowym (monografie, poradniki itp.) zestawione są podobne tablice dla wielu mieszanin, podające znalezione doświadczalnie wartości t , y_A^* , x_A najczęściej dla ciśnienia całkowitego równego atmosferycznemu albo dla ciśnienia stosowanego w praktyce. Spotyka się też zestawienia izotermicznych danych równowagi ($P \neq \text{const}$); te ostatnie mają jednak mniejsze znaczenie.

Nanosząc na wykres stabelaryzowaną funkcję $y_A^* = f(x_A)$, którą można przedstawić jako $y_A^* = K_A x_A$, otrzymalibyśmy pewną krzywą (rys. II-14). Wyraz $K_A = \frac{P_A}{P} \neq \text{const}$, gdyż zależy silnie od temperatury przez zmienność P_A .

Podany wyżej sposób wyznaczania krzywej równowagi daje nam tylko zbiór punktów, które pozwolą wykreślić krzywą, nie daje jednak funkcji matematycznej $y_A^* = f(x_A)$, potrzebnej nieraz do dalszych obliczeń ($y_A^* = K_A x_A$ nie jest równaniem, gdyż - jak o tym była już mowa - K_A jest zmienne). Funkcję taką można zbudować za pomocą pojęcia tzw. lotności względnej. Pod tą ostatnią wielkością rozumiemy stosunek stałych równowagi:

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A \frac{y_A^*/x_A}{y_B^*/x_B}}{K_B} = \frac{y_A^*/x_A}{y_B^*/x_B} \quad (\text{II-16})$$

przy czym w liczniku figuruje zwykle składnik lotniejszy.



Rys. II-14. Krzywa równowagi dla mieszaniny idealnej

Wielkość α ma tę bardzo dogodną właściwość, że dla mieszaniny idealnej, stosującej się do prawa Raoult'a, zależy bardzo nieznacznie od temperatury, jest zatem prawie stała. W tym szczególnym przypadku:

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{II-17})$$

Na przykład dla układu benzen-toluen przy ciśnieniu całkowitym $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa:

dla $t = 80,1^\circ\text{C}$ $\alpha = 2,61$

dla $t = 110,7^\circ\text{C}$ $\alpha = 2,315$

W tabelicy II-2 podano kilka wartości α dla układów doskonałych w skrajnych punktach, tj. dla $x_A \rightarrow 0$ i $x_A \rightarrow 1$.

Tablica II-2

Lotności względne mieszanin doskonałych

Układ A-B	$(t_{\text{wrz}})_A$ °C	α_{t_A}	$(t_{\text{wrz}})_B$ °C	α_{t_B}
Aceton-octan etylu	56,8	2,036	77,1	1,923
Benzen-toluen	80,1	2,61	110,7	2,315
Chloroform-czterochlorek węgla	61,1	1,71	76,6	1,60
Etanol-propanol	78,3	2,18	97,2	2,03
Fenol- <i>o</i> -krezol	181,2	1,30	190,6	1,275
Metanol-etanol	64,6	1,73	78,3	1,64

Wartość α orientuje nas doskonale co do możliwości rozdzielenia składników. Żeby w ogóle składniki można było rozdzielić drogą destylacji, musi zachodzić nierówność $\alpha \neq 1$. W szczególności, gdy składnik lżejszy uwzględnia się w liczniku, nierówność przybiera postać: $\alpha > 1$. Im ta nierówność jest silniejsza, tym łatwiej składniki można rozdzielić.

Przy $\alpha = 1$ mieszanina będzie wykazywać jednakowy skład pary i cieczy, albowiem wtedy:

$$\frac{y_A^*}{y_B^*} = \frac{x_A}{x_B}$$

i rozdział składników stanie się niemożliwy.

Wielkości α , jako mała zmiennej, używa się do matematycznego wyrażenia krzywej równowagi.

Umówiwszy się, że zawsze w liczniku będziemy wstawiać składnik lotniejszy A, możemy opuszczać indeksy i zamiast α_{AB} pisać α . Ponieważ

$$\alpha = \frac{y_A^* x_B}{x_A y_B^*}$$

więc

$$\frac{y_A^*}{y_B^*} = \alpha \frac{x_A}{x_B}$$

czyli

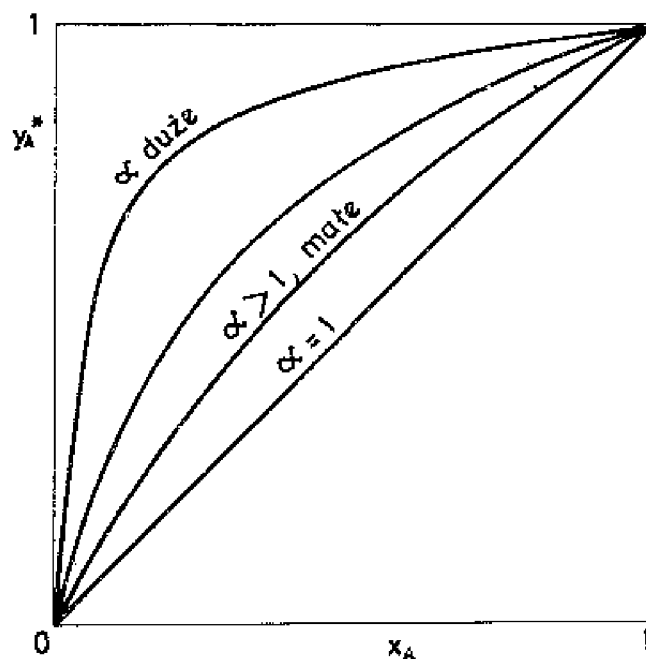
$$\frac{y_A^*}{1 - y_A^*} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A}, \quad \text{a więc} \quad y_A^* = f(x_A)$$

Jest to pewna postać krzywej równowagi. Jeżeli chcemy ją rozwikłać ze względu na y_A^* , otrzymamy:

$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1) x_A} \quad (\text{II-18})$$

Jest to tzw. równanie Fenskego.

Równanie to pozwoliłoby wykreślić krzywą równowagi przy $t = \text{const}$, $P \neq \text{const}$, kiedy to $\alpha = P_A / P_B = \text{const}$. Niestety, wykres taki jest mało użyteczny praktycznie, gdyż normalnie proces destylacji czy rektyfikacji prowadzimy pod stałym ciśnieniem. Dlatego wykorzystujemy tę właściwość lotności względnej α , że jest ona bardzo często mało zależna od temperatury. Jeżeli założymy zatem pewne α średnie (jako średnią na α stosuje się na ogół średnią geometryczną), możemy użyć podane go równania - tym razem jako funkcji przybliżonej, nie ściślej - również dla przypadku $P = \text{const}$. Obraz tej funkcji będzie oczywiście krzywoliniowy (rys. II-15). Im wyższą wartość przybiera α , tym krzywizna tej linii będzie silniejsza i tym łatwiejsze będzie rozdzielanie składników.



Rys. II-15. Wykresy krzywych równowagi dla rozmaitych α

Warto zauważyć, że dla bardzo małych x_A , $(\alpha - 1)x_A \ll 1$ i $y_A^* \rightarrow \alpha x_A$. Dlatego w pobliżu $x_A = 0$ charakter krzywej równowagi jest prostoliniowy (obowiązuje prawo Henry'ego).

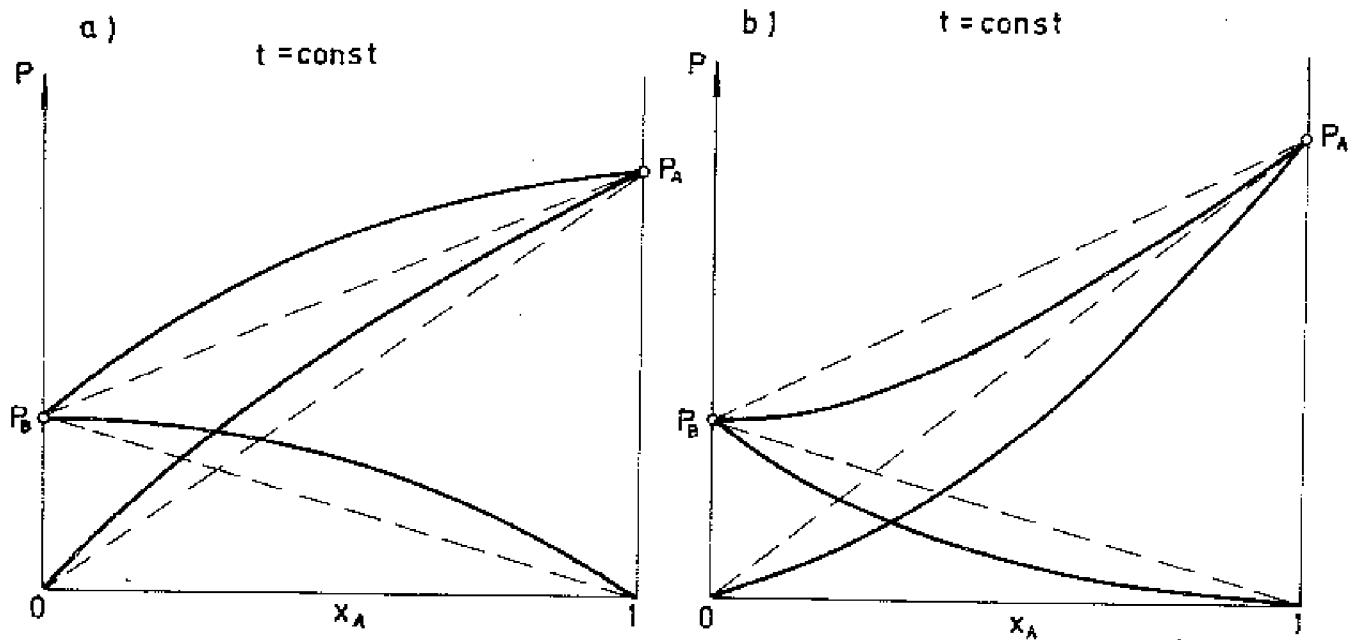
II.2.2.4. Mieszanki nieidealne składników rozpuszczalnych

W tych przypadkach wykładnik C w zmodyfikowanym równaniu Duhema-Margulesa jest różny od jedności i od zera i prawo Raoult'a przestaje obowiązywać. W miejsce prostych na wykresie $P = f(x_A)$, przy $t = \text{const}$, pojawiają się krzywe, wklęsłe w kierunku osi x bądź wypukłe. Ciśnienie całkowite P może, ale nie musi, być zawarte pomiędzy ciśnieniami wrzenia czystych składników. Jeżeli zachodzi związek $P_B < P < P_A$, mówimy (w przypadku nieidealności) o układach zeotropowych (rys. II-16).

Odstępstwa od nieidealności wynikają bądź z odstępstw w fazie gazowej (zachowanie się par różne niż w przypadku gazów doskonałych), bądź w fazie ciekłej, bądź wreszcie - w obu fazach. W przeważającej większości przypadków najbardziej istotne są odstępstwa w fazie ciekłej i im też poświęcimy najwięcej uwagi.

W przypadku układów nieidealnych termodynamika wprowadza równania ogólniejsze, operując tzw. aktywnościami.

Pod aktywnością rozumiana jest wielkość, która podstawiona zamiast jakiegoś parametru do równania dla układu doskonałego, spełnia to równanie z pozostałymi parametrami. Aktywność obliczana będzie rozmaicie, w zależności od tego, jakie równanie układu idealnego będzie rozpatrywane. Wprowadzenie tej wielkości ma na celu usunięcie niezgodności między obliczeniem przeprowadzonym dla układu doskonałego a zachowaniem się układu rzeczywistego. Zależnie od tego, jakie równanie idealne ma uzgodnić aktywność z przebiegiem rzeczywi-



Rys. II-16. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla układów zeotropowych: a) zeotrop dodatni, b) zeotrop ujemny

stym, definiuje się ją w rozmaity sposób. W przypadku stanów równowagi międzyfazowej roztworów w miejsce równania Raoult'a:

$$p_A^* = p_A x_A; \quad p_B^* = p_B x_B$$

wprowadza się najogólniej:

$$a_{p_A^*} = a_{x_A} a_{p_A}; \quad a_{p_B^*} = a_{x_B} a_{p_B} \quad (\text{II-19})$$

gdzie

$$a_{x_A} = \gamma_A^* x_A; \quad a_{x_B} = \gamma_B^* x_B$$

Jak widać, aktywności zastępują ciśnienia lub stężenia, mając odpowiednio taki sam wymiar jak te wielkości. W równaniu (II-19) występują aktywności dwójakiego rodzaju, a mianowicie aktywności ciśnieniowe i stężeniowe. W tym ostatnim przypadku występują dodatkowe wielkości bezwymiarowe γ_A^* i γ_B^* , noszące nazwę współczynników aktywności, które kompensują w fazie ciekłej odstępstwa od zachowania się mieszaniny idealnej. Przy niezbyt wysokich ciśnieniach (w przybliżeniu do 1 MPa) stosowanie aktywności ciśnieniowych jest zbędne, gdyż odstępstwa od praw gazów doskonałych są wówczas tak nieznaczne, że:

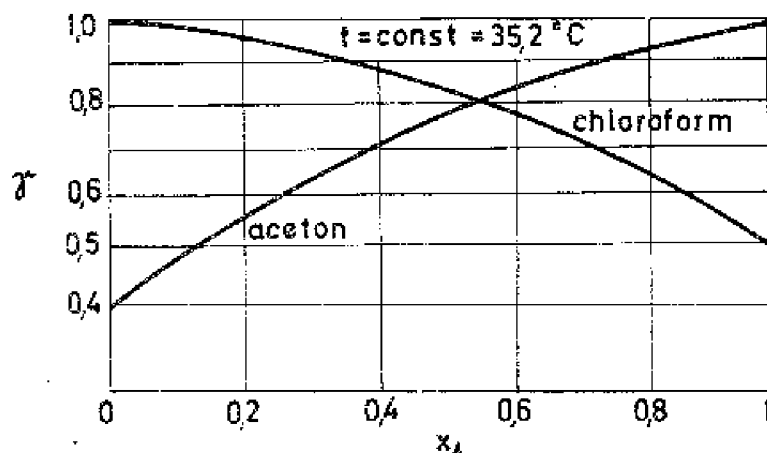
$$a_{p_A^*}(p_B^*) \approx p_A^*(p_B^*); \quad a_{p_A}(p_B) \approx p_A(p_B)$$

tak że praktycznie wystarcza uproszczona postać równania:

$$p_A^* = \gamma_A^* x_A p_A \quad \text{oraz} \quad p_B^* = \gamma_B^* x_B p_B \quad (\text{II-20})$$

Dla roztworu idealnego $\gamma^* = 1$ ($a_{x_A} = x_A$).

Cała trudność w korzystaniu z równań (II-20) leży w wyznaczeniu współczynników aktywności γ_A^* i γ_B^* . Są one zależne zarówno od temperatury, jak i składu fazy ciekłej. Przykładowy wykres dla układu aceton-chloroform ($t = \text{const}$) przedstawiono na rys. II-17.



Rys. II-17. Zależność współczynników aktywności acetonu i chloroformu od składu fazy ciekłej przy $t = \text{const}$ (A - aceton)

Związek między współczynnikami aktywności γ_A^* i γ_B^* oraz stężeniami x_A i x_B , dla danej temperatury t i ciśnienia P , podaje znane z termodynamiki prawo Gibbsa-Duhema w postaci:

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A^*}{\partial x_A} \right)_{P, T} = -x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B^*}{\partial x_B} \right)_{P, T} \quad (\text{II-21})$$

Równanie to podaje zależność między nachyleniami krzywych w układzie $\ln \gamma^* = f(x)$ i stwarza możliwość sprawdzenia równowagowych danych doświadczalnych. Dużo bardziej dogodne jest jednak stosowanie scałkowanych postaci zależności między współczynnikami aktywności, z których najbardziej znane są równania Margulesa i Van Laara.

Równanie Margulesa (dla układów dwuskładnikowych) ma postać:

$$\left. \begin{aligned} \log \gamma_A^* &= x_B^2 \left[A_{A-B} + 2x_A (A_{B-A} - A_{A-B}) \right] \\ \log \gamma_B^* &= x_A^2 \left[A_{B-A} + 2x_B (A_{A-B} - A_{B-A}) \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-22})$$

Stale A_{A-B} i A_{B-A} są maksymalnymi wartościami skrajnymi współczynników aktywności, tj.:

$$\text{dla } x_A = 0: \log \gamma_A^* = A_{A-B}, \log \gamma_B^* = 0$$

$$\text{dla } x_B = 0: \log \gamma_B^* = A_{B-A}, \log \gamma_A^* = 0$$

Dla układów symetrycznych stałe A_{A-B} i A_{B-A} są sobie równe i z równań (II-22) otrzymujemy:

$$\log \gamma_A^* = A x_B^2 \quad \text{i} \quad \log \gamma_B^* = A x_A^2$$

W równaniach powyższych występują stałe, do wyznaczenia których potrzebna jest znajomość co najmniej jednego punktu na krzywej równowagi.

Podobną zależność dają najbardziej praktyczne i godne polecenia równania Van Laara, które dla przypadku nieograniczonej rozpuszczalności składników przyjmują następującą postać w zmodyfikowanym ujęciu Carlsona i Colburna:

$$\log \gamma_A^* = \frac{A_{A-B}}{\left(1 + \frac{A_{A-B} x_A}{A_{B-A} x_B}\right)^2} \quad (\text{II-23})$$

$$\log \gamma_B^* = \frac{A_{B-A}}{\left(1 + \frac{A_{B-A} x_B}{A_{A-B} x_A}\right)^2} \quad (\text{II-24})$$

Równania (II-23) i (II-24) przedstawiają tzw. symetryczną postać równań Van Laara.

Stałe A_{A-B} i A_{B-A} są niezależne od stężeń; dla układów doskonałych są one równe zeru. Stałe te można obliczyć na drodze teoretycznej, ale rachunek jest żmudny i niezbyt pewny. Prostsza metoda wyznaczania tych stałych oparta jest na znajomości jednego punktu na krzywej równowagi, otrzymanego np. z pomiaru. Sposób postępowania jest przy tym następujący: jeżeli dla jakiegoś stężenia x_{A1} w temperaturze t_1 znajdziemy y_{A1}^* , a stąd $p_{A1}^* = P y_{A1}^*$, to otrzymamy dwa równania:

$$p_{A1}^* = \gamma_{A1}^* x_{A1} P_A \quad (\text{II-25})$$

$$p_{B1}^* = \gamma_{B1}^* x_{B1} P_B \quad (\text{II-26})$$

gdzie

$$p_{B1}^* = P - p_{A1}^*; \quad x_{B1} = 1 - x_{A1}$$

Stąd, biorąc P_A i P_B z tablic dla temperatury t_1 , dla rozpatrywanego punktu (x_{A1}, p_{A1}^*, t_1) otrzymujemy:

$$\gamma_{A1}^* = \frac{p_{A1}^*}{x_{A1} P_A}, \quad \gamma_{B1}^* = \frac{p_{B1}^*}{x_{B1} P_B}$$

Te wyliczone dwie wartości γ_{A1}^* i γ_{B1}^* wstawiamy do zależności (II-23) i (II-24); otrzymujemy dwa równania, w których mamy tylko dwie niewiadome: A_{A-B} i A_{B-A} . Po rozwikłaniu względem szukanych zmiennych otrzymujemy układ równań:

$$\left. \begin{aligned} A_{A-B} &= \left(1 + \frac{x_{B1} \log \gamma_{B1}^*}{x_{A1} \log \gamma_{A1}^*}\right)^2 \log \gamma_{A1}^* \\ A_{B-A} &= \left(1 + \frac{x_{A1} \log \gamma_{A1}^*}{x_{B1} \log \gamma_{B1}^*}\right)^2 \log \gamma_{B1}^* \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-27})$$

Mając już te stałe, możemy je wstawić do równań ogólnych (II-23) i (II-24) i wyliczyć γ_A^* czy γ_B^* dla dowolnego innego punktu (x_A, x_B) .

Szczególnie wygodny dla tego rodzaju obliczeń jest tzw. punkt azeotropowy, w którym $y_{A1}^* = x_{A1}$. Wtedy bowiem równania (II-25) i (II-26), po podzieleniu przez P , upraszczają się do postaci:

$$1 = \gamma_{A1}^* \frac{P_A}{P}; \quad 1 = \gamma_{B1}^* \frac{P_B}{P}$$

czyli

$$\gamma_{A1}^* = \frac{P}{P_A}; \quad \gamma_{B1}^* = \frac{P}{P_B}$$

Jak widzimy z przeprowadzonych rozważań, do wyznaczenia współczynników aktywności wystarcza znajomość jednego punktu na krzywej równowagi. Lepiej jednakże, mając do dyspozycji 2 lub 3 punkty, skorzystać z nich i obliczenie powtórzyć, przyjmując jako A wartość średnią.

Równanie Van Laara daje niepewne wyniki, gdy stałe A_{A-B} i A_{B-A} bardzo się od siebie różnią (praktycznie więcej niż dwukrotnie) lub gdy rozpatrywany zakres temperatur jest bardzo szeroki.

Tablica II-3

Stałe A_{A-B} i A_{B-A} Van Laara dla układów dwuskładnikowych pod ciśnieniem $1,01 \cdot 10^5$ Pa

Układ A-B	Zakres temperatur, °C	A_{A-B}	A_{B-A}
Acetaldehyd-etanol	19,8 ÷ 78,3	-0,10	-0,20
Acetaldehyd-woda	19,8 ÷ 100	0,69	0,78
Aceton-benzen	56,1 ÷ 80,1	0,176	0,176
Dwusiarczek węgla-czterochlorek węgla	46,3 ÷ 76,7	0,10	0,07
Octan etylu-toluen	77,2 ÷ 110,7	0,04	0,25
Octan metylu-woda	57,0 ÷ 100	1,30	0,82
Woda-pirydyna	100,0 ÷ 115,5	0,38	0,62

W tabelicy II-3 zestawiono kilka wartości stałych A dla ciśnienia $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Dyskusja równań Van Laara prowadzi do ciekawego wniosku. Mianowicie, dla $x_B = 0$, $\log \gamma_A^* = 0$, czyli $\gamma_A^* = 1$. Ponieważ wartościom $x_B \rightarrow 0$ odpowiada ją $x_A \rightarrow 1$, widzimy, że dla dużych stężeń składnika A ($x_A \rightarrow 1$) zachowanie się składnika A będzie posłuszne prawu Raoula. Wtedy bowiem $p_A^* \approx x_A p_A$. Podobnie w pobliżu punktu $x_A = 0$ (czyli $x_B = 1$), $\gamma_B^* \approx 1$, a więc zachowanie się składnika B będzie dobrze odpowiadać prawu Raoula: $p_B^* \approx x_B p_B$.

Wynika stąd reguła dla wszystkich mieszanin, że jeżeli zawartość jakiegoś składnika zbliża się do 100%, składnik ten zaczyna stosować się do prawa Raoula.

Dla układów symetrycznych równanie Van Laara pokrywa się z równaniem Margulesa, w ogólnym zaś przypadku rozbieżności między tymi równaniami są tym większe, im bardziej stosunek stałych A_{A-B} i A_{B-A} różni się od jedności.

Dla układów bardzo niesymetrycznych należy stosować równanie Van Laara dla mieszanin składników o niejednakowej objętości molowej (np. mieszaniny wody i związków organicznych), a równanie Margulesa - dla mieszanin składników o jednakowych w przybliżeniu objętościach molowych (np. chloroform-
-etanol). Praktycznie, równanie Margulesa można stosować w przedziale wartości stosunku $A_{A-B} / A_{B-A} \approx 0,75 \div 1,3$.

Stosowalność równań Margulesa i Van Laara dla określonego roztworu dogodnie jest badać metodą graficzną. Łatwo wykazać, że z równań symetrycznych Van Laara wynika:

$$\frac{x_A^2 \log \gamma_A^*}{x_B^2 \log \gamma_B^*} = \frac{A_{B-A}}{A_{A-B}} = \text{const} \quad (\text{II-28})$$

z równań zaś Margulesa:

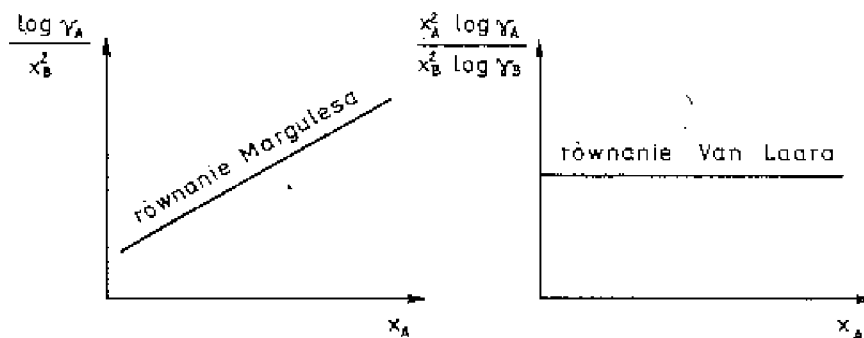
$$\frac{\log \gamma_A^*}{x_B^2} - \frac{\log \gamma_B^*}{x_A^2} = A_{B-A} - A_{A-B} = \text{const} \quad (\text{II-29})$$

a ponadto oba wyrazy po lewej stronie ostatniego równania są liniowymi funkcjami x_A (lub x_B). Sporządzając więc wykresy zależności lewych stron równań (II-28) i (II-29) od x_A , można wnioskować o stosowalności odpowiednich równań dla badanego roztworu (rys. II-18).

Podane równania uogólnione:

$$p_A^* = \gamma_A^* x_A p_A ; \quad p_B^* = \gamma_B^* x_B p_B$$

można przedstawić w innych postaciach, podobnie jak równania równowagi układów doskonałych. Mianowicie, dzieląc obie strony powyższych równań przez p , otrzymamy:



Rys. II-18. Testy stosowalności równań Margulesa i Van Laara dla określonego roztworu (układy dwuskładnikowe)

$$y_A^* = \frac{\gamma_A^* p_A}{p} x_A = K_A x_A ; \quad y_B^* = \frac{\gamma_B^* p_B}{p} x_B = K_B x_B$$

$$K_A = \frac{\gamma_A^* p_A}{p} ; \quad K_B = \frac{\gamma_B^* p_B}{p}$$

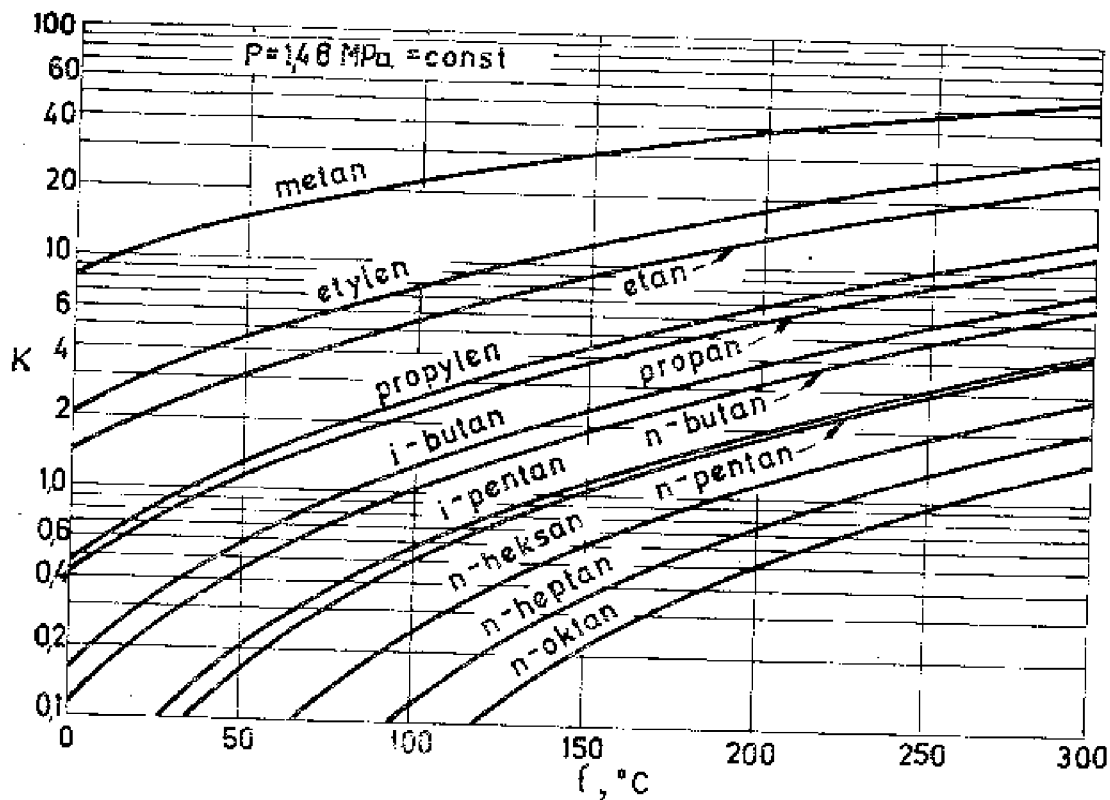
W związku z tą formą równań warto nadmienić, że istnieją przypadki, w których wprawdzie faza ciekła zachowuje się zgodnie z prawem Raoult'a, a więc $\gamma_i^* = 1$, a mimo to $K_i \neq p_i/p$, a to na skutek odstępstw od prawa Daltona w fazie gazowej. Z przypadkami takimi mamy do czynienia w procesach zachodzących pod podwyższonymi ciśnieniami, np. w odniesieniu do węglowodorów.

Teoretycznie rzecz biorąc, należałoby przejść na związki opisane aktywnościami (przy $\gamma^* = 1$):

$$y_A^* = \frac{a_{pA}}{a_p} x_A ; \quad y_B^* = \frac{a_{pB}}{a_p} x_B$$

$$K_A = \frac{a_{pA}}{a_p} ; \quad K_B = \frac{a_{pB}}{a_p}$$

W praktyce korzystamy ze zbioru wykresów doświadczalnych, które wprost podają wartości $K_i = y_i^*/x_i$ w zależności od temperatury dla różnych węglowodorów (rys. II-19). Każdy taki wykres sporządzony jest dla pewnego ciśnienia całkowitego.



Rys. II-19. Stałe równowagi $K = f(t)$ dla węglowodorów przy $P = \text{const}$

Przy niezbyt silnej zmienności lotności względnej $\alpha = K_A/K_B = \gamma_A^* P_A / \gamma_B^* P_B$, można także w przypadku układów nieidealnych zastosować tę wielkość i posługiwać się równaniem Fenskego krzywej równowagi (II-18):

$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}$$

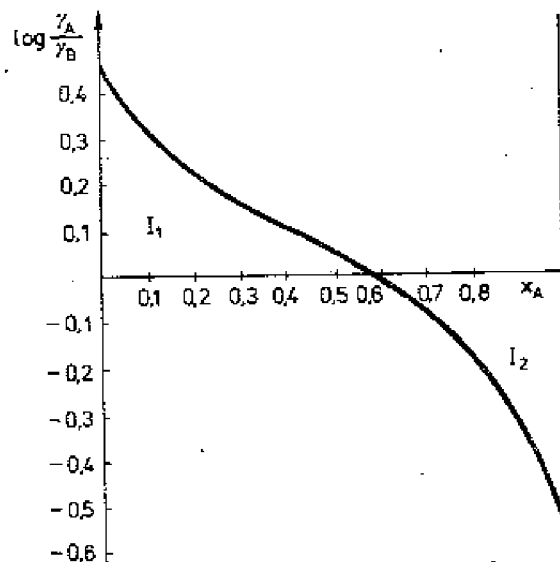
Oczywiście, α w rozpatrywanym przypadku będzie silniej zmienne niż przy stosowaniu prawa Raoult'a.

Najpewniejszą podstawę do wykreślenia linii równowagi stanowią dane doświadczalne, zebrane w literaturze w rozmaitych monografiach i poradnikach, podające - jak to już wspomniano uprzednio - wartości y_A^* i x_A oraz odpowiednie temperatury wrzenia dla rozmaitych mieszanin pod stałym ciśnieniem (rzadziej w stałej temperaturze). Szereg takich danych, dla ważniejszych układów dwuskładnikowych, przytoczono w dodatku (na końcu skryptu).

Nie wszystkie jednak dane równowagowe, dostępne w literaturze, zasługują na pełne zaufanie z uwagi na możliwe błędy doświadczalne i przeliczeniowe, niedokładne metody pomiarowe itp. Z tego też względu do kontroli zgodności doświadczalnych danych równowagowych stosowane są testy termodynamiczne.

Jednym z najprostszych testów, obowiązującym dla pomiarów izobarycznych, jest test Heringtona. Autor ten dowiódł, że jeżeli zachodzi relacja $A < B$, gdzie:

$$A = \frac{|I_1 - I_2| \cdot 100}{|I_1| + |I_2|} \quad (\text{II-30})$$



Rys. II-20. Zależność $\log(p_A^*/p_B^*) = f(x_A)$

$$B = \frac{150 |T_A - T_B|}{T_{\min}} \quad (\text{II-31})$$

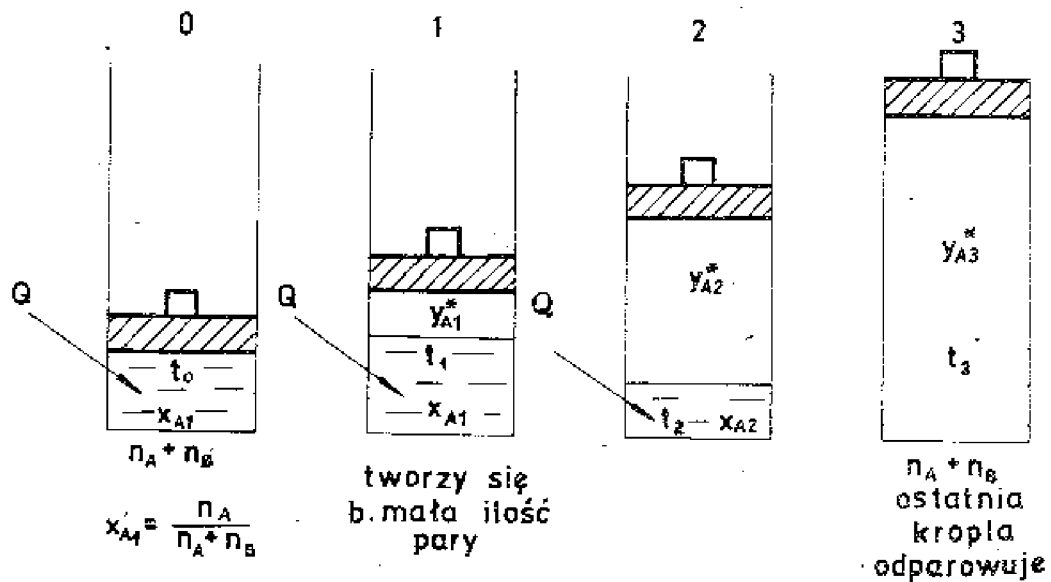
to wyniki pomiarów równowagowych można uznać za prawidłowe. I_1 i I_2 są to wartości całek (powierzchni), wyznaczone z wykresu zależności logarytmu stosunku współczynników aktywności od stężenia, $\log(p_A^*/p_B^*) = f(x_A)$ (rys. II-20), T_A i T_B oznaczają bezwzględne temperatury wrzenia czystych składników, a T_{\min} jest bezwzględną temperaturą wrzenia składnika lotniejszego.

II.2.3. Wykresy $t, (x, y^*)$

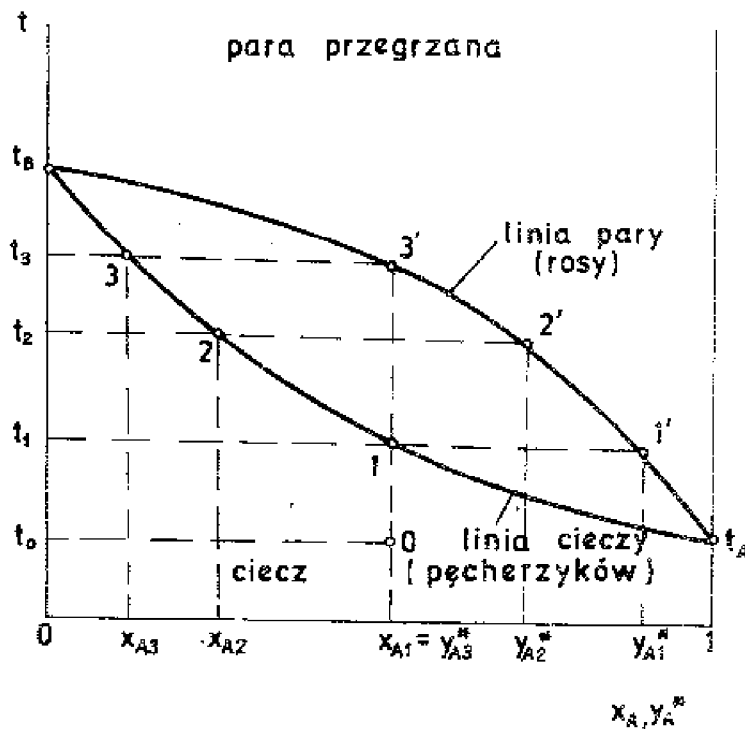
Omawiany sposób przedstawiania stanów równowagi i związanych z tym właściwości mieszanin dwuskładnikowych za pomocą wykresów p^*, x lub y^*, x , szczególnie ważnych dla praktycznych obliczeń procesu rektyfikacji, nie daje jeszcze pełnego naświetlenia zachowania się mieszanin. Nie mogąc użyć wielowymiarowego układu współrzędnych, który by pozwolił równocześnie ilustrować zachowanie się wszystkich zmiennych, jak y^*, x, t czy P , zakładaliśmy jeden parametr stały, np. $t = \text{const}$ lub $P = \text{const}$, by go wyeliminować, a ilustrując stany równowagi na wykresie płaskim (dwuwymiarowym), zrezygnowaliśmy z jednoczesnego przedstawienia temperatury, będącej jednym z ważnych parametrów.

Wyodrębniając zatem omówienie temperatury, uprościliśmy dotychczasowe rozważania bez zbytecznego rozpraszania się. Pozwala to równocześnie na rozpatrzenie tego parametru w sposób bardziej podstawowy.

Do przedstawienia przebiegu temperatury jako funkcji składu fazy ciekłej i gazowej najlepiej nadają się wykresy $t, (x, y^*)$ charakteryzujące się tym, że



Rys. II-21. Izobaryczne odparowanie mieszaniny dwuskładnikowej



Rys. II-22. Przedstawienie izobarycznego odparowania mieszaniny dwuskładnikowej na wykresie $t, (x_A, y_A^*)$

na osi odciętych odmierzymy zarówno x jak i y^* , natomiast na osi rzędnych - temperaturę. Wykres taki zastępuje trójwymiarową ilustrację.

Wykresy $y^* = f(x)$ są szczególnie ważne dla procesów rektyfikacyjnych, natomiast wykresy $t, (x, y^*)$ są bardzo istotne dla rozpatrywania procesów destylacji.

Dla lepszego zrozumienia zachowania się temperatury rozpatrzmy proces izobarycznego odparowania mieszaniny dwuskładnikowej (rys. II-21 i II-22).

Ciekła mieszanina dwuskładnikowa o pewnym początkowym składzie x_{A1} (x_{B1}) zostaje poddana odparowaniu przez doprowadzenie ciepła. Temperatura początkowa wynosi t_0 . Stan ten reprezentuje na wykresie punkt 0, daleki jeszcze od punktu wrzenia. Ciecz podgrzewamy dopóty, dopóki temperatura nie osiągnie punktu pęcherzyków, kiedy ciecz zacznie wrzeć (stan 1). Para, która zaczyna powstawać, ma jednak inny skład niż ciecz, ponieważ:

$$y_{A1}^* = K_{A1} x_{A1}$$

Wartość y_{A1}^* odmierzymy na tej samej osi co x_{A1} . Stężenia x_{A1} i y_{A1}^* odpowiadają wspólnej temperaturze t_1 . Współrzędne y_{A1}^* i t_1 dają nowy punkt 1'. Gdybyśmy ciecze stałe wymieniali, nie pozwalając jej ubożeć w składnik lotniejszy A (którego więcej odchodzi w parze niż składnika B), to ten stan rzeczy utrzymałby się nadal - ciecz miałaby stężenie x_{A1} , a wytwarzana para - y_{A1}^* . Jeżeli jednak cieczy nie wymienia się ani nie uzupełnia, to stężenie składnika A w fazie ciekłej maleje, wzrasta zatem zawartość składnika cięższego B, a więc i temperatura wrzenia rośnie. Niech wówczas panuje stan 2 przy temperaturze t_2 i stężeniu x_{A2} . Temu stężeniu odpowiada w równowadze już inny skład fazy gazowej, a to:

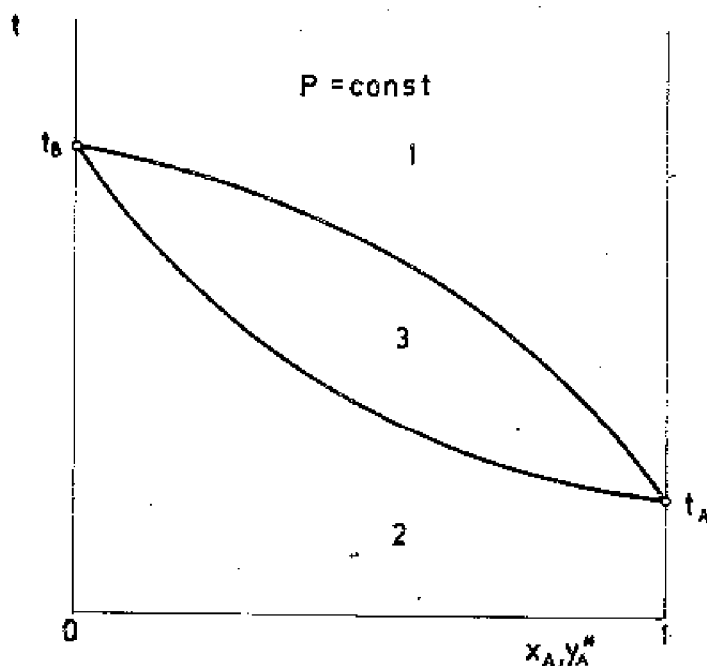
$$y_{A2}^* = K_{A2} x_{A2}$$

Otrzymaliśmy nowy punkt 2' (y_{A2}^* , t_2). Jeżeli będziemy dalej prowadzić odparowywanie, proces skończy się tym, że ostatnia kropla cieczy odparuje - otrzymamy stan 3. Stan ten wystąpi przy temperaturze t_3 . Ostatnia kropla cieczy odparuje przy stężeniu x_{A3} , ale równowagowa para y_{A3}^* musi mieć to samo stężenie co ciecz na początku. Wynika to stąd, że w miejscu cieczy mamy samą parę, która musi zawierać tyle moli każdego składnika, ile przedtem zawierała ciecz. A zatem skład pary $y_{A3}^* = n_A / (n_A + n_B)$ musi być taki sam jak $x_{A1} = n_A / (n_A + n_B)$, czyli że $y_{A3}^* = x_{A1}$.

Widzimy więc, że zupełne odparowanie mieszaniny nie powoduje różnicy w składzie pary i cieczy. Podobnie nie otrzymalibyśmy żadnego rozdziału składników, gdybyśmy całkowicie skroplili parę o stężeniu y_{A3}^* ; w takim przypadku otrzymalibyśmy kondensat o stężeniu x_{A1} , identycznym z początkowym stężeniem pary. Widzimy więc z tego, że możliwość rozdziału składników istnieje tylko wtedy, gdy ani cieczy zupełnie nie odparujemy, ani zupełnie nie skroplimy pary. Gdybyśmy uzyskaną parę podgrzewali w dalszym ciągu, otrzymalibyśmy parę przegrzaną o tym samym składzie.

Otrzymane punkty 1, 2, 3 podają nam zależność stężeń fazy ciekłej x_A od temperatury wrzenia, a punkty 1', 2', 3' - zależność stężeń pary y_A^* od temperatury wrzenia (wszystko dla $P = \text{const}$). Pierwsza zatem linia 1, 2, 3 podaje zależność $x_A = f(t)$, druga linia 1', 2', 3' - zależność $y_A^* = \varphi(t)$ w stanie równowagi.

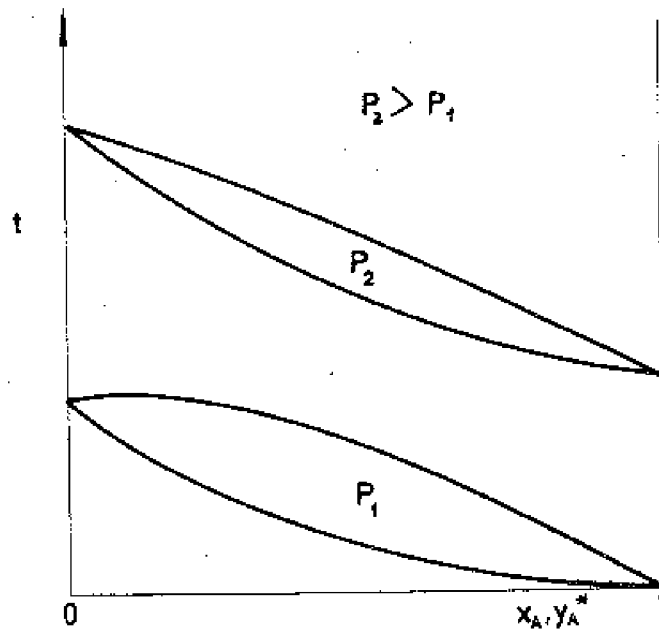
Mamy zatem do czynienia z przedstawieniem linii równowagi $y_A^* = \varphi(x_A)$ w sposób parametryczny, przy czym parametrem jest temperatura t . Zaczynając takie same doświadczenia od różnych stężeń początkowych x_{A1} , uzupełnilibyśmy obie linie do pełnego zakresu od $x_A = 0$ do $x_A = 1$ - otrzymalibyśmy tzw. popularnie „rybkę”. Zajmijmy się teraz dalszą interpretacją tego wykresu (rys. II-22). Linia dolna jest zbiorem punktów pęcherzyków i nosi nazwę linii cieczy. Górna linia jest zbiorem punktów, w których odparowanie jest zakończone, lub na odwrót - para przegrzana staje się nasyconą i występuje pierwsza rosa. Stosuje się tu nazwę linia pary. Tak więc linia cieczy podaje zależność stężeń fazy ciekłej od temperatury: $x_A = f(t)$, a linia pary - zależność stężeń pary od temperatury: $y_A^* = \varphi(t)$, w stanach wzajemnej równowagi. Linie te ograniczają pole cieczy (poniżej punktów wrzenia) z jednej strony i pole pary przegrzanej z drugiej; między nimi leży obszar pary mokrej.



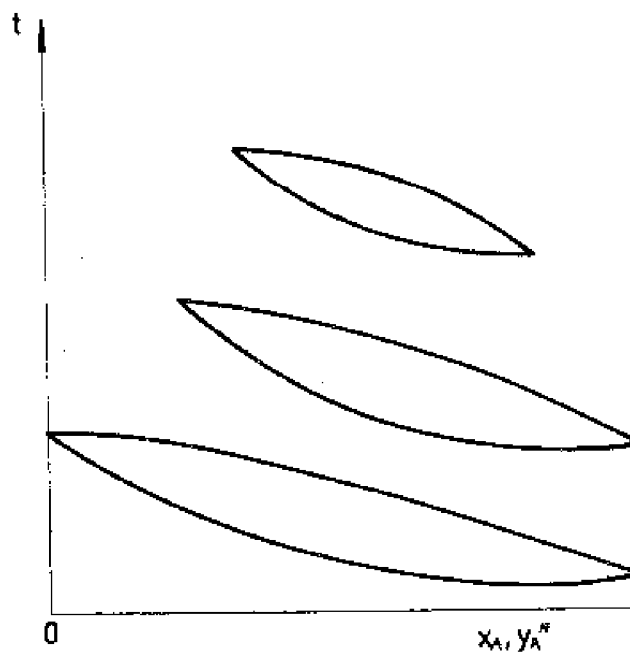
Rys. II-23. Wykres $t, (x_A, y_A^*)$; $P = \text{const}$ [1 - obszar pary przegrzanej, 2 - obszar cieczy, 3 - obszar pary mokrej (mieszanka cieczy i pary)]

Jeżeli proces przebiega z dala od punktu krytycznego, to normalnie wykres będzie miał następującą budowę (rys. II-23): w początku układu $x_A = 0$ (symbol A oznacza zwykle składnik lotniejszy) i równocześnie w tym punkcie $x_B = 1$, tj. mamy do czynienia z samym składnikiem cięższym. Jego temperatura wrzenia t_B jest najwyższa w układzie i od niej „rybka” będzie się zaczynać. Dla $x_A = 1$, gdy mamy do czynienia z czystym składnikiem A, temperatura wrzenia t_A jest najniższa w układzie. Podnosząc ciśnienie, pod jakim przeprowadzamy odparowanie, otrzymamy coraz węższe rybki (rys. II-24).

Podwyższenie ciśnienia utrudnia zatem rozdział składników. Przy wyższych ciśnieniach może się zdarzyć, że ciśnienie robocze przekracza ciśnienie krytyczne jednego lub obu czystych składników - otrzymamy „rybkę” jednostronnie lub dwustronnie obciętą (rys. II-25).



Rys. II-24. Wpływ ciśnienia na krzywą równowagową $t, (x_A, y_A^*)$



Rys. II-25. Różne kształty krzywych równowagowych $t, (x_A, y_A^*)$

Dla przykładu można tu wymienić układ $\text{CO}_2(\text{A})-\text{SO}_2(\text{B})$, dający pod ciśnieniem 9,46 MPa „rybkę” ograniczoną odcięzami: $x_{A1} = 0,33$ i $x_{A2} = 0,85$. Oznacza to, że współistnienie obu faz pod tym ciśnieniem jest możliwe tylko w obszarze od x_{A1} do x_{A2} .

W ogóle w pobliżu punktów krytycznych składników czystych zachowanie się mieszanin jest bardzo ciekawe. Jeżeli w przypadku czynnika jednorodnego w punkcie krytycznym występuje maksimum temperatury pary nasyconej, mak-

sinum ciśnienia i zanik granicy obu faz, to mieszanina może mieć te punkty osobno rozmieszczone, a zatem każdy z tych stanów może wystąpić w innym miejscu. Z tego też względu nie jest wykluczone istnienie stanu dwufazowego przy ciśnieniu wyższym od ciśnień krytycznych składników czystych.

Opisując izobaryczne odparowanie mieszaniny doszliśmy do wykresu $t, (x, y^*)$ jako zapisu danych eksperymentalnych. Wykres taki potrafimy szybko sporządzić, mając do dyspozycji tabelaryczne ujęcie stanów równowagi (x, y^*, t) .

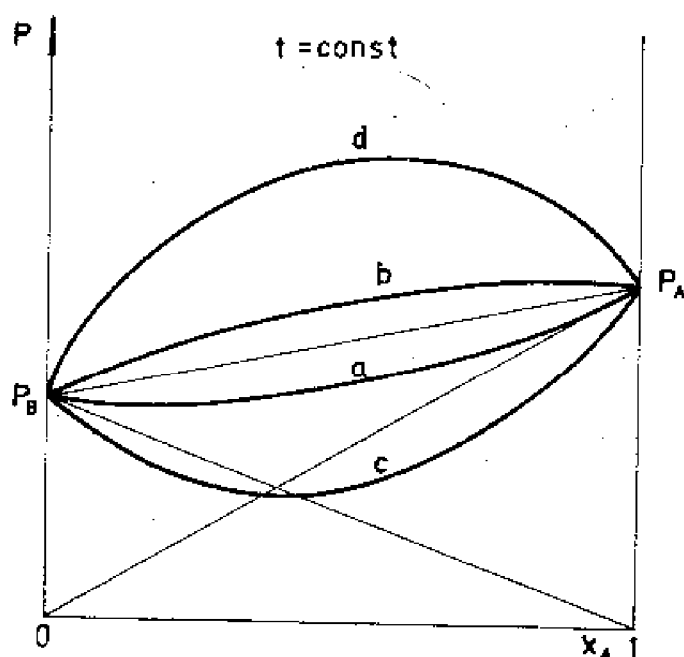
II.2.4. Punkty osobliwe

Mieszaniny doskonałe, jak wiemy, wykazują ciśnienie całkowite leżące zawsze między ciśnieniami nasycenia składników czystych, przy czym przebieg ciśnienia, w zależności od stężenia w fazie ciekłej, jest prostoliniowy. W przypadku mieszanin wykazujących odstępstwa od prawa Raoult'a otrzymuje się krzywe wklęsłe lub wypukłe. Odstępstwa od linii prostej mogą być stosunkowo nieznaczne, tak że w dalszym ciągu $P_B < P < P_A$ (rys. II-26, linie a, b), tj. ciśnienie całkowite nadal leży między ciśnieniami skrajnymi, albo też odstępstwa są tak duże, że $P < P_A$ i $P < P_B$ lub $P > P_A$ i $P > P_B$ (rys. II-26, linie c, d).

Całkowite ciśnienie pary w pewnym punkcie będzie albo mniejsze od obu ciśnień skrajnych, albo większe od obu tych ciśnień. Wystąpi zatem pewne minimum ciśnienia ($P_{\min t}$) lub maksimum ciśnienia ($P_{\max t}$), tj. punkt osobliwy.

W przypadku układu $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ w temp. 75°C ciśnienia składników czystych wynoszą:

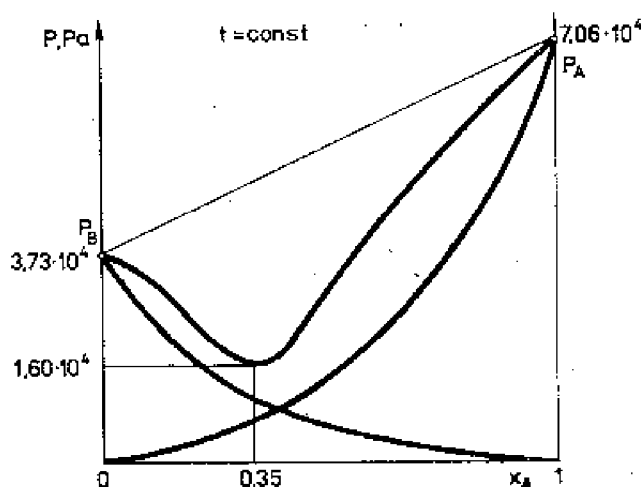
$$P_A = 7,06 \cdot 10^4 \text{ Pa (HNO}_3\text{)}, \quad P_B = 3,73 \cdot 10^4 \text{ Pa (H}_2\text{O)}$$



Rys. II-26. Zależność ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla rozmaitych typów mieszanin dwuskładnikowych

Mieszanina doskonała dałaby układ linii prostych, tymczasem w rzeczywistości występują krzywe i ciśnienie całkowite wykazuje minimum (rys. II-27):

$$(p_{\min})_t = 1,60 \cdot 10^4 \text{ Pa przy } x_A \approx 0,35$$

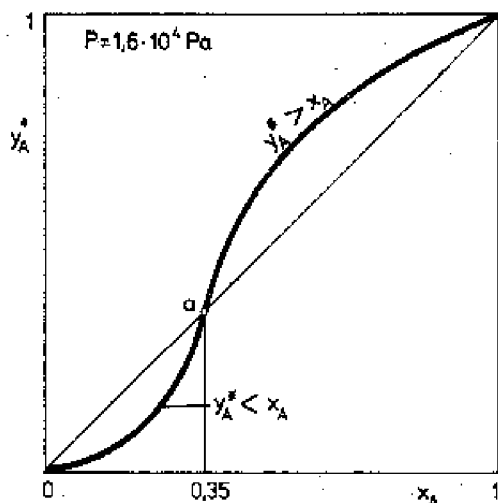


Rys. II-27. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla układu $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (azeotrop ujemny)

Chcąc przejść na wykres y^*, x przy $P = \text{const}$, musielibyśmy mieć takich wykresów p^*, x więcej, a to zestawionych dla rozmaitych temperatur. Każdy z tych wykresów da nam dla pewnej temperatury $t = \text{const}$ zbiór wartości: $x_A, y_A^* = p_A^*/P$ i P . Wybierając z tych zbiorów takie wartości x_A i y_A^* ,

które by odpowiadały temu samemu ciśnieniu całkowitemu P , otrzymalibyśmy wykres y^*, x dla $P = \text{const}$ (rys. II-28). Każdemu punktowi tej krzywej odpowiada pewna temperatura.

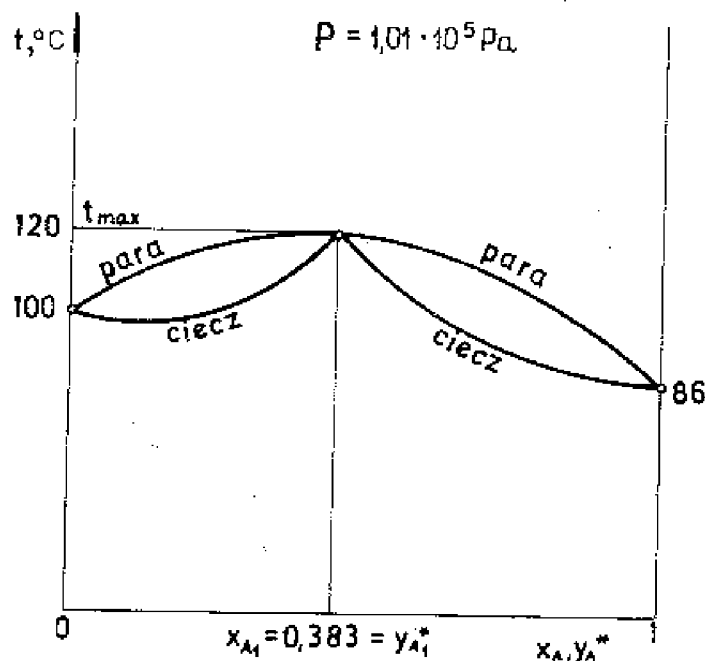
Punkt α leży równocześnie na przekątnej o równaniu $y_A^* = x_A$. Oznacza to, że w tym punkcie stężenie w fazie gazowej jest równe stężeniu fazy ciekłej. Punkt taki nazywamy azeotropowym. Krzywa równowagi na lewo od punktu α wykazuje $y_A^* < x_A$, na prawo zaś od niego $y_A^* > x_A$. Na przykład wspomniany już układ $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ przy ciśnieniu całkowitym $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ wykazuje punkt azeotropowy dla $x_A = y_A^* = 0,383$. Konstruując wykres $t, (x, y^*)$



Rys. II-28. Wykres $y_A^* = f(x_A)$ dla układu $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($P = \text{const}$)

przekonalibyśmy się, że punkt azeotropowy odpowiada maksimum temperatury przy $P = \text{const}$ (co można zresztą udowodnić na drodze termodynamicznej). Podczas gdy pod ciśnieniem atmosferycznym woda wrze w temp. 100°C , a czysty HNO_3 w temp. 86°C , kwas azotowy o stężeniu $x_A = 0,383$ wrze w temp. 120°C (rys. II-29). Jak widać, w tym przypadku temperatura wrzenia azeotropu przewyższa temperatury wrzenia obu składników czystych:

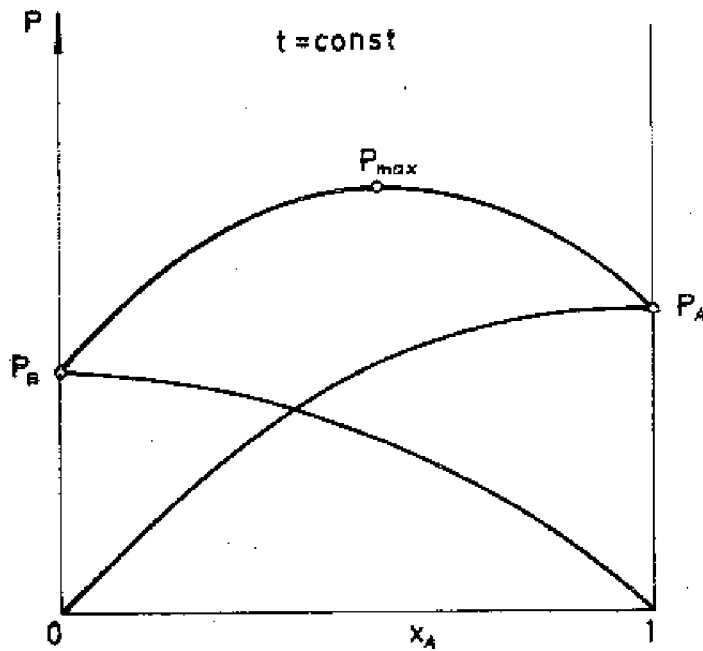
$$(t_{\max})_P > (t_A)_P; \quad (t_{\max})_P > (t_B)_P$$



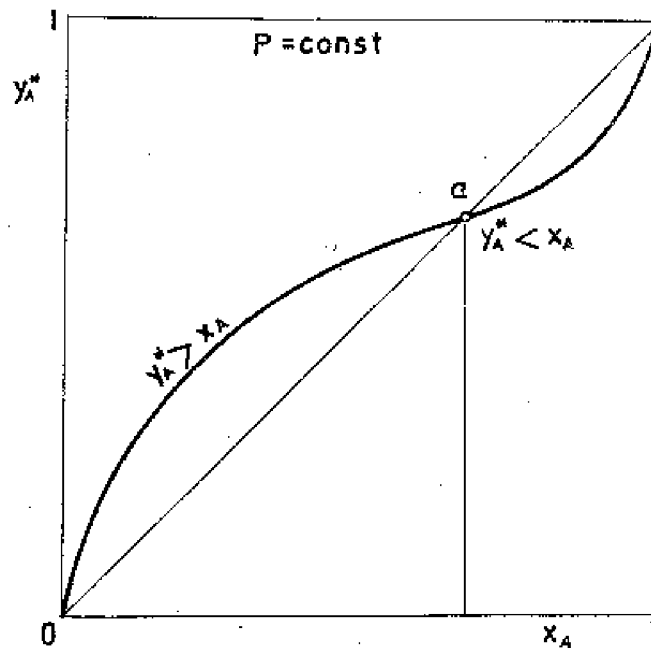
Rys. II-29. Wykres $t, (x_A, y_A^*)$ dla układu $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($P = \text{const}$)

Ponieważ w punkcie azeotropowym zachodzi równość $x_A = y_A^*$, linie temperatur schodzą się w tym punkcie.

Może zajść i przypadek odwrotny, kiedy z powodu odstępstw od prawa Raoult'a linie ciśnienia będą silnie wypukłe i wystąpi maksimum ciśnienia całkowitego (rys. II-30). W przypadku tym wystąpi również punkt azeotropowy i równocześnie minimum temperatury wrzenia. Charakter linii równowagi $y_A^* = f(x_A)$, jak również $t, (x_A, y_A^*)$, będzie jednak odwrotny (rys. II-31, II-32) niż poprzednio. Lewa gałąź krzywej będzie leżeć ponad przekątną ($y_A^* > x_A$), prawa zaś - pod przekątną ($y_A^* < x_A$). Na przykład w układzie alkohol etylowy (A)-woda (B) pod ciśnieniem $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa występuje punkt azeotropowy przy $x_A = 0,895$. Temperatura wrzenia w tym punkcie wynosi $78,15^\circ\text{C}$, podczas gdy czysty alkohol wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. $t_A = 78,3^\circ\text{C}$, a woda - w temp. $t_B = 100^\circ\text{C}$. Jak widać, w tym przypadku temperatura wrzenia azeotropu leży poniżej temperatur wrzenia obydwu składników czystych: $(t_{\min})_P < (t_A)_P, (t_{\min})_P < (t_B)_P$.



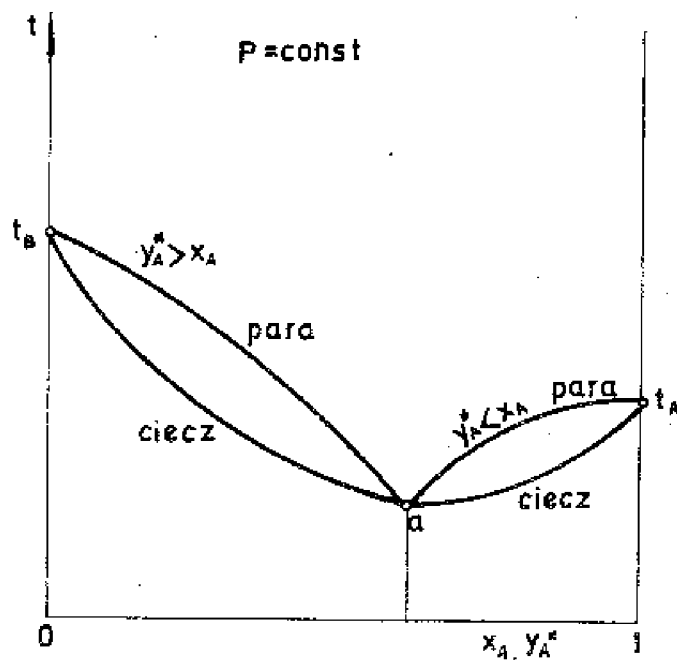
Rys. II-30. Zależność ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej w przypadku wystąpienia azeotropu dodatniego, tj. maksimum prężności pary ($t = \text{const}$)



Rys. II-31. Krzywa równowagi $y_A^* = f(x_A)$ w przypadku wystąpienia azeotropu dodatniego ($P = \text{const}$)

Konstatujemy więc, że punkowi azeotropowemu ($y_A^* = x_A$), który leży na przecięciu krzywej równowagi $y_A^* = f(x_A)$ z przekątną, towarzyszy zawsze:

a) minimum ciśnienia przy $t = \text{const}$, ($P_{\min t}$), z równoczesnym maksimum temperatury wrzenia przy $P = \text{const}$, albo też



Rys. II-32. Wykres $t, (x_A, y_A^*)$ w przypadku wystąpienia azeotropu dodatniego ($P = \text{const}$)

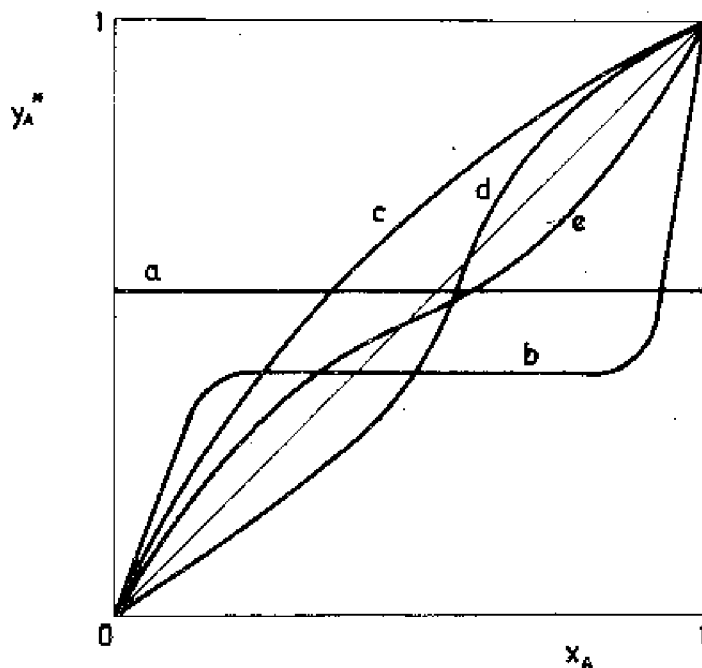
b) maksimum ciśnienia przy $t = \text{const}$, $(P_{\text{max}})_t$, z równoczesnym minimum temperatury wrzenia przy $P = \text{const}$, $(t_{\text{min}})_P$.

Krótko mówiąc, punktowi azeotropowemu towarzyszą ekstrema $(P)_t$ i $(t)_P$.

Azeotropia jest zjawiskiem o ogromnym znaczeniu dla procesów destylacyjnych. Destylacja wykorzystuje bowiem tę właściwość mieszanin, że skład pary jest inny niż skład cieczy. Odprowadzając parę mieszaniny bogatszą w składnik lotniejszy i kondensując ją, otrzymujemy nową mieszaninę cieczy, o wyższej zawartości składnika lotniejszego. Destylując ten produkt ponownie, możemy jeszcze bardziej koncentrować składnik lotniejszy. Jeżeli natomiast napotkamy na drodze punkt azeotropowy, w którym - jak wiemy - skład pary i skład cieczy są jednakowe, zanika możliwość otrzymania drogą destylacji mieszaniny innej niż mieszanina destylowana. Jesteśmy wtedy wprost pozbawieni zasady, na której opiera się proces destylacji.

Mieszaninę, o jakiej mowa wyżej, możemy destylować czy rektyfikować tylko w zakresie przed lub za punktem azeotropowym, „przeskoczyć” tego punktu jednak nie możemy. Sposób postępowania w takich przypadkach polega bądź na zmianie ciśnienia roboczego, pozwalającego punkt azeotropowy przesunąć do obszaru nieinteresujących nas stężeń, bądź też - częściej - na dodaniu jakiegoś trzeciego składnika, który „łamać” azeotrop. Dla przykładu można tu wspomnieć o rozpatrzonym układzie kwas azotowy-woda pod ciśnieniem $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; dodatek kwasu siarkowego pozwala prowadzić rektyfikację aż do stężenia kwasu azotowego $u_A = 0,98$, podczas gdy bez tego zabiegu rektyfikacja zatrzymałaby się na punkcie azeotropowym, któremu odpowiada stężenie kwasu $u_A = 0,685$ ($x_A = 0,38$).

Na rysunku II-33 zestawiono poglądowo zachowanie się krzywej równowagi rozmaitych układów dwuskładnikowych.



Rys. II-33. Poglądowe zestawienie krzywych równowagi mieszanin dwuskładnikowych (a - mieszanina składników nierozpuszczalnych, b - mieszanina składników częściowo rozpuszczalnych, c - mieszanina doskonała, d - azeotrop ujemny, e - azeotrop dodatni)

II.2.5. Równowaga faz para-ciecz dla mieszaniny wieloskładnikowej

Z rozpatrzonej uprzednio reguły faz wynika, że układ wieloskładnikowy (przy obecności dwu faz w układzie) ma tyle stopni swobody, ile jest składników. Do określenia składu n -składnikowej mieszaniny wystarczy - jak była już o tym mowa w p. II.1 (przypadek b) - znajomość $(n-1)$ stężeń w którejś z faz, ponieważ pozostałe jedno stężenie wylicza się jako dopełnienie do sumy. Zajmując jeden stopień swobody przez ciśnienie całkowite P lub temperaturę t , wyczerpujemy liczbę stopni swobody stojącą do dyspozycji, ponieważ:

$$(n - 1) + 1 = n$$

Wynika stąd, że założywszy $P = \text{const}$ lub $t = \text{const}$ będziemy musieli przyjąć $(n - 1)$ stężeń, aby układ był określony. Dla mieszaniny dwuskładnikowej mieliśmy:

$$(n - 1) = 2 - 1 = 1; \quad (2 - 1) + 1 = 2 = n,$$

tj. liczba potrzebnych stężeń redukowana się do jedności. Wystarczyło znać jedną wartość x_A czy y_A^* albo x_B czy y_B^* pod danym ciśnieniem P lub w danej temperaturze t , aby inne wielkości były jednoznacznie określone i wyliczalne. Zakładając różne wartości tego jednego stężenia, np. x_A , i stałe ciśnienie P , otrzymaliśmy równocześnie zbiór punktów, dający krzywą równowagi. Krzywa taka dawała się przedstawić ilustracją dwuwymiarową i obowiązywała równocześnie dla obu składników, ponieważ można było z niej odczytać stężenia równowagowe tak składnika A jak i składnika B.

W przypadku układu wieloskładnikowego, po obraniu t i P pozostają jeszcze $(n - 2)$ stopnie swobody. Istnieje więc wiele (teoretycznie nieskończenie wiele) takich mieszanin, które dają to samo P i t . Problem taki nie występował w układzie dwuskładnikowym, gdyż danym P i t odpowiadał jeden i tylko jeden skład. Rozpatrując stany równowagi w układzie wieloskładnikowym bierzemy więc pod uwagę jako stopnie swobody $(n - 1)$ stężeń (a więc skład) oraz P lub t . Stanów równowagi układów wieloskładnikowych, w odróżnieniu od mieszanin dwuskładnikowych, nie możemy przedstawić w sposób wyczerpujący jedną krzywą płaską. W takim przypadku mamy do czynienia ze zbiorem krzywych równowagi, których każdy punkt spełnia zależność:

$$y_A^* = K_A x_A; \quad y_B^* = K_B x_B; \quad y_C^* = K_C x_C; \quad \dots; \quad y_N^* = K_N x_N \quad (\text{II-32})$$

gdzie $K = f(t, P)$, przy czym jednakże układ krzywych w każdym punkcie musi spełniać równania:

$$y_A^* + y_B^* + y_C^* + \dots + y_N^* = 1$$

oraz

$$x_A + x_B + x_C + \dots + x_N = 1$$

Ponieważ stałe równowagi $K_A, K_B, K_C, \dots, K_N$ są funkcjami ciśnienia P i temperatury t , których - jak to wyżej wykazaliśmy - niezależnie od siebie obierać nam nie wolno bez zmiany założonego w którejś z faz składu mieszaniny, nasuwa się zagadnienie wyznaczenia - przy znanym składzie mieszaniny - ciśnienia całkowitego przy założonej temperaturze wrzenia, lub na odwrót, temperatury wrzenia przy założonym ciśnieniu całkowitym.

Tak więc zadanie przedstawia się następująco: dany lub obrany skład i t ; $P = ?$ względnie dany lub obrany skład i P ; $t = ?$.

W celu rozwiązania przedstawionego zadania skorzystamy z podanego wyżej równania uogólnionego w dwu alternatywnych ujęciach:

$$\sum_{n=A}^{n=N} y_n^* = \sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = 1 \quad (\text{II-33a})$$

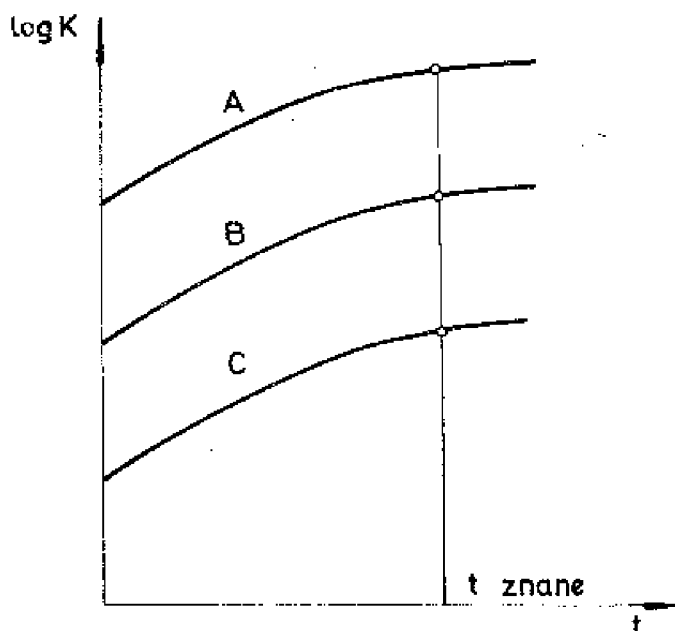
$$\sum_{n=A}^{n=N} x_n = \sum_{n=A}^{n=N} \frac{y_n^*}{K_n} = 1 \quad (\text{II-33b})$$

II.2.5.1. Obliczanie ciśnienia całkowitego ze składu mieszaniny w fazie ciekłej lub gazowej przy znanej temperaturze t

a. Znany jest skład fazy ciekłej: $x_A, x_B, x_C, \dots, x_N$ oraz t ; $P = ?$

Korzystamy z równania (II-33a): $\sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = 1$.

Poszczególne stałe równowagi K_n , zależne od temperatury i ciśnienia całkowitego, można często znaleźć w literaturze w postaci wykresów $\log K = f(t)$. Każdy taki wykres obowiązuje, jak wiemy, dla jednego ciśnienia całkowitego. Zadanie rozwiązujemy metodą prób i błędów: dla znanej temperatury t dobieramy wykres obowiązujący dla takiego ciśnienia całkowitego P , dla którego (i dla temperatury t) odczytane stałe równowagi $K_n = f(t, P)$ spełniają zależność (II-33a) (rys. II-34). Podany sposób postępowania jest żmudny, przy czym nie obejdzie się bez interpolacji. Ciśnienie P , dla którego zależność (II-33a) jest spełniona, jest ciśnieniem szukanym.



Rys. II-34. Wykres ilustrujący dobór ciśnienia całkowitego przy znanej temperaturze wrzenia

b. Znany jest skład fazy gazowej: y_A^* , y_B^* , y_C^* , ..., y_N^* oraz t ; $P = ?$

Korzystamy z równania (II-33b):
$$\sum_{n=A}^{n=N} (y_n^*/K_n) = 1.$$

Podobnie jak w poprzednim przypadku dobieramy tak długo wykresy przy rozmaitych P lub interpolujemy między nimi, aż równanie się zgodzi przy pewnym P , będącym ciśnieniem szukanym.

Jeżeli w obu przypadkach (a i b) zastosujemy - o ile to dopuszczalne - prawo Raoula i zastąpimy K_n przez P_n/P , gdzie P_n oznacza ciśnienie nasycenia czystego składnika, to otrzymamy w przypadku a:

$$\sum K_n x_n = (\sum P_n x_n / P) = 1, \text{ zatem } P = \sum P_n x_n \quad (\text{II-34a})$$

w przypadku zaś b:

$$\sum (y_n^*/K_n) = \sum (y_n^*/P_n) P = 1, \text{ a więc } P = \frac{1}{\sum (y_n^*/P_n)} \quad (\text{II-34b})$$

Widzimy, że w tym korzystnym przypadku zadanie się znacznie upraszcza, gdyż, założywszy temperaturę i skład jednej z faz, wyliczamy wprost ciśnienie całkowite bez żmudnego próbowania. Dlatego też nawet w tych przypadkach, gdy składniki mieszaniny nie spełniają prawa Raoult'a, warto podanych ostatnio wzorów użyć jako pierwszego przybliżenia, które potem drogą prób i błędów możemy poprawić.

Przykład. Obliczyć ciśnienie całkowite P , pod którym wrze w temp. $-6,4^{\circ}\text{C}$ mieszanina propanu (A), butanu (B) i pentanu (C) o następującym składzie: $x_A = 0,108$, $x_B = 0,674$, $x_C = 0,218$. Dla rozpatrywanego układu węglowodorów jednego szeregu homologicznego możemy przyjąć z dobrym przybliżeniem stosowalność prawa Raoult'a.

Z tablic prężności par znajdujemy dla $t = -6,4^{\circ}\text{C}$:

$$P_A = 3,93 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P_B = 8,26 \cdot 10^4 \text{ Pa}; \quad P_C = 1,80 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P = \sum_{n=A}^{n=N} P_n x_n = 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

II.2.5.2. Obliczanie temperatury wrzenia ze składu mieszaniny w fazie ciekłej lub gazowej przy znanym ciśnieniu całkowitym P

Ten przypadek jest technicznie ważniejszy.

a. Znany jest skład fazy ciekłej $x_A, x_B, x_C, \dots, x_N$ oraz P ; $t = ?$

Stosujemy równanie (II-33a): $\sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = 1$. Zadanie rozwiązujemy także

metodą prób i błędów. Tym razem jednakże korzystamy tylko z jednego wykresu, obowiązującego dla znanego ciśnienia P i dobieramy temperaturę tak długo, aż równ. (II-33a) się sprawdzi (rys. II-35). Temperatura, przy której zajdzie zgodność, jest temperaturą szukaną.

b. Znany jest skład fazy gazowej $y_A^*, y_B^*, y_C^*, \dots, y_N^*$ oraz P ; $t = ?$

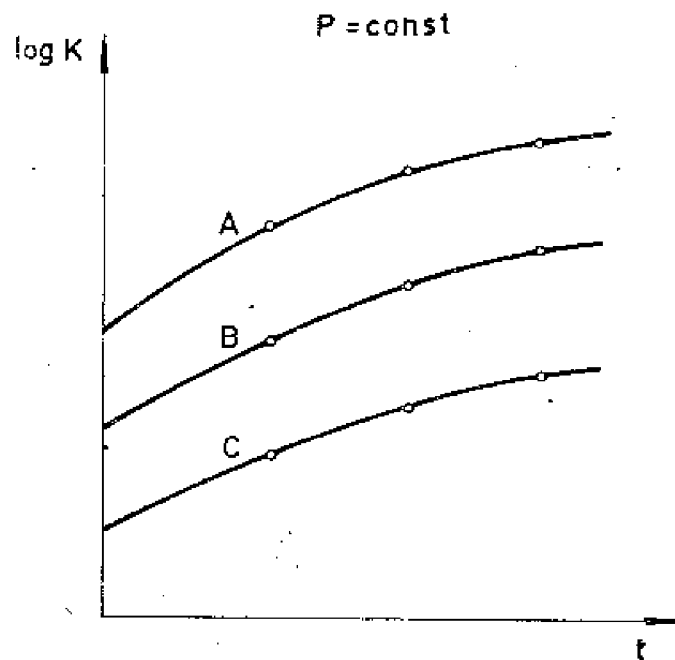
Posługujemy się równaniem (II-33b): $\sum_{n=A}^{n=N} (y_n^*/K_n) = 1$. Również i w tym

przypadku dobieramy przez próbowanie odpowiednią temperaturę aż do uzyskania zgodności obu stron równ. (II-33b).

Jeżeli da się zastosować prawo Raoult'a, możemy przejść na poprzednio otrzymane równ. (II-34); mianowicie w przypadku a:

$$P = \sum_{n=A}^{n=N} P_n x_n$$

i w przypadku b:



Rys. II-35. Wykres ilustrujący dobór temperatury wrzenia przy znanym ciśnieniu całkowitym

$$P = \frac{1}{\sum_{n=A}^{n=N} (y_n^* / P_n)}$$

Tym razem jednak zabieg taki nie daje wyraźnego uproszczenia i metody prób i błędów nie daje się uniknąć: zakładamy próbnie rozmaite temperatury, wyznaczamy z tablic odpowiadające im ciśnienia nasycenia P_n składników mieszaniny i wstawiamy je do równań (II-34a) lub (II-34b) dopóty, dopóki nie uzyskamy zgodności prawej strony równania z założonym ciśnieniem P .

Przykład¹. Obliczyć temperaturę wrzenia mieszaniny propanu (A), butanu (B) i pentanu (C) o składzie: $x_A = 0,108$, $x_B = 0,674$, $x_C = 0,218$, pod ciśnieniem całkowitym $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa. Przyjmujemy stosowalność prawa Raoult'a jako przybliżenie.

Stosujemy wzór (II-34a): $P = 1,01 \cdot 10^5 = \sum_{n=A}^{n=N} P_n x_n$.

1. Próba $t = 7^\circ\text{C}$. Z tablic znajdujemy:

$$P_A = 5,87 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P_B = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P_C = 3,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$\sum_{n=A}^{n=C} P_n x_n = 1,61 \cdot 10^5 \text{ Pa} > P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Przyjęta temperatura jest więc za wysoka.

¹ Przy rozpatrywaniu tego przykładu zakładamy oczywiście, że nie znamy wyników przykładu poprzedniego.

2. Próba $t = -6,4^{\circ}\text{C}$. Z tablic znajdujemy:

$$P_A = 3,93 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P_B = 8,26 \cdot 10^4 \text{ Pa}; \quad P_C = 1,80 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$\sum_{n=A}^{n=C} P_n x_n = 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Wynik otrzymany w drugiej próbie można uznać za zadowalający i przyjąć, że temperatura wrzenia wynosi $-6,4^{\circ}\text{C}$.

Przytoczone obliczenia pozwalają dla danego składu jednej fazy, przy założeniu $t = \text{const}$ lub $P = \text{const}$, obliczyć wszystkie inne wielkości. Na przykład przy założeniu $P = \text{const}$ i znajomości składu cieczy $x_A, x_B, x_C, \dots, x_N$ oraz następnie po wyznaczeniu temperatury wrzenia, będziemy już znać $(K_A)_{P,t}, (K_B)_{P,t}$ itd. [Wielkości te w przypadku stosowalności prawa Raoult'a przechodzą w $(P_A/P)_t, (P_B/P)_t$ itd.]. Pozwoli to znaleźć skład fazy gazowej: $y_A^* = (K_A)_{P,t} x_A, y_B^* = (K_B)_{P,t} x_B$ itd.

Postępowanie takie da nam jeden stan równowagi, związany z jakimś jednym składem mieszaniny, ale nie da linii równowagi, ponieważ stałe równowagi K_n są zmienne.

Spróbujmy zbudować funkcję ogólną, opisującą stany równowagi dla jakiegoś wybranego składnika, np. A, jako zależność stężenia składnika A w jednej fazie od stężeń fazy drugiej i stałych równowagi. Ponieważ $y_A^* = K_A x_A$ oraz

$$\sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = 1, \text{ możemy również napisać:}$$

$$y_A^* = \frac{K_A x_A}{\sum K_n x_n} \quad (\text{II-35})$$

przy czym $K_n = f(t, P)$. Funkcja taka nie jest jeszcze użyteczna.

Korzystniejsze rozwiązanie otrzymamy, jeżeli wprowadzimy lotności względne składników odniesione do jakiegoś innego składnika, np. B:

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B}; \quad \alpha_{CB} = \frac{K_C}{K_B}; \quad \alpha_{DB} = \frac{K_D}{K_B}; \quad \dots \quad (\text{II-36})$$

Wtedy, dzieląc licznik i mianownik równania ogólnego (II-35) przez K_B , otrzymamy:

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\alpha_{AB} x_A + x_B + \alpha_{CB} x_C + \dots + \alpha_{NB} x_N} \quad (\text{II-37})$$

Jeżeli teraz skorzystamy z tej wygodnej właściwości lotności względnej, że jest ona - dla układów nie odbiegających silnie od idealnego zachowania się - nieznacznie tylko zależna od temperatury, możemy dla pewnego przyjętego ciśnienia $P = \text{const}$ wyznaczyć wartości średnie $\alpha_{AB}, \alpha_{CB}, \dots, \alpha_{NB}$. W szczególności, przy stosowalności prawa Raoult'a, wartości te obliczymy jako

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}; \quad \alpha_{CB} = \frac{P_C}{P_B}, \dots$$

Jeżeli te średnie wartości potraktujemy jako stałe, otrzymamy funkcję:

$$y_A^* = f(x_A, x_B, \dots, x_N)$$

dla $P = \text{const}$, przy czym $t \neq \text{const}$. Jest to już funkcja opisująca równowagę izobaryczną, wprowadzicie tylko w sposób przybliżony, ale jedyny możliwy do wyprowadzenia. Funkcja ta pozwala dla $P = \text{const}$ wyliczyć stężenia składnika A dla dowolnego składu fazy ciekłej. Potrafimy, oczywiście, takie samo równanie ułożyć dla każdego innego składnika; ogólnie:

$$y_n^* = \frac{\alpha_{nB} x_n}{\alpha_{AB} x_A + x_B + \alpha_{CB} x_C + \dots + \alpha_{nB} x_n + \dots + \alpha_{NB} x_N} \quad (\text{II-38})$$

i obliczyć stężenie y^* dla dowolnego składnika. Równań (II-38) otrzymamy tyle, ile jest składników.

Przedstawienie graficzne takiej funkcji jest możliwe co najwyżej dla układu trójskładnikowego, ale nawet w tym przypadku nie jest ono poręczne i niewiele wnosi technicznie jako pomoc rachunkowa. Będziemy zatem z funkcji typu (II-38) korzystać tylko jako z przybliżonego wzoru, który szybciej niż w przypadku innych metod pozwoli wyliczyć stężenie któregoś ze składników w fazie gazowej, przy znanym składzie fazy ciekłej, dla $P = \text{const}$. Wykonalne jest oczywiście i zadanie odwrotne. Tylko dla układu dwuskładnikowego funkcja taka daje się sprowadzić do krzywej płaskiej, redukuje się bowiem wtedy do postaci:

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\alpha_{AB} x_A + x_B} = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\alpha_{AB} x_A + (1 - x_A)}$$

czyli

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1)x_A}$$

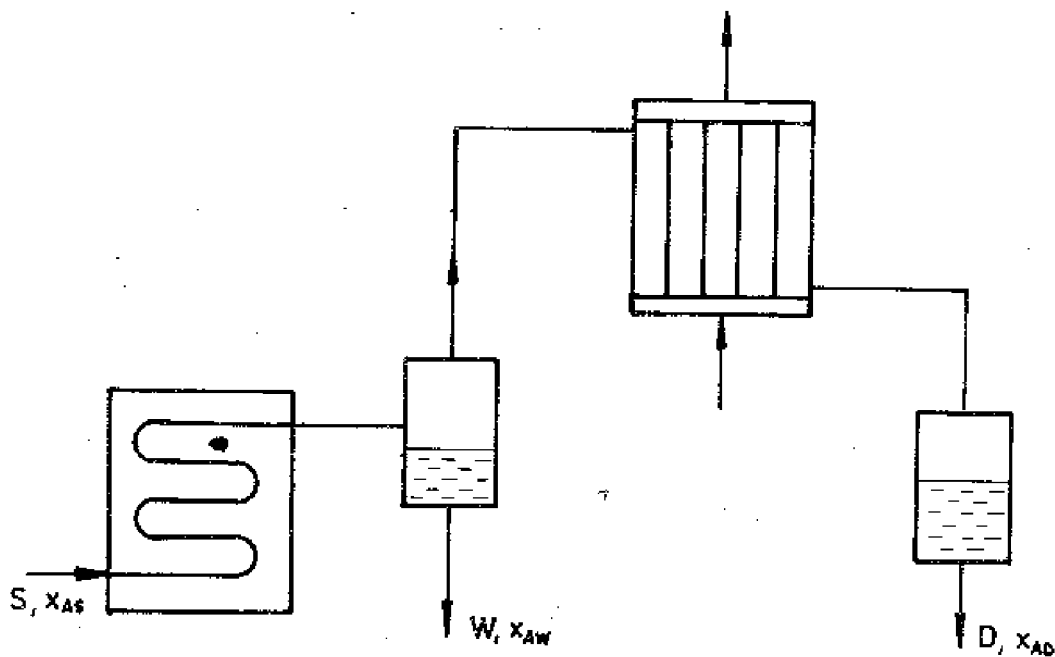
Formę tę poznaliśmy już uprzednio przy omawianiu mieszanin dwuskładnikowych [równanie Fenskego (II-18)].

Destylacja prosta jest podstawową operacją procesów destylacyjnych. Polega ona na odparowaniu ciekłej surówki i odbiorze wytwarzanej pary, która najczęściej jest skraplana i nosi nazwę destylatu. Podczas destylacji prostej obie fazy znajdują się w stanie bliskim równowagi fizykochemicznej, tak więc obliczenia przeprowadza się na podstawie znajomości praw termodynamicznych.

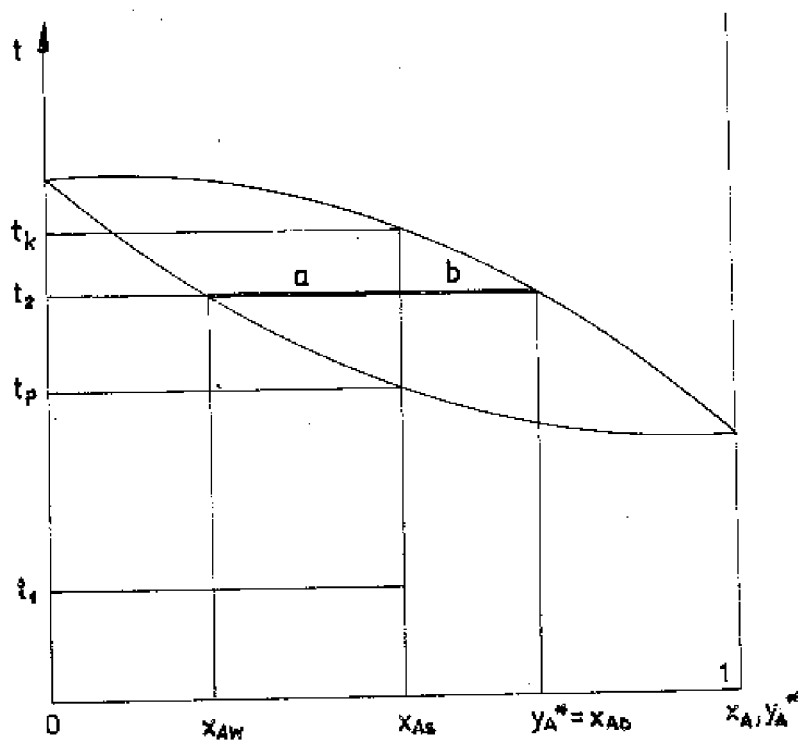
W zależności od sposobu prowadzenia procesu destylacji prostej rozróżniamy jej różne odmiany, a mianowicie: destylację prostą rzutową zwaną równowagową oraz destylację prostą kotłową zwaną różniczkową. Oprócz wymienionych wyżej sposobów destylacji stosuje się zarówno w technice laboratoryjnej jak i na skalę przemysłową destylację ekspansyjną, destylację z parą wodną lub gazem obojętnym, destylację warstewkową oraz destylację cząsteczkową.

III.1. DESTYLACJA PROSTA RZUTOWA (RÓWNOWAGOWA)

Najprostszą instalację do destylacji rzutowej pokazano na rys. III-1. Proces ten zazwyczaj prowadzi się w sposób ciągły. Surówkę podgrzewa się w wymienniku ciepła, którym często jest piec rurowy, do temperatury t_2 (rys. III-2), leżącej pomiędzy temperaturami wrzenia początkową t_p a końcową t_k ,



Rys. III-1. Schemat instalacji do destylacji prostej rzutowej



Rys. III-2. Wykres destylacji prostej rzutowej dla mieszaniny dwuskładnikowej

co prowadzi do odparowania części mieszaniny. Na skutek dobrego kontaktu obu faz można je traktować jako pozostające w równowadze. Z wymiennika ciepła mieszanina cieczy i pary przepływa do separatora, z którego dołem odpływa cieka część roztworu zwana cieczą wyczerpaną (wywarem), górą zaś - gazowa, zwana destylatem, który zostaje następnie skroplony w kondensatorze.

Dla mieszaniny dwuskładnikowej przebieg procesu można zilustrować na wykresie $t, (x_A, y_A^*)$ (rys. III-2). Dążąc do ilościowego ujęcia procesu napiszemy następujące równania: ogólny bilans masowy

$$S = W + D \quad (\text{III-1})$$

oraz bilans masowy składnika A

$$S x_{AS} = W x_{AW} + D x_{AD} \quad (\text{III-2})$$

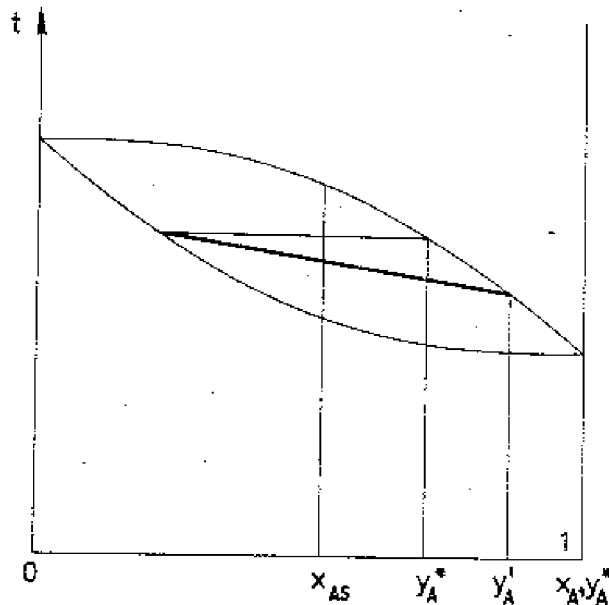
Stąd

$$S(x_{AS} - x_{AW}) = D(x_{AD} - x_{AW}) \quad (\text{III-3})$$

Wprowadzając stopień odparowania $\beta = D/S$ otrzymujemy:

$$\beta = \frac{x_{AS} - x_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}} = \frac{a}{a+b} \quad (\text{III-4})$$

Jeżeli wymieszanie obu faz podczas ich przepływu przez instalację nie jest dokładne, to ostateczne składy faz mogą różnić się nieco od składów wynikających z równowagi. Przy ograniczonym czasie kontaktu obu faz wytworzona para może nie zdążyć wyrównać swego składu i opuści separator ze stężeniem y'_A różnym od stężenia równowagowego y_A^* (rys. III-3). To odchylenie, oznaczające silniejszy rozdział składników, będzie tym większe, im szybszy będzie przepływ cieczy przez instalację.



Rys. III-3. Rzeczywisty przebieg procesu destylacji prostej rzutowej

Przebieg procesu destylacji rzutowej dla mieszaniny dwuskładnikowej można przedstawić również na wykresie x_A, y_A (rys. III-4). Z równania bilansowego (III-1) można otrzymać:

$$\frac{W}{D} = \frac{S-D}{D} \quad (III-5)$$

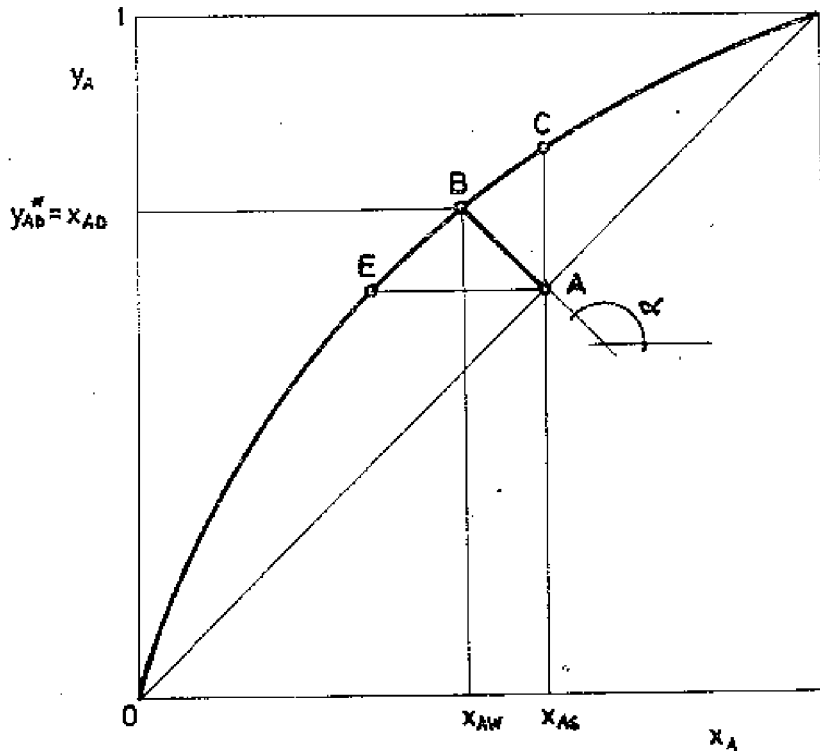
co po wprowadzeniu stopnia odparowania β da:

$$\frac{W}{D} = \frac{1-\beta}{\beta} = \frac{x_{AD} - x_{AS}}{x_{AS} - x_{AW}} \quad (III-6)$$

Rysując teraz z punktu A (rys. III-4) linię prostą nachyloną do poziomu pod kątem α , przy czym $\text{tg } \alpha = -\frac{W}{D}$, otrzymamy w miejscu przecięcia z linią równowagi punkt B o współrzędnych określających składy destylatu i cieczy wy-czerpanej.

Przy zmianie stopnia odparowania zmieni się również nachylenie linii A-B. W skrajnych przypadkach otrzymamy położenia A-C dla $\beta=0$, równoznaczne z podgrzaniem mieszaniny do temperatury równej t_p , lub A-E dla $\beta=1$, odpowiadające temperaturze t_k i pełnemu odparowaniu.

Dla mieszaniny wieloskładnikowej brak jest interpretacji wykreślnej procesu. Punktem wyjścia do rozważań będzie znany skład surowki: x_{AS} ,



Rys. III-4. Interpretacja graficzna destylacji prostej rzutowej w układzie x_A, y_A

$x_{BS}, x_{CS}, \dots, x_{NS}$ oraz jej natężenie przepływu S . Dla i -tego składnika możemy napisać:

$$Sx_{iS} = Dx_{iD} + Wx_{iW} \quad (\text{III-7})$$

Bilans masowy całej instalacji pozostaje bez zmian:

$$W = S - D$$

tak więc

$$Sx_{iS} = Dx_{iD} + (S - D)x_{iW} \quad (\text{III-8})$$

Ponieważ wytwarzana para jest w równowadze z cieczą o stężeniu x_{iW} , a jej całkowite skroplenie daje destylat o tym samym składzie, zatem:

$$y_{iW}^* = K_i x_{iW} = x_{iD} \quad (\text{III-9})$$

Wstawiając tę zależność do równ. (III-8), otrzymamy:

$$Sx_{iS} = DK_i x_{iW} + (S - D)x_{iW} \quad (\text{III-10})$$

a wprowadzając stopień odparowania $\beta = D/S$ można napisać:

$$x_{iW} = \frac{x_{iS}}{1 + \beta(K_L - 1)} \quad (\text{III-11})$$

Pamiętając, że $\sum_{i=A}^N K_i x_{iW} = 1$, otrzymamy:

$$\sum_{i=A}^N \frac{K_i x_{iS}}{1 + \beta(K_L - 1)} = 1 \quad (\text{III-12})$$

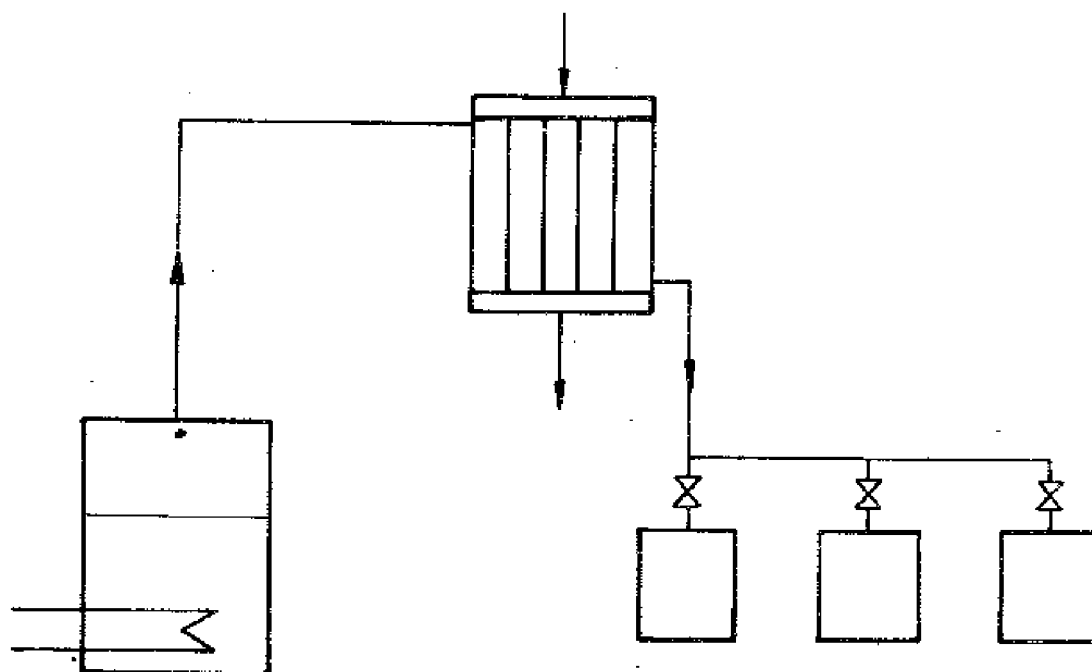
Tak więc, dla danego składu surówki i ciśnienia P zakładamy próbnie pewną temperaturę t_2 i dla niej szukamy wartości K_L , co pozwoli (metodą prób i błędów) rozwiązać równanie (III-12) i wyznaczyć wartość β . Dla tak znalezionej stopnia odparowania wyliczamy skład cieczy wyczerpanej z równ. (III-11) i odpowiadający mu skład destylatu z równ. (III-9). Jeżeli uzyskane wyniki nie są zadowalające, należy zmienić temperaturę t_2 i powtórzyć obliczenia.

Destylacja rzutowa daje dobry rozdział składników przy dużych wartościach lotności względnej, co odpowiada znacznemu rozsunięciu linii faz w układzie $t, (x_A, y_A^*)$. W związku z tym proces ten jest stosowany szczególnie chętnie do oddzielania wysoko wrzących substancji od lżejszych związków, np. olejów smarowych od propanu, asfaltów od pozostałych składników ropy itd.

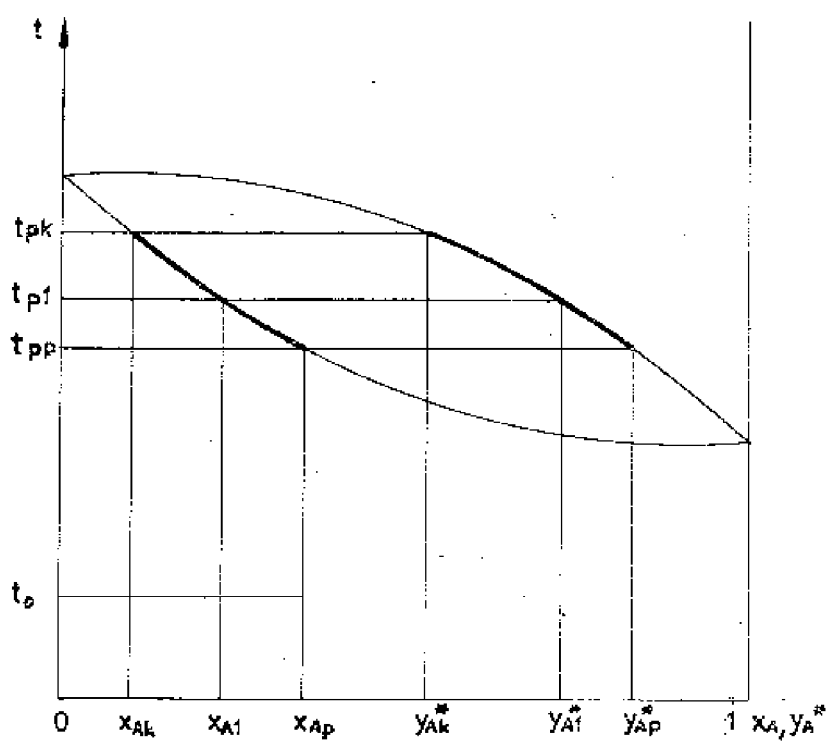
III.2. DESTYLACJA PROSTA KOTŁOWA (RÓŻNICZKOWA)

Na schemacie (rys. III-5) pokazano aparaturę do destylacji kotłowej. Jest to najprostsza aparatura destylacyjna, pracująca okresowo. Składa się ona z ogrzewanego przeponowo kotła, skraplacza i zbiorników destylatu. Przebieg procesu dla roztworu dwuskładnikowego przedstawiono na wykresie $t, (x_A, y_A^*)$ przy $P = \text{const}$ (rys. III-6).

Kocioł napełniamy ciekłą mieszaniną o temperaturze t_0 i o pewnym początkowym stężeniu x_{Ap} składnika lotniejszego A. Najpierw następuje ogrzewanie cieczy aż do osiągnięcia temperatury punktu pęcherzyków t_{pp} , kiedy to ciecz zaczyna wrzeć. Doprowadzane dalej ciepło, przez bardzo krótki okres będzie wytwarzać parę o stężeniu y_{Ap}^* , znacznie bogatszą w składnik lotniejszy. Jeżeli otrzymana para ulegnie całkowitej kondensacji w skraplaczu, uzyskamy ciekły destylat o tym samym składzie, a więc $x_{ADp} = y_{Ap}^*$. Na skutek odparowania ciecz w kotle staje się uboższa w składnik bardziej lotny A. Tak więc w następnym momencie skład cieczy w kotle ulegnie zmianie z x_{Ap} na x_{A1} . Tym samym temperatura wrzenia podniesie się z t_{pp} na t_{p1} . Odparowanie mieszaniny o tym składzie da parę o stężeniu y_{A1}^* , mniejszym niż y_{Ap}^* . Uzyskany kondensat o stężeniu $x_{AD1} = y_{A1}^*$ będzie miał również niższe stężenie niż x_{ADp} . Jeżeli proces



Rys. III-5. Schemat instalacji do destylacji prostej kotłowej



Rys. III-6. Przebieg destylacji prostej kotłowej

zatrzymamy po osiągnięciu jakiegoś stężenia końcowego x_{Ak} , to stężeniu temu będzie odpowiadać temperatura wrzenia t_{pk} , stężenie par y_{Ak}^* i stężenie ciekłego destylatu x_{ADk} . Wytworzony podczas całego procesu (tzn. od momentu początkowego p do końcowego k) destylat możemy zbierać do jednego zbiornika lub do kilku, otrzymując w nich różne frakcje.

Ze względu na ciągłą zmianę składu cieczy i pary bilans masowy procesu ułożymy dla nieskończenie krótkiego czasu $d\tau$. Niech w tym momencie w kotłе znajduje się L kmoli cieczy o stężeniu x_A , składnika A będzie więc Lx_A kmoli.

Po czasie $d\tau$ ilość cieczy zmniejszy się do $(L - dL)$, stężenie - do $(x_A - dx_A)$, a w takim razie ilość składnika A zmniejszy się do $(L - dL)(x_A - dx_A)$.

Wytworzoną ilość pary o stężeniu y_A^* oznaczmy przez dV . W rezultacie odparowania faza gazowa wzbogaciła się w składnik A o $dA = dV y_A^*$. Ponieważ $dV = dL$, równanie bilansu masowego składnika A przyjmie następującą postać:

$$Lx_A = (L - dL)(x_A - dx_A) + dL y_A^* \quad (\text{III-13})$$

co po odrzuceniu wielkości $dL dx_A$ jako nieskończenie małej drugiego rzędu i po uporządkowaniu prowadzi do równania:

$$L dx_A = dL (y_A^* - x_A) \quad (\text{III-14})$$

a stąd

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \quad (\text{III-15})$$

Ostatnia zależność nosi nazwę równania Rayleigha.

Jeżeli teraz weźmiemy pod uwagę pewien skończony okres pracy, w którym zawartość kotła zmniejszyła się z początkowej L_p do końcowej L_k , czemu odpowiada zmiana stężeń z x_{Ap} na x_{Ak} , to wzajemną zależność zmiennych da nam całka równania (III-15):

$$\int_{L_p}^{L_k} \frac{dL}{L} = \int_{x_{Ap}}^{x_{Ak}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \quad (\text{III-16})$$

Scalkowanie lewej strony i zmiana granic w celu uniknięcia wartości ujemnych da:

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \quad (\text{III-17})$$

Równanie (III-17) pozwala obliczyć ubytek cieczy destylowanej przy znanych L_p , x_{Ap} i założonym x_{Ak} .

Ilość otrzymanego destylatu obliczamy z zależności:

$$D = L_p - L_k \quad (\text{III-18})$$

a średni skład destylatu x_{ADm} - z bilansu masowego składnika A:

$$D x_{ADm} = L_p x_{Ap} - L_k x_{Ak} \quad (\text{III-19})$$

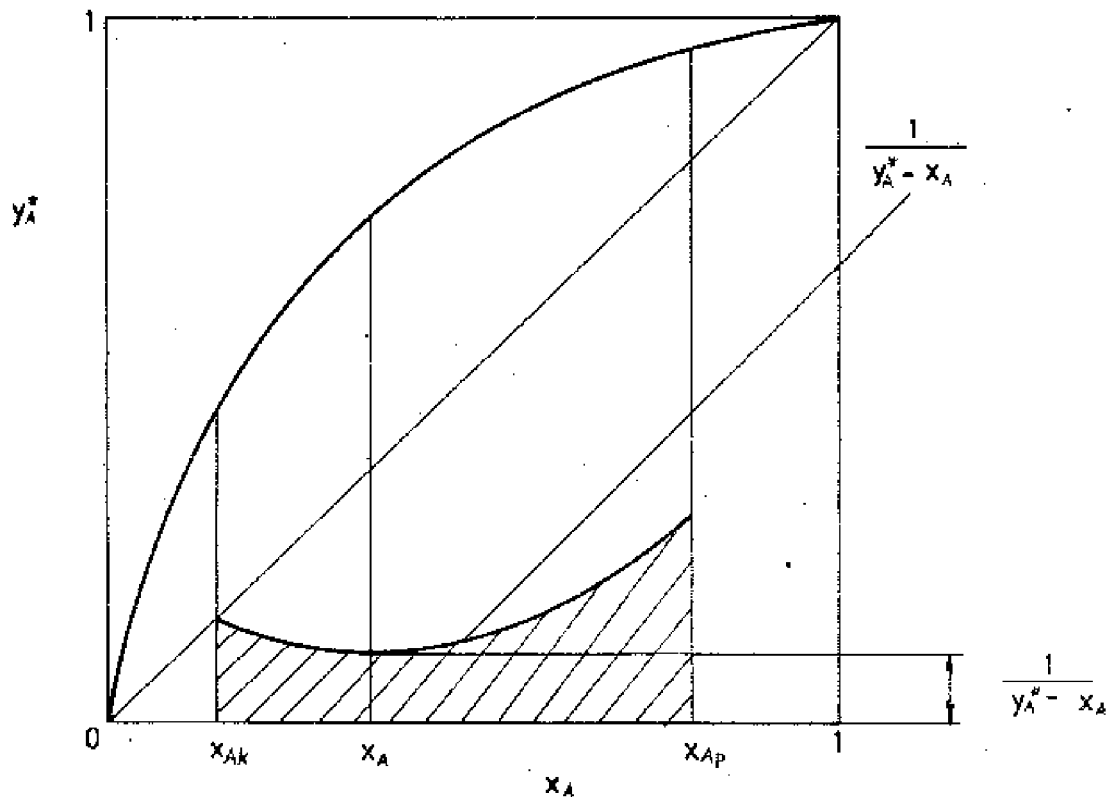
a stąd

$$x_{ADm} = \frac{L_p x_{Ap} - L_k x_{Ak}}{D} \quad (\text{III-20})$$

Aby rozwiązać całkę występującą po prawej stronie równ. (III-17) - całkę Rayleigha - należy znać zależność $y_A^* = f(x_A)$.

Z wykresu y_A^*, x_A (rys. III-7) widać, że różnica występująca w mianowniku wyrażenia pod całką:

$$A = \int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A}$$



Rys. III-7. Graficzne wyznaczenie całki Rayleigha

odpowiada pionowym odstępom między krzywą równowagi a przekątną. Tak więc odczytując odpowiednie wartości z wykresu (lub z tabeli) możemy wykreślić funkcję $1/(y_A^* - x_A) = f(x_A)$. Splanimetrowanie pola pod tak wykreśloną krzywą w granicach od x_{Ap} do x_{Ak} da w odpowiedniej skali wartość całki A .

Całkowanie graficzne można zastąpić przybliżoną metodą Simpsona, obliczając trzy różnice: $y_{Ap}^* - x_{Ap}$; $y_{Ak}^* - x_{Ak}$ oraz $y_{Aś}^* - x_{Aś}$, gdzie

$x_{Aś} = (x_{Ap} - x_{Ak})/2$. Wtedy

$$\int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \approx \frac{x_{Ap} - x_{Ak}}{6} \left(\frac{1}{y_{Ap}^* - x_{Ap}} + \frac{4}{y_{Aś}^* - x_{Aś}} + \frac{1}{y_{Ak}^* - x_{Ak}} \right) \quad (\text{III-21})$$

Całkę Rayleigha [równ. (III-17)] można obliczyć również na drodze analitycznej, jeżeli znana jest zależność $y_A^* = f(x_A)$. W szczególności, gdy mieszanina stosuje się do prawa Raoult'a, można wykorzystać do rozwiązania równanie Fenskego (II-18):

$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1) x_A}$$

co po podstawieniu do równ. (III-17) da:

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{\alpha x_A / [1 + (\alpha - 1) x_A] - x_A} \quad (\text{III-22})$$

Wynikiem całkowania jest zależność:

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\ln \frac{x_{Ap}}{x_{Ak}} + \alpha \ln \frac{1 - x_{Ak}}{1 - x_{Ap}} \right) \quad (\text{III-23})$$

W przypadku destylacji prostej kotłowej mieszaniny wieloskładnikowej nie będziemy mogli posłużyć się interpretacją graficzną. Bierzemy wówczas pod uwagę całkowite masy poszczególnych składników w cieczy, wyrażając je w kilomolach i oznaczając przez A, B, C itd. Początkowa masa mieszaniny w kotle wynosi zatem:

$$L_p = A_p + B_p + C_p + \dots \quad [\text{kmol}]$$

końcowa zaś

$$L_k = A_k + B_k + C_k + \dots \quad [\text{kmol}]$$

Jeżeli z cieczy przez odparowanie ubywa składnika A o dA , to tworzy się para o stężeniu y_A^* , zawierająca składnik A w ilości $dV y_A^*$, zatem:

$$\left. \begin{aligned} dA &= dV y_A^* \\ dB &= dV y_B^* \\ dC &= dV y_C^* \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-24})$$

Stąd

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_A^*}{y_B^*} &= \frac{dA}{dB} \\ \frac{y_A^*}{y_C^*} &= \frac{dA}{dC} \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-25})$$

Pamiętając, że

$$\left. \begin{aligned} y_A^* &= K_A x_A \\ y_B^* &= K_B x_B \\ y_C^* &= K_C x_C \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-26})$$

i wprowadzając lotność względną

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{AB} &= \frac{K_A}{K_B} \\ \alpha_{AC} &= \frac{K_A}{K_C} \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-27})$$

z zależności (III-25) otrzymamy:

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_A^*}{y_B^*} &= \frac{K_A}{K_B} \cdot \frac{x_A}{x_B} = \alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B} = \frac{dA}{dB} \\ \frac{y_A^*}{y_C^*} &= \frac{K_A}{K_C} \cdot \frac{x_A}{x_C} = \alpha_{AC} \frac{x_A}{x_C} = \frac{dA}{dC} \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-28})$$

Ponieważ

$$\left. \begin{aligned} \alpha_A &= \frac{A}{A+B+C+\dots} \\ \alpha_B &= \frac{B}{A+B+C+\dots} \\ \alpha_C &= \frac{C}{A+B+C+\dots} \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-29})$$

równanie (III-28) przejdzie w:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{AB} \frac{A}{B} &= \frac{dA}{dB} \\ \alpha_{AC} \frac{A}{C} &= \frac{dA}{dC} \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-30})$$

Po rozdzieleniu zmiennych otrzymamy:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dA}{A} &= \alpha_{AB} \frac{dB}{B} \\ \frac{dA}{A} &= \alpha_{AC} \frac{dC}{C} \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-31})$$

co po scałkowaniu w granicach od stanu początkowego „p” do końcowego „k” dla wartości α traktowanych jako stałe w tym obszarze da:

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{A_p}{A_k} &= \alpha_{AB} \ln \frac{B_p}{B_k} \\ \ln \frac{A_p}{A_k} &= \alpha_{AC} \ln \frac{C_p}{C_k} \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-32})$$

Dla mieszaniny złożonej z n składników otrzymamy $(n - 1)$ takich równań. Każde z nich wiąże dla dowolnej pary składników ich masy początkowe z końcowymi.

W rachunku praktycznym znany będzie skład początkowy, a więc A_p, B_p, C_p, \dots [kmol], można również znaleźć potrzebne do obliczeń wartości lotno-

ści względnych α . Jako niewiadome pozostaną więc wartości: A_k, B_k, C_k, \dots kmol, których będzie n . Zazwyczaj jednak jedna z wartości końcowych będzie dana założeniami zadania (jak daleko należy prowadzić destylację ze względu na któryś ze składników), a zatem liczba niewiadomych zmniejszy się do $(n - 1)$, tj. tyle, ile jest równań do dyspozycji. Zagadnienie staje się rozwiązal-
ne pod warunkiem próbnego przyjęcia temperatury końcowej dla ustalenia war-
tości α .

Łącząc równania (III-32) w jeden zbiór i przechodząc na logarytmy dziesięt-
ne napiszemy:

$$\log \frac{A_p}{A_k} = \alpha_{AB} \log \frac{B_p}{B_k} = \alpha_{AC} \log \frac{C_p}{C_k} = \dots \quad (\text{III-33})$$

Używając innych lotności względnych, tzn. wyznaczonych względem innego skład-
nika (który będziemy nazywać składnikiem kluczowym), otrzymamy:

$$\alpha_{BA} \log \frac{A_p}{A_k} = \log \frac{B_p}{B_k} = \alpha_{BC} \log \frac{C_p}{C_k} = \dots \quad (\text{III-34})$$

lub

$$\alpha_{CA} \log \frac{A_p}{A_k} = \alpha_{CB} \log \frac{B_p}{B_k} = \log \frac{C_p}{C_k} = \dots \quad (\text{III-35})$$

.....

Jako składnik kluczowy w obliczeniach praktycznych obieramy ten, który
da najdogodniejszą postać równań. Często będzie to składnik, dla którego po-
dana będzie założeniami zadania końcowa wartość stężenia.

Przykład. Należy oddestylować pod ciśnieniem $1,01 \cdot 10^5$ Pa 100 kg gazoli-
ny o zawartości: propan (A) 8 kg, butan (B) 65,8 kg, pentan (C) 26,2 kg.
Destylację należy prowadzić do zawartości butanu w cieczy równej 32,2 kg.

Mieszanina o podobnym składzie wrze pod ciśnieniem $1,01 \cdot 10^5$ Pa w temp.
 $t_p = -6,4^\circ\text{C}$. Tak więc początkowa temperatura destylacji wyniesie $-6,4^\circ\text{C}$.

Końcowa temperatura będzie wyższa, gdyż z mieszaniny oddestylują najpierw
składniki lżejsze. W celu wyznaczenia średnich wartości lotności względnych
przyjmijmy próbnie, iż końcowa temperatura destylacji wyniesie $t_k = 7^\circ\text{C}$. Po-

nieważ dla butanu znamy zarówno zawartość początkową jak i końcową, obiera-
my go jako składnik kluczowy i do niego będziemy odnosić lotności względne
 α_{AB} i α_{CB} , obliczając je z zależności (przy stosowalności prawa Raoult'a):

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{P_A}{P_B}; \quad \alpha_{CB} = \frac{K_C}{K_B} = \frac{P_C}{P_B}$$

W tablicach podających ciśnienia nasycenia dla czystych składników znajdziemy dla początkowej i próbnie przyjętej końcowej temperatury destylacji następujące wartości:

$$\begin{array}{ll}
 t_p = -6,4^{\circ}\text{C} & t_k = 7^{\circ}\text{C} \\
 \text{propan (A)} \quad p_A = 3,93 \cdot 10^5 \text{ Pa} & p_A = 5,87 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\
 \text{butan (B)} \quad p_B = 8,26 \cdot 10^4 \text{ Pa} & p_B = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\
 \text{pentan (C)} \quad p_C = 1,80 \cdot 10^4 \text{ Pa} & p_C = 3,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}
 \end{array}$$

$$(\alpha_{AB})_{-6,4^{\circ}\text{C}} = \frac{3,93 \cdot 10^5}{8,26 \cdot 10^4} = 4,77; \quad (\alpha_{AB})_{7^{\circ}\text{C}} = \frac{5,87 \cdot 10^5}{1,35 \cdot 10^5} = 4,35$$

$$(\alpha_{AB})_m = \sqrt{4,77 \cdot 4,35} = 4,55$$

$$(\alpha_{CB})_{-6,4^{\circ}\text{C}} = \frac{1,80 \cdot 10^4}{8,26 \cdot 10^4} = 0,218; \quad (\alpha_{CB})_{7^{\circ}\text{C}} = \frac{3,33 \cdot 10^4}{1,35 \cdot 10^5} = 0,247$$

$$(\alpha_{CB})_m = \sqrt{0,218 \cdot 0,247} = 0,232$$

Ponieważ znamy wartość wyrażenia B_p/B_k , najwygodniej będzie użyć następujących równań:

$$\log(A_p/A_k) = \alpha_{AB} \log(B_p/B_k)$$

oraz

$$\log(C_p/C_k) = \alpha_{CB} \log(B_p/B_k)$$

Stąd

$$A_k = A_p (B_k/B_p)^{\alpha_{AB}} = 8 (32,2/65,8)^{4,55} \approx 0,3 \text{ kg}$$

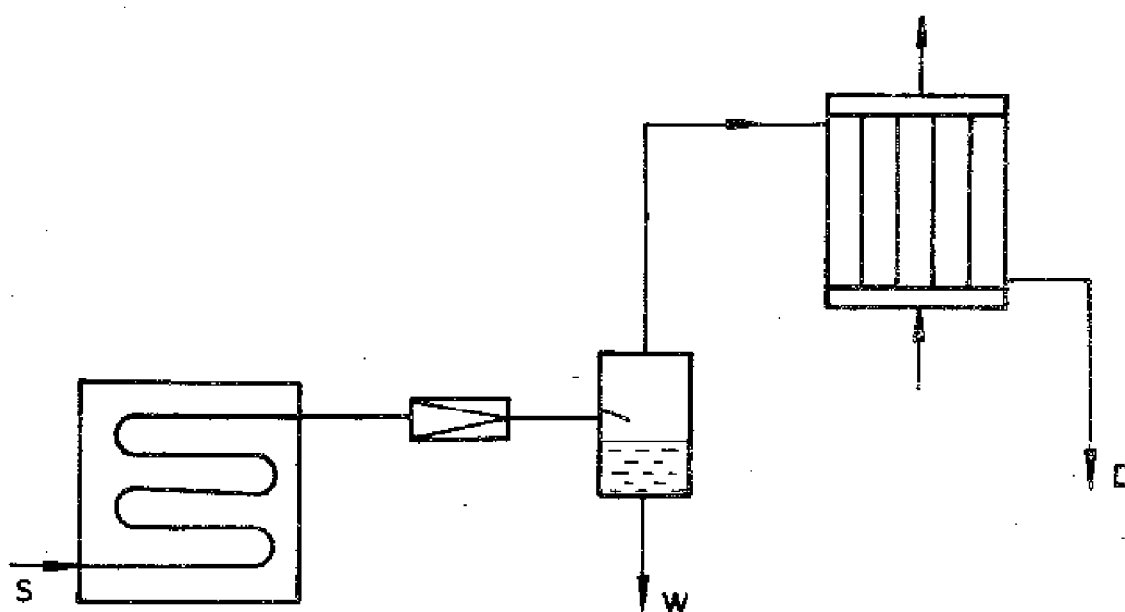
$$C_k = C_p (B_k/B_p)^{\alpha_{CB}} = 26,4 (32,2/65,8)^{0,232} \approx 22,4 \text{ kg}$$

III.3. INNE RODZAJE DESTYLACJI

III.3.1. Destylacja ekspansyjna

Wpływ ciśnienia na położenie i kształt linii równowagi omówiono w rozdziale II. Im wyższe ciśnienie, tym wyżej leży odpowiednia izobara w układzie $t, (x_A, y_A^*)$, a z drugiej strony linie pary i cieczy są do siebie bardziej zbliżone.

Proces destylacji ekspansyjnej polega na ogrzaniu surówki do temperatury niższej od temperatury punktu pęcherzyków przy podwyższonym ciśnieniu i następnie rozprężeniu w zaworze redukcyjnym. W separatorze następuje „samoczynne” odparowanie i rozdział na będące w stanie równowagi ciecz i parę. Schemat instalacji pokazano na rys. III-8.

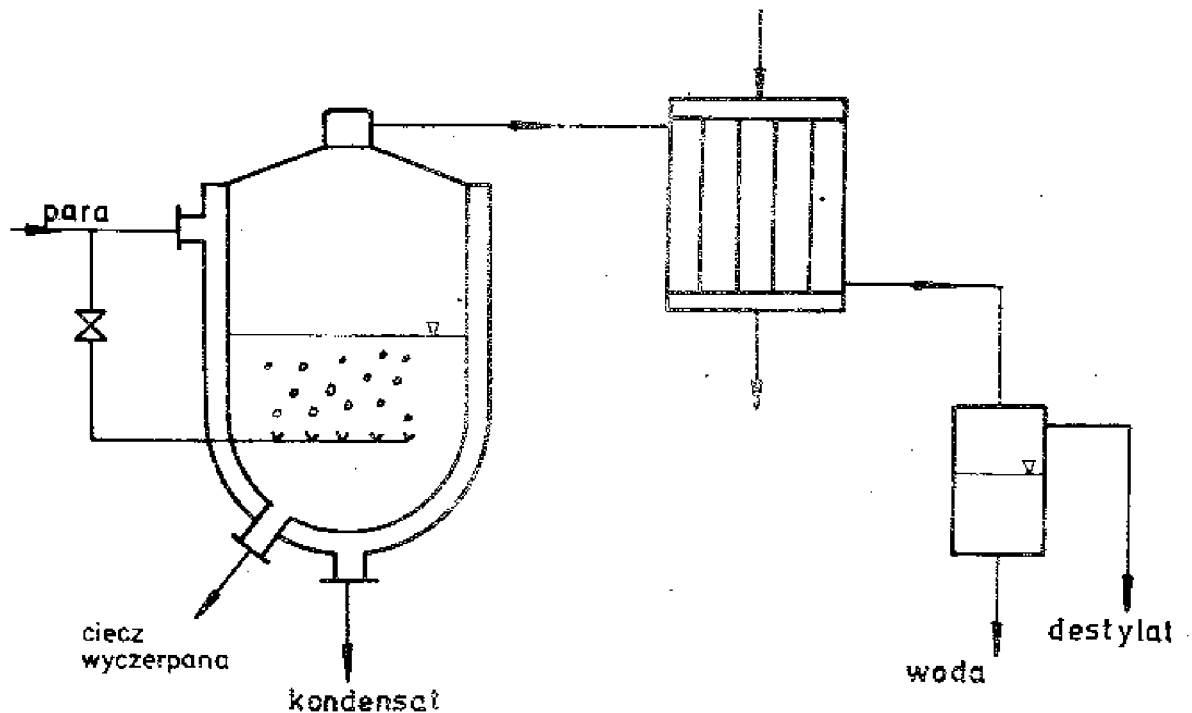


Rys. III-8. Schemat instalacji do destylacji ekspansyjnej

III.3.2. Destylacja z parą wodną

Proces ten polega na doprowadzeniu pary wodnej do surówki. Schemat instalacji pokazano na rys. III-9. Destylację z parą wodną stosuje się w celu obniżenia temperatury procesu i przeprowadzenia go w temperaturze niższej od temperatury wrzenia, chętnie stosuje się ją do oddzielenia składników lotnych od wysoko wrzących. Ciecz destylowana powinna mieć możliwie niską rozpuszczalność w wodzie, co pozwala na łatwe jej oddzielenie od wody.

Jeżeli do kotła destylacyjnego z surówką (rys. III-9) wprowadzimy za pomocą bełkotki parę wodną, to podczas barbotażu pęcherzyków przez warstwę cieczy nastąpi stopniowe odparowywanie cieczy do wnętrza pęcherzyków. Proces przebiega aż do osiągnięcia przez ciecz destylowaną prężności pary nasyconej



Rys. III-9. Schemat instalacji do destylacji z parą wodną

w temperaturze panującej w pęcherzyku pary. Wiadomo, że ciśnienie nad układem dwu cieczy nie mieszających się jest równe sumie ciśnień nasycenia czystych składników, a więc $P = P_W + P_L$, jeśli przez P_W oznaczmy prężność pary wodnej, a przez P_L prężność pary nasyconej danej cieczy. Gdy suma prężności par obu cieczy osiągnie wartość ciśnienia otoczenia, wówczas układ taki będzie w stanie wrzenia.

Jeżeli teraz wyobrazimy sobie proces destylacji z parą wodną przebiegający pod ciśnieniem atmosferycznym, to temperatura destylacji musi być zawsze niższa od 100°C .

Odparowanie cieczy następuje kosztem ciepła kondensacji doprowadzonej pary lub też kosztem ciepła dostarczonego z zewnątrz przez dodatkowe ogrzewanie kotła. Podobny efekt obniżenia temperatury procesu można uzyskać zastępując parę wodną gazem obojętnym.

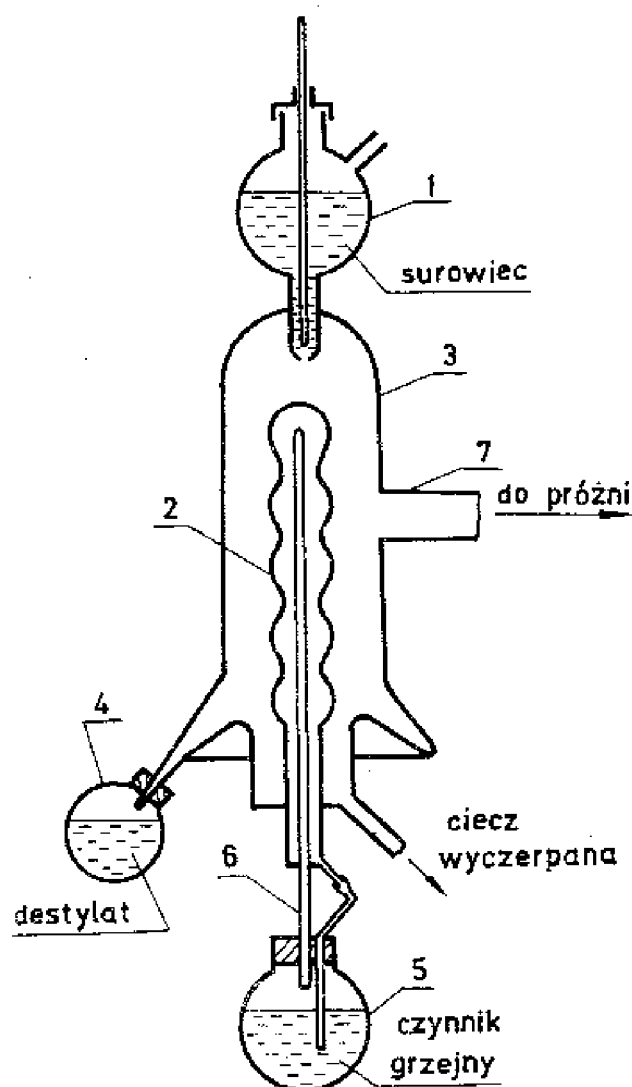
III.3.3. Destylacja różniczkowa ciągła (warstewkowa)

Proces ten polega na częściowym odparowaniu cieczy spływającej grawitacyjnie po pionowej ogrzewanej ścianie. W rozwiązaniach praktycznych spływ cieczy może być zrealizowany jako grawitacyjny spływ po ścianie rur lub przez mechaniczne rozprowadzenie cieczy po ogrzewanej powierzchni za pomocą specjalnych wirników (aparaty Luwa lub Sambay), bądź wreszcie dzięki sile odśrodkowej w specjalnych wirówkach. Zaletą tego procesu jest wyjątkowo krótki czas przebywania cieczy w strefie podwyższonej temperatury. Wynosi on zazwyczaj kilkanaście sekund w porównaniu z kilkoma godzinami w przypadku destylacji kotłowej. Pozwala to na uniknięcie szkodliwych zjawisk polimeryzacji czy też rozkła-

du cząstek. Również wrzenie w cienkiej warstwie eliminuje wzrost temperatury związany z działaniem słupa cieczy w kotle. Tak więc destylacja warstewkowa chętnie jest stosowana do procesów prowadzonych pod znacznie obniżonymi ciśnieniami.

III.3.4. Destylacja cząsteczkowa (molekularna)

Destylacja cząsteczkowa przebiega pod bardzo znacznie obniżonymi ciśnieniami rzędu $10^{-1} \div 10^{-4}$ Pa. Substancje o wysokiej temperaturze wrzenia, mogącej spowodować rozkład cząstek, pod tak niskimi ciśnieniami odparowują w temperaturach znacznie niższych. Ze względu na wysoką próżnię faza gazowa jest bardzo rozrzedzona i cząstki poruszają się po stosunkowo długich drogach bez zderzania się z innymi. Umieszczając powierzchnię chłodzoną w odległości równej średniej drodze swobodnej lżejszych cząstek od powierzchni odparowania, można uzyskać destylat zawierający głównie te cząstki. Cięższe cząstki



Rys. III-10. Schemat instalacji do destylacji cząsteczkowej

pozostaną natomiast w fazie gazowej oraz w cieczy. Schemat instalacji do destylacji cząsteczkowej podano na rys. III-10.

Ciecz ze zbiornika 1 spływa cienką warstwą po powierzchni grzejnej 2, na której zachodzi odparowanie cząstek. Na powierzchni chłodzonej 3 następuje kondensacja cząstek spływających do zbiornika 4. Ogrzewany zbiornik 5 zawiera czynnik grzejny, który przewodem 6 dopływa do powierzchni grzejnej, po czym spływa z powrotem do zbiornika 5. Przewód 7 służy do połączenia aparatu z pompą próżniową.

Ten typ destylacji stosuje się m. in. do rozdzielania wysokowrzących mieszanin kwasów tłuszczowych, wydzielania witamin z tłuszczów, rozdzielania hormonów itd.

Jednorazowa destylacja cząsteczkowa najczęściej nie daje pożądanego efektu, z tego też względu proces należy przeprowadzać kilkakrotnie.

III.4. SKRAPLANIE PROSTE

Procesem odwrotnym do destylacji prostej jest skraplanie proste. Stosuje się go albo jako uzupełnienie procesu destylacji prostej, albo niekiedy do wytworzenia orosienia szczytowego w rektyfikacji. W zależności od sposobu przeprowadzenia procesu rozróżniamy skraplanie równowagowe i różniczkowe.

III.4.1. Skraplanie proste równowagowe (współprądowe)

Proces ten realizowany jest przez częściową kondensację par zachodzącą przy ich współprądowym przepływie z kondensatem w urządzeniu przedstawionym schematycznie na rys. III-11.

Dla mieszaniny dwuskładnikowej proces można zilustrować na wykresie t , (x_A, y_A^*) (rys. III-12). Opary o natężeniu przepływu V , stężeniu y_A i początkowej temperaturze t_1 schładzają się do temperatury t_2 leżącej pomiędzy początkową a końcową temperaturą kondensacji. Ponieważ założono, iż przepływ pary jest zgodny z przepływem kondensatu, można przyjąć, iż przez cały czas mamy do czynienia ze stanami zbliżonymi do równowagi.

Przeprowadzając podobne rozumowanie jak przy destylacji prostej rzutowej możemy napisać:

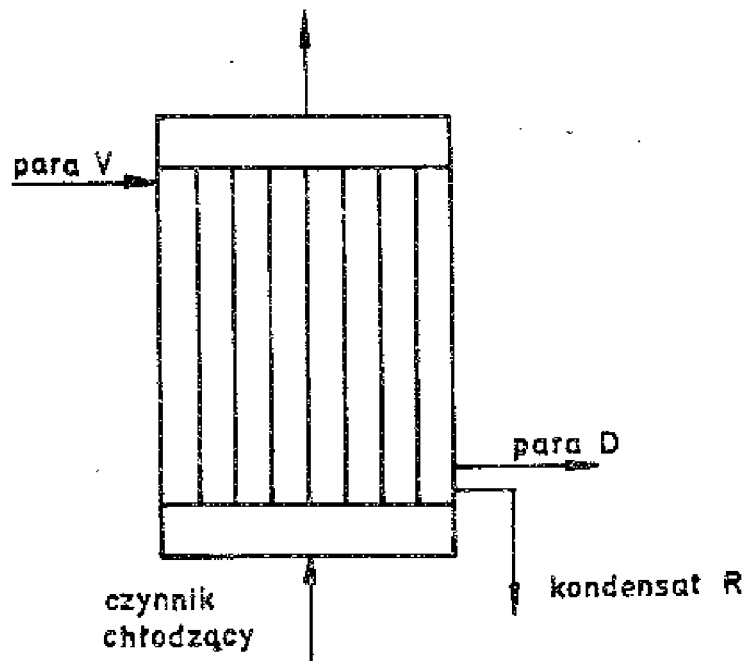
$$V = R + D \quad (\text{III-36})$$

$$Vy_A = Rx_{AR} + Dy_{AD}^* \quad (\text{III-37})$$

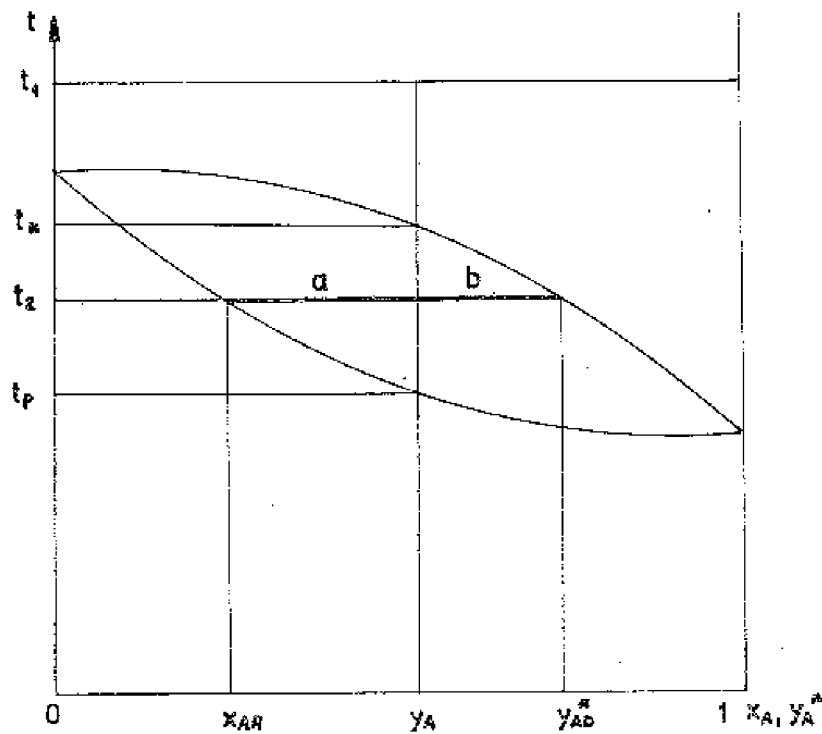
i po przekształceniu

$$R(y_{AD}^* - x_{AR}) = V(y_{AD}^* - y_A) \quad (\text{III-38})$$

Jeżeli wprowadzimy pojęcie stopnia kondensacji δ , to



Rys. III-11. Schemat urządzenia do skraplania prostego równowagowego (współprądowego)



Rys. III-12. Wykres skraplania prostego równowagowego mieszaniny dwuskładnikowej

$$\delta = \frac{R'}{V} = \frac{y_{AD}^* - y_A}{y_{AD}^* - x_{AR}} = \frac{b}{b+a} \quad (\text{III.39})$$

Założywszy stopień kondensacji, można znaleźć interesujące nas stężenia x_{AR} i y_{AD}^* , gdyż obie te wielkości są z sobą związane zależnością $y_{AD}^* = K_A x_{AR}$. Ostatecznie

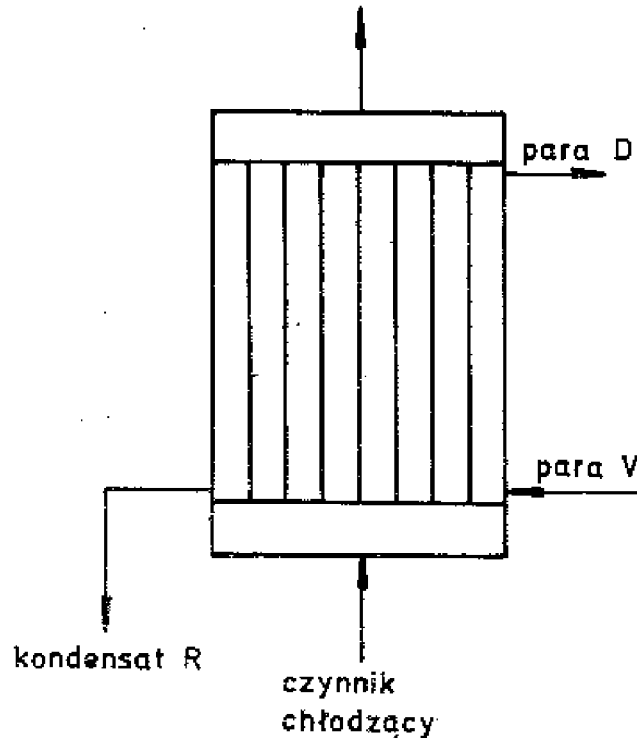
$$x_{AR} = \frac{y_A}{K_A + \delta(1 - K_A)} \quad (\text{III.40})$$

Należy jeszcze zauważyć, iż dla $\delta \rightarrow 1$, a więc dla pełnej kondensacji, $x_{AR} \rightarrow y_A$.

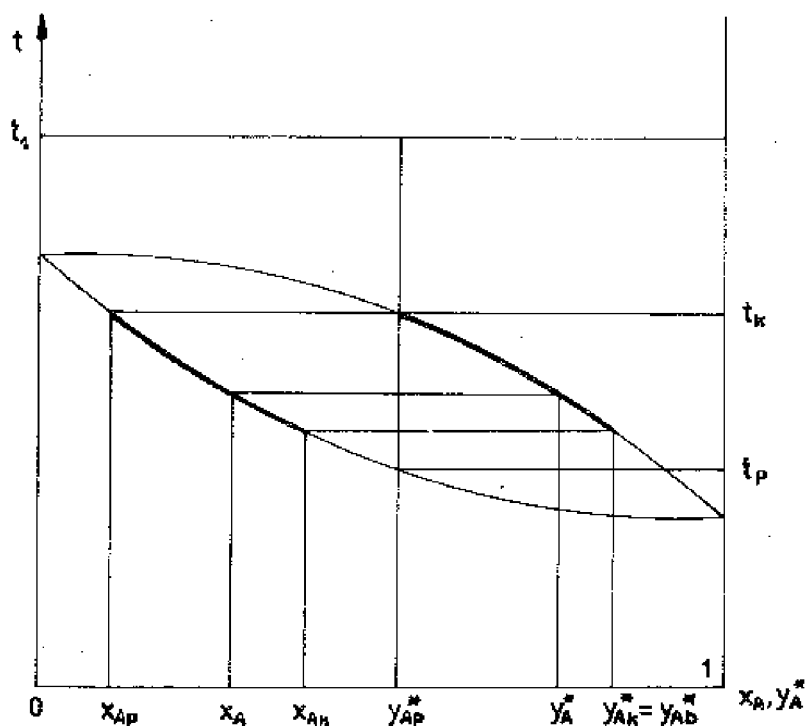
Dla kondensacji mieszaniny wieloskładnikowej można sformułować analogiczne wnioski jak przy destylacji prostej rzutowej takiej mieszaniny.

III.4.2. Skraplanie proste różniczkowe (przeciwprądowe)

Skraplanie proste różniczkowe zachodzi wtedy, gdy stopniowo ochładzamy parę, jednocześnie odbierając wytwarzany kondensat. Proces ten w przybliżeniu można zrealizować w skraplaczu pionowym przeciwprądowym (rys. III-13). Ilustrację graficzną procesu dla mieszaniny dwuskładnikowej pokazano na wykresie $t, (x_A, y_A^*)$ (rys. III-14).



Rys. III-13. Schemat urządzenia do skraplania prostego różniczkowego (przeciwprądowego)



Rys. III-14. Przebieg skraplania prostego różniczkowego

Para o stężeniu początkowym y_{Ap}^* zaczyna kondensować w temperaturze t_k wytwarzając ciecz o największym stężeniu składnika cięższego, co powoduje obniżenie temperatury kondensacji i zmianę składu pary. Po przejściu przez wszystkie stadia pośrednie para opuszcza skraplacz ze stężeniem y_{Ak}^* . Skropliny spływając w dół mieszają się z sobą, dając kondensat o średnim stężeniu x_{Ar} . Skraplanie różniczkowe pozwala zawsze na większe wzbogacenie składnika lotniejszego w fazie gazowej niż skraplanie równowagowe, przy założeniu takiego samego składu skroplin.

Pisząc bilanse różniczkowe podobnie jak dla destylacji kotłowej, można otrzymać dla znanego składu początkowego i założonego składu końcowego analogiczne związki, pozwalające wyznaczyć natężenie przepływu destylatu:

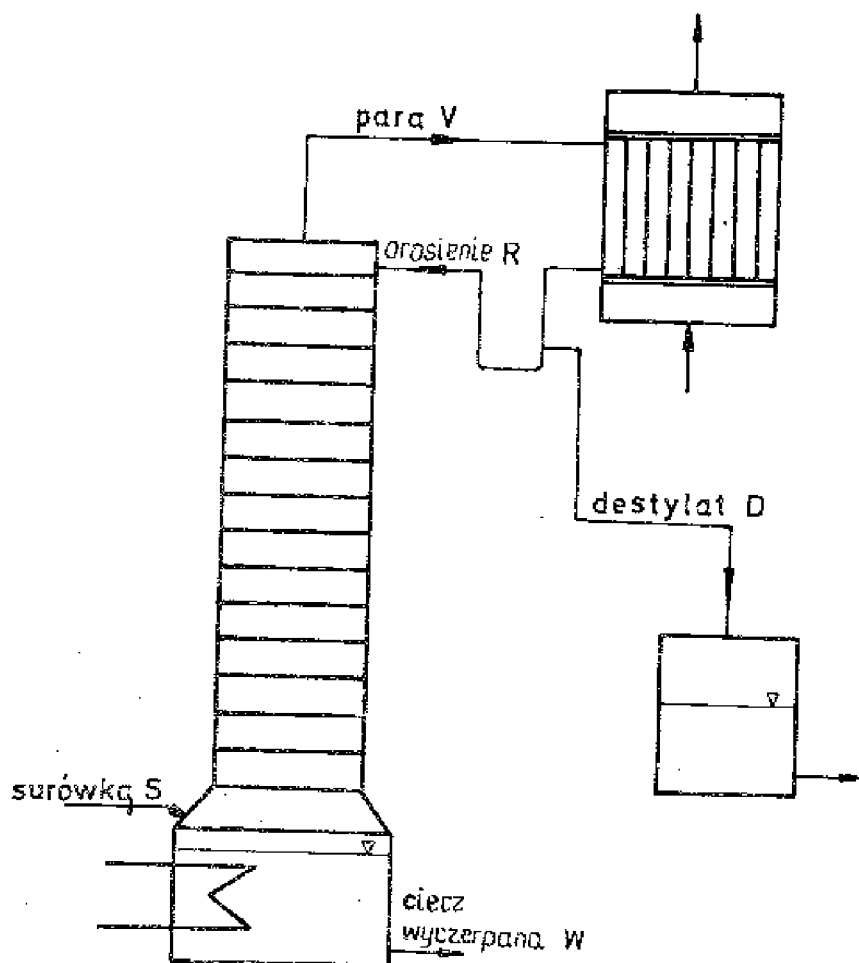
$$\ln \frac{D}{V} = \int_{y_{Ak}^*}^{y_{Ap}^*} \frac{dy_A}{y_A^* - x_A} \quad (\text{III-41})$$

Równanie (III-41) rozwiązuje się za pomocą metod podanych przy omawianiu destylacji kotłowej. Również dla mieszanin wieloskładnikowych sposób postępowania jest analogiczny jak przy destylacji kotłowej.

IV.1. WSTĘP

Za pomocą jednokrotnej destylacji prostej na ogół nie można uzyskać dostatecznie głębokiego rozdziału składników. W tym celu należy przeprowadzić szereg następujących po sobie destylacji prostych. Procesem w pewnym sensie zbliżonym właśnie do wielokrotnej destylacji prostej jest rektyfikacja.

Najprostszy zestaw aparaturowy do rektyfikacji okresowej otrzymamy wbudowując kolumnę półkową lub wypełnioną między kocioł destylacji a skraplacz w instalacji do destylacji kotłowej (rys. IV-1). Tak więc rektyfikacją będziemy nazywać proces rozdzielenia mieszaniny cieczy i pary polegający na ich



Rys. IV. Schemat instalacji do rektyfikacji okresowej

przeciwwąadowym zetknięciu się przy równoczesnej wymianie ciepła i masy. Można przyjąć, iż na każdej półce kolumny zachodzi proces destylacji prostej. Kosztem ciepła kondensacji par odparowuje pewna ilość cieczy, a obie fazy dążą do wyrównania swego składu i temperatury.

Do wytworzenia 1 kmola pary o składzie y_A , y_B potrzebne jest ciepło:

$$q_p = y_A r_{MA} + y_B r_{MB} \quad (IV-1)$$

natomiast kondensacja 1 kmola cieczy o składzie x_A i x_B wyzwala ciepło:

$$q_k = x_A r_{MA} + x_B r_{MB} \quad (IV-2)$$

(wielkości r_{MA} i r_{MB} oznaczają molowe ciepła parowania). Równania (IV-1) i (IV-2) są słuszne jedynie przy pominięciu ciepła rozpuszczania. Znana z termodynamiki reguła Troutona mówi, iż dla wszystkich par obowiązują w przybliżeniu zależność:

$$\frac{r_M}{T} \approx \text{const} \quad (IV-3)$$

gdzie r_M jest molowym ciepłem parowania, a T - bezwzględną temperaturą wrzenia.

Ponieważ oba składniki (A i B) każdej z faz mają tę samą temperaturę, więc:

$$r_{MA} = r_{MB} = r_M$$

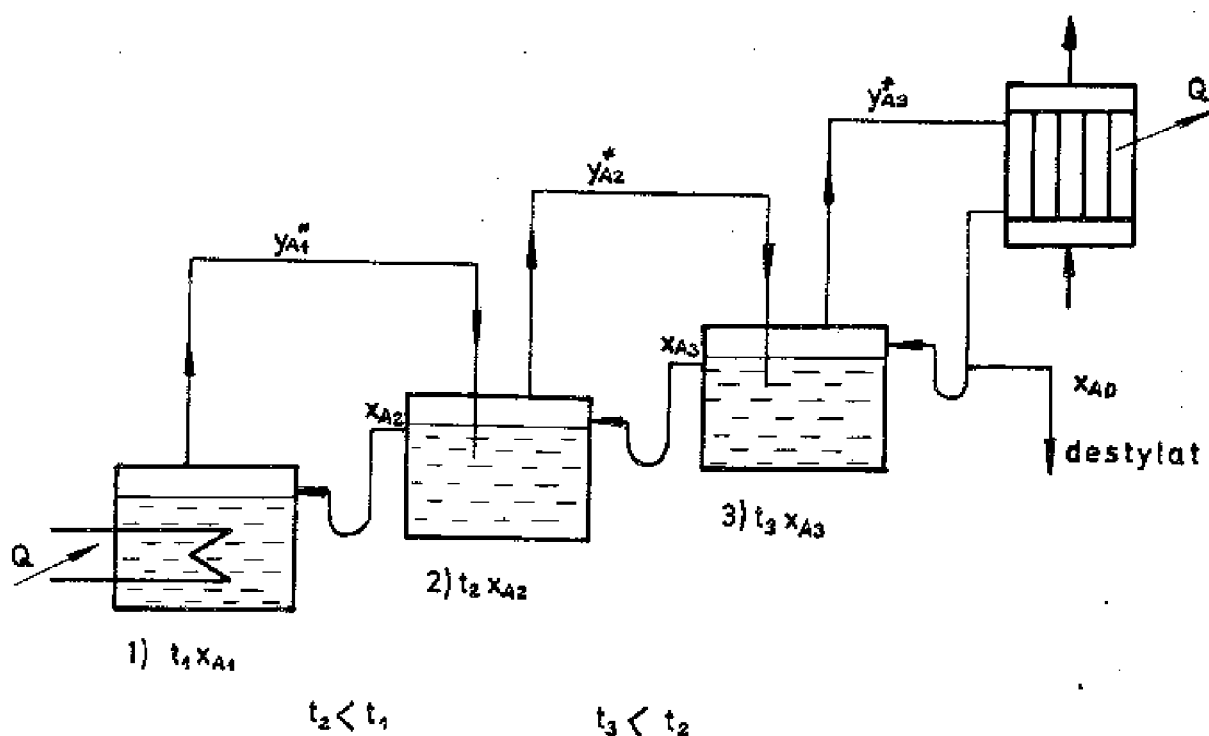
Przyjmując dalej, że na półce zachodzi wyrównanie temperatur, tzn. że zarówno para jak i ciecz osiągają te same temperatury, można wykorzystując poprzednie zależności napisać:

$$q_p \approx q_k \quad (IV-4)$$

a więc ciepło kondensacji 1 kmola mieszaniny par jest równe w przybliżeniu ciepłu odparowania 1 kmola cieczy, jakkolwiek skład cieczy i pary jest różny. Innymi słowy, kondensacja 1 kmola pary powoduje odparowanie w przybliżeniu 1 kmola cieczy.

Wynika z tego, iż proces zachodzący w kolumnie rektyfikacyjnej można potraktować jako ekwimolarną i izobaryczną, lecz nie izotermiczną wymianę masy, którą można określić jako desorpcję składnika lżejszego oddawanego przez ciecz lub absorpcję składnika cięższego pobieranego przez ciecz. Oba powyższe ujęcia prowadzą zresztą do tych samych wyników.

Istnieją dwa różne sposoby prowadzenia obliczeń procesów rektyfikacyjnych. Pierwszy jest oparty na teorii dyfuzji, drugi postępuje się pojęciem kolumny idealnej o półkach teoretycznych i uwzględnia występujące opory dyfuzyjne poprzez wprowadzenie sprawności półki. Ze względu na to, iż cały rozwój techniki rektyfikacyjnej był oparty na metodzie „kolumny idealnej”, dysponujemy dziś olbrzymią ilością danych doświadczalnych oraz wieloma sposobami obliczeń odniesionych właśnie do tej metody. Natomiast dotychczasowy stan wiedzy w wielu przypadkach nie jest dostateczny, by traktować procesy rektyfikacyjne tylko



Rys. IV-2. Pierwzór procesu rektyfikacji

w oparciu o rachunek dyfuzyjny. Pojęcie kolumny idealnej o półkach teoretycznych zakorzenione jest w rektyfikacji nie bez pewnych podstaw. Punktem wyjścia był bowiem właśnie układ szeregu następujących po sobie destylacji prostych, pokazany schematycznie na rys. IV-2. Urządzenie to przy małych natężeniach przepływu pary i dużych pojemnościach zbiorników zapewniających długi czas kontaktu faz pozwalało zbliżyć się w każdym ze stopni do stanu bardzo bliskiego stanowi równowagi. Układ ten, stosowany kiedyś praktycznie, z czasem dopiero przerodził się w kolumnę rektyfikacyjną.

IV.2. REKTYFIKACJA OKRESOWA

Schemat instalacji do rektyfikacji okresowej pokazano na rys. IV-1. Jeden cykl rektyfikacji obejmuje następujące czynności:

- napełnienie kotła surówką,
- podgrzanie zawartości kotła do temperatury początkowej wrzenia,
- odbiór destylatu aż do osiągnięcia założonego stopnia rozdziału,
- opróżnienie kotła z cieczy wyczerpanej.

Omówienie procesu okresowego wprowadza wszechstronnie w zagadnienia rektyfikacyjne, upraszczając następnie rozpatrywanie procesów o ruchu ciągłym. Niedogodnością procesu periodycznego jest natomiast zmienność warunków w czasie, rozważania będą więc prowadzone dla pewnego momentu τ , a zatem wszystkie otrzymane związki, w których czas jako zmienna nie będzie występować, należy rozumieć jako odniesione do chwili τ .

IV.2.1. Bilans masowy

Jak dla każdego wymiennika masy, ogólny bilans masowy kolumny rektyfikacyjnej można wyrazić równaniem (patrz T. Hobler, „Dyfuzyjny ruch masy i absorbery”):

$$\Phi_g (z_{AI} - z_{AII}) = \Phi_c (s_{AI} - s_{AII}) \quad (IV-5)$$

(przy oznaczeniach jak na rys. IV-3).

Faza gazowa zwiększa zawartość składnika lotniejszego A, zatem

$$z_{AI} > z_{AII}$$

Podobnie dla fazy ciekłej

$$s_{AI} > s_{AII}$$

Mamy więc do czynienia z desorpcją składnika A.

Dla procesu ekwimolarnego, a za taki będziemy uważać proces rektyfikacji, w myśl reguł bilansowania wymienników masy należy w równ. (IV-5) podstawić odpowiednio:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_g &= G'_g; & \Phi_c &= G'_c \\ z_A &= y_A; & s_A &= x_A \end{aligned} \right\} \quad (IV-6)$$

co prowadzi do zależności:

$$G'_g (y_{AI} - y_{AII}) = G'_c (x_{AI} - x_{AII}) \quad (IV-7)$$

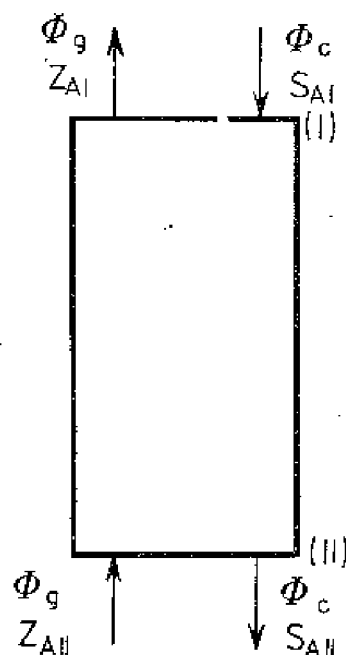
W „zwykłym” wymienniku masy natężenia przepływu obu faz są związane tylko równaniem (IV-7), natomiast dla kolumny rektyfikacyjnej obowiązują pewne dodatkowe związki między G'_g i G'_c . Wynika to z powiązania kolumny z kotłem i skraplaczem. Wprowadźmy następujące oznaczenia powszechnie stosowane w literaturze:

- L [kmol/h] - natężenie przepływu cieczy w kolumnie,
- V [kmol/h] - natężenie przepływu pary w kolumnie,
- R [kmol/h] - natężenie przepływu orosienia,
- D [kmol/h] - natężenie przepływu destylatu.

Przy tych oznaczeniach ogólny bilans masowy kolumny przyjmie postać:

$$V(y_{AI} - y_{AII}) = L(x_{AI} - x_{AII}) \quad (IV-8)$$

Wielkości V i L można wyeliminować przez inne, bardziej charakterystyczne dla procesu rektyfikacji.



Rys. IV-3. Oznaczenia do bilansu masowego kolumny rektyfikacyjnej

Ponieważ nie ma dopływu do kolumny innej cieczy niż orosienie

$$L = R \quad (IV-9)$$

Bilans masowy samego skraplacza daje

$$V = R + D \quad (IV-10)$$

Istnieje również związek między stężeniem par opuszczających kolumnę a stężeniem orosienia dopływającego do kolumny. Przy założonej całkowitej kondensacji

$$y_{AI} = x_{AD} = x_{AI} \quad (IV-11)$$

Podstawienie związków (IV-9) i (IV-11) do równ. (IV-8) prowadzi do zależności:

$$(R + D)(x_{AD} - y_{AII}) = R(x_{AD} - x_{AII}) \quad (IV-12)$$

Rozwiązując równanie (IV-12) ze względu na y_{AII} otrzymamy:

$$y_{AII} = \left(\frac{R}{R+D}\right) x_{AII} + \left(\frac{D}{R+D}\right) x_{AD} \quad (IV-13)$$

Jeżeli wprowadzimy pojęcie powrotu $\psi = R/D$, to równ. (IV-13) przyjmie postać:

$$y_{AII} = \left(\frac{\psi}{\psi+1}\right) x_{AII} + \left(\frac{1}{\psi+1}\right) x_{AD} \quad (IV-14)$$

IV.2.2. Linia operacyjna

Jeżeli podobny bilans masowy napiszemy nie dla skrajnych przekrojów, tzn. wlotu i wylotu cieczy, ale przesuniemy przekrój II w dowolne położenie między dwiema sąsiednimi półkami, otrzymamy równania analogiczne do związków (IV-13) i (IV-14). W miejsce stężeń y_{AII} i x_{AII} pojawią się wielkości y_A i x_A :

$$y_A = \left(\frac{R}{R+D}\right) x_A + \left(\frac{D}{R+D}\right) x_{AD} \quad (IV-15)$$

$$y_A = \left(\frac{\psi}{\psi+1}\right) x_A + \left(\frac{1}{\psi+1}\right) x_{AD} \quad (IV-16)$$

Ponieważ wielkości R , D , ψ i x_{AD} są stałe (w danym momencie τ) i nie zależą od położenia przekroju, dla którego robimy bilans, zatem równania (IV-15) i (IV-16) o postaci:

$$y_A = \varphi(x_A)$$

przedstawiają związek między stężeniami cieczy i pary spotykających się w dowolnym przekroju. Przy podanych wyżej wielkościach stałych są to równania linii prostej, zwanej linią operacyjną lub ruchową. Do jej wykreślenia potrzebna jest znajomość dwu punktów.

Wyznaczenie jednego punktu skrajnego dla szczytu kolumny jest wyjątkowo proste. Podano już wcześniej [równ. (IV-11)], że

$$y_{AI} = x_{AI} = x_{AD}$$

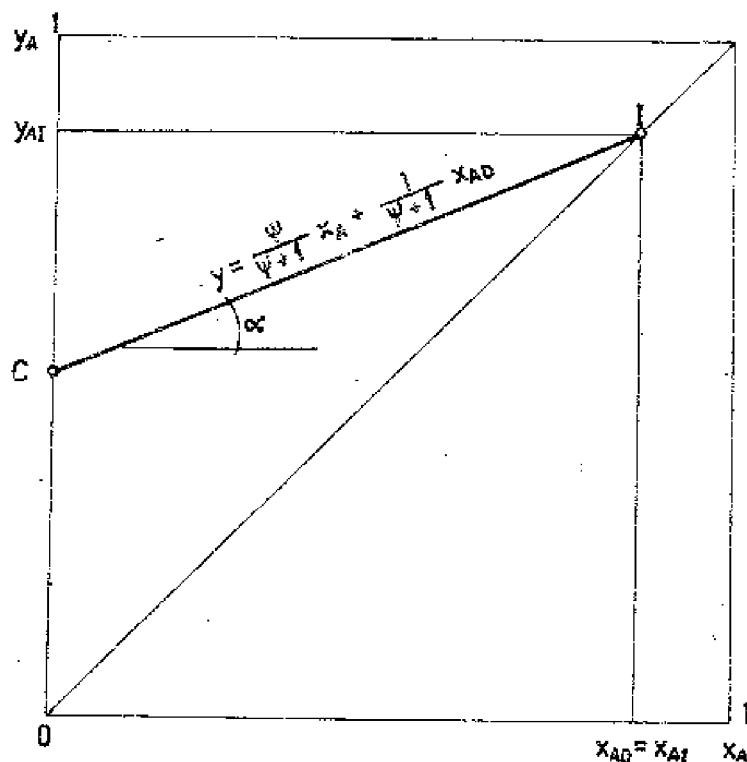
a zatem „górnny” skrajny punkt linii operacyjnej musi leżeć na linii $y_A = x_A$, a więc na przekątnej. Odmierzając zatem na osi odciętych wartość x_{AD} , znajdujemy na przekątnej wartość $y_{AI} = x_{AD}$. Linie operacyjną przechodzącą przez tak znaleziony punkt można wykreślić, odmierzając jej kąt nachylenia α , przy czym:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{R}{R+D} = \frac{\psi}{\psi+1} \quad (\text{IV-17})$$

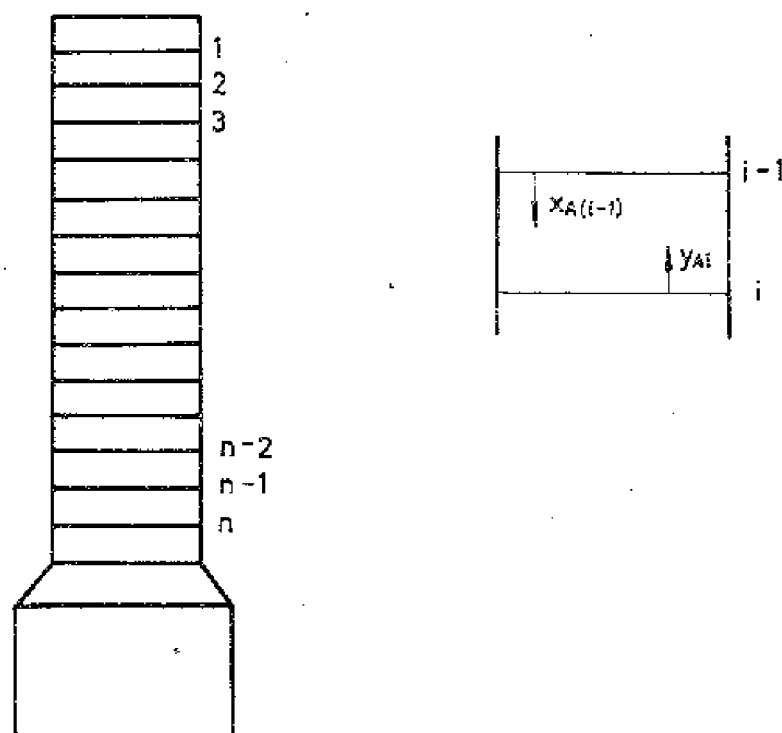
lub odmierzając na osi rzędnych od punktu $x_A = 0$ odcinek:

$$\overline{OC} = \left(\frac{D}{R+D} \right) x_{AD} = \left(\frac{1}{\psi+1} \right) x_{AD}$$

(Przykład wykreślenia linii operacyjnej pokazano na rys. IV-4).



Rys. IV-4. Sposób kreślenia linii operacyjnej



Rys. IV-5. Sposób numerowania półek w kolumnie rektyfikacyjnej okresowej

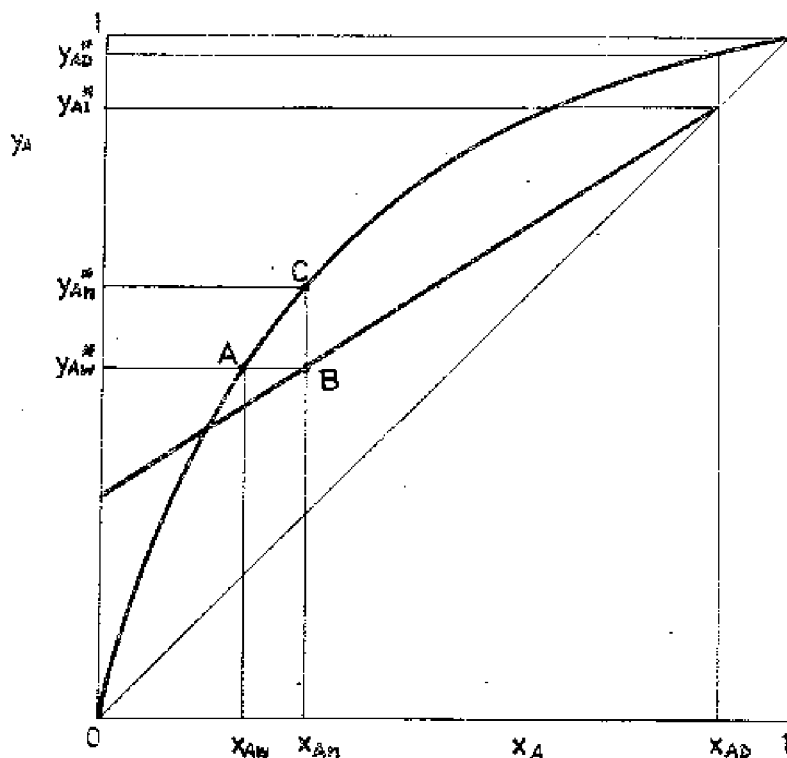
Równanie linii operacyjnej wiąże stężenia pary i cieczy spotykających się w dowolnym przekroju. Dla uniknięcia nieporozumień w dalszych rozważaniach przekroje będziemy zawsze prowadzić między sąsiednimi półkami, a półki numerować od góry. Chcąc np. powiązać z sobą stężenia między półką i a $(i-1)$ (rys. IV-5), napiszemy równanie:

$$y_{Ai} = \left(\frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_{A(i-1)} + \left(\frac{1}{\psi + 1} \right) x_{AD} \quad (IV-18)$$

Dwie wartości y_{Ai} oraz $x_{A(i-1)}$ wyznaczają punkt na linii operacyjnej.

Rozpatrzmy obecnie dół kolumny. W kotle mamy ciecz wyczerpaną o stężeniu x_{AW} . Para opuszczająca kocioł znajduje się z tą cieczą w równowadze. Odmierzając zatem na osi odciętych x_{AW} , znajdziemy na linii równowagi odpowiadające stężenie y_{AW}^* (rys. IV-6). W przekroju pod półką n -tą (najniższą) spotyka się para o stężeniu y_{An}^* z cieczą o stężeniu x_{An} . Stężenia te wyznaczają punkt na linii operacyjnej. Jeżeli zatem na rys. IV-6 poprowadzimy linię poziomą przechodzącą przez punkt A (o współrzędnych x_{AW} , y_{AW}^*) aż do przecięcia się z linią operacyjną (punkt B), znajdziemy stężenie x_{An} . Stężeniu temu odpowiada równowagowe stężenie pary y_{An}^* , które znajdziemy na linii równowagi (punkt C na rys. IV-6).

Różnica stężeń $(y_{An}^* - y_{AW}^*) = \Delta y_{AII} = \Delta \mathcal{P}_{AII}$ jest siłą napędową procesu w przekroju II. Rozpatrywany przekrój II, znajdujący się pod najniższą półką,



Rys. IV-6. Graficzne wyznaczanie stężeń w dolnej części kolumny rektyfikacyjnej

a oddzielający kolumnę od kotła, może być traktowany jako dolny skrajny przekrój kolumny.

W górnym skrajnym przekroju (nad półką najwyższą) spotyka się para o stężeniu y_{A1}^* , uchodząca z pierwszej półki, z orosieniem o stężeniu x_{AD} spływającym ze skraplacza. Siłą napędową wymiany masy w tym przekroju jest różnica stężeń:

$$y_{AD}^* - y_{A1}^* = y_{AD}^* - x_{AD} = \Delta y_{AI} = \Delta \bar{y}_{AI}$$

a więc kolumna rektyfikacyjna między przekrojami I i II może być traktowana jako wymiennik masy, przy czym siły napędowe reprezentowane są przez odcinki pionowe między linią równowagi a linią operacyjną.

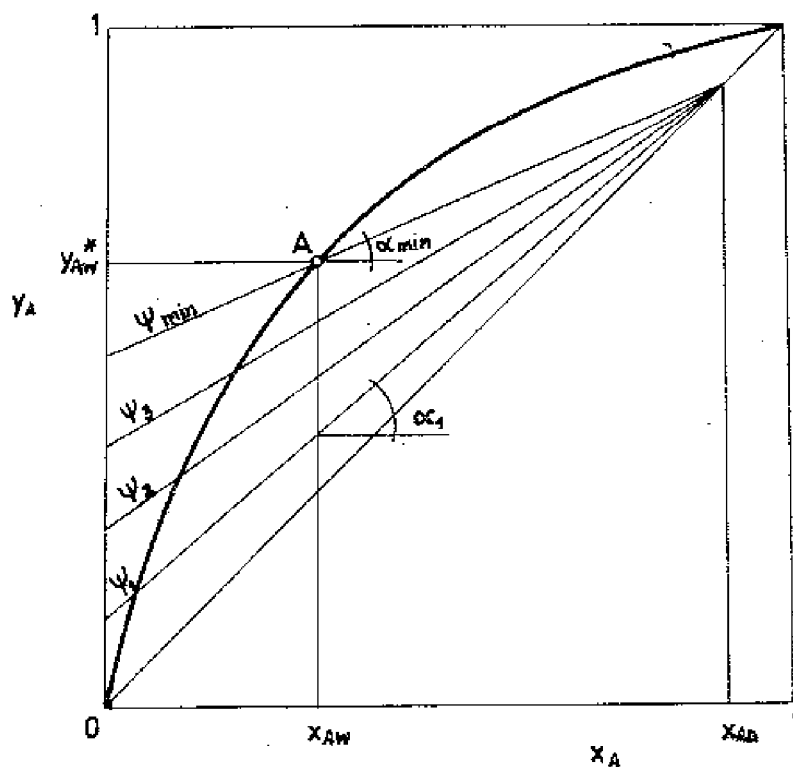
IV.2.3. Położenie linii operacyjnej i powrót minimalny

Rozpatrzmy obecnie, jakie położenia może przyjmować linia operacyjna w procesach rektyfikacji. Ponieważ kolumna zasilana jest cieczą nie o dowolnym składzie, lecz cieczą powstałą z kondensacji par opuszczających najwyższą półkę, występuje warunek ograniczający: $y_{A1}^* = x_{AD}$. Wiąże on górny punkt skrajny linii operacyjnej z przekątną. Tak więc punkt o współrzędnych (x_{AD}, y_{A1}^*) będzie leżeć zawsze na przekątnej, zatem przy pewnym ustalonym stężeniu

niu destylatu pozostaje jedynie możliwość zmiany nachylenia linii operacyjnej. Wcześniej znaleziono, że nachyleniu temu odpowiada wartość:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\psi}{\psi + 1}$$

Im niższy powrót ψ , tym nachylenie linii operacyjnej będzie mniejsze. Na wykresie (rys. IV-7) pokazano kilka linii operacyjnych, dla których $\psi_1 > \psi_2 > \psi_3$.



Rys. IV-7. Przebieg linii operacyjnej w zależności od wartości powrotu ψ

Z rysunku jest widoczne, że im mniejsze będzie nachylenie, tym mniejsza wartość siły napędowej w dolnym przekroju kolumny. W granicznym przypadku linia operacyjna przejdzie przez punkt A (x_{AW} , y_{AW}^*); położeniu temu odpowiada wartość $\Delta y_{AII} = 0$. Oznacza to, iż para i ciecz spotykające się w tym przekroju są w równowadze. Aby taki proces mógł być zrealizowany, potrzebna by była nieskończenie duża powierzchnia wymiany masy (nieskończenie duża liczba pól), bowiem:

$$F = \frac{G_A}{k_A \Delta \pi_{Am}} \rightarrow \infty \text{ dla } \Delta \pi_{Am} \rightarrow 0$$

W takim przypadku będziemy mieli do czynienia z minimalnym nachyleniem linii operacyjnej. Wystąpi ono dla wartości $\psi_{\min} = (R/D)_{\min}$, którą będziemy nazywać minimum powrotu. Jeżeli zwiększymy wartość ψ ponad ψ_{\min} , proces będzie można zrealizować przy skończonej liczbie pól. Im bardziej linia

operacyjna będzie się zbliżać do przekątnej (większe ψ), tym liczba póltek (powierzchnia wymiany masy) będzie mniejsza. Z drugiej strony będzie to oznaczać wzrost orosienia wprowadzanego do kolumny, a więc wzrost powierzchni grzejnej kotła i powierzchni chłodzącej skraplacza, większe zużycie ciepła i wody chłodzącej. Dobór właściwego powrotu będzie więc zagadnieniem optymalizacyjnym i zostanie bliżej omówiony w rozdz. V, poświęconym rektyfikacji ciągłej. Tu poprzestaniemy na stwierdzeniu, że powrót musi być większy od minimalnego, a więc $\psi = z \psi_{\min}$ przy $z > 1$. W rozwiązaniach przemysłowych z waha się na ogół w granicach od 1,1 do 5.

Wielkość $\psi_{\min} = (R/D)_{\min}$ wyznacza się z równania linii operacyjnej (IV-16):

$$y_A = \left(\frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_A + \left(\frac{1}{\psi + 1} \right) x_{AD}$$

Wstawiając

$$y_A = y_{AW}^* \quad \text{i} \quad x_A = x_{AW}$$

otrzymamy:

$$y_{AW}^* = \left(\frac{\psi_{\min}}{\psi_{\min} + 1} \right) x_{AW} + \left(\frac{1}{\psi_{\min} + 1} \right) x_{AD} \quad (\text{IV-19})$$

stąd

$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - y_{AW}^*}{y_{AW}^* - x_{AW}} \quad (\text{IV-20})$$

bądź po wprowadzeniu stałej równowagi K_A

$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - K_{AW} x_{AW}}{K_{AW} x_{AW} - x_{AW}} \quad (\text{IV-21})$$

Skład destylatu x_{AD} oraz skład cieczy w kotle x_{AW} określają zatem minimalny powrót dla danej mieszaniny. Niech np. skład mieszaniny benzenu (A) i toluenu (B) w kotle wynosi $x_{AW} = 0,3$; dla tej wartości znajdziemy skład równowagowy pary $y_{AW}^* = 0,5$. Chcąc otrzymać destylat o stężeniu $x_{AD} = 0,9$, należy zapewnić minimalny powrót zgodnie z równ. (IV-20):

$$\psi_{\min} = \frac{0,9 - 0,5}{0,5 - 0,3} = 2$$

Zatem stosunek orosienia do destylatu wynoszący 2:1 będzie wartością minimalną (graniczną). Przeprowadzenie procesu w tych warunkach wymagałoby nieskończenie dużej liczby póltek. Przyjmując dalej np. $z = 2$, otrzymamy:

$$\psi = z\psi_{\min} = 2 \cdot 2 = 4$$

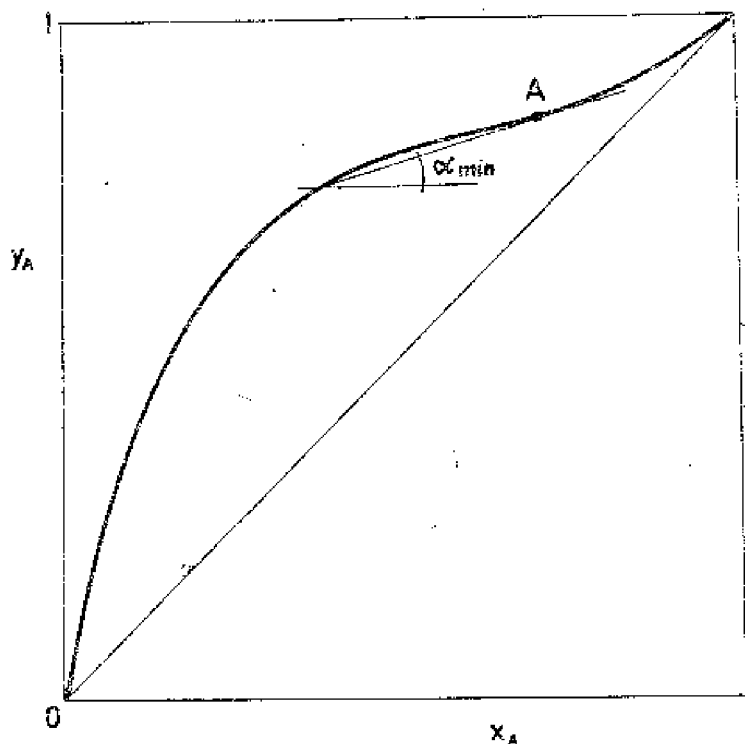
Oznacza to, iż na 1 kmol destylatu należy zawrócić 4 kmole do kolumny w postaci orosienia, tak więc tylko 1/5 ilości skroplin będzie odbierana jako produkt.

Należy zaznaczyć, że powyższy sposób obliczania ψ_{\min} straci sens, jeśli krzywa równowagi będzie miała przebieg tak bardzo nieregularny, że linia operacyjna zetknie się z linią równowagi w innym punkcie niż o współrzędnych (x_{AW}^*, y_{AW}^*) , np. w punkcie A na wykresie (rys. IV-8) i wtedy to położenie linii operacyjnej określi minimalny powrót, dla którego będzie obowiązywać zależność:

$$\operatorname{tg} \alpha_{\min} = \left(\frac{R}{R+D} \right)_{\min} = \frac{\psi_{\min}}{1 + \psi_{\min}} \quad (\text{IV-22})$$

Minimalny powrót obliczymy rozwiązując ostatnie równanie ze względu na ψ_{\min} :

$$\psi_{\min} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{\min}}{1 - \operatorname{tg} \alpha_{\min}} \quad (\text{IV-23})$$



Rys. IV-8. Wyznaczanie minimalnego powrotu za pomocą stycznej do linii równowagi

Tak więc, jeżeli brak będzie pewności co do kształtu krzywej równowagi, przed przystąpieniem do obliczeń należy zawsze sprawdzić, czy jest ona regularna.

IV.2.4. Pełny powrót

Zastanówmy się obecnie, jak będzie się zmieniać położenie linii operacyjnej przy wzroście ψ aż do nieskończoności. W miarę wzrostu powrotu linia operacyjna będzie oddalać się od linii równowagi, co spowoduje wzrost siły napędowej procesu, a więc zmniejszenie potrzebnej liczby póltek.

Graniczny przypadek otrzymamy wtedy, gdy przestaniemy w ogóle odbierać destylat, a całą ciecz otrzymaną w skraplaczu będziemy zawracać do kolumny w postaci orosienia. Wówczas

$$D = 0 \quad \text{i} \quad \psi = R/D = \infty$$

W tym przypadku otrzymamy największą wartość siły napędowej, czemu będzie odpowiadać najmniejsza liczba póltek n_{\min} , kolumna zaś będzie pracować przy tzw. pełnym powrocie. Równanie linii operacyjnej (IV-15)

$$y_A = \left(\frac{R}{R+D} \right) x_A + \left(\frac{D}{R+D} \right) x_{AD}$$

przejdzie dla $D=0$ w równanie $y_A = x_A$, a zatem linia operacyjna pokryje się z przekątną.

Przypadek ten nie ma zasadniczo znaczenia praktycznego, gdyż nie otrzymujemy wtedy produktu, ma natomiast znaczenie obliczeniowe, istnieją bowiem metody wyznaczania potrzebnej liczby póltek na podstawie wartości $\psi = \infty$. Ponadto podczas rozruchu instalacji rektyfikacyjnych pracuje się przy pełnym powrocie, aż do osiągnięcia pożądanego stanu.

Kończąc omawianie położenia linii operacyjnej należy stwierdzić, że jest ono ograniczone dwoma położeniami skrajnymi, a mianowicie położeniem określającym powrót minimalny i położeniem odpowiadającym pełnemu powrotowi. Tak więc zawsze musi obowiązywać nierówność:

$$\psi_{\min} < \psi < \psi = \infty$$

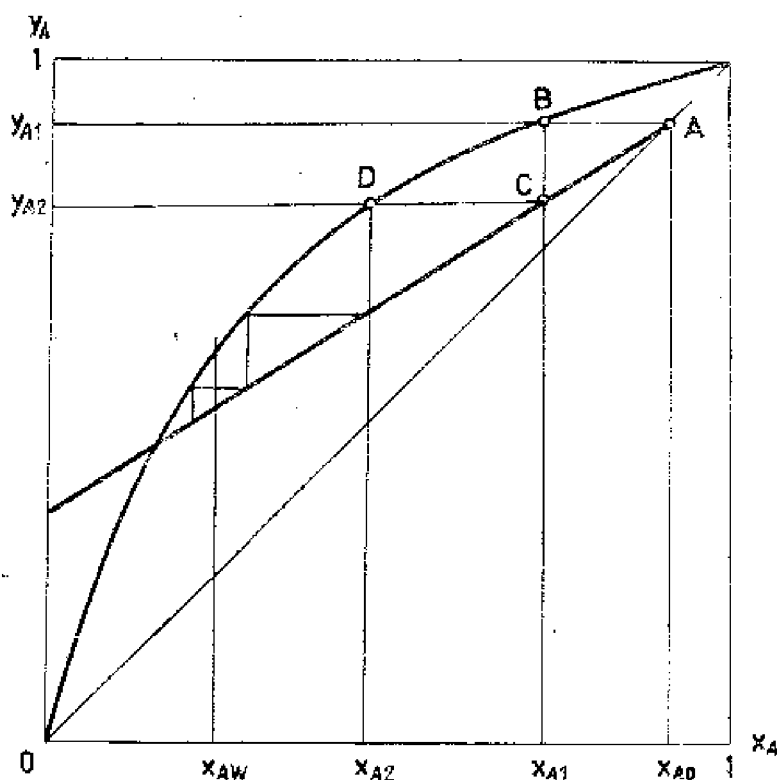
IV.2.5. Wyznaczanie liczby póltek teoretycznych

Pojęcie półki teoretycznej wprowadził Peters i stąd czasem mowa o półce Petersa. Półka taka miałaby taką konstrukcję, która by zapewniała osiągnięcie stanu równowagi międzyfazowej podczas kontaktu gazu z cieczą. Ponadto nastąpiłoby na niej całkowite wymieszanie cieczy i wyrównanie temperatur. Opierając się na tak zdefiniowanej półce teoretycznej opracowano szereg metod wyznaczania potrzebnej liczby póltek (powierzchni wymiany masy), które znalazły szczególne zastosowanie w rektyfikacji.

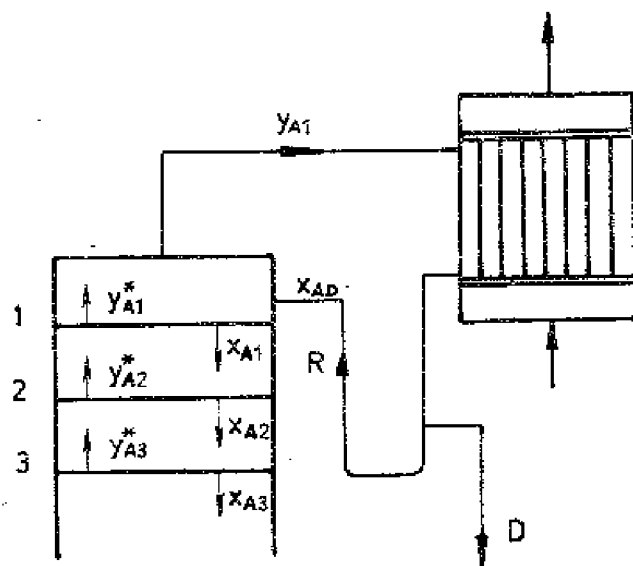
IV.2.5.1. Metoda graficzna McCabe'a-Thielego

Przy założeniu ekwimolarności procesu postępowanie jest następujące. W układzie współrzędnych y_A , x_A wykreślamy krzywą równowagi dla danego układu oraz linię operacyjną (rys. IV-9). Rozpatrzmy sytuację w górnej części kolumny (rys. IV-10). Para opuszczająca półkę najwyższą (pierwszą) ma to samo stężenie składnika A co i dopływające na tę półkę oroszenie, a więc $y_{A1} = x_{AD}$. Stan ten określa na wykresie (rys. IV-9) punkt A o współrzędnych (x_{AD}, y_{A1}) . Ciecz spływająca z półki pierwszej o stężeniu x_{A1} znajduje się w równowadze z parą o stężeniu $y_{A1} = y_{A1}^*$ opuszczającą tę półkę. Wartość x_{A1} znajdziemy kreśląc linię poziomą z punktu A aż do przecięcia się z linią równowagi (punkt B).

Rozpatrzmy teraz przekrój pod półką pierwszą. Spotykają się w nim ciecz spływająca z półki pierwszej z parą opuszczającą półkę drugą. Związek między stężeniami cieczy i pary, spotykających się między półkami, podaje linia operacyjna, na niej więc znajdziemy stężenie par opuszczających półkę drugą, y_{A2} , kreśląc z punktu B linię pionową aż do przecięcia z linią operacyjną (punkt C). Znalezione stężenie y_{A2} jest stężeniem pary opuszczającej półkę drugą, w równowadze z cieczą spływającą z tej półki, a zatem stężenie x_{A2} znajdziemy znów na linii równowagi (punkt D). Postępujemy dalej w podobny sposób, aż osiągniemy stężenie x_{AW} . Liczba półek teoretycznych jest równa liczbie



Rys. IV-9. Wyznaczanie liczby półek teoretycznych metodą McCabe'a-Thielego



Rys. IV-10. Oznaczenia do obliczania liczby pólki teoretycznych metodą Sorrela

schodków, które można wrysować między linią operacyjną a linią równowagi pomniejszonej o 1, gdyż ostatnią, najniższą pólkę teoretyczną zastępuje kocioł.

IV.2.5.2. Metoda rachunkowa Sorrela

Metoda ta polega na bilansowaniu kolejnych pólki. Korzystamy w niej z równania linii operacyjnej:

$$y_{Ai} = \left(\frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_{A(i-1)} + \left(\frac{1}{\psi + 1} \right) x_{AD}$$

które dla przyjętego powrotu ψ i stężenia destylatu x_{AD} można napisać w postaci:

$$y_{Ai} = C x_{A(i-1)} + C' \quad (IV-24)$$

oraz z danych pozwalających określić stany równowagi (wykres lub tabela). Obliczenia rozpoczynamy od pólki najwyższej (patrz rys. IV-10). Możemy napisać: $y_{A1} = x_{AD} = y_{A1}^*$.

Stężenie cieczy x_{A1} na pólce pierwszej znajdziemy z wykresu lub rachunkowo:

$$x_{A1} = \frac{y_{A1}^*}{K_{A1}}$$

Stężenie pary w przekroju nad drugą pólką otrzymamy z równania linii operacyjnej (IV-24):

$$y_{A2} = Cx_{A1} + C' = y_{A2}^*$$

i dalej

$$x_{A2} = \frac{y_{A2}^*}{K_{A2}}$$

$$y_{A3} = Cx_{A2} + C' = y_{A3}^*$$

Postępujemy w ten sposób dopóty, dopóki nie osiągniemy stężenia w kotle x_{AW} .

IV.2.5.3. Metoda analityczna Fenskego

Potrzebną liczbę pólek teoretycznych można obliczyć wykorzystując równanie krzywej równowagi oparte na lotności względnej, tzn. równanie Fenskego (II-18), oraz równanie linii operacyjnej (IV-18). Dla dowolnej wartości powrotu ψ metoda ta jest dość uciążliwa w liczeniu, natomiast upraszcza się znacznie dla pełnego powrotu. W tym ostatnim przypadku będzie ona polegać na wyznaczeniu minimalnej liczby pólki teoretycznych.

Równanie Fenskego dla n -tej (najniższej) półki:

$$y_{An}^* = \frac{\alpha_{AB} x_{An}}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_{An}} \quad (IV-25)$$

można zapisać w postaci:

$$x_{AB} = \frac{y_{An}^*}{x_{An}} \cdot \frac{\alpha_{Bn}}{y_{Bn}^*} \quad (IV-26)$$

co po wykorzystaniu związków:

$$\left. \begin{aligned} y_A^* + y_B^* &= 1 \\ x_A + x_B &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (IV-27)$$

prowadzi do wyrażenia:

$$\frac{y_{An}^*}{1 - y_{An}^*} = \alpha_{AB} \frac{x_{An}}{1 - x_{An}} \quad (IV-28)$$

Dla pełnego powrotu wykazano już wcześniej, że linia operacyjna pokrywa się z przekątną. Równaniem jej jest więc zależność:

$$y_A = x_A$$

która dla przekroju nad n -tą półką przyjmuje postać:

$$y_{An} = x_{A(n-1)} \quad (IV-29)$$

Para znajdująca się w tym przekroju opuściła n -tą półkę, będąc w równowadze z cieczą na tej półce, a więc:

$$y_{An} = y_{An}^* \quad (IV-30)$$

Wstawiając ostatnią zależność do równ. (IV-28) i wykorzystując związek (IV-29), otrzymamy:

$$\frac{x_{A(n-1)}}{1 - x_{A(n-1)}} = \alpha_{AB} \frac{x_{An}}{1 - x_{An}} \quad (IV-31)$$

Równanie (IV-31), ważne tylko dla pełnego powrotu, podaje zależność między stężeniami cieczy na sąsiednich półkach, możemy więc przez analogię napisać:

$$\frac{x_{A(n-2)}}{1 - x_{A(n-2)}} = \alpha_{AB} \frac{x_{A(n-1)}}{1 - x_{A(n-1)}} = \alpha_{AB}^2 \frac{x_{An}}{1 - x_{An}} \quad (IV-32)$$

oraz

$$\frac{x_{A(n-3)}}{1 - x_{A(n-3)}} = \alpha_{AB}^3 \frac{x_{An}}{1 - x_{An}} \quad (IV-33)$$

i ogólnie

$$\frac{x_{A(n-i)}}{1 - x_{A(n-i)}} = \alpha_{AB}^i \frac{x_{An}}{1 - x_{An}} \quad (IV-34)$$

Układając w ten sposób równania dla coraz to wyższych półek doszlibyśmy aż do pomyślanej półki „zerowej”, z której spływa ciecz o stężeniu $x_{AO} = x_{AD}$. Dla tej półki otrzymalibyśmy równanie:

$$\frac{x_{AD}}{1 - x_{AD}} = \alpha_{AB}^n \frac{x_{An}}{1 - x_{An}} \quad (IV-35)$$

Gdybyśmy chcieli na najniższej półce otrzymać stężenie cieczy takie, jakie panuje w kotle, a więc x_{AW} , równanie (IV-35) przeszłoby w zależność:

$$\frac{x_{AD}}{1 - x_{AD}} = \alpha_{AB}^n \frac{x_{AW}}{1 - x_{AW}} \quad (IV-36)$$

stąd

$$\alpha_{AB}^n = \frac{\alpha_{AD}}{\alpha_{AW}} \cdot \frac{1 - \alpha_{AW}}{1 - \alpha_{AD}} \quad (\text{IV-37})$$

i

$$n = \frac{\log \frac{\alpha_{AD} (1 - \alpha_{AW})}{\alpha_{AW} (1 - \alpha_{AD})}}{\log \alpha_{AB}} \quad (\text{IV-38})$$

Ponieważ jednak kocioł reprezentuje również jeden stopień równowagi, a więc zastępuje jedną półkę teoretyczną, minimalna liczba półek teoretycznych będzie określona równaniem:

$$n_{\min} + 1 = \frac{\log \frac{\alpha_{AD} (1 - \alpha_{AW})}{\alpha_{AW} (1 - \alpha_{AD})}}{\log \alpha_{AB}} \quad (\text{IV-39})$$

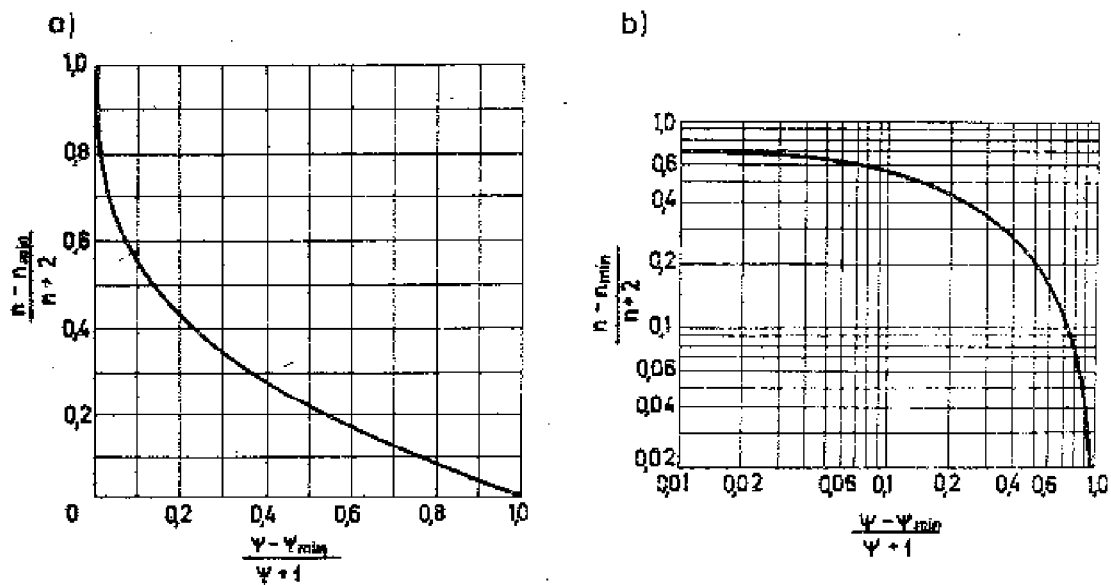
Jeżeli wielkość α_{AB} będzie zmienna, użyjemy wartości średniej policzonej jako średnia geometryczna, a więc:

$$\alpha_{AB} = \sqrt{\alpha_{AB,D} \alpha_{AB,W}}$$

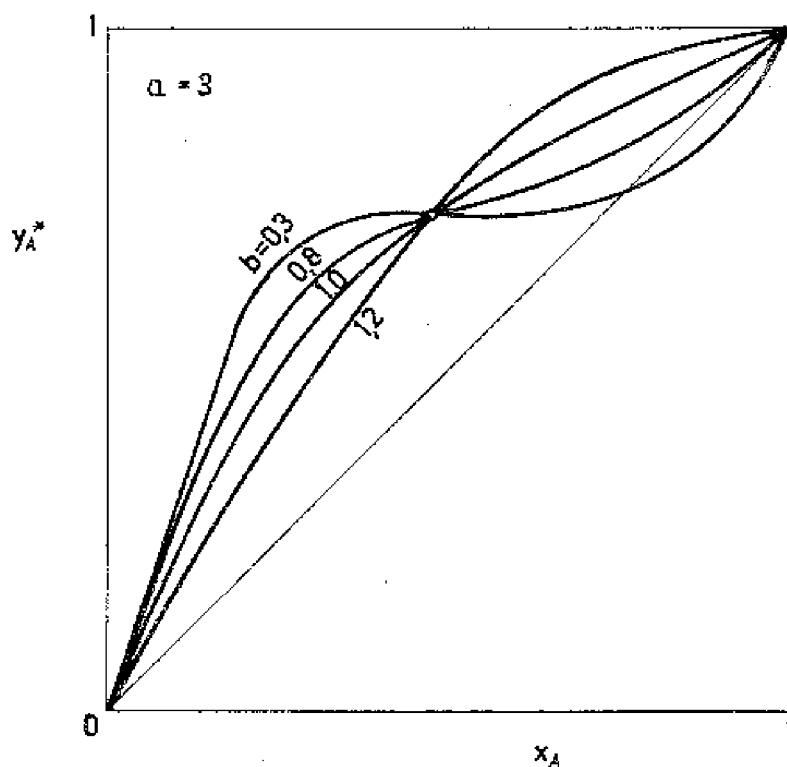
Równanie (IV-39) określające minimalną liczbę półek teoretycznych, a więc liczbę półek przy pełnym powrocie, może służyć do porównywania procesów rektyfikacyjnych. Może ono być również podstawą do obliczania potrzebnej liczby półek teoretycznych przy dowolnej wartości powrotu. W tym celu należy posłużyć się uniwersalną graficzną korelacją opracowaną przez Gillilanda, podającą zależność, jaka wiąże teoretyczną liczbę półek z wartością powrotu przy znajomości minimalnej liczby półek teoretycznych wyznaczonej dla pełnego powrotu oraz z wartością minimalnego powrotu ψ_{\min} . Zależność tę pokazano na wykresach (rys. IV-11).

Tok postępowania przy wyznaczaniu potrzebnej liczby półek teoretycznych jest następujący. Wyznaczamy dla danych warunków minimalny powrót ψ_{\min} oraz minimalną liczbę półek teoretycznych n_{\min} , a następnie dla przyjętego powrotu $\psi = z \psi_{\min}$ znajdziemy z wykresu (rys. IV-11) potrzebną liczbę półek teoretycznych n .

Na przykład dla $\psi = \infty$ znaleźliśmy $n_{\min} = 10$. Obliczony w tym przypadku minimalny powrót $\psi_{\min} = 2$. Obierając $z = 2$ znajdziemy $\psi = z \psi_{\min} = 2 \cdot 2 = 4$. Obliczamy teraz wartość wyrażenia $(\psi - \psi_{\min}) / (\psi + 1) = (4 - 2) / (4 + 1) = 0,4$ i dla niej odczytujemy z wykresu (rys. IV-11) wartość $(n - n_{\min}) / (n + 2) = 0,28$, co daje $n = 14,7$.



Rys. IV-11. Korelacja graficzna Gillilanda do wyznaczania liczby pólek:
 a) skala zwykła, b) skala logarytmiczna



Rys. IV-12. Przebieg linii równowagi dla różnych mieszanin dwuskładnikowych

Podana metoda jest szczególnie godna polecenia przy wszystkich obliczeniach szacunkowych ze względu na swą prostotę. Należy jednak zawsze pamiętać, iż jest to metoda przybliżona i może mieć zastosowanie tylko w tych przypadkach, w których krzywa równowagi ma przebieg dość regularny i może być przedstawiona za pomocą równania Fenskego.

Dla mieszanin nieidealnych Yu i Coull proponują następującą postać równania krzywej równowagi:

$$\frac{y_A^*}{1 - y_A^*} = a \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right)^b \quad (IV-40)$$

Równanie (IV-40) dobrze oddaje przebieg krzywych równowagi dla różnych mieszanin w zależności od wartości a i b (rys. IV-12). Dla kilku mieszanin wartości stałych a i b podano w tabl. IV-1.

Tablica IV-1

Wartości a i b w równaniu (IV-40) dla kilku mieszanin

Mieszanina	a	b
Chloroform-benzen	1,92	1,17
Kwas octowy-woda	0,506	0,93
Metanol-woda	3,55	0,81
Kwas octowy-benzen	1,835	0,53
Aceton-etanol	2,12	0,845
Aceton-metanol	1,35	0,78
Chloroform-aceton	0,844	1,275
Benzen-dwuchloroetylen	1,11	1,00
Czterochlorek węgla-octan etylu	1,051	0,87
Czterochlorek węgla-toluen	2,46	1,00

Przy założeniu, że krzywą równowagi dla danej mieszaniny można opisać równaniem (IV-40), minimalną liczbę pólk teoretycznych można wyznaczyć z następującej zależności:

$$1 + n_{\min} = \frac{1}{\ln b} \ln \frac{[1/(b-1)] \ln a + \ln \left[\frac{x_{AD}}{(1-x_{AD})} \right]}{[1/(b-1)] \ln a - \ln \left[\frac{1-x_{AW}}{x_{AW}} \right]} \quad (IV-41)$$

Dla dowolnej wartości powrotu ψ liczbę pólk teoretycznych znajduje się podaną wyżej metodą Gillilanda (wykres na rys. IV-11).

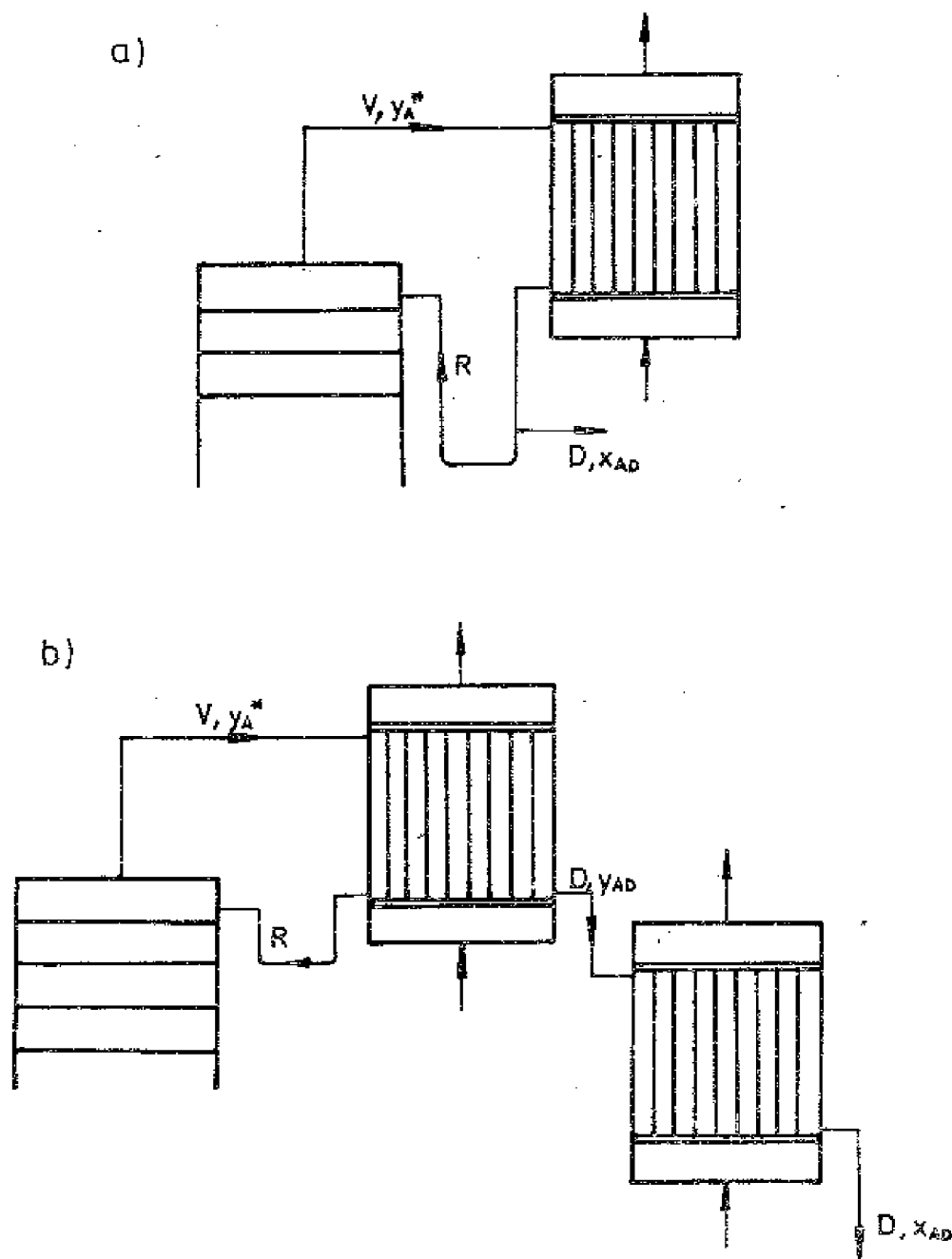
IV.2.6. Sposoby wytwarzania orosienia

W celu dostarczenia kolumnie orosienia należy uchodzącą u góry parę skroplić i część skroplin zawrócić. Możliwe są tu dwa rozwiązania.

Pierwsze z nich polega na skropleniu całej pary i rozdzieleniu otrzymanego kondensatu na dwa strumienie - orosienie zawracane do kolumny i destylat od-

bierany jako produkt. Schemat takiego rozwiązania pokazano na rys. IV-13a. Przy zastosowaniu tego sposobu koszt aparatury jest najniższy, a proces łatwy do regulacji.

Drugie możliwe rozwiązanie polega na zastosowaniu dwu oddzielnych skraplaczy (rys. IV-13b). W pierwszym z nich, tzw. deflegmatorze, następuje skroplenie pary w ilości potrzebnej do zasilenia kolumny orosieniem, a w następnym dopiero zostaje skroplona reszta pary dając destylat. Przy zapewnieniu współprądowego przepływu pary i kondensatu w deflegmatorze zachodzi skraplanie proste równowagowe (patrz rozdz. III), a więc pewien dodatkowy efekt rozdzielniczości. Przy zastosowaniu rachunku podanego przy omawianiu skraplania

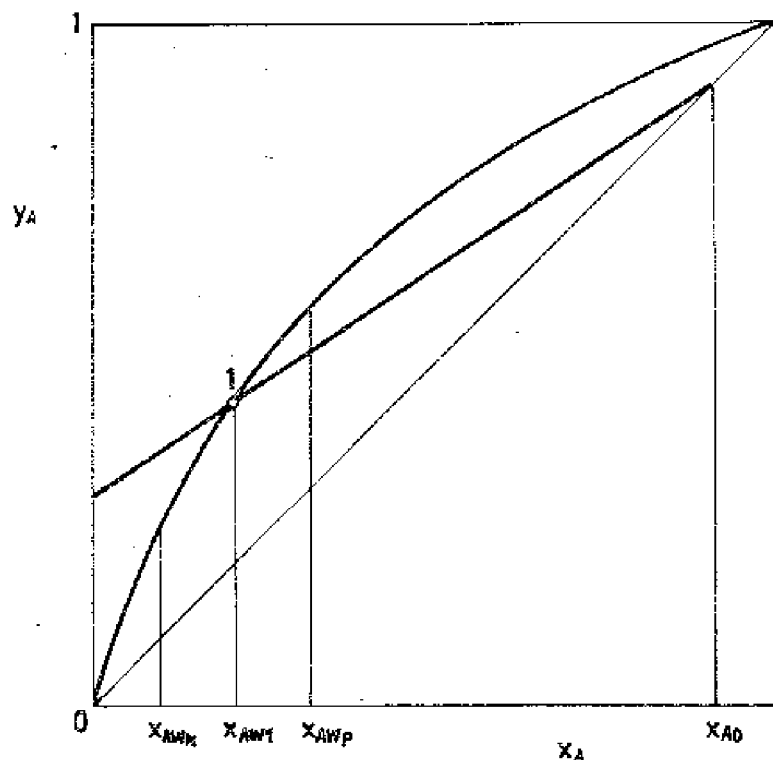


Rys. IV-13. Sposoby wytwarzania orosienia: a) skroplenie całkowite, b) skroplenie częściowe (deflegmacja)

równowagowego można wyliczyć stężenie pary opuszczającej deflegmator, a zatem i stężenie destylatu x_{AD} , które będzie wyższe niż w przypadku pierwszego rozwiązania. W obliczeniach praktycznych przyjmuje się na ogół, iż efekt uzyskiwany w deflegmatorze odpowiada jednej dodatkowej półce teoretycznej i kolumnę liczy się tak jak w wariancie ze skraplaczem całkowitym, a następnie przechodząc na układ z deflegmatorem zmniejsza się liczbę wyliczonych półek teoretycznych o jedną. Samo zaoszczędzenie jednej półki teoretycznej w kolumnie nie usprawiedliwia droższego i bardziej skomplikowanego rozwiązania. Układ z deflegmatorem stosuje się np. tam, gdzie bilans cieplny całej instalacji wykaże celowość takiego rozwiązania lub gdy w skraplaczu będziemy chcieli dochłodzić destylat.

IV.3. SPOSOBY PROWADZENIA PROCESU REKTYFIKACJI OKRESOWEJ

Wszystkie dotychczasowe rozważania dotyczące rektyfikacji okresowej prowadzone były dla pewnego momentu czasu τ , kiedy to w kolumnie panowały ściśle określone warunki, tj. stężenia, temperatury i natężenia przepływu, przy pewnym założonym ciśnieniu $P = \text{const}$. W instalacji pracującej okresowo warunki te zmieniają się w czasie. Doprowadzona na początku procesu do kotła mieszanina w ilości W_p ma stężenie x_{AWp} . Przy końcu procesu ilość mieszaniny w kotle W_k jest znacznie mniejsza, a jej stężenie wynosi x_{AWk} .



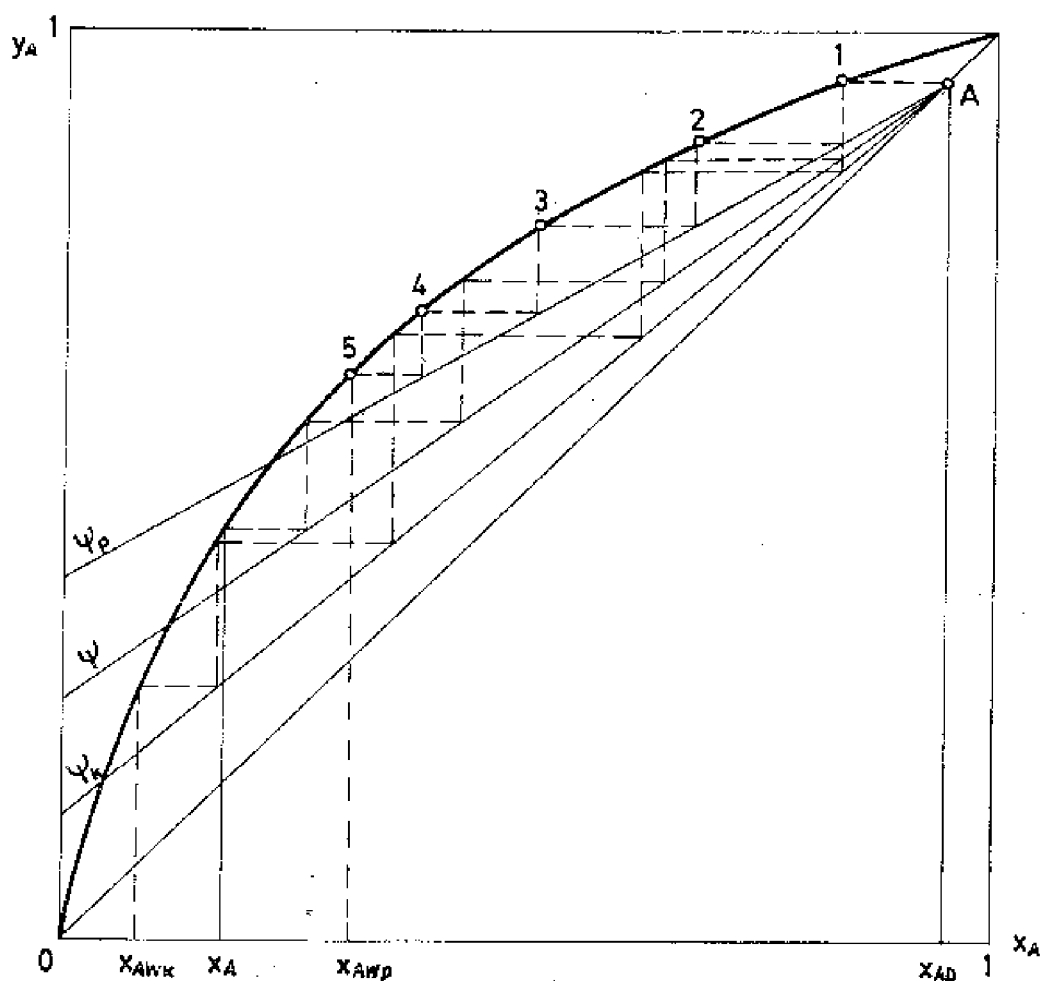
Rys. IV-14. Zmiana stężenia składnika A w cieczy wyczerpanej

Rozpatrując, jak będą zmieniać się warunki panujące w kolumnie podczas rektyfikacji, wyjdziemy od momentu początkowego. Przyjmijmy, iż dla danego stężenia początkowego x_{AWp} dobrany został taki powrót ψ_p , iż przy danej (i stałej) liczbie pólk otrzymano destylat o stężeniu x_{AD} (rys. IV-14). Odbiór destylatu o stężeniu x_{AD} spowoduje spadek stężenia składnika A w kotle. Już po osiągnięciu wartości x_{AW1} proces nie mógłby przebiegać dalej, gdyż powrót osiągnąłby wartość ψ_{min} (punkt 1 na rys. IV-14) i zanikłaby siła napędowa u dołu kolumny.

Istnieją zasadniczo dwa sposoby prowadzenia procesu rektyfikacji okresowej - rektyfikacja przy stałym składzie destylatu ($x_{AD} = const$) oraz rektyfikacja przy stałym powrocie ($\psi = const$).

IV.3.1. Rektyfikacja przy stałym składzie destylatu

Chcąc utrzymać stały skład destylatu mimo zmiany stężenia w kotle, należy zwiększać orosienie. Proces ten, zilustrowany na wykresie (rys. IV-15),



Rys. IV-15. Przebieg linii operacyjnych podczas rektyfikacji okresowej przy stałym składzie destylatu

będzie przebiegać w ten sposób, że linia operacyjna będzie stale przechodzić przez punkt A (zapewniający stałość składu odbieranego destylatu) zmieniając jednocześnie swoje nachylenie odpowiednio do zmienianego powrotu od ψ_p do ψ_k , przy czym liczba póltek pozostaje oczywiście stale ta sama.

Ponieważ warunki końcowe wymagają dalej idącego rozdziału składników oraz maksymalnego zapotrzebowania ciepła i wody chłodzącej, kolumnę liczymy jak dla stanu końcowego. Chcąc określić, jak należy zmieniać powrót (co praktycznie realizowane jest przez zmniejszanie ilości odbieranego destylatu), należy wykreślić kilka linii operacyjnych między położeniami skrajnymi ψ_p i ψ_k (rys. IV-15). Wrysowanie tej samej liczby schodków (póltek teoretycznych) dla każdego położenia linii operacyjnej wyznacza odpowiadające stężenie w kotle. W rezultacie można otrzymać zależność $\psi = f(x_{AW})$ jak na rys. IV-16. Ilość otrzymanego destylatu wyznaczymy z równania bilansu masowego składnika A:

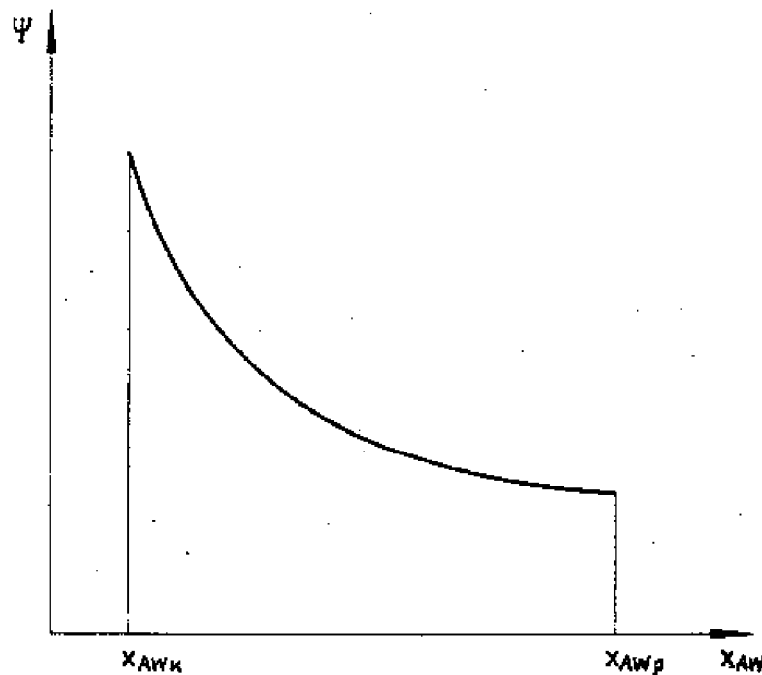
$$D x_{AD} = W_P x_{AWP} - W x_{AW} \quad (IV-42)$$

Biorąc pod uwagę całkowity bilans masowy:

$$D = W_P - W \quad (IV-43)$$

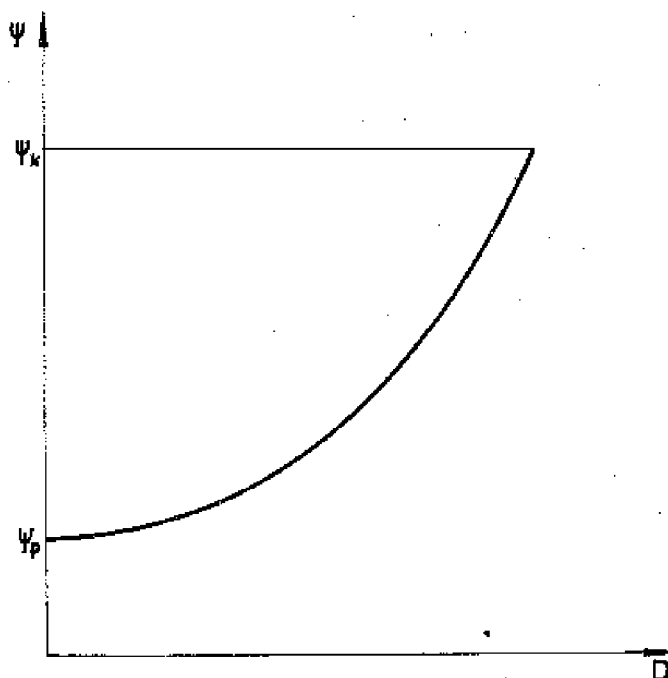
znajdziemy

$$D = W_P \frac{x_{AWP} - x_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}} \quad (IV-44)$$



Rys. IV-16. Zmiana powrotu podczas rektyfikacji okresowej przy stałym składzie destylatu

Równanie (IV-44) pozwoli z zależności $\psi = f(x_{AW})$ przejść na zależność $\psi = \varphi(D)$ (przedstawioną na rys. IV-17), wskazującą, jak należy zmieniać



Rys. IV-17. Zależność $\psi = \varphi(D)$ dla rektyfikacji okresowej przy stałym składzie destylatu

powrót w miarę otrzymywanego destylatu. Całkowitą ilość destylatu otrzymaną podczas jednego cyklu obliczymy z równ. (IV-44) wstawiając $x_{AW} = x_{AWk}$. Zapotrzebowanie ciepła potrzebnego do przeprowadzenia jednego cyklu otrzymamy z bilansu cieplnego instalacji (rys. IV-18):

$$Q_w + Q_p = Q_{sk} + D l_D + Q_{str} \quad (IV-45)$$

gdzie: Q_w - ciepło potrzebne do wytworzenia odpowiedniej ilości pary, Q_p - ciepło potrzebne do podgrzania cieczy w kotle i kolumny do temperatury wrzenia, Q_{sk} - ciepło skraplania pary, Q_{str} - straty ciepłne, $D l_D$ - ciepło odpływające z destylatem.

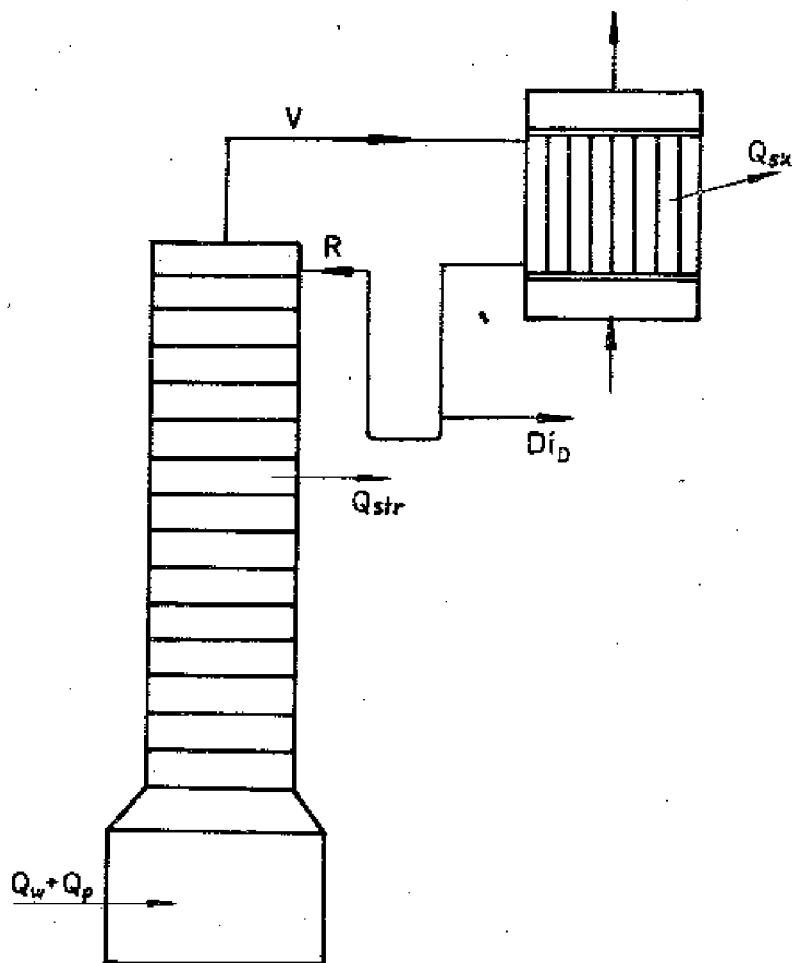
Ciepło potrzebne do wytwarzania pary w dowolnym momencie $d\tau$ określa równanie:

$$dQ_w = r dV \quad (IV-46)$$

a pamiętając, że

$$V = D + R = (1 + \psi) D \quad (IV-47)$$

$$dQ_w = r(1 + \psi) dD \quad (IV-48)$$



Rys. IV-18. Oznaczenia do bilansu cieplnego kolumny rektyfikacyjnej

Całkowitą ilość ciepła potrzebnego do wytworzenia pary podczas jednego cyklu otrzymamy całkując równ. (IV-48):

$$Q_w = r \int_0^D \psi dD + rD \quad (IV-49)$$

Całkę występującą w równ. (IV-49) rozwiązuje się graficznie, planimetrując pole pod krzywą $\psi = \varphi(D)$ pokazaną na rys. IV-17.

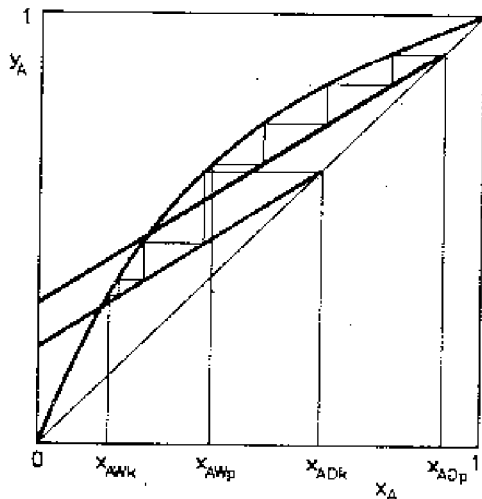
IV.3.2. Rektyfikacja przy stałym powrocie

Podczas prowadzenia procesu przy stałym powrocie będzie się zmieniać nie tylko skład cieczy w kotle, ale i skład odbieranego destylatu. Jest to momentem niekorzystnym, ale rektyfikacja przy stałym powrocie jest znacznie łatwiejsza do prowadzenia, gdyż nie wymaga stałej regulacji ilości orosienia.

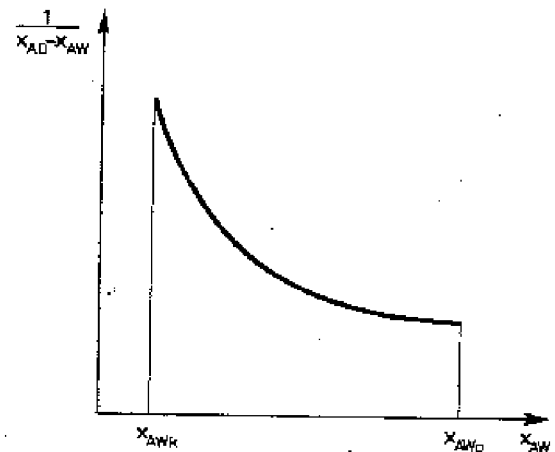
Przeprowadzając identyczne rozumowanie jak przy omawianiu destylacji kotłowej (rozdz. III), otrzymamy zależność:

$$\ln \frac{W_p}{W_k} = \int_{x_{AWk}}^{x_{AWp}} \frac{dx_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}} \quad (IV-50)$$

pozwalającą obliczyć końcową ilość cieczy w kotle przy założonym stężeniu x_{AWk} dla znanych warunków początkowych. Ze względu na to, że pod całką w równ. (IV-50) występują zmienne wielkości x_{AD} i x_{AW} , związek między nimi znajdziemy z konstrukcji graficznej, pokazanej na rys. IV-19.



Rys. IV-19. Przebieg linii operacyjnych podczas rektyfikacji okresowej przy stałym powrocie



Rys. IV-20. Zależność $1/(x_{AD} - x_{AW}) = f(x_{AW})$ dla rektyfikacji przy stałym powrocie

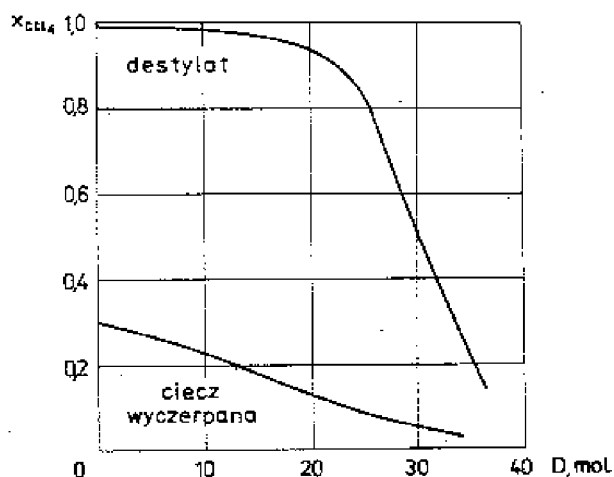
Ponieważ powrót $\psi = R/D = \text{const}$, wykreślimy szereg linii operacyjnych o stałym nachyleniu (równoległych do siebie) i między każdą z nich a linią równowagi wrysujemy tę samą liczbę schodków. W ten sposób dla poszczególnych stężeń destylatu otrzymamy odpowiadające stężenia w kotle. Pozwoli to wykreślić zależność $1/(x_{AD} - x_{AW}) = f(x_{AW})$ (rys. IV-20). Splanimetrowanie pola pod krzywą na wykresie (rys. IV-20) pozwoli już obliczyć całkę występującą po prawej stronie równ. (IV-50). Ilość otrzymanego destylatu otrzymamy z ogólnego bilansu masowego:

$$D = W_p - W_k \quad (IV-51)$$

a jego średni skład - z bilansu masowego składnika A:

$$x_{ADm} = \frac{W_p x_{AWp} - W_k x_{AWk}}{D} \quad (IV-52)$$

Widzimy więc, że wszystkie zależności opisujące rektyfikację przy stałym powrocie są identyczne jak przy destylacji prostej kotłowej, z tym tylko, że uzyskuje się znacznie lepszy rozdział składników.



Rys. IV-21. Przebieg zmian składu destylatu i cieczy wyczerpanej podczas rektyfikacji okresowej mieszaniny czterochlorek węgla-toluen przy stałym powrocie

Na rysunku IV-21 pokazano dla przykładu przebieg zmian stężenia destylatu i cieczy wyczerpanej podczas rektyfikacji przy stałym powrocie.

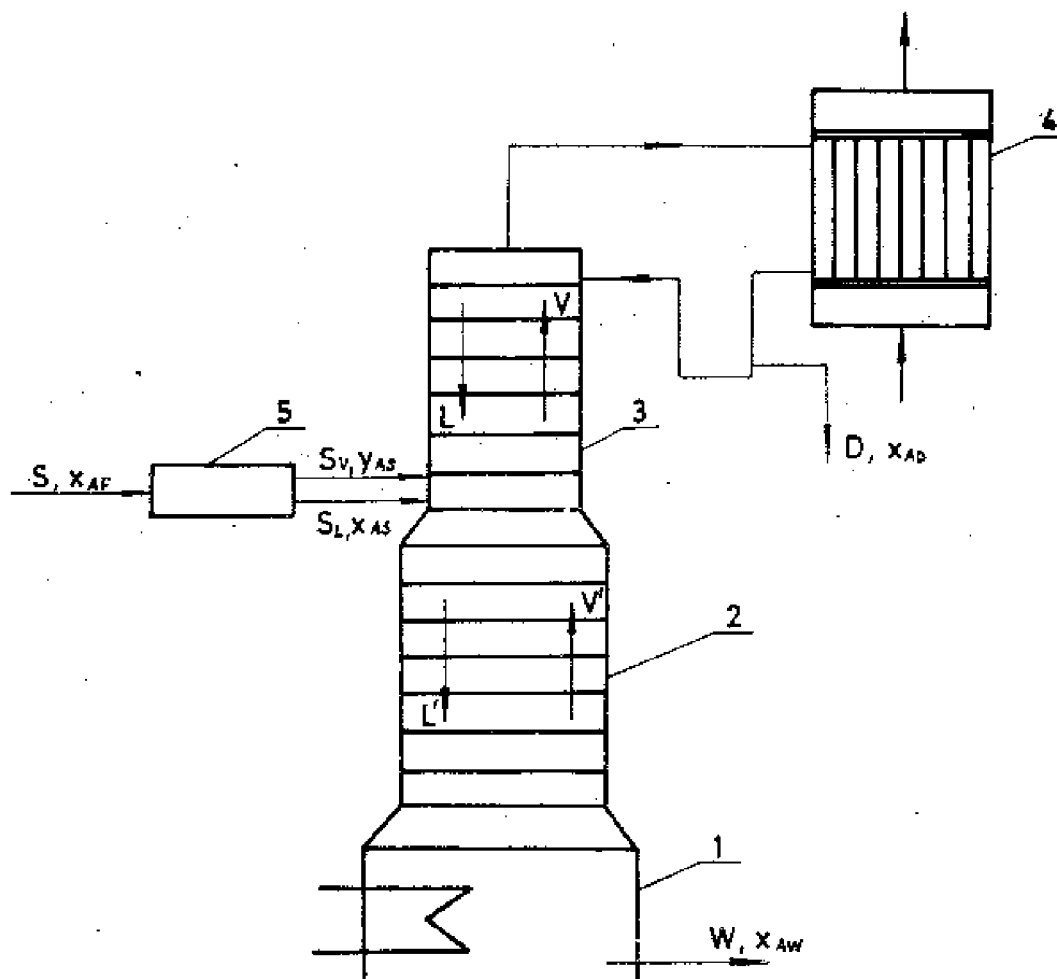
IV.4. REKTYFIKACJA OKRESOWA MIESZANIN WIELOSKŁADNIKOWYCH

W przypadku rektyfikacji okresowej mieszanin wieloskładnikowych obliczenia komplikują się znacznie, gdyż w ogólnym przypadku nie możemy przewidzieć składu destylatu. Jedynie dla pełnego powrotu ($\psi = \infty$) możliwe jest przeprowadzenie podobnego rozumowania jak przy destylacji prostej kotłowej mieszanin wieloskładnikowych.

Dla dowolnego powrotu ψ konieczne jest próbne przyjęcie pewnego składu destylatu i rozwiązywanie problemu metodą kolejnych przybliżeń.

Rozdział V. REKTYFIKACJA DWUSKŁADNIKOWA CIĄGLA

Przy omawianiu rektyfikacji okresowej zwracaliśmy uwagę na dużą niedogodność tego procesu, wynikającą ze zmieniających się podczas pracy parametrów i konieczność skomplikowanej regulacji. Wolną od tych wad jest rektyfikacja ciągła, w której zarówno odparowanie jak i kondensację przeprowadza się w sposób ciągły. Ciągłe jest również zasilanie instalacji surówką oraz odbiór cieczy wyczerpanej i destylatu. Wszystkie natężenia przepływu, stężenia i temperatury są niezmiennie w czasie. Schemat instalacji do rektyfikacji ciągłej pokazano na rys. V-1. Różni się ona tym od instalacji do rektyfikacji periodycznej, że kocioł zastąpiono drugą kolumną wraz z kotłem rektyfikacyjnym - kolumna ta nosi nazwę kolumny odpędowej albo dolnej, w odróżnieniu od kolumny górnej zwanej wzmacniającą. Surówkę wprowadzamy w sposób ciągły



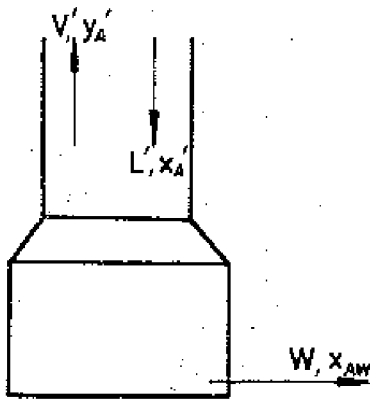
Rys. V-1. Schemat instalacji do rektyfikacji ciągłej (1 - kocioł, 2 - kolumna odpędowa, 3 - kolumna wzmacniająca, 4 - skraplacz, 5 - podgrzewacz surówki)

między kolumną odpędową a wzmacniającą. Ciecz wyczerpana jest odbierana u dołu kolumny również w sposób ciągły, podobnie jak destylat odpływający ze skraplacza. Rektyfikacja ciągła charakteryzuje się znacznie prostszym prowadzeniem ruchu w porównaniu z rektyfikacją okresową, daje możliwość lepszego rozdzielenia składników oraz wymaga mniejszego zapotrzebowania ciepła.

V.1. LINIE OPERACYJNE

Przystępując do wykonania bilansu masowego dla kolumny górnej (wzmacniającej) stwierdzimy, że mamy do czynienia z identyczną sytuacją jak przy bilansowaniu kolumny okresowej. A zatem będzie obowiązywać wyprowadzone uprzednio równanie linii operacyjnej o postaci

$$y_A = \left(\frac{\psi}{\psi+1} \right) x_A + \left(\frac{1}{\psi+1} \right) x_{AD} \quad (V-1)$$



Rys. V-2. Oznaczenia do bilansu masowego kolumny dolnej

Natomiast w kolumnie dolnej (odpędowej) panują już inne warunki. Na skutek doprowadzenia surowki ilość cieczy spływającej w kolumnie dolnej zmieni się z L na L' (patrz rys. V-1), a ilość pary z V na V' . Ogólny bilans masowy wykonany dla dolnej części kolumny (rys. V-2) da:

$$L' = V' + W \quad (V-2)$$

a bilans składnika lotniejszego (A)

$$L' x_A' = V' y_A' + W x_{AW} \quad (V-3)$$

Zakładając w dalszym ciągu ekwimolarność procesu, przyjmiemy, że V' i L' są stałe wzdłuż całej kolumny odpędowej, a zatem dla dowolnego przekroju między półkami możemy napisać, że

$$y_A' = \frac{L'}{V'} x_A' - \frac{W}{V'} x_{AW} \quad (V-4)$$

Eliminując w równaniu (V-4) wielkość V' za pomocą zależności (V-2), otrzymamy:

$$y_A' = \left(\frac{L'}{L' - W} \right) x_A' - \left(\frac{W}{L' - W} \right) x_{AW} \quad (V-5)$$

Jeżeli wprowadzimy pojęcie powrotu w kolumnie odpędowej, $\psi' = L'/W$, to równ. (V-5) przyjmie postać:

$$y'_A = \left(\frac{\psi'}{\psi' - 1} \right) x'_A - \left(\frac{1}{\psi' - 1} \right) x'_{AW} \quad (V-6)$$

Podane wyżej zależności (V-4) i (V-6) są różnymi postaciami równania linii operacyjnej kolumny odpędowej. Przy stałych wartościach ψ' i x'_{AW} są to równania linii prostej o kącie nachylenia α , przy czym:

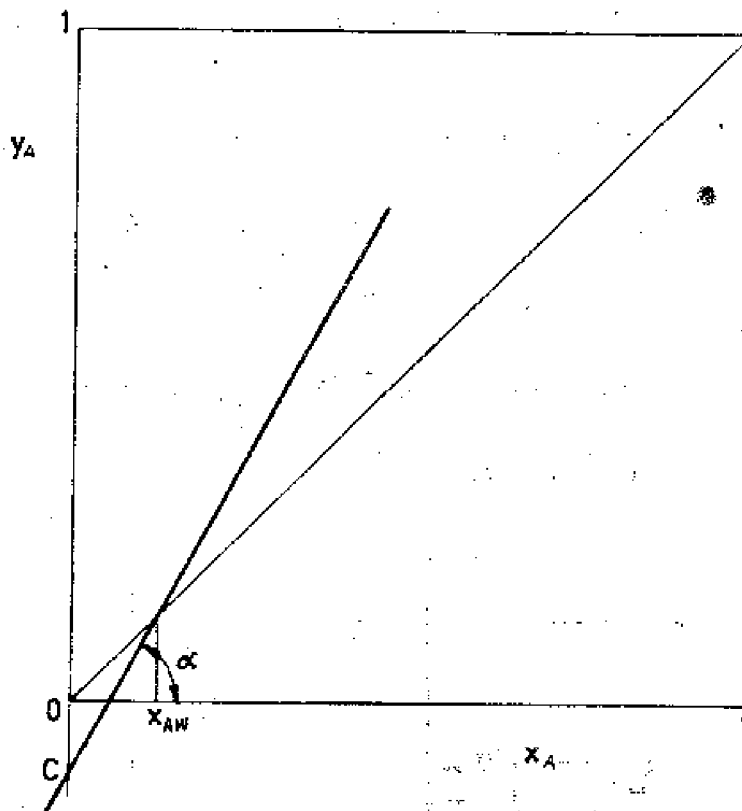
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{L'}{V'} = \frac{L'}{L' - W} = \frac{\psi'}{\psi' - 1} \quad (V-7)$$

Znając kąt nachylenia α i odmierzając na osi rzędnych od punktu $x'_A = 0$ odcinek:

$$\overline{OC} = \frac{W}{V'} x'_{AW} = \left(\frac{W}{L' - W} \right) x'_{AW} = \left(\frac{1}{\psi' - 1} \right) x'_{AW}$$

możemy (rys. V-3) wykreślić linię operacyjną kolumny odpędowej. Dla ułatwienia poszukajmy punktu przecięcia się linii operacyjnej kolumny dolnej z przekątną o równaniu:

$$y'_A = x'_A \quad (V-8)$$



Rys. V-3. Sposób kreślenia linii operacyjnej kolumny odpędowej

Rozwiązując układ równań (V-6) i (V-8) znajdziemy, że $x'_A = x'_{AW}$, a więc obie linie przecinają się w punkcie odpowiadającym stężeniu cieczy wyczerpanej x'_{AW} (podobnie jak linia operacyjna kolumny górnej przecina przekątną w

punkcie odpowiadającym stężeniu destylatu x_{AD}). Aby wyznaczyć równanie linii operacyjnej kolumny odpedowej, potrzebna jest znajomość wartości V i L , które są związane z warunkami w kolumnie górnej. Poszukajmy zatem punktu, który spełniałby równania prostych operacyjnych obu kolumn. Będzie to punkt przecięcia się tych linii. Aby go wyznaczyć, trzeba rozwiązać układ równań:

$$y_A = \frac{L}{V} x_A + \frac{D}{V} x_{AD} \quad (V-9)$$

$$y'_A = \frac{L'}{V'} x'_A - \frac{W}{V'} x_{AW} \quad (V-10)$$

[Zależność (V-9) przedstawia linię operacyjną kolumny górnej, a równ. (V-10) - kolumny dolnej].

W punkcie przecięcia się obu linii musi obowiązywać

$$\left. \begin{aligned} y_A &= y'_A \\ x_A &= x'_A \end{aligned} \right\} \quad (V-11)$$

Wstawiając zależność (V-11) do równań (V-9) i (V-10) i odejmując je od siebie, otrzymamy:

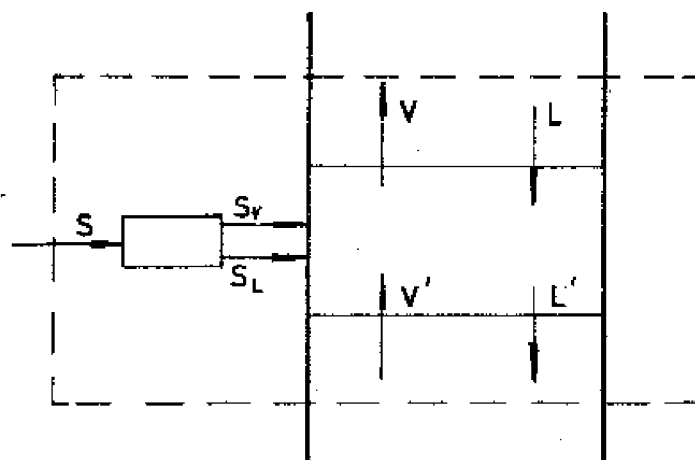
$$(V' - V) y_A = (L' - L) x_A - W x_{AW} - D x_{AD} \quad (V-12)$$

Bilans masowy całej kolumny wykonany dla składnika A daje:

$$W x_{AW} + D x_{AD} = S x_{AF} \quad (V-13)$$

Wstawiając ostatnią zależność do równ. (V-12), uzyskamy:

$$(V' - V) y_A = (L' - L) x_A - S x_{AF} \quad (V-14)$$



Rys. V-4. Oznaczenia do bilansu masowego w miejscu zasilania

a po podzieleniu przez S

$$\left(\frac{V'-V}{S}\right) y_A = \left(\frac{L'-L}{S}\right) x_A - x_{AF} \quad (V-15)$$

Związek między $(V'-V)$ i $(L'-L)$ wyznaczmy z bilansu masowego wykonanego dla półki zasilanej (rys. V-4):

$$S + V' + L = V + L' \quad (V-16)$$

a po przekształceniu:

$$\frac{V'-V}{S} = \frac{L'-L}{S} - 1 \quad (V-17)$$

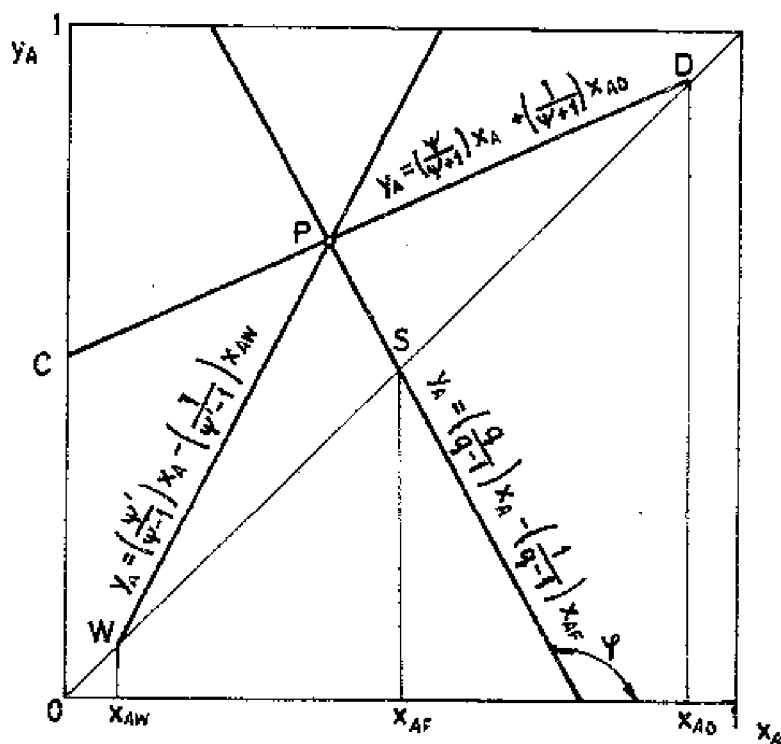
Oznaczając teraz

$$\frac{L'-L}{S} = q \quad (V-18)$$

otrzymujemy

$$\frac{V'-V}{S} = q - 1$$

Równanie (V-15) można więc zapisać w postaci:



Rys. V-5. Linie operacyjne kolumn wzmacniającej i odpędowej oraz linia operacyjna pomocnicza

$$(q-1) y_A = qx_A - x_{AF} \quad (V-19)$$

lub

$$y_A = \left(\frac{q}{q-1} \right) x_A - \left(\frac{1}{q-1} \right) x_{AF} \quad (V-20)$$

Przy stałych wartościach q i x_{AF} jest to równanie linii prostej. Ponieważ wyznaczyliśmy je szukając punktu przecięcia się linii operacyjnych, prosta (V-20) jest miejscem geometrycznym punktów przecięć tych linii. Będziemy ją nazywać linią przecięć albo pomocniczą linią operacyjną. Aby ją narysować należy znaleźć jej kąt nachylenia φ , którego $\operatorname{tg} \varphi = q/(q-1)$ oraz jeden punkt, np. punkt przecięcia z przekątną. Wstawiając do równ. (V-20) $y_A = x_A$ otrzymamy

$x_A = x_{AF}$, co oznacza, że pomocnicza linia operacyjna przecina przekątną w punkcie odpowiadającym wartości x_{AF} (rys. V-5).

V.2. WPŁYW STANU KALORYCZNEGO SURÓWKI NA PRZEBIEG LINII OPERACYJNYCH

Wykazaliśmy, że punkt przecięcia się linii operacyjnych leży na pomocniczej linii operacyjnej o kącie nachylenia φ , przy czym $\operatorname{tg} \varphi = q/(q-1)$. Zastanówmy się obecnie, od czego zależy wartość $q = (L' - L)/S$. Wróćmy w tym celu do bilansu masowego w miejscu zasilania (rys. V-4). Niech surówka dopływa do kolumny jako ciecz wrząca; wtedy $S = S_L$ i $S_V = 0$. W takim przypadku dołączy się ona do cieczy L i nie wywoła zmiany natężenia przepływu pary V . Można więc napisać, że

$$L' = S + L$$

i

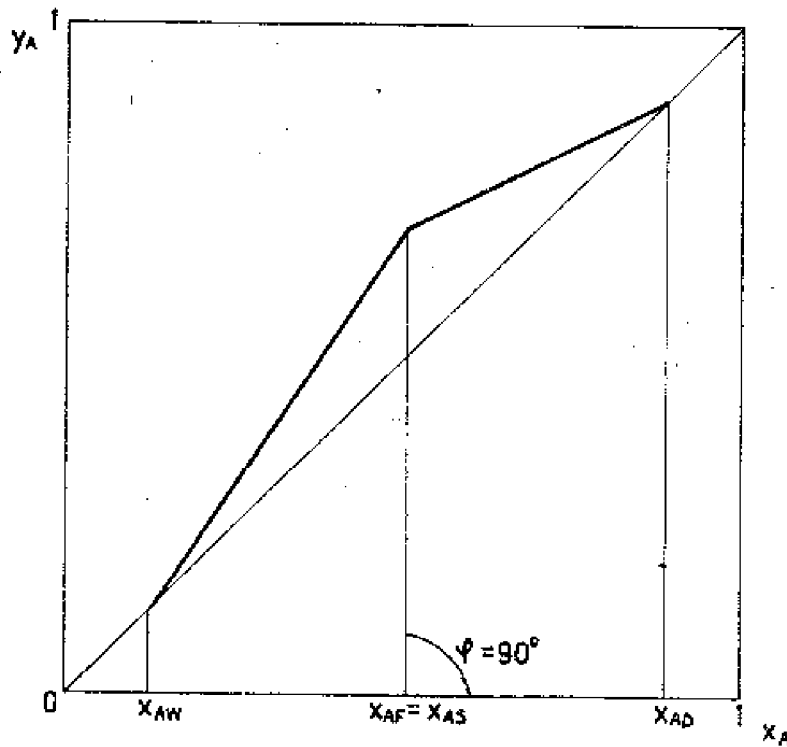
$$q = \frac{L' - L}{S} = \frac{S + L - L}{S} = 1$$

Wobec tego

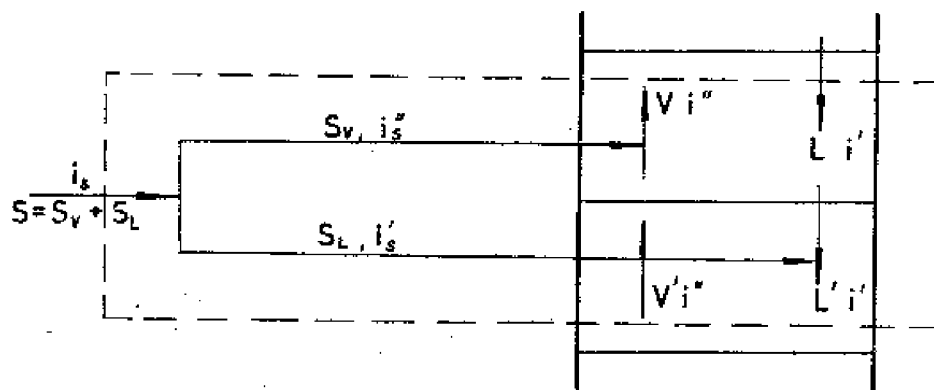
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{q}{q-1} = \infty$$

i punkt przecięcia linii operacyjnych będzie leżeć na prostej pionowej przechodzącej przez punkt o współrzędnej $x_A = x_{AS} = x_{AF}$ (rys. V-6). Widzimy więc, że położenie linii przecięć, a zatem i przebieg linii operacyjnych, zależy od stanu kalorycznego surówki.

Rozpatrzmy to zagadnienie ogólnie, wykonując bilans cieplny półki zasilanej (rys. V-7):



Rys. V-6. Położenie linii operacyjnych przy zasilaniu kolumny cieczą wrzącą



Rys. V-7. Oznaczenia do bilansu cieplnego półki zasilanej

$$S i_s + V i'' + L i' = V i'' + L i' \quad (V-21)$$

Zakładając równość entalpii molowych cieczy i pary w obu częściach kolumny, po przekształceniach otrzymujemy:

$$\left(\frac{V-L}{S}\right) i'' = \left(\frac{L-L}{S}\right) i' - i_s \quad (V-22)$$

a wprowadzając q zgodnie z zależnością (V-18), uzyskujemy:

$$(q-1) i'' = q i' - i_s \quad (V-23)$$

Rozwiązanie równania (V-23) względem q daje:

$$q = \frac{i'' - i_S}{i'' - i'} \quad (\text{V-24})$$

Określiliśmy zatem q tylko za pomocą entalpii, omijając wyznaczenie wartości natężeń przepływu L' i V' w kolumnie dolnej.

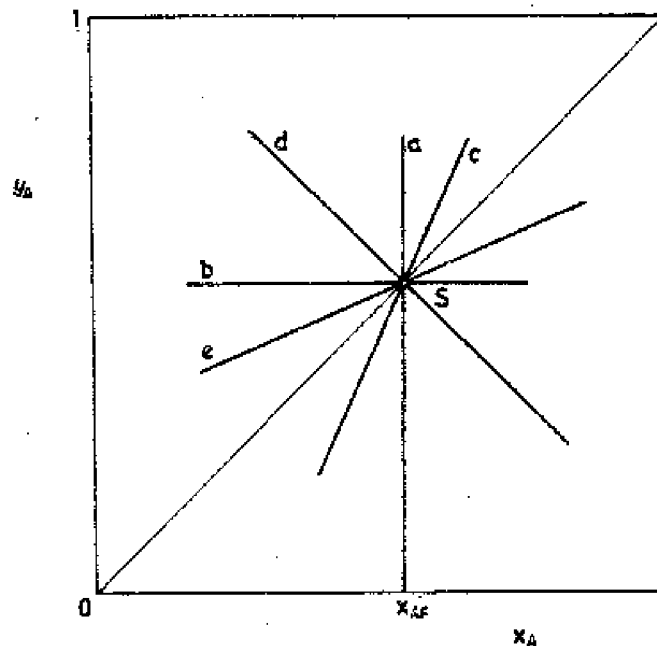
Przeanalizujemy teraz, jak będzie przebiegać pomocnicza linia operacyjna w zależności od stanu kalorycznego surówki. Rozpatrzmy w tym celu kilka możliwych przypadków.

a. Surówka dopływa jako ciecz wrząca, $S = S_L$, $i_S = i'$

$$q = \frac{i'' - i_S}{i'' - i'} = \frac{i'' - i'}{i'' - i'} = 1$$

$$\text{tg } \varphi = \frac{q}{q-1} = \infty; \quad \varphi = 90^\circ$$

Będzie to linia a na rys. V-8.



Rys. V-8. Położenie pomocniczej linii operacyjnej w zależności od stanu kalorycznego surówki (a - ciecz wrząca, b - para nasycona, c - ciecz zimna, d - para mokra, e - para przegrzana)

Jednocześnie nie ma zmiany natężenia przepływu pary V , gdyż:

$$\frac{V' - V}{S} = q - 1 = 0; \quad V' = V$$

b. Surówka dopływa w postaci pary nasyconej, $S = S_V$, $i_S = i''$

$$q = \frac{i'' - i_S}{i'' - i'} = \frac{i' - i''}{i' - i''} = 0$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{q}{q-1} = 0; \quad \varphi = 180^\circ$$

(linia b na rys. V-8). Należy zwrócić uwagę, że w tym przypadku nie będzie zmiany natężenia przepływu cieczy, gdyż surówka dołączy się w całości do pary ($S_L = 0$)

$$\frac{L' - L}{S} = q = 0; \quad L' = L$$

c. Surówka jest zimniejsza niż ciecz wrząca, $S_V = 0$, $i_S < i'$

$$q = \frac{i'' - i_S}{i'' - i'} > 1$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{q}{q-1} > 1; \quad 90^\circ > \varphi > 45^\circ$$

(linia c na rys. V-8).

d. Surówka dopływa jako para mokra, $S_V \neq 0$, $S_L \neq 0$, $i' < i_S < i''$

$$q = \frac{i'' - i_S}{i'' - i'}; \quad 0 < q < 1$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{q}{q-1} < 0; \quad 90^\circ < \varphi < 180^\circ$$

(linia d na rys. V-8).

e. Surówka dopływa jako para przegrzana, $S_L = 0$, $i_S > i''$

$$q = \frac{i'' - i_S}{i'' - i'} < 0$$

$$0 < \operatorname{tg} \varphi = \frac{q}{q-1} < 1; \quad 0^\circ < \varphi < 45^\circ$$

(linia e na rys. V-8).

Tok postępowania przy wykreślaniu linii operacyjnych będzie zatem następujący (rys. V-5). Przy znanych stężeniach x_{AD} , x_{AF} i x_{AW} wyznaczamy punkty D, S i W. Odmierzamy odcinek $\overline{OC} = \left[\frac{1}{\psi+1} \right] x_{AD}$ i rysujemy linię operacyjną kolumny górnej. Następnie przez punkt S rysujemy pomocniczą linię operacyjną o nachyleniu φ [$\operatorname{tg} \varphi = q/(q-1)$] i w punkcie przecięcia z linią operacyjną kolumny wzmacniającej znajdujemy punkt P. Przez punkty P

i W kręślimy linię operacyjną kolumny odpędowej. Punkt P (x_{AP} , y_{AP}) można również znaleźć analitycznie. Rozwiązując układ równań:

$$\left. \begin{aligned} y_A &= \left(\frac{\psi}{\psi+1} \right) x_A + \left(\frac{1}{\psi+1} \right) x_{AD} \\ y_A &= \left(\frac{q}{q-1} \right) x_A - \left(\frac{1}{q-1} \right) x_{AF} \end{aligned} \right\} \quad (V-25)$$

otrzymamy

$$y_{AP} = \frac{q x_{AD} + \psi x_{AF}}{\psi + q} \quad (V-26)$$

oraz

$$x_{AP} = y_{AP} \left(\frac{\psi+1}{\psi} \right) - \frac{x_{AD}}{\psi} \quad (V-27)$$

V.3. MINIMALNY POWRÓT

Przy omawianiu rektyfikacji okresowej ustaliliśmy, że za minimalny powrót będziemy uważać taką wartość ψ , przy której zaniknie siła napędowa procesu wymiany masy, a więc linia operacyjna w którymś punkcie zetknie się z linią równowagi. Dla bardzo wielu układów dwuskładnikowych, w przypadku rektyfikacji ciągłej, punktem takim będzie punkt przecięcia się linii operacyjnych (punkt R na rys. V-9). Wstawiając jego współrzędne (x_{AR} , y_{AR}^*) w równanie linii operacyjnej kolumny górnej [równ. (V-1)], otrzymamy:

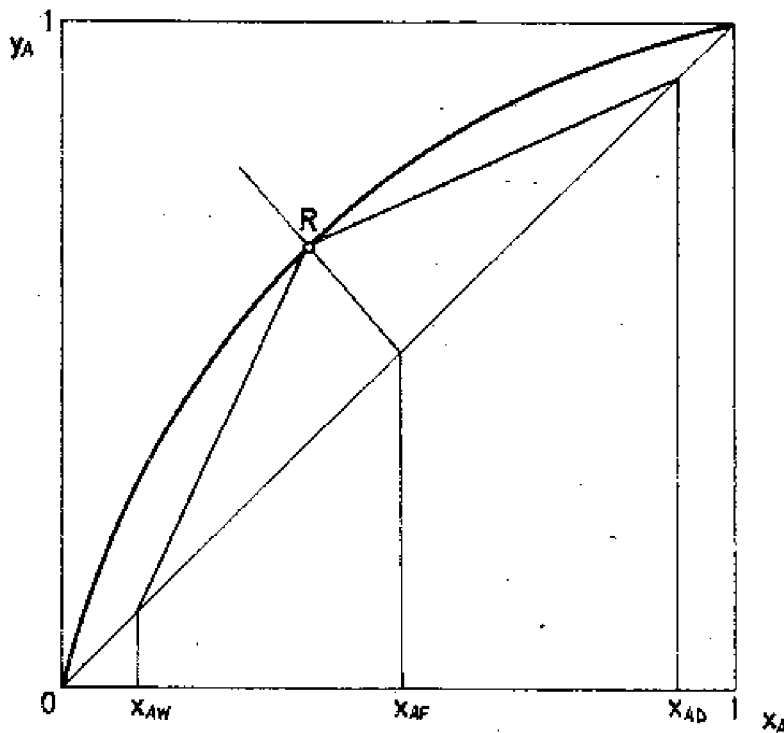
$$y_{AR}^* = \left(\frac{\psi_{\min}}{1 + \psi_{\min}} \right) x_{AR} + \left(\frac{1}{1 + \psi_{\min}} \right) x_{AD} \quad (V-28)$$

a po rozwiązaniu ze względu na ψ_{\min}

$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - y_{AR}^*}{y_{AR}^* - x_{AR}} \quad (V-29)$$

lub po wprowadzeniu stałej równowagi K :

$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - K_{AR} x_{AR}}{K_{AR} x_{AR} - x_{AR}} \quad (V-30)$$



Rys. V-9. Położenie linii operacyjnych dla minimalnego powrotu.

Wartości x_{AR} i y_{AR}^* znajdziemy z wykresu. Można je również wyznaczyć analitycznie. W tym celu należy znaleźć punkt przecięcia pomocniczej linii operacyjnej [równ. (V-20)] z linią równowagi. Przybliżając linię równowagi prostą na krótkim odcinku, na którym spodziewamy się punktu przecięcia, otrzymamy układ równań:

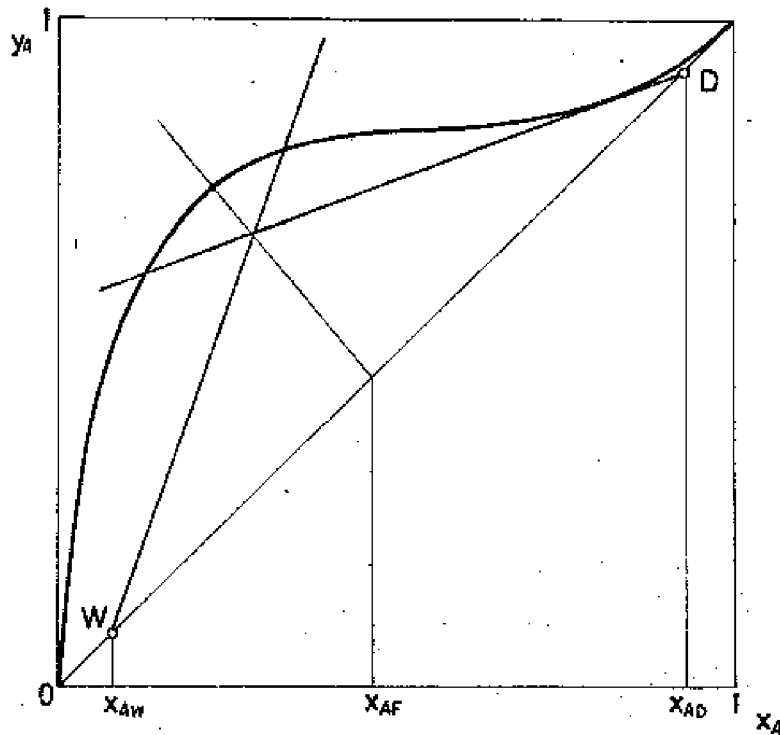
$$\left. \begin{aligned} y_A &= \left(\frac{q}{q-1}\right)x_A - \left(\frac{1}{q-1}\right)x_{AF} \\ y_A^* &= K_A x_A \end{aligned} \right\} \quad (V-31)$$

Rozwiązując równania (V-31) otrzymamy:

$$x_{AR} = \frac{x_{AF}}{q - (q-1)K_{AR}} \quad (V-32)$$

i odpowiadającą x_{AR} wartość $y_{AR}^* = K_{AR} x_{AR}$.

Tak znaleziony punkt R będzie wyznaczony niezbyt dokładnie. Chcąc poprawić obliczenie, należy dla wyliczonego x_{AR} znaleźć odpowiadającą wartość K_{AR} i powtórzyć obliczenie. Zastosowanie równania Fenskego (II-18) na linię równowagi prowadzi do skomplikowanego układu równań drugiego stopnia, tak więc podany sposób wyznaczenia współrzędnych punktu R, nawet przy kilku ite-



Rys. V-10. Minimalny powrót wyznaczony za pomocą stycznej do linii równowagi

racjach, jest szybszy. Najprostszy przypadek otrzymamy, gdy kolumna jest zasilana cieczą wrzącą ($q = 1$, $x_{AF} = x_{AS}$):

$$x_{AR} = \frac{x_{AS}}{1 - (1 - 1)K_{AR}} = x_{AS}$$

i zgodnie z równ. (V-29) otrzymamy:

$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - y_{AS}^*}{y_{AS}^* - x_{AS}}$$

W pewnych przypadkach, gdy linia równowagi jest silnie nieregularna, punkt, dla którego wystąpi minimum powrotu, może pojawiać się w innym przekroju niż przekrój zasilany (rys. V-10); ψ_{\min} wyznaczmy wówczas kreśląc styczną do linii równowagi z punktu D (ewentualnie z punktu W).

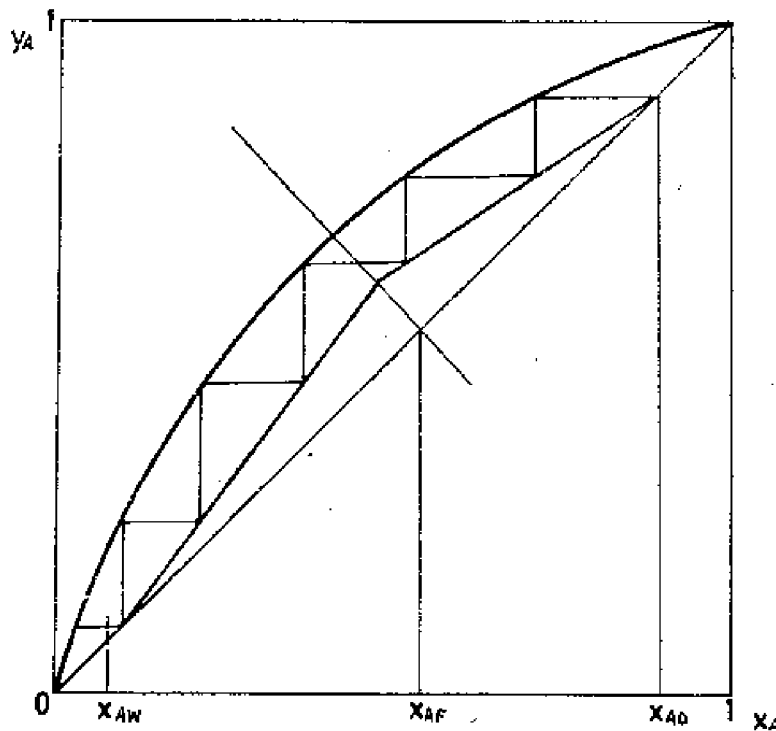
V.4. WYZNACZANIE LICZBY PÓLEK TEORETYCZNYCH

Przed przystąpieniem do wyznaczania liczby pól teoretycznych należy ustalić wartość powrotu. Wiadomo z poprzednich rozważań, że aby proces mógł

przebiegać, znaną wartość ψ_{\min} należy powiększyć, przyjmując do obliczeń $\psi = z \psi_{\min}$ (przy $z > 1$).

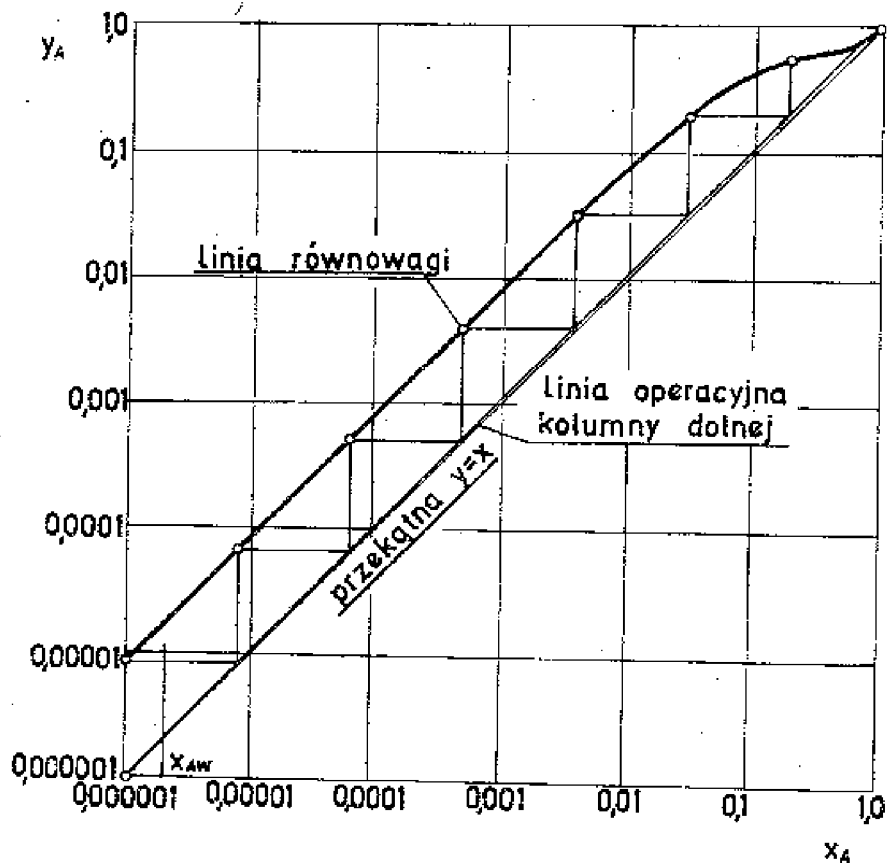
V.4.1. Metoda graficzna McCabe'a-Thielego

Wyznaczenie liczby pólk teoretycznych polega na wrysowaniu schodków pomiędzy liniami operacyjnymi a linią równowagi (rys. V-11). Liczba pólk będzie równa liczbie schodków pomniejszonej o jedność, gdyż ostatni schodek będzie reprezentował kocioł. Dopływ surówki skierujemy na półkę, której schodek obejmie przecięcie linii operacyjnych.



Rys. V-11. Wyznaczanie liczby pólk teoretycznych metodą McCabe'a-Thielego

Jeżeli punkty x_{AD} i x_{AW} leżą blisko końców linii równowagi, to rysowanie schodków dla skrajnych części wykresu należy przeprowadzić w odpowiednio powiększonej skali. Możliwe jest również zastosowanie skali podwójnie logarytmicznej (rys. V-12). Wtedy linia równowagi dla udziałów bliskich zera i jedności da się przedstawić jako prosta. Linie operacyjną wykreślmy natomiast przez punkty wyznaczone z jej równania.



Rys. V-12. Wyznaczanie liczby pólk teoretycznych metodą McCabe'a-Thielego w układzie podwójnie logarytmicznym

V.4.2. Metoda rachunkowa Sorela

Metoda ta polega na bilansowaniu kolejnych pólk. Kolumnę wzmacniającą liczymy identycznie jak przy procesie okresowym, tzn. zaczynamy obliczenie od góry, korzystając z równania linii operacyjnej kolumny górnej:

$$y_{Ai} = \left(\frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_{A(i-1)} + \left(\frac{1}{\psi + 1} \right) x_{AD} \quad (V-33)$$

które zapisujemy w postaci:

$$y_{Ai} = Cx_{A(i-1)} + C' \quad (V-34)$$

Nad pierwszą półką (przy założonej pełnej kondensacji) obowiązuje:

$$y_{A1} = x_{AD} = y_{A1}^*$$

Stężenie x_{A1} obliczymy z zależności:

$$x_{A1} = \frac{y_{A1}^*}{K_{A1}} \quad (V-35)$$

lub odczytamy z wykresu.

Stężenie pary y_{A2} , zgodnie z równ. (V-34), będzie wynosić:

$$y_{A2} = Cx_{A1} + C' = y_{A2}^*$$

W ten sam sposób liczymy stężenia panujące na następnych półkach teoretycznych, aż osiągniemy wartość y_{AS} , tj. stężenie pary wrzającej surówki.

Obliczenie kolumny odpędowej prowadzimy podobnie zaczynając od półki najniższej. W tym celu wygodnie jest przyjąć numerację półek kolumny dolnej jak na rys. V-13. Równanie linii operacyjnej kolumny dolnej dla j -tej półki napiszemy w postaci (patrz rys. V-14):

$$y'_{A(j-1)} = \left(\frac{\psi'}{\psi' - 1} \right) x'_{Aj} - \left(\frac{1}{\psi' - 1} \right) x'_{AW} \quad (V-36)$$

Przy znanych wartościach S , W , D i ψ oraz znanym stanie kalorycznym surówki, wielkość $\psi' = L'/W$ potrafimy obliczyć w następujący sposób. Zgodnie z równaniem (V-18):

$$q = (L' - L)/S$$

a zatem

$$L' = qS + L \quad (V-37)$$

W górnej kolumnie nie ma dopływu innej cieczy niż orosicnie, a więc $L = R$ i równ. (V-37) można zapisać w postaci:

$$L' = qS + R \quad (V-38)$$

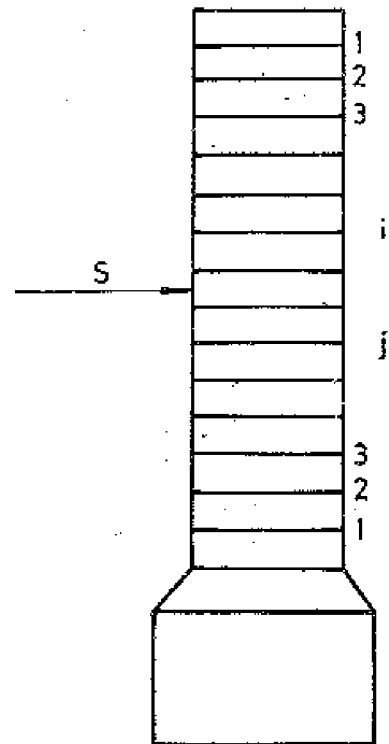
Pamiętając, że $R = \psi D$ i wstawiając tę zależność do ostatniego równania, otrzymamy:

$$L' = qS + \psi D \quad (V-39)$$

i ostatecznie

$$\psi' = \frac{L'}{W} = \frac{qS}{W} + \frac{\psi D}{W} \quad (V-40)$$

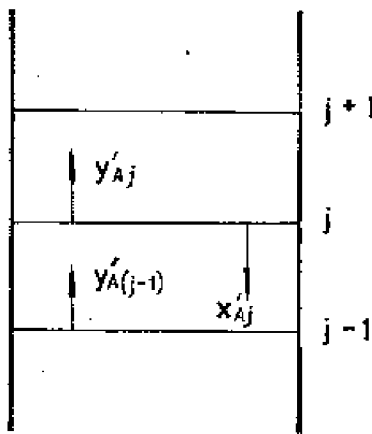
Zatem przy znanej i stałej wartości x'_{AW} równanie linii operacyjnej (V-36) napiszemy w postaci:



Rys. V-13. Sposób numerowania półek w metodzie Sorela dla rektyfikacji ciągłej

$$y'_{A(j-1)} = Cx'_{Aj} - C' \quad (V-41)$$

Pod półką pierwszą (najniższą) znajduje się para uchodząca z kotła, będąca w równowadze z cieczą w kotle, a zatem:



$$y'_{AW} = K_{AW} x_{AW}$$

Para ta spotyka się z cieczą o stężeniu x'_{A1} spływającą z półki najniższej. Te dwa stężenia wiąże równanie linii operacyjnej (V-41):

$$y'_{AW} = Cx'_{A1} - C'$$

Znając teraz wartość x'_{A1} , obliczymy stężenie pary opuszczającej półkę pierwszą od dołu:

$$y'_{A1} = K_{A1} x'_{A1}$$

Rys. V-14. Oznaczenia do równania linii operacyjnej kolumny odpędowej

Tak znalezione stężenie y'_{A1} pozwoli wyznaczyć x'_{A2} z równania:

$$y'_{A1} = Cx'_{A2} - C'$$

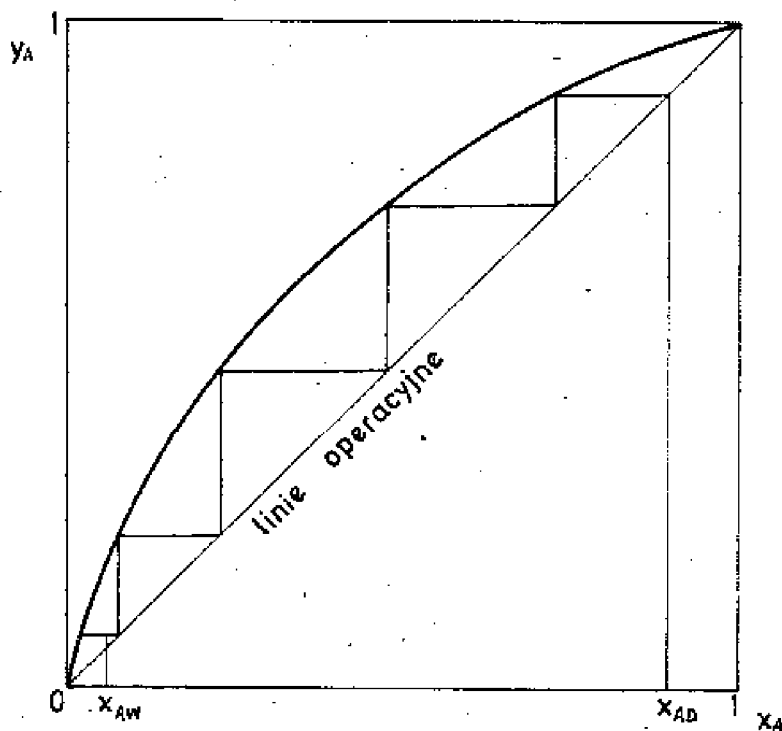
i z kolei równowagowe stężenie pary $y'_{A2} = K_{A2} x'_{A2}$. W ten sposób postępujemy dalej, aż do osiągnięcia stężenia x'_{AS} .

V.4.3. Metoda analityczna Fenskego

Posługując się tą metodą wyznaczamy najpierw minimalną liczbę półek teoretycznych przy pełnym powrocie. Dla kolumny wzmacniającej pełny powrót charakteryzował się zawracaniem całej cieczy do kolumny ($D = 0$) i wtedy $\psi = R/D = \infty$. Dla kolumny odpędowej przyjmujemy analogicznie brak odpływu cieczy wyczerpanej ($W = 0$) i $\psi' = L'/W = \infty$. W takim przypadku obie linie operacyjne pokrywają się z przekątną. Minimalną liczbę półek teoretycznych wyznaczylibyśmy wrysowując schodki między przekątną a linią równowagi (rys. V-15) Wykorzystując równanie Fenskego [równ. (II-18)] na linię równowagi, minimalną liczbę półek teoretycznych można obliczyć z zależności:

$$n_{\min} + 1 = \frac{\log \left[\frac{x_{AD} (1 - x_{AW}) / x_{AW} (1 - x_{AD})}{\log \alpha} \right]}{\log \alpha} \quad (V-42)$$

Chcąc wyznaczyć teraz liczbę półek teoretycznych przy dowolnym ψ posłużymy się wykresem podającym zależność $(n_t - n_{\min}) / (n_t + 2) = f \left[\frac{(\psi - \psi_{\min})}{(\psi + 1)} \right]$ (rys. IV-11).



Rys. V-15. Graficzne wyznaczenie minimalnej liczby póltek teoretycznych

Metoda ta, uwzględniająca skład i stan kaloryczny surówki tylko poprzez ψ_{\min} , powinna być traktowana jako przybliżona; ze względu na swoją prostotę i szybkość jest jednak chętnie stosowana, szczególnie przy obliczeniach szacunkowych.

V.5. WPŁYW POSZCZEGÓLNYCH PARAMETRÓW NA LICZBĘ PÓLEK TEORETYCZNYCH. BILANSE MASOWE I CIEPLNE

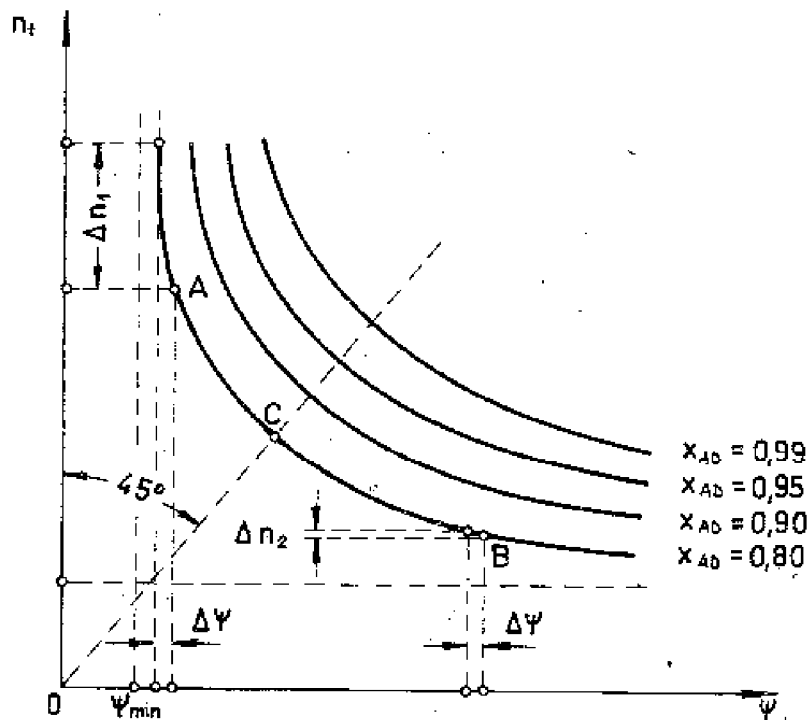
Czystość produktów, a więc stężenia x_{AW} i x_{AD} oraz skład surówki x_{AF} , są najczęściej określone wymaganiami technologii, natomiast wartość powrotu ψ jest dobierana przez projektanta. W pewnej mierze dotyczy to również stanu kalorycznego surówki q .

Wszystkie podane wyżej parametry wpływają bardzo wyraźnie na liczbę póltek teoretycznych, na wielkość aparatów cieplnych oraz na koszty eksploatacyjne instalacji.

V.5.1. Dobór powrotu

Powrót $\psi = R/D$ musi być zawarty w przedziale:

$$\psi_{\min} < \psi < \psi_{\max} = \infty$$



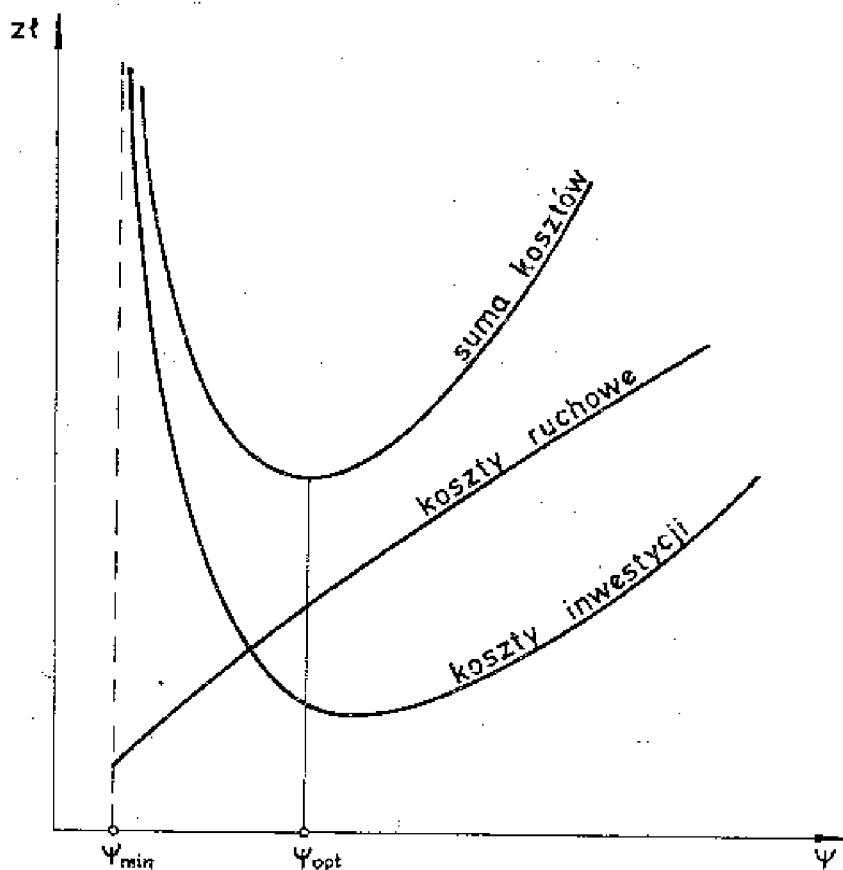
Rys. V-16. Zależność liczby pólk teoretycznych n_t od powrotu ψ

Jak już wiadomo, w jednym skrajnym przypadku kolumna musiałaby być nieskończenie duża, w drugim - najmniejsza, lecz nie odbieralibyśmy ani destylatu, ani cieczy wyczerpanej. Na rysunku V-16 podano dla przykładu związek między powrotem ψ a liczbą pólk teoretycznych. Każda z linii, wykreślona dla stałego stężenia destylatu, ograniczona jest odpowiednią odciętą ψ_{\min} i rzędną n_{\min} . Im większa jest wymagana czystość destylatu (większe x_{AD}), tym większe są wartości minimalne ψ oraz n i cała linia przesuwa się ku górze. Jak widać z wykresu, dla założonej wartości x_{AD} można znaleźć wiele (ściśle - nieskończenie wiele) wartości ψ i odpowiadających im liczb pólk teoretycznych. Ogólnie można stwierdzić, że przy niskim powrocie (punkt A na rys. V-16) otrzymamy dużą liczbę pólk, a przy wysokim (punkt B) - małą. Dla powrotu zbliżonego do wartości minimalnej (punkt A) zmiana ψ o $\Delta\psi$ spowoduje znaczną zmianę liczby pólk teoretycznych przy założonym stężeniu destylatu. (W kolumnie o danej liczbie pólk, zbudowanej dla parametrów odpowiadających punktowi A, zmiana ψ , wywołana np. wahaniami ruchowymi, spowoduje znaczną zmianę składu produktów). Takie same wahania $\Delta\psi$ w obszarze dużych wartości powrotu (punkt B) spowodują tylko nieznaczne zmiany.

Tak więc do zagadnienia doboru ψ można podejść również od strony możliwości regulacji kolumny. W pierwszym przypadku uzyskamy układ o dużej czułości regulacyjnej, w drugim - układ bezwładny.

Uwzględniając oba te czynniki, a mianowicie zmiany składu i możliwości regulacji, kolumnę będziemy projektować najczęściej dla warunków pośrednich, dobierając punkt pracy leżący w pobliżu przecięcia krzywej $n_t = f(\psi)$ z przekątną (punkt C). Celowe jest uzależnienie doboru powrotu od efektów ekonomicznych i dobranie takiej jego wartości, przy której suma kosztów da minimum.

W tym celu należy zestawić koszty eksploatacyjne (koszt przetłaczania, koszt pary grzejnej i wody chłodzącej oraz koszt obsługi) i koszty inwestycyjne. Dla wartości ψ_{\min} kolumna wypadnie nieskończenie duża, a w miarę wzrostu ψ będą wzrastać wymiary kotła i skraplacza. Wartości obu kosztów i ich sumy nanosi się na wykres (rys. V-17). Powrót, dla którego wystąpi minimum na



Rys. V-17. Wyznaczanie optymalnego powrotu na podstawie kalkulacji kosztów

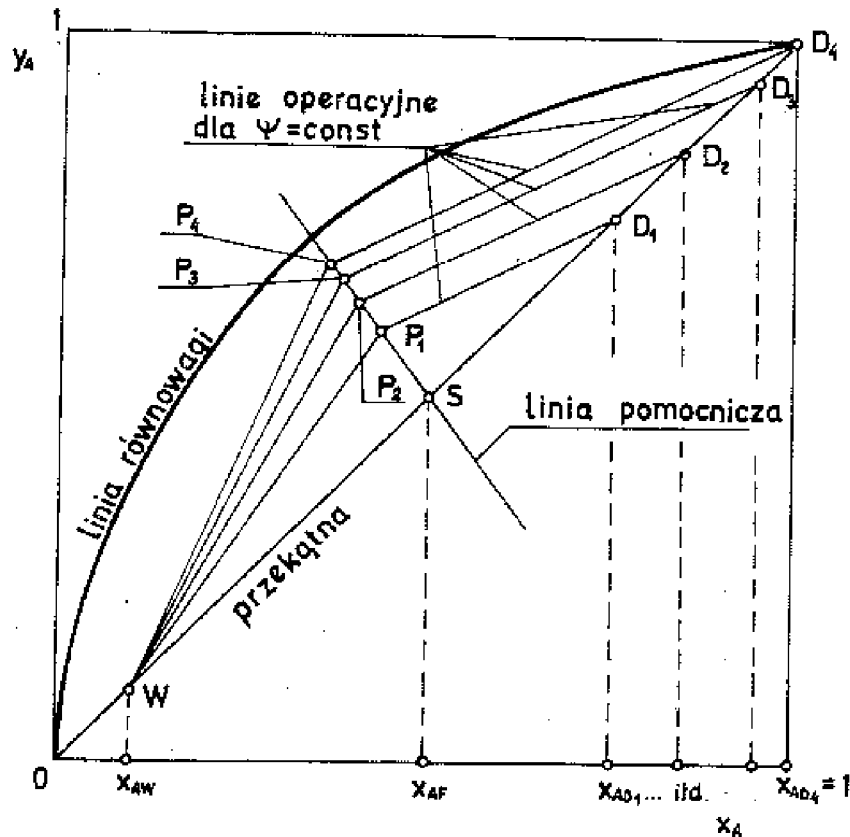
krzywej kosztów sumarycznych, będziemy uważać za optymalny. W literaturze można znaleźć wiele informacji o pracy rozmaitych kolumn rektyfikacyjnych. Dane te w wielu przypadkach mogą być również pomocne przy doborze powrotu. Gilliland na podstawie analizy pracy istniejących kolumn rektyfikacyjnych doszedł do wniosku, że powrót, który można uważać za optymalny, powinien mieścić się w granicach:

$$0,1 < \frac{\psi_{\text{opt}} - \psi_{\text{min}}}{\psi_{\text{min}} + 1} < 0,3$$

Natomiast dla kolumn przerabiających produkty naftowe wartości $z = \psi/\psi_{\min}$ powinny być zawarte w granicach $1,1 < z < 1,5$.

V.5.2. Wpływ czystości produktów na liczbę póltek teoretycznych

Zwiększenie czystości produktów powoduje, że punkty W i D (rys. V-18) będą się przesuwają ku końcowi i początkowi linii równowagi. Przy stałym po-

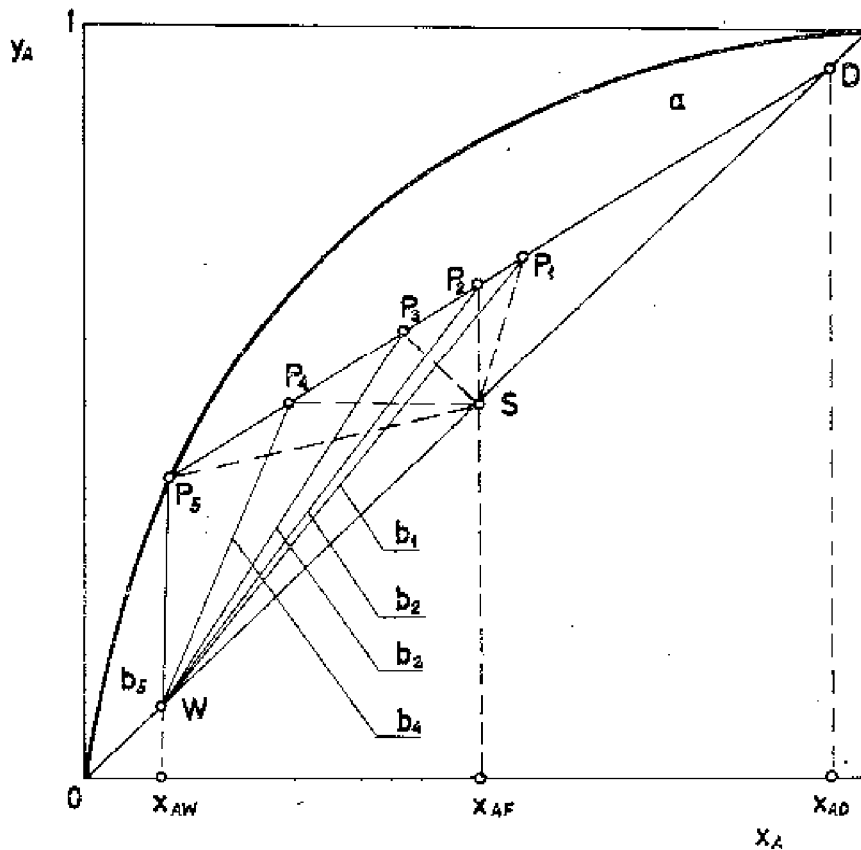


Rys. V-18. Wpływ zawartości składnika lotniejszego w destylacie na położenie linii operacyjnych przy stałym powrocie ψ

wrocie ψ i tym samym stanie kalorycznym surówki zwiększenie x_{AD} musi spowodować przesunięcie się linii operacyjnych w kierunku linii równowagi. Z przebiegu linii operacyjnych widać (rys. V-18), że w miarę wzrostu zawartości składnika lotniejszego w destylacie liczba póltek teoretycznych w obu częściach kolumny będzie wzrastać. Dla $x_{AD} = x_{AD_4} = 1$ linia operacyjna przecina się z linią równowagi (punkt D_4) i liczba póltek wzrośnie do nieskończoności. Widzimy więc, że w każdym układzie rektyfikacyjnym musi obowiązywać nierówność $x_{AD} < 1$. Analogicznie dla cieczy wyczerpanej obowiązuje $x_{AW} > 0$. Z powyższych rozważań wynika, że w miarę wzrostu wymagań dotyczących czystości produktów zwiększają się wymiary kolumny oraz koszt całej instalacji.

V.5.3. Wpływ stanu kalorycznego surówki na liczbę póltek teoretycznych

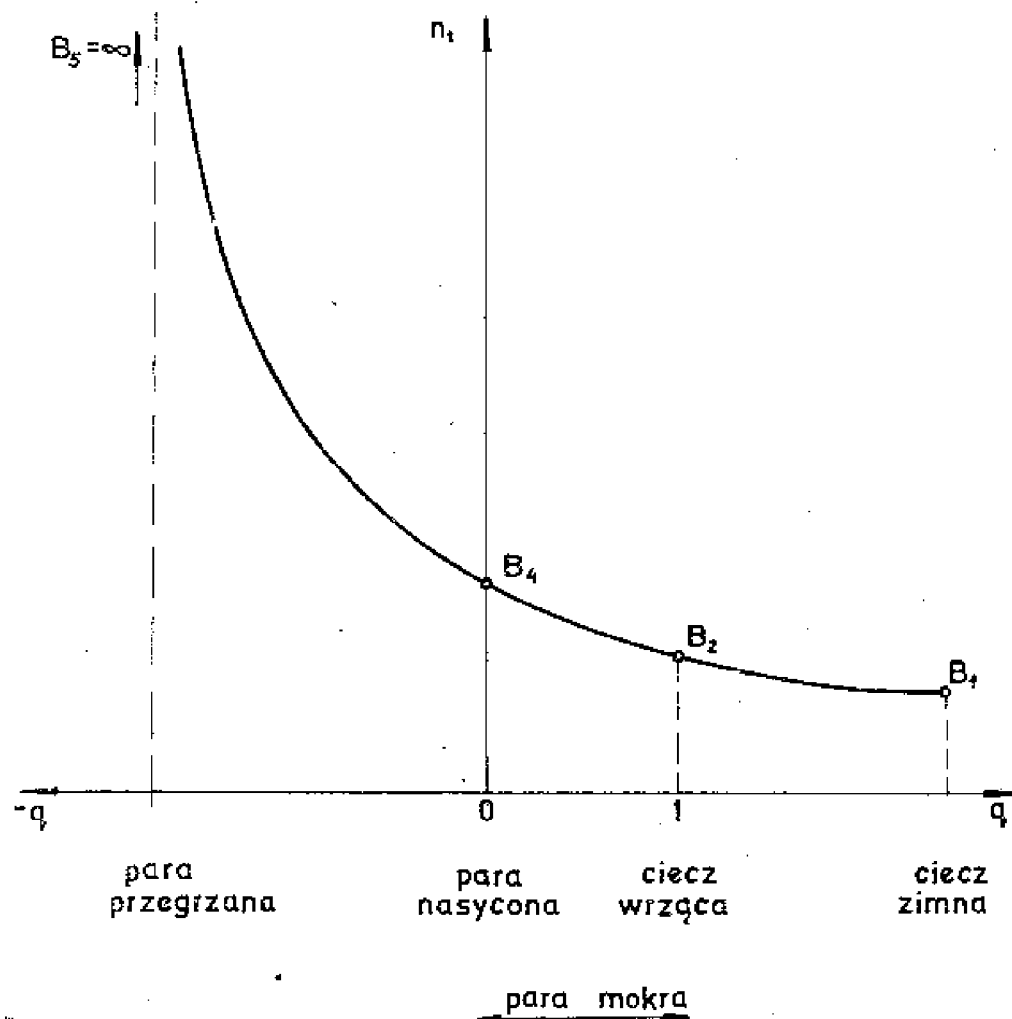
Położenie linii operacyjnych dla różnych stanów kalorycznych surówki przy stałym powrocie ψ i stałych stężeniach x_{AF} , x_{AD} i x_{AW} pokazano na rys. V-19. Linia operacyjna kolumny wzmacniającej (linia a) przy stałych



Rys. V-19. Wpływ stanu kalorycznego surówki na położenie linii operacyjnych

ψ i x_{AD} przebiega zawsze jednakowo. Natomiast linie operacyjne kolumny odpędowej (linie b) w miarę wzrostu temperatury surówki [coraz mniejsze $q = (i'' - i_S)/(i'' - i')$] przebiegają coraz stromiej. Wrysowując teraz schodki między linią równowagi a poszczególnymi liniami operacyjnymi, można otrzymać zależność liczby pólk teoretycznych od stanu kalorycznego surówki. Zależność taką przedstawiono na rys. V-20. Dla surówki zimnej (punkt P_1 na rys. V-19) otrzymamy najmniejszą liczbę pólk teoretycznych w kolumnie górnej, a linia operacyjna kolumny dolnej będzie przebiegać najbliższej przekątnej. Niech temu stanowi odpowiada punkt B_1 na rys.

V-20. W przypadku zasilania kolumny surówką ciekłą w stanie wrzenia uzyskamy punkt B_2 , a dla pary nasyconej - B_4 . Przy odpowiednio silnym przegrzaniu surówki może się okazać, że linie operacyjne przemną się na linii równowagi (punkt P_5 na rys. V-19) i liczba pólk wzrośnie do nieskończoności (punkt $B_5 = \infty$ na rys. V-20).



Rys. V-20. Wpływ stanu kalorycznego surówki na liczbę pólek teoretycznych (przy stałych ψ , x_{AF} , x_{AD} i x_{AW})

V.5.4. Bilans masowy i cieplny instalacji rektyfikacji ciągłej dwuskładnikowej

Bilans masowy całej instalacji (rys. V-1) ma postać:

$$S = D + W \quad (V-43)$$

a bilans składnika lekkiego:

$$Sx_{AF} = Dx_{AD} + Wx_{AW} \quad (V-44)$$

Dwa ostatnie równania pozwalają wyliczyć natężenie przepływu uzyskiwanego destylatu:

$$D = S \frac{x_{AF} - x_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}} \quad (V-45)$$

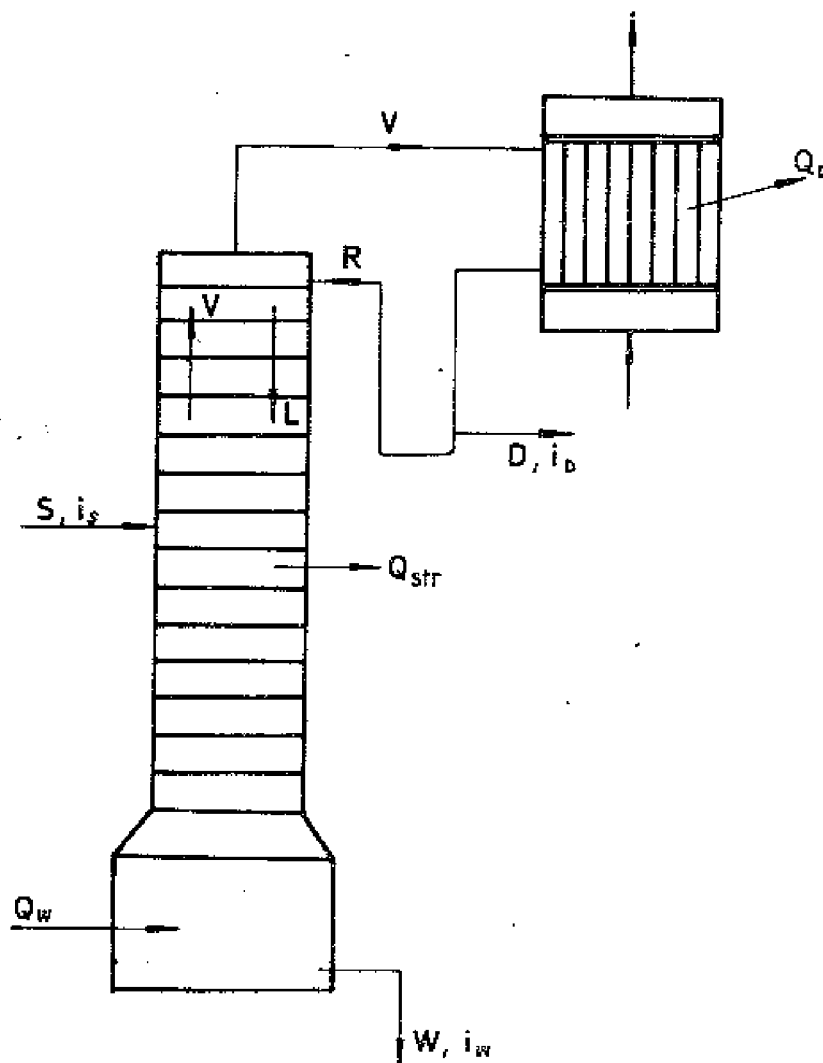
lub natężenie przepływu cieczy wyczerpanej:

$$W = S \frac{x_{AD} - x_{AF}}{x_{AD} - x_{AW}} \quad (V-46)$$

Przy użyciu udziałów masowych u_A otrzymamy natężenia przepływu wyrażone w kg/h, a równania (V-45) i (V-46) przejdą w:

$$G_D = G_S \frac{u_{AF} - u_{AW}}{u_{AD} - u_{AW}} \quad (V-47)$$

oraz



Rys. V-21. Oznaczenia do bilansu cieplnego

$$G_W = G_S \frac{u_{AD} - u_{AF}}{u_{AD} - u_{AW}} \quad (V-48)$$

Bilans cieplny instalacji pozwala wyznaczyć zapotrzebowanie ciepła dostarczanego do kotła oraz odbieranego w kondensatorze. Przy oznaczeniach jak na rys. V-21 przyjmie on postać:

$$Si_S + Q_W = Di_D + Wi_W + Q_D + Q_{str} \quad (V-49)$$

(i oznacza entalpię molową).

Ilość ciepła odbieranego w skraplaczu przy założonej całkowitej kondensacji obliczymy z zależności:

$$Q_D = Vr \quad (V-50)$$

Pamiętając, że $V = D + R$ oraz że $\psi = R/D$, otrzymamy:

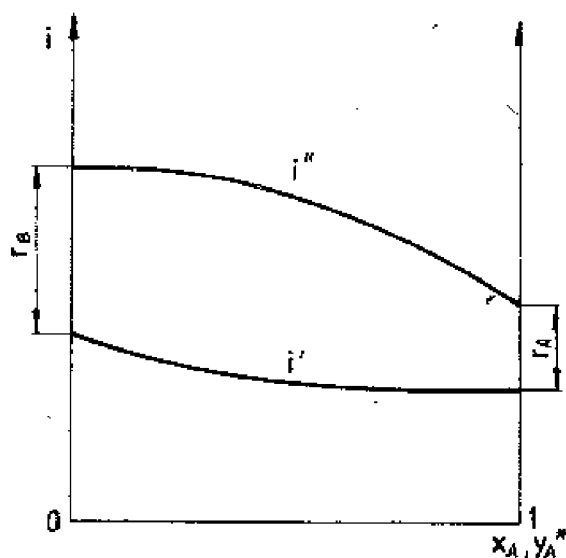
$$Q_D = D(\psi + 1)r \quad (V-51)$$

Wstawiając zależność (V-51) do równania bilansowego (V-49), obliczymy ciepło dostarczone do kotła:

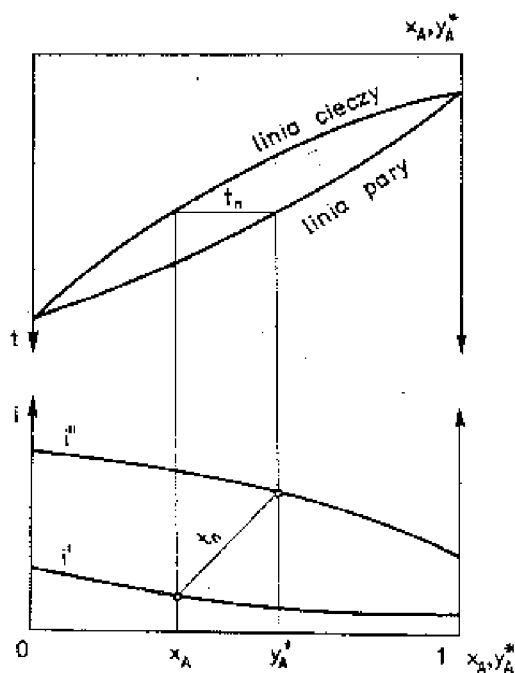
$$Q_W = Di_D + Wi_W + D(\psi + 1)r + Q_{str} - Si_S$$

V.6. WYZNACZANIE LICZBY PÓLEK TEORETYCZNYCH METODĄ PONCHONA I SAVARITA

Metoda ta posługuje się również pojęciem półki teoretycznej i oparta jest na postępowaniu „z półki na półkę”, podobnie jak metody McCabe’a-Thielego czy Sorela. O ile jednak dotychczas omawiane metody opierały się tylko na bilansach masowych, eliminując bilansowanie cieplne przez przyjęcie ekwimolarności procesu (patrz reguła Troutona, p. IV.1), to metoda Ponchona i Savarita nie korzysta z tego uproszczenia. Ma to szczególne znaczenie w przypadku rektyfikacji mieszanin składników o silnie różniących się temperaturach wrzenia i związanych z tym dużych różnic temperatur wzdłuż kolumny. Możliwość stosowania tej metody ograniczona jest, niestety, do mieszanin, których własności cieplne są dokładnie znane, wymaga bowiem ona dysponowania wykresem i , (x_A, y_A^*) , tj. wykresem entalpii molowej mieszaniny zarówno ciekłej jak i gazowej w zależności od składu, lub też danych pozwalających taki wykres sporządzić. Na rysunku V-22 pokazano dla przykładu przebieg linii entalpii cieczy wrzącej i' i pary nasyconej i'' . Na rysunku V-23 podano przebieg izoterm na wykresie i , (x_A, y_A^*) oraz sposób ich wyznaczania na podstawie wykresu t , (x_A, y_A^*) .



Rys. V-22. Linie entalpii cieczy i pary w zależności od składu



Rys. V-23. Wyznaczanie przebiegu izoterm w układzie entalpowym na podstawie wykresu $t, (x_A, y_A^*)$

Izotermy na wykresie $i, (x_A, y_A^*)$ są zawsze odchylone od pionu, jeśli ma obowiązywać $y_A^* > x_A$, tj. para ma zawierać więcej składnika lotniejszego niż ciecz, z którą jest w równowadze. Tylko dla czystych składników i azeotropu będziemy mieli pionowe izotermy, bo wtedy $y_A^* = x_A$.

V.6.1. Bilans cieplny

Jak już podano, zasadą metody Ponchona i Savarita jest powiązanie bilansów: masowego i cieplnego. Wykorzystując równania (V-43) i (V-44), bilans masowy składnika A dla całej kolumny można napisać w postaci:

$$(D+W)x_{AF} = Dx_{AD} + Wx_{AW} \quad (V-52)$$

co można zapisać jako:

$$D(x_{AD} - x_{AF}) = W(x_{AF} - x_{AW}) \quad (V-53)$$

Bilans cieplny, przy założeniu $Q_{str} = 0$, zgodnie z równ. (V-49) przyjmie postać:

$$Si_S + Q_W = Di_D + Wi_W + Q_D \quad (V-54)$$

Podstawiając w ostatnim równaniu $S = D + W$, otrzymamy:

$$Di_S + Wi_S + Q_W = Di_D + Wi_W + Q_D \quad (V-55)$$

Wprowadzając następujące oznaczenia:

$$\left. \begin{aligned} q_W &= \frac{Q_W}{W} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol cieczy wyczerpanej}} \right] \\ q_D &= \frac{Q_D}{D} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol destylatu}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (V-56)$$

równanie (V-55) napiszemy w postaci:

$$Di_S + Wi_S + Wq_W = Di_D + Wi_W + Dq_D \quad (V-57)$$

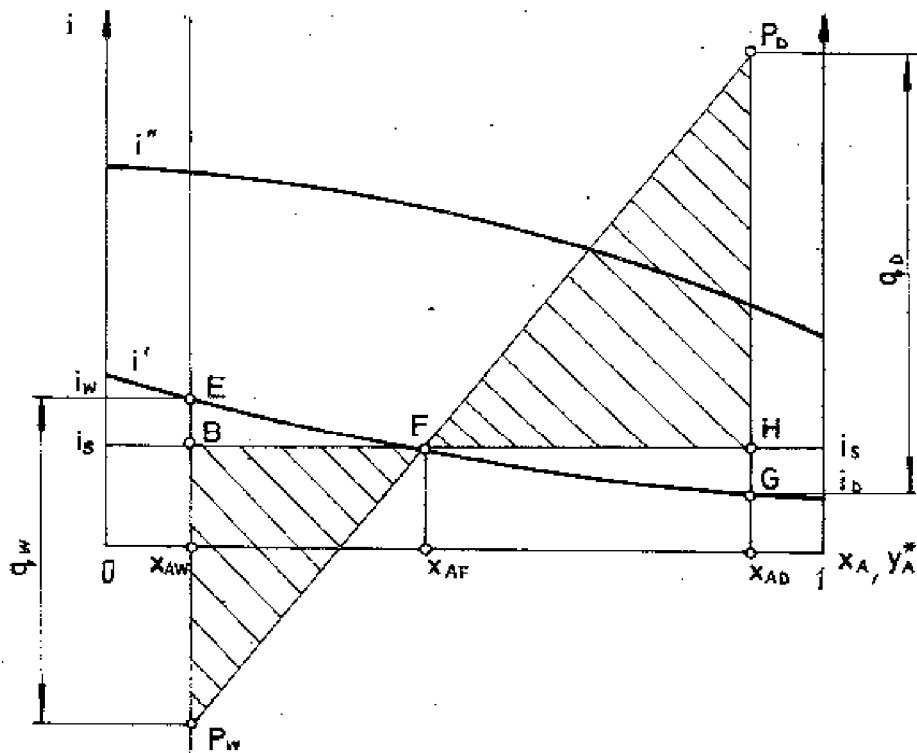
i po przekształceniu:

$$W(i_S + q_W - i_W) = D(i_D + q_D - i_S) \quad (V-58)$$

Dzieląc z kolei ostatnią zależność przez równ. (V-53) uzyskamy:

$$\frac{i_D + q_D - i_S}{x_{AD} - x_{AF}} = \frac{i_S + q_W - i_W}{x_{AF} - x_{AW}} \quad (V-59)$$

Równanie (V-59), które powstało z powiązania bilansu masowego z cieplnym, ma swoją interpretację geometryczną na wykresie entalpowym (rys. V-24). Zauważmy stężenia x_{AW} , x_{AD} i x_{AF} i odmierzymy odcinki $x_{AD} - x_{AF}$ oraz



Rys. V-24. Wykres entalpowy wynikający z bilansu kolumny rektyfikacyjnej

$x_{AF} - x_{AW}$. Rzutując punkty odpowiadające stężeniom x_{AD} , x_{AF} i x_{AW} na linię entalpii cieczy, otrzymamy punkty G, F i E, określające wartości entalpii destylatu i_D , wprowadzonej do kolumny surówki i'_F (przy założeniu, że surówka dopływa jako ciecz wrząca) oraz cieczy wyczerpanej i_W . Z punktu G odmierzymy pionowo w górę wartość $q_D = Q_D/D$. Otrzymamy w ten sposób punkt P_D . Podobnie z punktu E odmierzymy w dół wartość $q_W = Q_W/W$, a otrzymany punkt nazwijmy P_W . Rozpatrzmy teraz dwa trójkąty ΔP_WBF i ΔP_DHF (rys. V-24). Z rysunku widać, że:

$$HP_D = q_D - (i_S - i_D) = q_D + i_D - i_S, \quad \text{a} \quad HF = x_{AD} - x_{AF}$$

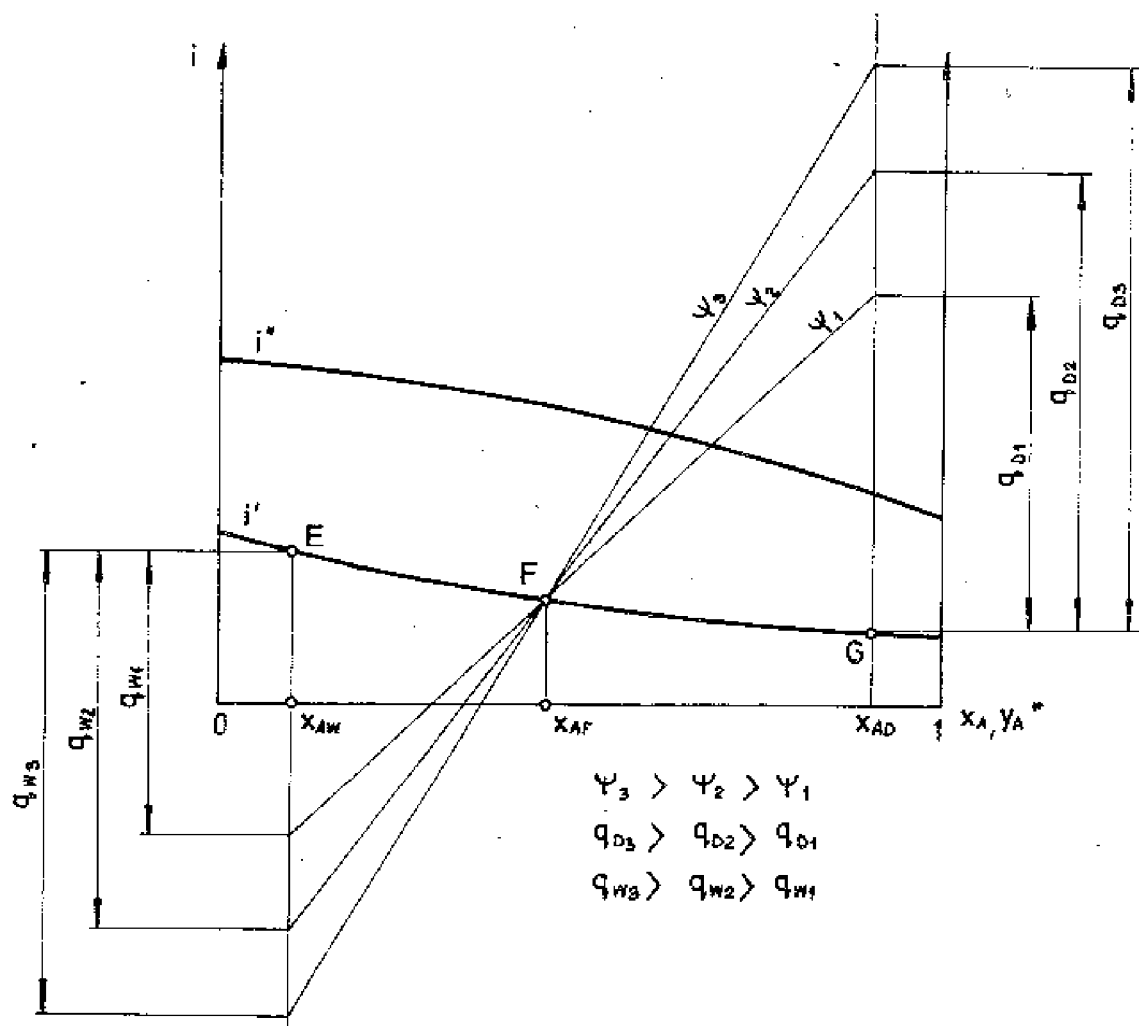
oraz że

$$BP_W = q_W - (i_W - i_S) = q_W + i_S - i_W, \quad \text{a} \quad FB = x_{AF} - x_{AW}$$

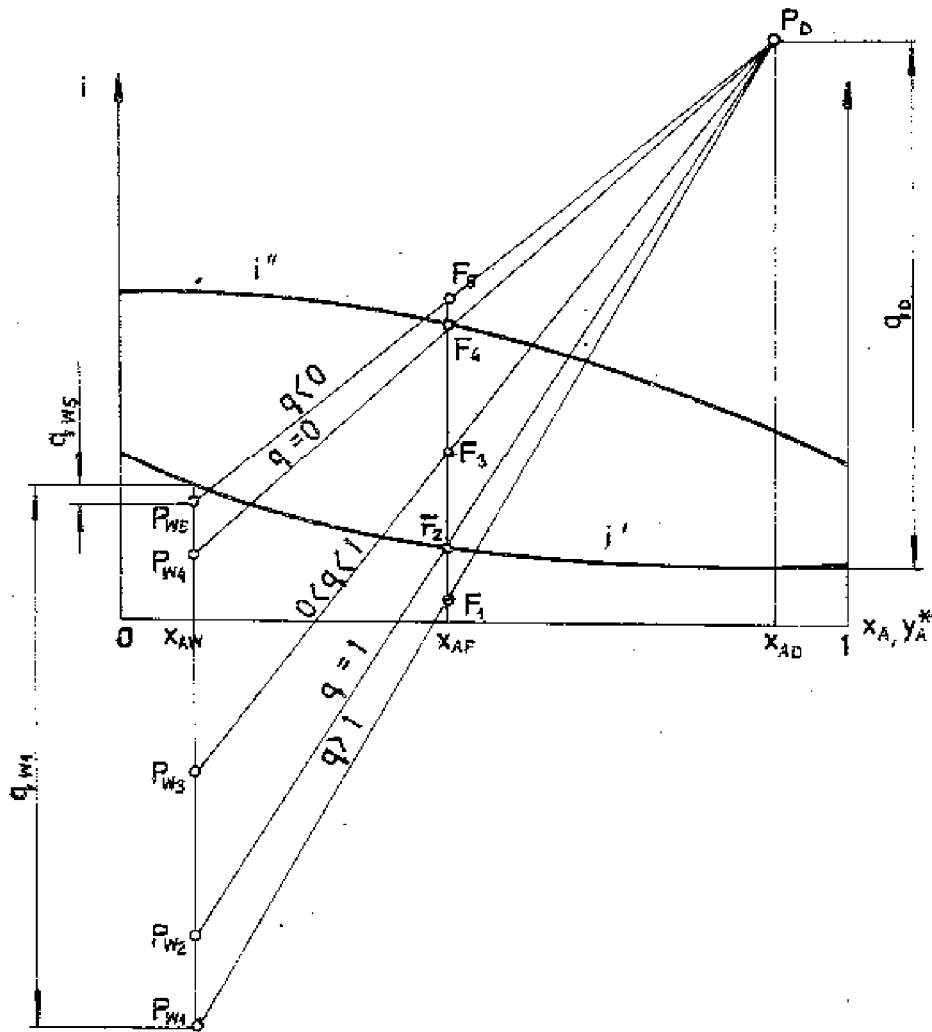
Aby spełniona była równość (V-59), musi zachodzić zależność:

$$\frac{HP_D}{HF} = \frac{BP_W}{FB}$$

a więc trójkąty ΔP_WBF i ΔP_DHF muszą być podobne, czyli punkty P_D , F i P_W muszą leżeć na tej samej prostej. Podana konstrukcja wyznacza dwa punkty P_D i P_W , które będziemy nazywać biegunami - górnym i dolnym. Punkty te będą miały zasadnicze znaczenie dla dalszego postępowania. Należy zwrócić uwagę, że wielkość q_D , a więc ilość ciepła odbieranego w skraplaczu, zależy od stosowanego powrotu i rośnie wraz ze wzrostem ψ . Posługując się metodą graficzną łatwo wykazać, że musi wtedy również wzrastać ilość ciepła dostarczonego do kotła. Na rysunku V-25 pokazano, jak wzrasta q_W przy zwiększaniu q_D przy stałych wartościach x_{AF} , x_{AD} i x_{AW} . Podobnie można przedstawić, jak będzie się zmieniać wartość q_W w przypadku, gdy ilość odbieranego ciepła w skraplaczu pozostanie stała ($q_D = \text{const}$), a będzie się zmieniać stan kaloryczny surówki przy zachowaniu stałych wartości x_{AF} , x_{AD} i x_{AW} . W takim przypadku poprzednio omawiana konstrukcja pozostanie bez zmiany,



Rys. V-25. Wpływ wartości powrotu na wartości q_D i q_W



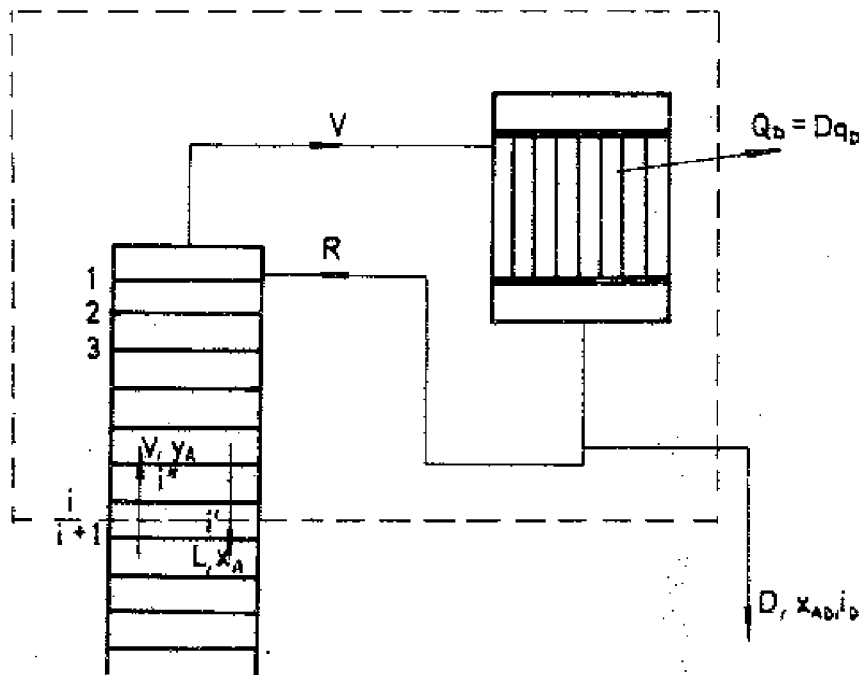
Rys. V-26. Wpływ stanu kalorycznego surówki na wartość q_w przy stałym powrocie

Jedynie punkt F wyznaczający entalpię dopływającej surówki będzie przyjmować różne położenia. Na rysunku V-26 prosta $P_D P_{W1}$ odpowiada surówce doprowadzanej jako ciecz „zimna” ($q > 1$), a $P_D P_{W5}$ - surówce dopływającej pod postacią pary przegrzanej ($q < 0$). Na rysunku zaznaczono również przebieg linii przy zasilaniu cieczą wrzącą, parą mokrą i parą nasyconą suchą. Z rysunku widać, że najwięcej ciepła należy dostarczyć do kotła w przypadku zasilania kolumny cieczą zimną, a najmniej - gdy surówka dopływa jako para przegrzana.

V.6.2. Linie operacyjne

Jeżeli bilanse: cieplny i masowy napiszemy dla dowolnego przekroju między dwiema sąsiednimi półkami kolumny górnej (rys. V-27), otrzymamy zależność między parametrami pary i cieczy w tym przekroju. Bilans masowy napiszemy w postaci:

$$V = L + D \quad (V-60)$$



Rys. V-27. Oznaczenia do bilansu cieplnego kolumny wzmacniającej

a bilans masowy składnika A jako:

$$Vy_A = Dx_{AD} + Lx_A \quad (V-61)$$

Wykorzystując zależność (V-60), równ. (V-61) można przedstawić w postaci:

$$D(x_{AD} - y_A) = L(y_A - x_A) \quad (V-62)$$

Bilans cieplny przyjmie postać:

$$Vi'' = Li' + Di_D + Dq_D \quad (V-63)$$

Podstawiając do równ. (V-63) związek (V-60) i przekształcając, otrzymamy:

$$D(i_D + q_D - i'') = L(i'' - i') \quad (V-64)$$

Podzielimy teraz równ. (V-64) przez równ. (V-62):

$$\frac{i_D + q_D - i''}{x_{AD} - y_A} = \frac{i'' - i'}{y_A - x_A} \quad (V-65)$$

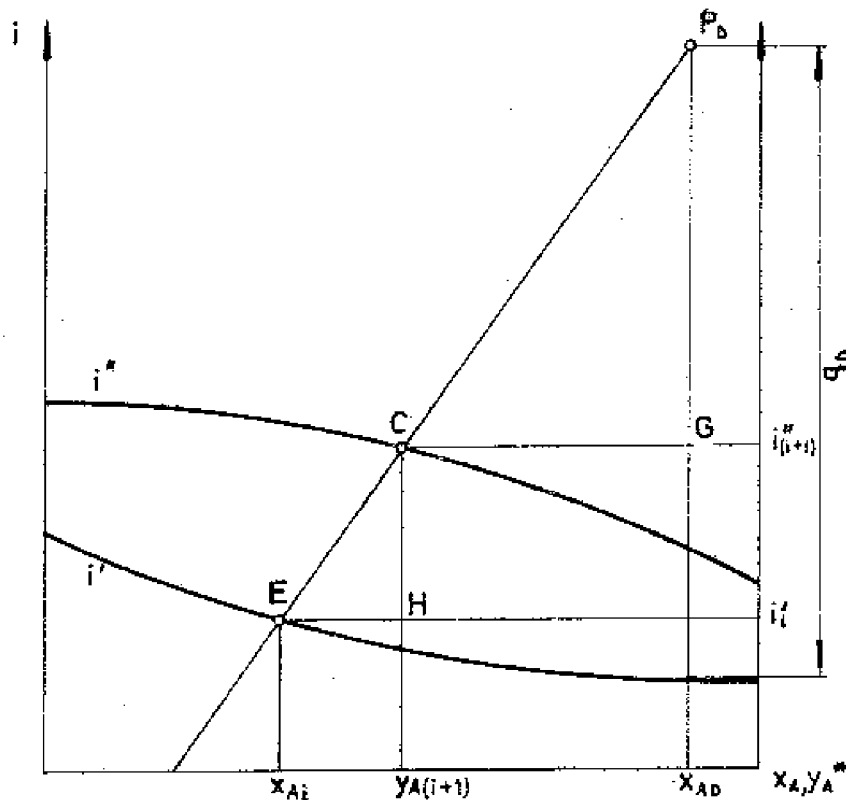
Ostatnią zależność otrzymaliśmy wykonując bilanse w dowolnym przekroju kolumny górnej, a więc każdy przekrój między dwiema dowolnymi półkami kolumny będzie ją spełniał. Równanie (V-65), podające związek między stężeniami x_A

i y_A spotykających się między półkami cieczy i gazu oraz odpowiadającymi im entalpiami i' oraz i'' , jest równaniem linii operacyjnej kolumny górnej.

Przy numeracji półek w kolumnie wzmacniającej od góry, pod półką i -tą spotykają się para o stężeniu $y_{A(i+1)}$ z cieczą o stężeniu x_{Ai} . Dla tego przekroju równanie (V-65) przyjmie postać:

$$\frac{i_D + q_D - i''_{i+1}}{x_{AD} - y_{A(i+1)}} = \frac{i''_{i+1} - i'_i}{y_{A(i+1)} - x_{Ai}} \quad (V-66)$$

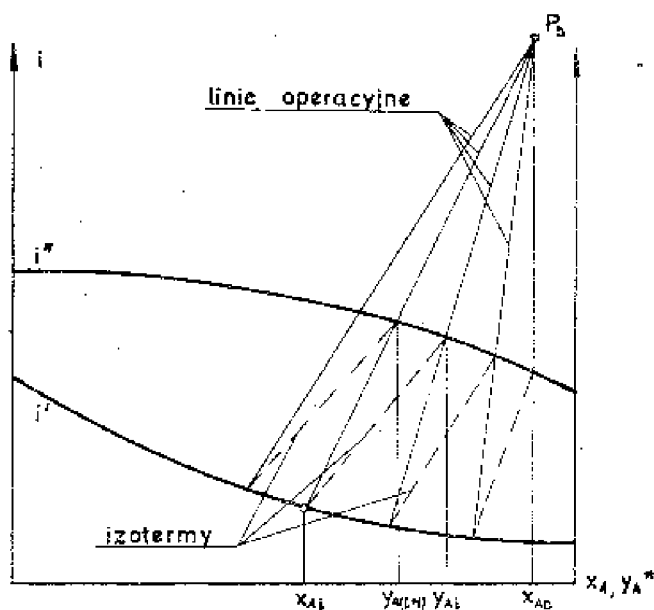
Chcąc znaleźć interpretację graficzną równania (V-66), wykreślmy w układzie $i, (x_A, y_A^*)$ linię przechodzącą przez punkt P_D (rys. V-28).



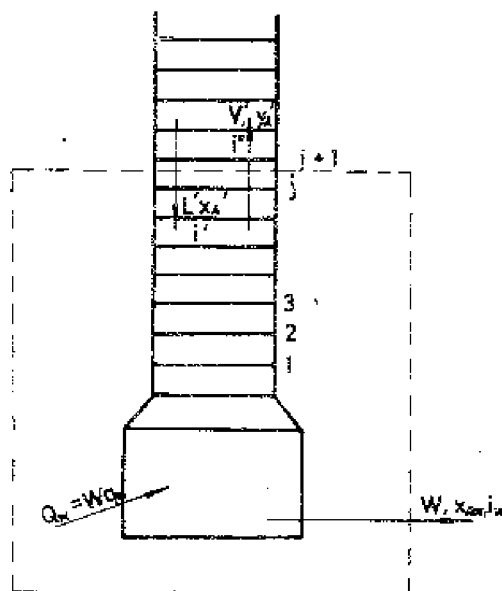
Rys. V-28. Interpretacja graficzna równania linii operacyjnej [równ. (V-66)]

Z rysunku widać, że lewa strona równ. (V-66) odpowiada stosunkowi odcinków $P_D G : GC$, a prawa strona - stosunkowi odcinków $CH : HE$. Aby równanie (V-66) było spełnione, musi obowiązywać podobieństwo trójkątów $\triangle P_D G C$ i $\triangle C H E$. Zajdzie ono wtedy, gdy punkty P_D, C i E będą leżały na jednej prostej. Widzimy więc, że prosta $P_D E$ przechodząca przez górny biegun P_D spełnia równ. (V-66), jest więc linią operacyjną. Ponieważ taki sam związek obowiązuje w każdym przekroju, wartości dla różnych przekrojów znajdziemy na pęku prostych pociągniętych z bieguna P_D . Każda taka linia odpowiada jednemu przekrojowi i wyznacza odpowiadające sobie wartości y_A, x_A i odpowiadające im i'' oraz i' .

Warunkiem pęku jest, by stężenia y_{Ai} i x_{Ai} leżały na tej samej izotermie (na każdej półce teoretycznej następuje osiągnięcie stanu równowagi i wyrównanie temperatur cieczi i pary). Wykres taki (rys. V-29) podaje nie tylko zależność y_A od x_A w poszczególnych przekrojach między półkami, ale równocześnie przynależne entalpie. W miejsce jednej linii operacyjnej $y_A = f(x_A)$ występuje teraz pęk linii prostych.



Rys. V-29. Przebieg linii operacyjnych w kolumnie wzmacniającej



Rys. V-30. Oznaczenia do bilansu cieplnego kolumny odpędowej

W zupełnie analogiczny sposób bilansując kolumnę odpędową (rys. V-30) można napisać następujące równania:

$$L' = V' + W \quad (V-67)$$

$$L'x'_A = V'y'_A + Wx_{AW} \quad (V-68)$$

$$L'i' + Wq_W = Vi'' + Wi_W \quad (V-69)$$

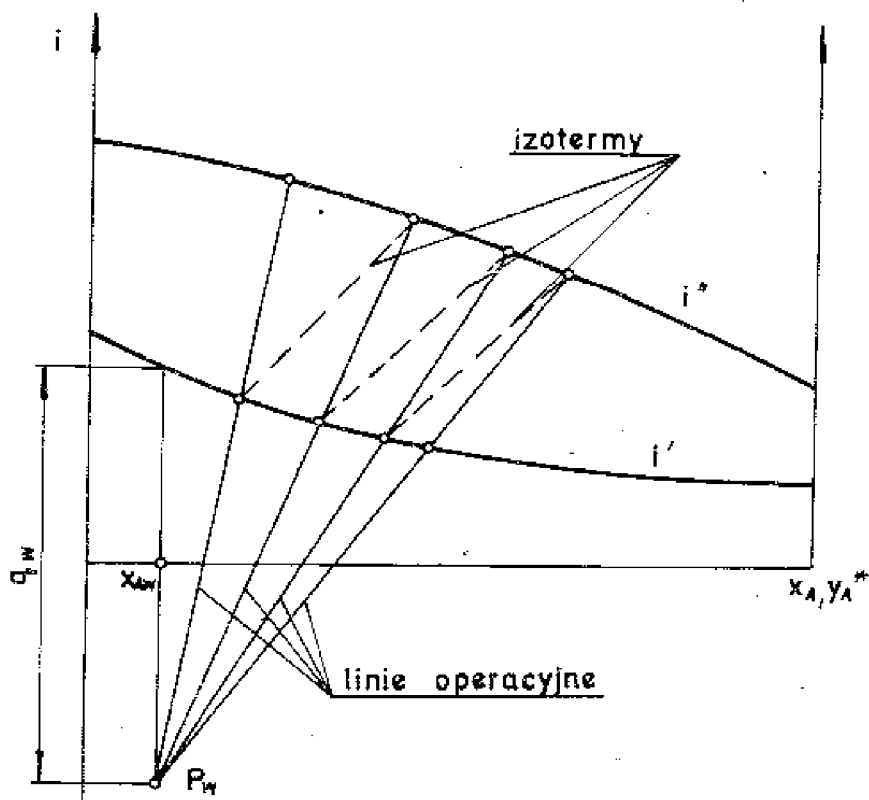
i wykonując podobne przekształcenie otrzymać:

$$\frac{q_W + i' - i_W}{x'_A - x_{AW}} = \frac{i'' - i'}{y'_A - x'_A} \quad (V-70)$$

Numerując półki od dołu, równ. (V-70) napiszemy w postaci:

$$\frac{q_W + i'_{j+1} - i_W}{x'_{A(j+1)} - x_{AW}} = \frac{i''_j - i'_{j+1}}{y'_{Aj} - x'_{A(j+1)}} \quad (V-71)$$

Równanie (V-71), będące równaniem linii operacyjnej kolumny dolnej, ma podobną interpretację graficzną. Linie operacyjne przedstawiają pęk prostych wykreślonych z dolnego bieguna P_W (rys. V-31).



Rys. V-31. Przebieg linii operacyjnych w kolumnie odpędowej

Sprawdźmy jeszcze, jak zmieni się równanie linii operacyjnej wyprowadzone z połączenia bilansu masowego z cieplnym przy upraszczającym założeniu $r_M = \text{const}$ (a więc przy założeniu ekwimolarności procesu). Rozpatrzmy np. równanie (V-65) dla kolumny górnej:

$$\frac{i_D + q_D - i''}{x_{AD} - y_A} = \frac{i'' - i'}{y_A - x_A}$$

Podstawiając w nim:

$$i'' - i' = r_M$$

$$i'' - i_D \approx r_M$$

$$q_D = \frac{q_D}{D} = \frac{V r_M}{D}$$

otrzymamy:

$$\frac{\frac{V r_M}{D} - r_M}{x_{AD} - y_A} = \frac{r_M}{y_A - x_A} \quad (V-72)$$

a dzieląc obustronnie przez r_M uzyskamy:

$$\left(\frac{V}{D} - 1\right) (y_A - x_A) = x_{AD} - y_A \quad (V-73)$$

Przekształcając dalej, uzyskamy:

$$\left(\frac{V}{D} - 1\right) y_A - \left(\frac{V}{D} - 1\right) x_A = x_{AD} - y_A \quad (V-74)$$

$$\frac{V}{D} y_A = \left(\frac{V-D}{D}\right) x_A + x_{AD}$$

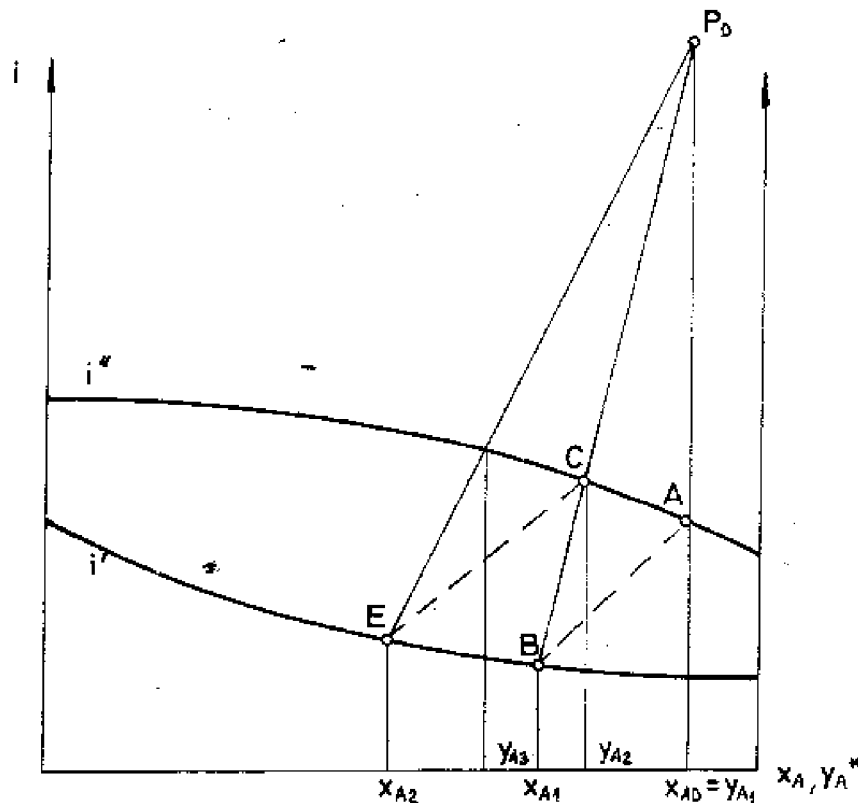
a pamiętając, że $V = R + D$, możemy napisać ostatecznie:

$$y_A = \frac{R}{V} x_A + \frac{D}{V} x_{AD}$$

a więc otrzymaliśmy wcześniej wyprowadzone równanie linii operacyjnej kolumny górnej.

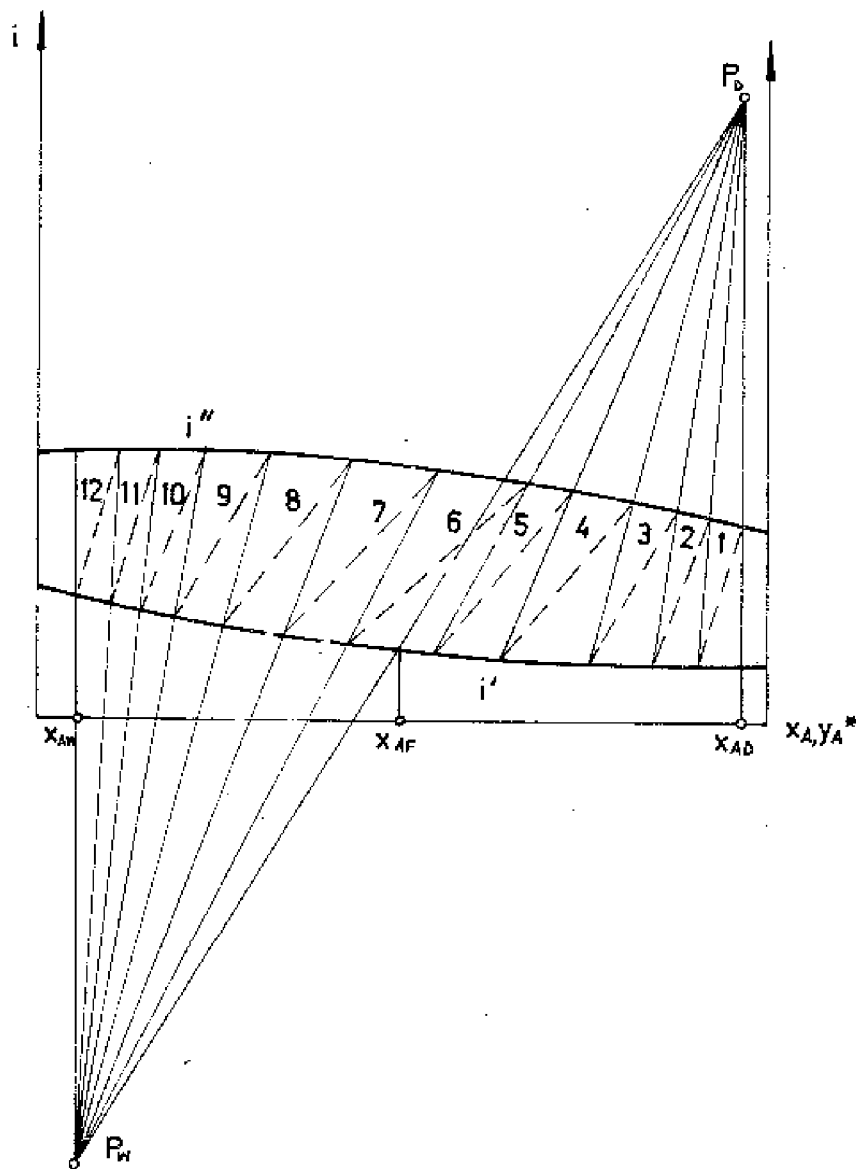
V.6.3. Wyznaczanie liczby pólek teoretycznych

Rozpatrzmy przekrój nad półką pierwszą (najwyższą). Spotykają się w nim para o stężeniu y_{A1} z cieczą o stężeniu x_{AD} , przy czym, jeśli założymy całko-



Rys. V-32. Zasada wyznaczania liczby pólki teoretycznych w kolumnie wzmacniającej

wite skroplenie w skraplaczu, to $y_{A1} = x_{AD}$. Para y_{A1} o entalpii i'' (punkt A na rys. V-32) jest w równowadze z cieczą spływającą z półki pierwszej i ma tę samą temperaturę. Stężenie x_{A1} znajdziemy na izoterme przechodzącej przez punkt A w miejscu przecięcia się jej z linią entalpii cieczy (punkt B). Ciecz ta spotyka się w przekroju pod półką pierwszą z parą o stężeniu y_{A2} uchodzącą z półki drugiej. Łącząc punkt B z biegunem górnym P_D wykreślimy linię operacyjną obrazującą stan w przekroju między półkami 1 i 2. W miejscu przecięcia się linii operacyjnej z linią entalpii pary (punkt C) znajdziemy stężenie y_{A2} . Stężenie x_{A2} wyznaczmy na odpowiedniej izoterme (punkt E) i przez ten punkt wykreślimy kolejną linię operacyjną, łącząc go z biegunem P_D i tak określimy stężenie y_{A3} . W ten sam sposób postępujemy dalej, aż do



Rys. V-33. Wyznaczanie liczby półek teoretycznych metodą Ponchona i Savarita

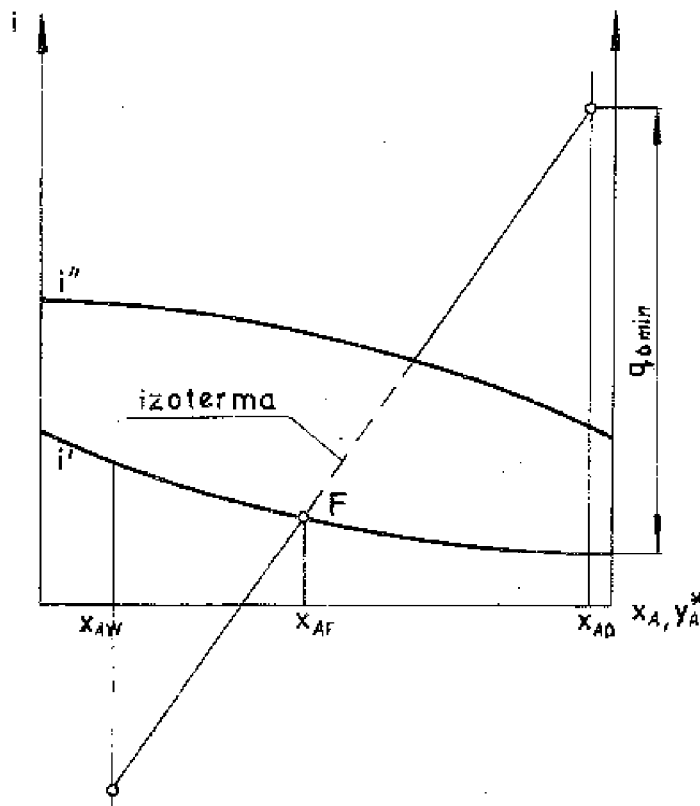
przekroczenia linii łączącej oba bieguny. Od tej chwili postępowanie jest analogiczne, z tym że linie operacyjne wykreślamy przez biegun P_W . Liczba wykreślonych izoterm między liniami operacyjnymi jest szukaną liczbą półek teoretycznych (rys. V-33).

V.6.4. Minimalny i pełny powrót

Już wcześniej pokazano, jak będzie się zmieniać położenie górnego bieguna P_D ze zmianą powrotu (rys. V-25). Z rysunku widać, że im mniejsze jest ψ , tym bardziej stromo przebiega linia P_D-P_W . Z drugiej strony wiadomo, że z minimalnym powrotem mamy do czynienia wtedy, gdy zaniknie siła napędowa procesu. Przy omawianiu innych metod odpowiadało temu zetknięcie się linii operacyjnej z linią równowagi. W metodzie Ponchona i Savarita sytuacji takiej odpowie pokrycie się jednej z linii operacyjnych z izotermą. Wstępnie obliczamy minimalny powrót dla półki zasilanej, a więc przedłużając izotermę przechodzącą przez punkt F (rys. V-34). To położenie linii operacyjnej określi pewną wartość $q_{D \min}$. Ponieważ $q_D = Q_D/D$, $Q_D = Vr_D$, a $V = R + D$, więc:

$$q_{D \min} = r_D (1 + \psi_{\min}^r) \quad (V-75)$$

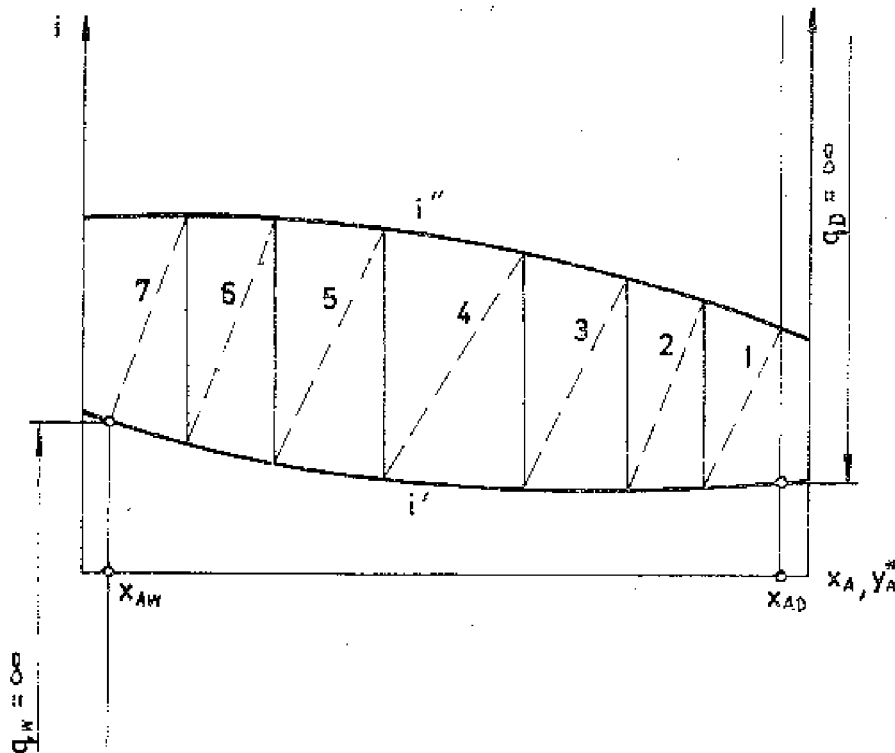
Rozwiązując równanie (V-75) ze względu na ψ_{\min} , otrzymamy:



Rys. V-34. Sposób wyznaczania $q_{D \min}$

$$\psi_{\min} = \frac{q_D \min}{r_D} - 1 \quad (V-76)$$

W innych przekrojach możemy uzyskać inne ψ_{\min} , ze względu na zmieniającą się wartość ciepła parowania. Wartość powrotu należy więc tak dobrać, by bieguny górny P_D i dolny P_W leżały poza punktami przecięcia się wszystkich linii wynikających z przedłużenia izoterm z prostymi prostopadłymi do osi odciętych, poprowadzonymi z punktów x_{AD} i x_{AW} .



Rys. V-35. Wyznaczanie minimalnej liczby pól teoretycznych przy nieskończeniu dużym powrocie

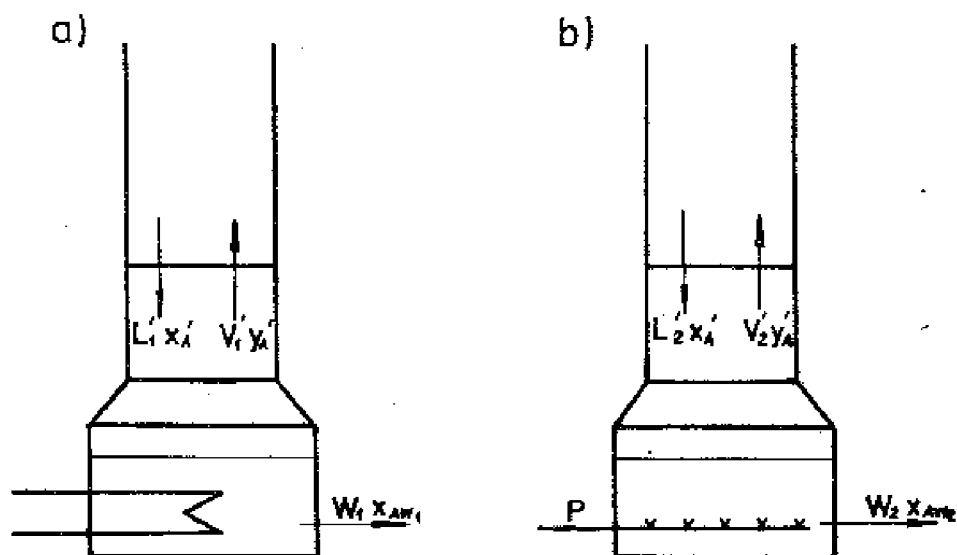
Dla pełnego powrotu $D=0$ i $q_D = \infty$. Podobnie, $W=0$ i $q_W = \infty$. Bieguny P_D i P_W leżą w nieskończoności, a więc linie operacyjne są prostopadłe do osi odciętych i równoległe do siebie. Konstrukcja „schodkowa” wykonana dla takiego przypadku (rys. V-35) da minimalną liczbę pól teoretycznych.

V.7. REKTYFIKACJA PRZY BEZPRZEPONOWYM OGRZEWANIU PARĄ WODNĄ

Zazwyczaj odparowanie cieczy w kotle kolumny rektyfikacyjnej realizowane jest przy użyciu przeponowego wymiennika ciepła.

Ponieważ ciecz spływająca z najniższej półki jest nieco zimniejsza, musimy doprowadzić tyle ciepła, aby ją podgrzać do temperatury wrzenia oraz wytwo-

rzyć parę w ilości $V' = L' - W$. Czasami, gdy ciecz wyczerpana jest roztworem wodnym o bardzo małym stężeniu składnika lotniejszego (a więc jest prawie czystą wodą), można zastąpić ogrzewanie przeponowe bezpośrednim doprowadzeniem pary grzejnej za pomocą bełkotki. Taki sposób ogrzewania nosi niekiedy nazwę ogrzewania „parą żywą”. Ilość doprowadzonej pary grzejnej musi być tak dobrana, aby jej skroplenie wytworzyło wymaganą ilość ciepła. Na skutek doprowadzenia strumienia pary grzejnej P ilość cieczy wyczerpanej wzrośnie z W_1 na W_2 , a jej stężenie obniży się z x_{AW1} na x_{AW2} . W celu porównania obu przypadków ogrzewania (rys. V-36) wykonajmy bilanse masowe dla obu alternatyw (1 - ogrzewanie przeponowe i 2 - ogrzewanie bezpośrednie):



Rys. V-36. Ogrzewanie przeponowe (a) i bezpośrednie (b) kolumny rektyfikacyjnej

$$(1) \quad L'_1 x'_A = V'_1 y'_A + W_1 x_{AW1} \quad (V-77)$$

$$(2) \quad L'_2 x'_A + P \cdot 0 = V'_2 y'_A + W_2 x_{AW2} \quad (V-78)$$

Stąd równania dolnych linii operacyjnych przyjmą postać:

$$(1) \quad y'_A = \frac{L'_1}{V'_1} x'_A - \frac{W_1}{V'_1} x_{AW1} \quad (V-79)$$

$$(2) \quad y'_A = \frac{L'_2}{V'_2} x'_A - \frac{W_2}{V'_2} x_{AW2} \quad (V-80)$$

Jeżeli założymy, że:

$$\left. \begin{aligned} L'_2 &= L'_1 = L' \\ V'_2 &= V'_1 = V' \end{aligned} \right\} \quad (V-81)$$

$$W_2 x_{AW2} = W_1 x_{AW1}$$

i uzyskamy identyczne postacie równań linii operacyjnych w obu przypadkach, a mianowicie:

$$y'_A = \frac{L'}{V'} x'_A - \frac{W_2}{V'} x_{AW2} = \frac{L'}{V'} x'_A - \frac{W_1}{V'} x_{AW1} \quad (V-82)$$

Linia operacyjna opisana równaniem (V-82) przecie przekątną w punkcie o współrzędnej x_{AW1} . Widzimy więc, że linia operacyjna w przypadku ogrzewania bezprzeponowego ma identyczny przebieg jak przy ogrzewaniu przeponowym. Wartość stężenia x_{AW2} wynika z zależności (V-81):

$$x_{AW2} = \frac{W_1}{W_2} x_{AW1} \quad (V-83)$$

Ponieważ

$$W_2 = W_1 + P \quad (V-84)$$

więc

$$x_{AW2} = \left(\frac{W_1}{W_1 + P} \right) x_{AW1} \quad (V-85)$$

W przybliżeniu wartość x_{AW2} można wyznaczyć graficznie, szukając punktu przecięcia się linii operacyjnej z osią x ($y'_A = 0$); wtedy równ. (V-80) przyjmie postać:

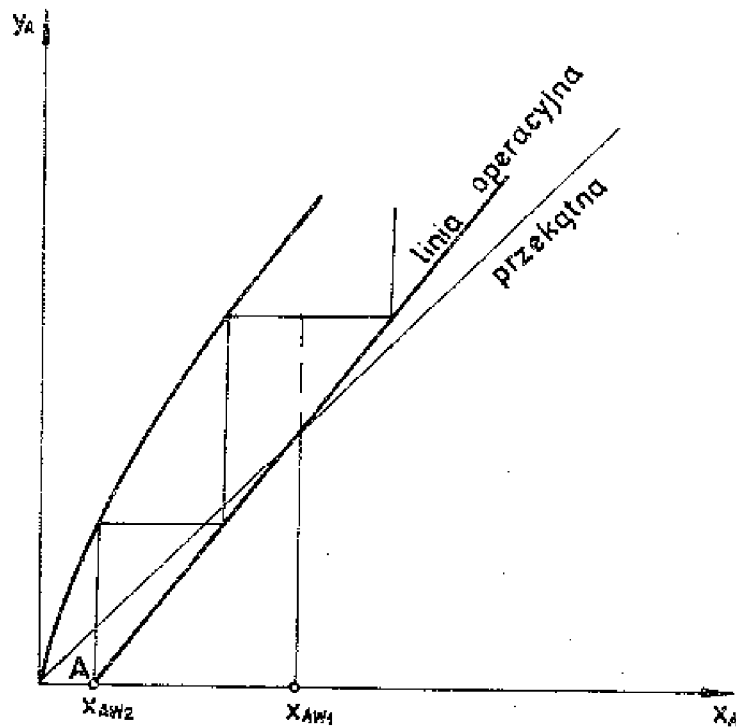
$$0 = \frac{L'_2}{V'_2} - x'_A - \frac{W_2}{V'_2} x_{AW2} \quad (V-86)$$

Zakładając teraz równość ciepła kondensacji pary grzejnej i ciepła parowania cieczy wyczerpanej, otrzymamy $P \approx V'$, co wstawione do równania ogólnego bilansu masowego dla drugiej alternatywy da:

$$L'_2 = V'_2 + W_2 - P \approx W_2 \quad (V-87)$$

Podstawiając zależność (V-87) do równ. (V-86), uzyskamy $x'_A = x_{AW2}$, a więc stężenie x_{AW2} można znaleźć przedłużając linię operacyjną do przecięcia się z osią x (punkt A na rys. V-37).

Sposób wyznaczenia liczby pólk teoretycznych nie ulega zmianie i polega na wrysowaniu schodków między linią operacyjną a linią równowagi. Ponieważ



Rys. V-37. Przebieg linii operacyjnej kolumny odpędowej przy ogrzewaniu bezprzeponowym

stężenie $x_{AW2} < x_{AW1}$, liczba schodków wypadnie większa (rys. V-37). Widzimy więc, że zastosowanie ogrzewania bezprzeponowego upraszcza budowę kotła, lecz wymaga większej liczby póltek. Należy również pamiętać, że przy takim rozwiązaniu tracimy kondensat.

Rozdział VI. REKTYFIKACJA WIELOSKŁADNIKOWA

VI.1. OMÓWIENIE OGÓLNE

Rektyfikacja wieloskładnikowa należy do zagadnień trudnych i niedostatecznie jeszcze opracowanych. W celu wyjaśnienia tych trudności zastanówmy się przede wszystkim nad tym, jak zadanie obliczenia rektyfikacji wieloskładnikowej może być w ogóle postawione.

1. Musimy bezsprzecznie znać (jako dane wyjściowe) natężenie przepływu surówki S i jej skład:

$$S, x_{AF}, x_{BF}, x_{CF}, \dots \left(\sum x_{iF} = 1 \right)^1$$

2. Musimy następnie wiedzieć, jaki ma być rozdział składników, tzn. musimy ustalić pewne wymagania co do składu destylatu czy też cieczozy wyczerpanej. I tu zaraz nasuną się wątpliwości, ile stężeń wynikowych wolno nam założyć. Weźmy próbnie pod uwagę przykład, że założyliśmy pełny skład destylatu, tj.

$$x_{AD}, x_{BD}, x_{CD}, \dots \left(\sum x_{iD} = 1 \right)$$

Dla mieszaniny m składników dysponowalibyśmy w takim razie m równaniami bilansowymi typu: $Sx_{iF} = Dx_{iD} + Wx_{iW}$, a ponadto następującymi zależnościami:

$$S = D + W$$

$$\sum x_{iW} = 1$$

(równania $\sum x_{iF} = 1$ i $\sum x_{iD} = 1$ zostały już wykorzystane przy założeniach składu surówki i składu destylatu). Tak więc mielibyśmy łącznie do dyspozycji $(m + 2)$ równania. Liczba niewiadomych przedstawia się następująco:

$$\begin{array}{l} x_{AW}, x_{BW}, x_{CW}, \dots, m \\ D, W \qquad \qquad \qquad 2 \end{array}$$

a więc łącznie $(m + 2)$ niewiadome.

¹Przy znaku sumy będziemy opuszczać, dla uproszczenia zapisu, indeksy sumowania.

Z rozumowania powyższego wynika więc, że układ równań byłby rozwiązalny i dałby w efekcie pełny skład cieczy wyczerpanej oraz wielkości D i W .

Przyjąwszy pewne ciśnienie $P = \text{const}$, wyliczylibyśmy w poznany uprzednio sposób temperaturę wrzenia surówki, destylatu i cieczy wyczerpanej, a więc zadanie określenia składu górnego i dolnego strumienia ciekłego wygląda pozornie na rozwiązalne. Tymczasem wniosek taki jest zupełnie błędny i uzyskany wynik nie stanowi wcale rozwiązania.

Można to wyjaśnić w następujący sposób. Nie wzięliśmy pod uwagę faktu, że rektyfikacja wszystkich składników przebiega w jednej i tej samej kolumnie o stałej liczbie pól (stopni równowagi). Każdy ze składników mieszaniny wykazuje inną lotność i jest oczywiste, że rozdział składników mało różniących się lotnościami wymaga większej liczby pól, niż rozdział składników o lotnościach bardziej zróżnicowanych. Nie mamy więc absolutnie żadnej pewności co do tego, że liczba pól w kolumnie, wspólna dla wszystkich składników, da właśnie założone ich rozdzielenie.

Jak to już wiemy z rozpatrywania rektyfikacji dwuskładnikowej, kolumna rektyfikacyjna może być odpowiednio dobrana tylko dla jednej pary składników. Przeprowadzając obliczenie potrzebnej liczby pól dla z góry założonych składów, otrzymalibyśmy dla każdej pary składników inną liczbę pól. Stąd wniosek, że liczba pól jest jednoznacznie określona tylko dla jednej pary składników ($m = 2$). Widzimy więc, że stężenia strumieni: górnego i dolnego, muszą spełniać nie tylko bilans masowy, ale ponadto muszą być tak wzajemnie uzgodnione, by odpowiadała im ta sama liczba pól. Muszą być zatem spełnione pewne dodatkowe warunki, tj. muszą równocześnie obowiązywać pewne dodatkowe równania. W takim razie liczba równań przekroczyłaby liczbę niewiadomych, co oznaczałoby, że liczba przyjętych wielkości jest za duża i groziłoby to wystąpieniem sprzeczności.

Dotychczasowe rozważania wskazują więc wyraźnie na to, że w przypadku mieszaniny zawierającej więcej niż dwa składniki nie wolno zakładać pełnego składu destylatu czy cieczy wyczerpanej. W tym miejscu należy się zastrzec, że abstrahujemy od przypadków, w których opierając się na danych ruchowych znanego i pracującego aparatu, przyswoimy pewien kompletny skład destylatu czy cieczy wyczerpanej, wiedząc, że jest on do osiągnięcia. Wtedy jednak i zwykłe obliczenia stają się zbędne, bo równie dobrze możemy zastosować tę samą liczbę pól i inne szczegóły wykonawcze. Pomijamy również takie przypadki, gdy zakładamy pełny skład tylko próbnie, z tym że zostanie on skorygowany po sprawdzeniu, czy spełnia wszystkie warunki. Należy pamiętać o tym, że założenie składu jednego z produktów (tj. górnego lub dolnego) przy znanym składzie surówki określa jednoznacznie skład drugiego produktu i że np. powiększenie kolumny przez dobudowę pewnej liczby pól musi zmienić zarówno skład górny jak i dolny.

Wracając do zadania postawionego w ten sposób, że znamy tylko skład surówki i mamy dopiero ustalić pewne założenia co do składu destylatu czy cieczy wyczerpanej, stajemy przed pytaniem, ile stężeń wolno nam założyć, gdy liczba składników $m > 2$. Odpowiedź da nam rozpatrzenie liczby równań warunkujących zadanie. Aby otrzymać jednoznaczne rozwiązanie, liczba równań powinna być równa liczbie niewiadomych.

Dla mieszaniny m składników A, B, C, \dots , znając skład surówki ($x_{AF}, x_{BF}, x_{CF}, \dots$) oraz jej natężenie przepływu S , potrafimy zestawić następujące równania:

$$Sx_{iF} = Dx_{iD} + Wx_{iW}, \quad i = A, B, C, \dots \quad (m \text{ równań})$$

$$S = D + W$$

$$\sum x_{iD} = 1$$

$$\sum x_{iW} = 1$$

a więc łącznie $m + 3$ równania. Ponadto liczba pólek teoretycznych n musi spełniać $(m - 1)$ równań:

$$n = f(\alpha_{ij}, x_{iD}, x_{iW}, \psi) \quad (\text{VI-1})$$

Liczba równań warunkujących zadanie wynosi więc $(m + 3) + (m - 1) = 2m + 2$. Jeżeli danymi wyjściowymi są skład i ilość surówki oraz lotności względne, to niewiadomymi są:

skład destylatu	$x_{iD}, i = A, B, C, \dots$	$(m \text{ niewiadomych})$
skład cieczy wyczerpanej	$x_{iW}, i = A, B, C, \dots$	$(m \text{ niewiadomych})$
D, W, n, ψ		(4 niewiadomych)

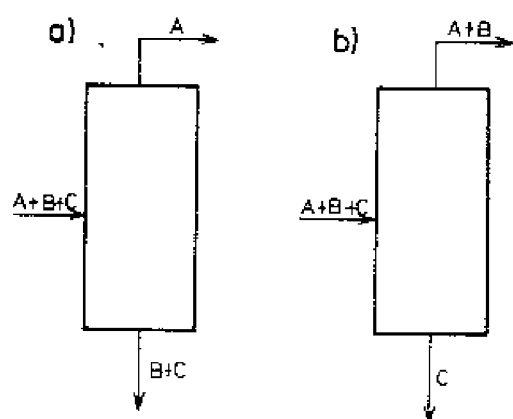
Łączna liczba niewiadomych, równa $2m + 4$, przekracza więc o 2 liczba równań. Chcąc zatem otrzymać jednoznaczne rozwiązanie, możemy założyć tylko jeszcze dwie wartości. Najbardziej racjonalne będzie przyjęcie dwóch wartości stężeń - jednej w destylacie i jednej w cieczy wyczerpanej.

Otrzymany wniosek ogólny zgadza się również z przypadkiem rektyfikacji dwuskładnikowej, gdyż tam - przy znanym składzie surówki - wolno było założyć dwie wartości, np. x_{AD} i x_{AW} , x_{AD} i D , x_{AW} i W itd. Tam jednak te dwie wartości określały w pełni skład destylatu i cieczy wyczerpanej. W obecnie rozpatrywanym przypadku rektyfikacji wieloskładnikowej jedna wartość stężenia w cieczy górnej i jedna w cieczy dolnej nie mówią nam o tym, jak się przedstawia reszta składu obu cieczy - może być on bowiem rozmaity.

Pozostaje jeszcze do rozstrzygnięcia sprawa, do którego składnika mieszaniny wieloskładnikowej (czy ewentualnie do których dwóch składników) najpraktyczniej będzie odnieść te dwie wartości stężeń, które - jak analiza zagadnienia wykazała - wolno nam przyjąć.

Aby odpowiedzieć na to pytanie, musimy zdać sobie sprawę z pewnej właściwości rektyfikacji wieloskładnikowej, która nie występuje w przypadku procesu dwuskładnikowego. W tym ostatnim przypadku możliwe jest otrzymanie każdego ze składników w stanie praktycznie czystym, natomiast nie jest to możliwe w jednokolumnowej rektyfikacji wieloskładnikowej. Gdybyśmy bowiem na górze kolumny otrzymali tylko składnik A, a na dole - składnik B, to nie byłoby miejsca na pozostałe składniki. Zatem np. dla trzech składników wchodziłyby w rachubę tylko dwie kombinacje, jak na rys. VI-1. Jak widać, tylko po jednej stronie kolumny da się uzyskać składnik praktycznie czysty,

a po drugiej stronie kolumny pojawi się mieszanina dwu innych składników, którą możemy rozdzielić dopiero w następnej kolumnie. Jak to łatwo można wywnioskować,



Rys. VI-1. Warianty rektyfikacji trójskładnikowej

które zanieczyszczają destylat i którego stężenie w destylacie jest najmniejsze, ale liczbowo uchwytne. Tak wybrany składnik nosi nazwę „składnika kluczowego ciężkiego”. Dla cieczy wyczerpanej obieramy analogicznie „składnik kluczowy lekki”, tj. najlżejszy (a ściślej biorąc - najlotniejszy) ze składników cieczy wyczerpanej, występujący w niej w liczbowo uchwytnej ilości. Jak więc widać, przy doborze rozpatrywanych dwu wartości stężeń wybieramy składniki o pośredniej lotności. Taki sposób postępowania jest skądinąd celowy. W mieszaninie wielu składników mogą występować bardzo znaczne różnice lotności między poszczególnymi składnikami i np. składnik najlżejszy może występować w cieczy wyczerpanej tylko w bardzo drobnej, wprost nieuchwytnej ilości. Podobnie składnik najcięższy może być praktycznie nieobecny w destylacie. Z tego też względu wygodniej jest operować nie składnikami o skrajnych lotnościach, ale składnikami pośrednimi, których stężenia na obu końcach kolumny będą miały liczbowo uchwytne wartości.

Teoretycznie rzecz biorąc, gdybyśmy zatem założyli stężenie składnika kluczowego ciężkiego (K) w destylacie, x_{KD} , oraz stężenie składnika kluczowego lekkiego (L) w cieczy wyczerpanej, x_{LW} , pozostałoby tylko tyle niewiadomych, ile jest równań, zadanie więc powinno być jednoznacznie rozwiązywalne. Niestety, zagadnienie to jest w rzeczywistości bardziej skomplikowane, bo równania na liczbę pól podaliśmy w postaci uogólnionej [patrz równ. (VI-1)], np.:

$$n = f(x_{AB}, x_{AD}, x_{AW}, \psi)$$

Nie dysponujemy jednak prostymi wyrażeniami matematycznymi, które można by w takim przypadku bezpośrednio zastosować. Bez względu na użytą metodę wyznaczania liczby pól musimy po drodze oprzeć się na wykresach czy tablicach, a w najlepszym razie na równaniach do tego stopnia uwikłanych, że rozwiązanie ogromnie się komplikuje.

W przypadkach, gdy nie potrafimy jakiegoś układu równań rozwiązać lub gdy niektóre z rozpatrywanych funkcji nie są wyrażeniami matematycznymi, pozostają jedynie metody graficzne lub metoda prób i błędów.

Dotychczasowe metody graficzne są niezbyt poręczne i przejrzyste. Pozostaje zatem do dyspozycji metoda prób i błędów. W tym celu zakłada się próbnie pewne dodatkowe wielkości (ponad dopuszczalne dwie), przeprowadza obliczenie a następnie poprawia próbne założenia.

I tak, w większości metod konieczne jest założenie pełnego składu destylatu czy cieczy wyczerpanej. Mogłoby się wydawać, że stanowi to naruszenie podanej wyżej zasady, otrzymanej w wyniku analizy procesu rektyfikacji wieloskładnikowej. Tak jednak nie jest, ponieważ jako definitywne traktujemy stężenia składników kluczowych x_{KD} i x_{LW} , a pozostałe przyjęte stężenia - jako wartości próbne, które mogą ulec zmianie.

Im lepiej znamy technologiczną stronę danego zagadnienia i im więcej mamy przykładów istniejących wykonań, tym bliższy rzeczywistości będzie próbnie założony pełny skład destylatu czy cieczy wyczerpanej i tym mniej iteracji trzeba będzie przeprowadzić.

Często, przy dużych różnicach lotności, składniki bardzo lotne mogą w cieczy wyczerpanej w ogóle nie występować; podobnie, składników najcięższych nie spodziewamy się w destylacie. Fakt ten ogromnie ułatwia dobór próbnego składu strumieni: górnego i dolnego. Dysponując pewną liczbą danych ruchowych, możemy - przez właściwy dobór składników kluczowych - zmniejszyć niepewność składu próbnego. Dla uproszczenia zapisu wygodniej jest użyć zamiast równań bilansowych:

$$Sx_{iF} = Dx_{iD} + Wx_{iW}, \quad i = A, B, C, \dots$$

wprost bilansu w kilomolach, a więc:

$$A_S = A_D + A_W \quad [\text{kmol/s}]$$

$$B_S = B_D + B_W \quad [\text{kmol/s}]$$

.....

Każdy kilomol danego składnika w surówce musi się znaleźć częściowo w destylacie a częściowo w cieczy wyczerpanej, albo praktycznie tylko w jednym z tych strumieni.

Omówiony wyżej sposób postępowania objaśnimy na następującym przykładzie. Mamy benzynę o następującym składzie (udziały molowe):

$$C_3H_6 = 0,089; \quad C_3H_8 = 0,2714; \quad i-C_4H_{10} = 0,0805; \quad n-C_4H_{10} = 0,1935;$$

$$i-C_5H_{12} = 0,0732; \quad n-C_5H_{12} = 0,1208; \quad C_6H_{14} = 0,1716$$

(składniki uszeregowano według malejącej lotności). Mieszaninę tę chcemy rektyfikować do zawartości śladów izopentanu w destylacie i do zawartości w cieczy wyczerpanej 97,9% ilości *n*-butanu wprowadzonego z surówką. Zadanie zostało zatem postawione w ten sposób, że $(x_D)_{i-C_5H_{12}} \approx 0$, a $(x_W)_{n-C_4H_{10}}$ jest do wyliczenia.

Taki sposób stawiania warunków jest niewygodny (praktycznie zerowa zawartość izopentanu w destylacie); dogodniejsze byłoby podanie minimalnej zawartości w destylacie najbliższego izopentanowi składnika od niego lotniejszego, tj. *n*-butanu. Na razie jednak nie zmieniamy założeń. W tabelicy VI-1 przedstawiono skład surówki w kilomolach, biorąc pod uwagę 1 kmol surówki.

Tablica VI-1

Składy poszczególnych strumieni w rozpatrywanym przykładzie rektyfikacji wieloskładnikowej

Surówka, kmol	Destylat, kmol	Ciecz wyczerpana, kmol
$C_2 = 0,089$	0,089	0
$C_3 = 0,2714$	0,2714	0
<i>i</i> - $C_4 = 0,0805$ L	0,0403	0,0402
<i>n</i> - $C_4 = 0,1935$ K	0,004	0,1895 (0,979 · 0,1935)
<i>i</i> - $C_5 = 0,0732$	0	0,0732
<i>n</i> - $C_5 = 0,1208$	0	0,1208
$C_6 = 0,1716$	0	0,1716
Razem 1,000 kmol	0,4047 kmol	0,5953 kmol

Jak dotychczas mamy tylko dwie założone wartości: $(x_D)_{i-C_5H_{12}}$ i $(x_W)_{n-C_4H_{10}}$. Wartości te pozwalają na wyliczenie zawartości izopentanu w cieczy wyczerpanej i izobutanu w destylacie - te wartości są pewne. Dalej rozumujemy następująco. Jeżeli w destylacie nie ma już izopentanu, to tym bardziej nie ma tam składników mniej lotnych od *i*- C_5 . Możemy w takim razie przyjąć również zerowe zawartości *n*- C_5 i C_6 w destylacie. Wtedy pełna ilość tych składników znajdzie się w cieczy wyczerpanej. Wartości te są również pewne.

Dalej sprawa nie jest już tak oczywista. Doświadczenie wskazuje, że przy rektyfikacji podobnego surowca zawartość etanu i propanu (a więc składników najlotniejszych) w cieczy wyczerpanej jest minimalna, zakładamy więc ich zerową zawartość w strumieniu dolnym. Tym samym pojawiają się one w całości w destylacie. Największą wątpliwość mamy w przypadku rozdziału izobutanu. Zajmuje on pośrednie miejsce co do lotności między propanem i *n*-butanem. Ponieważ pierwszego z tych związków nie ma w cieczy wyczerpanej, a drugiego (praktycznie) w destylacie, jest prawdopodobne, że izobutan rozdzieli się między oba strumienie mniej więcej po połowie. Wartości stężeń poszczególnych strumieni, otrzymane w wyniku przeprowadzonego rozumowania, zestawiono w tabl. VI-1. Z rozważań powyższych wynika jasno sposób doboru składników kluczowych. Widzimy, że w rozpatrywanym przykładzie mieszaniny siedmioskładnikowej udało się zacieśnić do minimum ryzyko założeń próbnych.

Dotychczasowe rozważania prowadzą więc do wniosku, że wprowadzić w najogólniejszym przypadku wolno nam założyć łącznie tylko dwie wartości stężeń, jednak znajomość technologii procesu i lotności składników pozwala często oszacować z dobrym przybliżeniem pełny skład destylatu (a zatem i cieczy wy-czerpanej), co - jak zobaczymy - ogromnie ułatwia dalsze obliczenia.

VI.2. MINIMALNY POWRÓT REKTYFIKACJI WIELOSKŁADNIKOWEJ

Bez względu na metodę obliczania liczby pólk teoretycznych kolumny wzmacniającej i kolumny odpędowej, konieczne będzie wyznaczenie wartości powrotu. Jak wiadomo bowiem, liczba pólk teoretycznych zawarta jest w granicach między $n = \infty$ dla minimum powrotu a n_{\min} przy pełnym powrocie. Do wartości $\psi = R/D$ możemy dojść albo na podstawie doświadczeń ruchowych na podobnym urządzeniu, albo na drodze obliczeniowej poprzez wyznaczoną rachunkowo wartość minimum powrotu ψ_{\min} .

W przypadku rektyfikacji dwuskładnikowej obliczenie ψ_{\min} nie przedstawiało żadnych trudności, po czym przyjmowaliśmy $\psi = z \psi_{\min}$. Sprawa nieporównanie się komplikuje w przypadku rektyfikacji wieloskładnikowej. Zastanówmy się obecnie, na czym ta trudność polega.

W przypadku układu dwuskładnikowego z minimalnym powrotem ma się do czynienia, gdy linia operacyjna styka się z linią równowagi. W takiej sytuacji występuje brak siły napędowej wymiany masy Δy_A w jakimś przekroju kolumny. Równocześnie i siła napędowa dla drugiego składnika równa jest zeru, ponieważ $\Delta y_B = -\Delta y_A$. Najczęściej przekrojem tym jest przekrój zasilany i w takim przypadku obliczenie ψ_{\min} można oprzeć na stężeniu składnika A w surówce.

Natomiast przy rektyfikacji mieszaniny wieloskładnikowej zbliżenie się stężenia jednego ze składników do wartości równowagowej nie przeszkadza przebiegowi procesu w odniesieniu do innych składników. Jeżeli np. gdzieś po drodze wystąpi $\Delta y_A = 0$, to nie pociąga to za sobą konieczności, by równocześnie $\Delta y_B = 0$, $\Delta y_C = 0$ itd. Po prostu stężenia y_A i x_A ustalą się na pewnym poziomie bardzo bliskim równowagi, zmiennej zresztą z temperaturą, a stężenia pozostałych składników, bardziej od stanu równowagi odległe, będą się dalej zmieniać.

Za minimum powrotu możemy uważać dopiero wartość odpowiadającą takiej sytuacji, kiedy proces w ogóle dla wszystkich składników ustaje i wymagałby nieskończenie wielkiej liczby pólk. W sytuacji tej zanikają siły napędowe Δy wszystkich składników i skład mieszaniny przestaje się zmieniać z półki na półkę (tzw. „strefa stałego składu”). Ten stan rzeczy dałby się łatwiej uchwycić, gdyby nie jeszcze jedna dodatkowa trudność, a mianowicie duża różnica między składem cieczy i pary na poszczególnych półkach a składem surówki.

Przy rektyfikowaniu mieszaniny dwuskładnikowej zawsze znajdzie się po drodze taka półka, na której skład cieczy jest taki sam albo bardzo zbliżony do składu surówki. Jeżeli w jakimś przekroju kolumny $x_A = x_{AS}$, to oczywiście

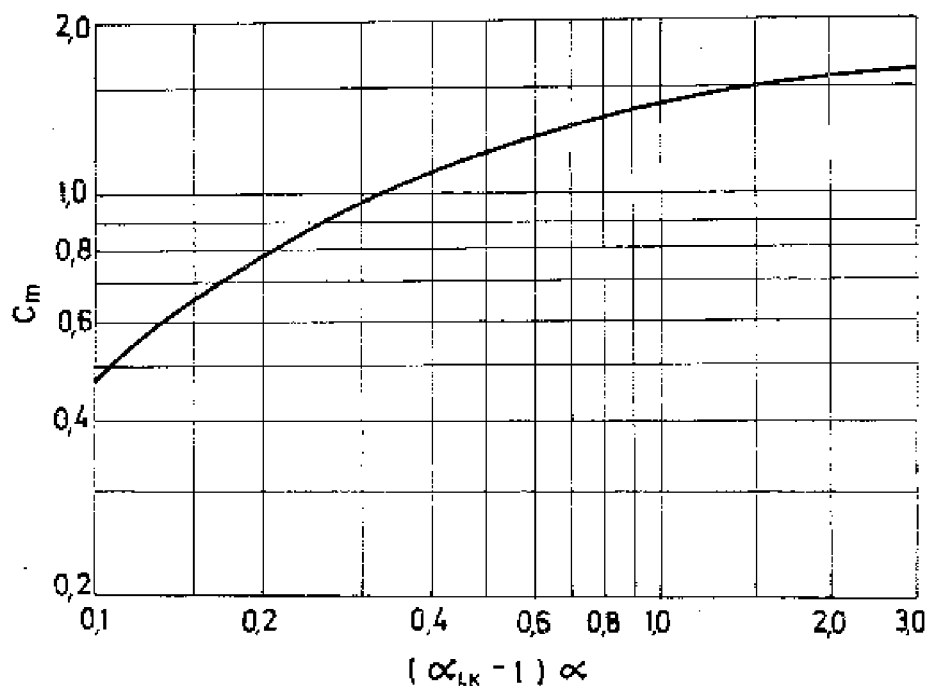
i $x_B = x_{BS}$. Przy rektyfikacji wieloskładnikowej natomiast równość stężeń jednego składnika, np. $x_A = x_{AS}$, nie pociąga za sobą identyczności całego składu, a zatem w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem $x_B \neq x_{BS}$, $x_C \neq x_{CS}$ itd.

Tym samym na półkach leżących najbliżej półki zasilanej wystąpią zaburzenia wywołane dopływem surówki o odmiennym składzie, a punkty wszystkich $x = \text{const}$, odpowiadające minimalnemu powrotowi, znajdą się nie w punkcie zasilania, ale powyżej i poniżej półki zasilanej. Jak więc widać, zagadnienie jest bardzo złożone, gdyż nie można oprzeć obliczeń na składzie surówki, a to dlatego, że składu takiego może nie być na żadnej z półek.

Znanych jest wiele metod obliczeń minimum powrotu dla rektyfikacji wieloskładnikowej. Jedną z prostszych jest metoda Colburna, który rozwiązał zagadnienie przez trafne powiązanie składu surówki ze składem w strefach stałego składu. Metoda ta została sprawdzona na wielu przykładach z bardzo dobrą zgodnością, co pozwoliło wprowadzić pewne doświadczalne współczynniki korygujące. Empiryczna korelacja Colburna przedstawia się następująco:

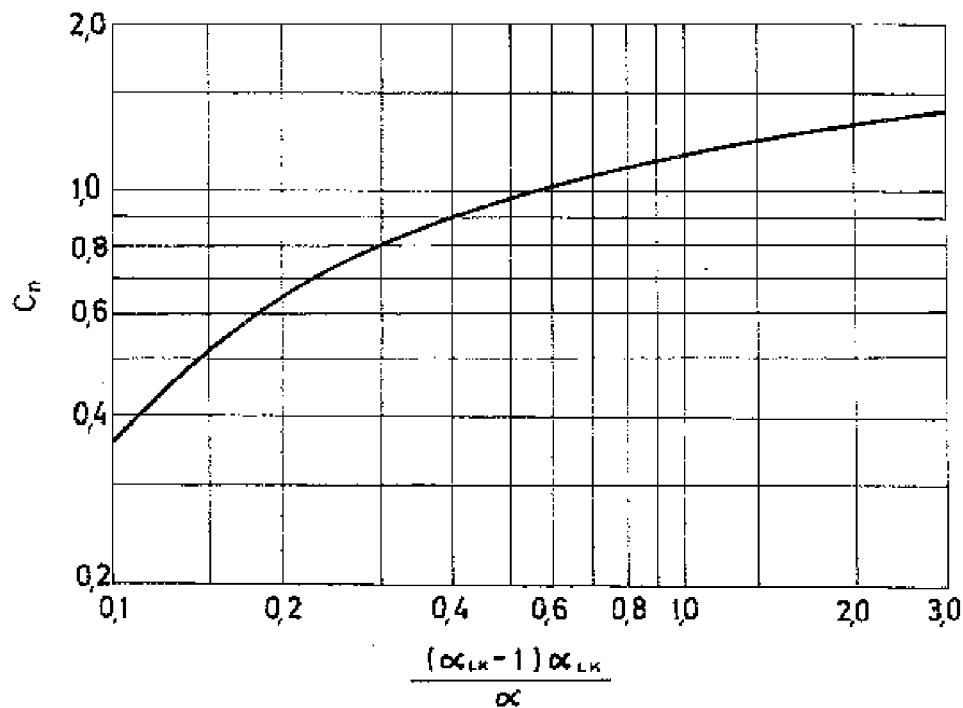
$$\frac{r_m}{r_n} = \frac{1}{\left(1 - \sum C_m \alpha x_m\right) \left(1 - \sum C_n \alpha x_n\right)} \quad (\text{VI-2})$$

Wielkości r_m i r_n oznaczają, odpowiednio, stosunki stężenia składnika kluczowego lekkiego do ciężkiego w strefie stałego składu w kolumnie odpędowej i w kolumnie wzmacniającej. Wartości $C_m \alpha x_m$ liczone są dla każdego składnika cięższego od kluczowego lekkiego, a następnie sumowane, przy czym wartości



Rys. VI-2. Współczynnik poprawkowy C_m [równ. (VI-2)]

C_m bierze się z wykresu przedstawionego na rys. VI-2; x_m oznacza stężenie składnika w strefie stałego składu kolumny odprowadowej, natomiast lotność względna α brana jest w stosunku do składnika kluczowego ciężkiego. Wartości C_n x_n liczone są dla każdego składnika lżejszego od kluczowego ciężkiego; C_n brana jest z wykresu (rys. VI-3), x_n zaś oznacza stężenie składnika w strefie stałego składu kolumny wzmacniającej.



Rys. VI-3. Współczynnik poprawkowy C_n [równ. (VI-2)]

Sposób postępowania w metodzie Colburna przedstawia się następująco:

- 1) próbne założenie wartości minimum powrotu;
 - 2) obliczenie z równań (VI-3) i (VI-4) stężeń w strefach stałego składu;
- na podstawie tych stężeń wyznacza się wartość r_m/r_n :

$$x_n = \frac{x_D}{(\alpha - 1) (R/D)_{\min} + \alpha x_{Kn} / x_{Kn}} \quad (VI-3)$$

$$x_m = \frac{\alpha_{LK} x_W}{(\alpha_{LK} - \alpha) (L/W)_{\min} + \alpha x_{Lm} / x_{Lm}} \quad (VI-4)$$

Równanie (VI-3) odnosi się do składników „lekkich” (tj. zawartych w uchwytnych ilościach w destylacie) w kolumnie wzmacniającej, x_D oznacza zawartość składnika w destylacie, α - jego lotność w stosunku do składnika kluczowego ciężkiego, x_{Kn} - zawartość tego ostatniego w strefie stałego składu. Ponieważ zależność (VI-3) zakłada, że w strefie stałego składu nie ma składników cięższych od kluczowego ciężkiego, wartość x_{Kn} może być otrzymana (z różnicy)

po wyznaczeniu z równ. (VI-3) wartości x_n dla składnika kluczowego lekkiego i weryfikacja składników odcień lżejszych; oczywiście, w celu obliczenia wartości ψ_{\min} , musi być przyjęta próbna wartość x_{Kn} w obliczeniu początkowym.

Równanie (VI-4) dotyczy składników „ciężkich” (tj. zawartych w uchwytnych ilościach w cieczy wyczerpanej). α oznacza lotność względną składnika w stosunku do składnika kluczowego ciężkiego, x_W - zawartość składnika w cieczy wyczerpanej, a x_{Lm} (wyznaczane, podobnie jak x_{Kn} , metodą prób i błędów) oznacza zawartość składnika kluczowego lekkiego w strefie stałego składu;

3) obliczenie wartości stosunku r_m/r_n z równ. (VI-2);

4) porównanie wartości r_m/r_n wyznaczonych jak w punktach 2 i 3.

Jeśli są one zgodne, to przyjęta wartość minimum powrotu jest poprawna; w przypadku niezgodności należy powtórzyć obliczenie.

Metoda Colburna zakłada ekwimolarność procesu, tj. stałość molowych natężeń przepływu poszczególnych strumieni.

Najprostszą rachunkowo metodą wyznaczania powrotu minimalnego jest metoda Underwooda, obowiązująca tylko dla $\alpha = \text{const}$ (tj. dla roztworów idealnych) i dla stałych wartości molowych natężeń przepływu.

Minimalny powrót otrzymuje się przez rozwiązanie równania:

$$(\psi_{\min} + 1) = \frac{\alpha_{AK} x_{AD}}{\alpha_{AK} - \theta} + \frac{\alpha_{BK} x_{BD}}{\alpha_{BK} - \theta} + \dots + \frac{\alpha_{NK} x_{ND}}{\alpha_{NK} - \theta} \quad (\text{VI-5})$$

przy czym lotności względne są odniesione do składnika kluczowego ciężkiego. Wielkość pomocniczą θ , której należy użyć w powyższym wzorze, otrzymuje się przez rozwiązanie następującego równania na wartość θ , leżącą między wartościami lotności względnych składników kluczowych:

$$\frac{\alpha_{AK} x_{AF}}{\alpha_{AK} - \theta} + \frac{\alpha_{BK} x_{BF}}{\alpha_{BK} - \theta} + \dots + \frac{\alpha_{NK} x_{NF}}{\alpha_{NK} - \theta} = 1 - q \quad (\text{VI-6})$$

gdzie $q = (L' - L)/S$ jest wielkością charakteryzującą stan kaloryczny surówki. Indeks F odnosi się do całości surowca. W podanych równaniach indeksy A, B, ..., N odnoszą się do poszczególnych składników w kolejności malejącej lotności. Wielkość θ można również wyznaczyć graficznie z wykresu przedstawionego na rys. VI-4.

Jeżeli surówka zawiera składnik, którego lotność względna leży pomiędzy wartościami dla składników kluczowych (tzw. „składnik rozdzielany”), to równ. (VI-6) rozwiązuje się względem dwu wartości θ , leżących pomiędzy α składników kluczowych. W tym przypadku w równ. (VI-6) uwzględnia się jedynie składniki lżejsze od kluczowego ciężkiego. Ponieważ wartość x_D dla „składnika rozdzielanego” nie jest znana, podobnie jak i wartość ψ_{\min} , należy równ. (VI-5) zapisać dwukrotnie: raz stosując pierwszą wartość θ , a drugi raz - drugą z tych wartości. Tak otrzymane dwa równania mogą być rozwiązane względem dwu niewiadomych: ψ_{\min} i x_D „składnika rozdzielanego”.

Underwood stosuje również zamiast równ. (VI-5) prostą zależność:

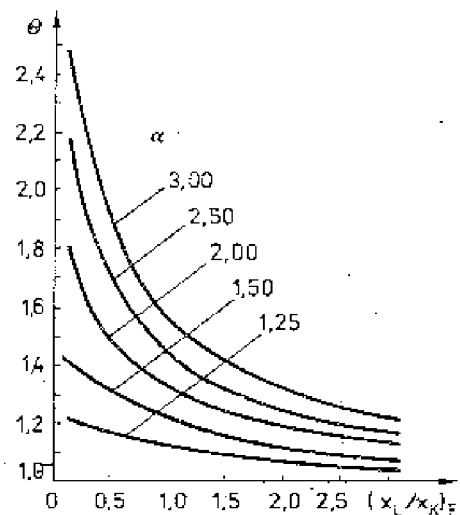
$$(\psi_{\min} + 1) = \frac{\alpha_{LK}}{\alpha_{LK} - \theta} \quad (\text{VI-7})$$

Rozpatrzmy wyznaczenie ψ_{\min} metodą Underwooda w następującym przykładzie. Surówka, podawana do kolumny w stanie wrzenia ($q = 1$), zawiera 60% mol. benzenu, 30% mol toluenu i 10% mol. ksylenu. Należy uzyskać destylat o zawartości toluenu (K) nie przekraczającej 0,5% mol. i ciecz wyczerpaną, zawierającą co najwyżej 0,5% benzenu (L). Średnie wartości lotności względnych są następujące: $\alpha_{LK} = 2,45$, $\alpha_{KK} = 1,00$, $\alpha_{CK} = 0,40$. Z równania (VI-6) otrzymujemy:

$$\frac{2,45 \cdot 0,6}{2,45 - \theta} + \frac{1 \cdot 0,3}{1 - \theta} + \frac{0,4 \cdot 0,1}{0,4 - \theta} = 1 - 1 = 0$$

Wartość θ leży pomiędzy 2,45 i 1. Metodą kolejnych przybliżeń znajdujemy $\theta = 1,25$. W takim razie, z równania (VI-7)

$$\psi_{\min} = \frac{2,45}{2,45 - 1,25} - 1 = 1,02$$



Rys. VI-4. Graficzna metoda wyznaczania θ

VI.3. WYZNACZANIE LICZBY PÓŁEK TEORETYCZNYCH

VI.3.1. Metoda „z półki na półkę”

Stanowi ona rozszerzenie poznanej przy rozpatrywaniu rektyfikacji dwuskładnikowej metody liczenia półki za półką, za pomocą bilansów częściowych i krzywej (lub tablicy) równowagi. Metoda ta, rozszerzona na większą liczbę składników, staje się oczywiście jeszcze bardziej żmudna niż dla mieszaniny dwuskładnikowej, zwłaszcza jeżeli chodzi o dużą liczbę półek, daje jednak pogląd na przebieg stężeń na całej długości kolumny. Do obliczenia przystępujemy znając prócz natężenia przepływu surówki i jej składu:

- 1) próbnie założony skład destylatu x_{AD} , x_{BD} , x_{CD} , ... oraz wynikający stąd
- 2) spodziewany skład cieczy wyczerpanej x_{AW} , x_{BW} , x_{CW} , ...
- 3) powrót,
- 4) ciśnienie ruchowe.

Jeżeli chodzi o dobór powrotu (a właściwie o dobór wielkości $\alpha = \psi / \psi_{\min}$), to stosujemy taki sam sposób postępowania, jaki podany został przy rozpatrywaniu rektyfikacji dwuskładnikowej.

Tok obliczenia. Wyznaczamy najpierw temperaturę szczytu kolumny t_D . Ponieważ stężeniom destylatu x_{AD} , x_{BD} , x_{CD} , ... odpowiadają równowagowe stężenia pary (uchodzącej z „zerowej” półki): y_{AD}^* , y_{BD}^* , y_{CD}^* , ..., w celu znalezienia temperatury t_D korzystamy z równania:

$$\sum \frac{y_{iD}^*}{K_{iD}} = 1 \quad (\text{VI-8})$$

Obliczenia prowadzimy metodą prób i błędów, dobierając stałe K_{iD} dla danego ciśnienia P i rozmaitych temperatur, aż do uzyskania zgodności obu stron równania.

Temperaturę dolną t_W znajdziemy ze składu cieczy wyczerpanej x_{AW} , x_{BW} , x_{CW} , ... korzystając z równania:

$$\sum K_{iW} x_{iW} = 1 \quad (\text{VI-9})$$

Temperaturą dolną będzie ta, dla której (i dla danego ciśnienia P) dobrane stałe równowagi K_{iW} uzgodnią równanie. Podobny sposób postępowania w przypadku wyznaczania temperatur wrzenia mieszaniny wieloskładnikowej został już omówiony w rozdz. II.

Do dalszych obliczeń celowe jest przygotowanie tablicy stałych równowagi, np. co 1°C , na podstawie istniejących wykresów lub tablic, z ewentualną interpolacją brakujących wartości. Tablicę taką przygotowujemy w zakresie temperatur skrajnych $t_D \div t_W$.

Obliczenie kolumny wzmacniającej. Półki numerujemy - jak zwykle - od góry. Równanie linii operacyjnej dla składnika A ma postać:

$$y_A = \left(\frac{\psi}{\psi+1} \right) x_A + \left(\frac{1}{\psi+1} \right) x_{AD} \quad (\text{VI-10})$$

lub, po wprowadzeniu indeksów:

$$y_{An} = \left(\frac{\psi}{\psi+1} \right) x_{A(n-1)} + \left(\frac{1}{\psi+1} \right) x_{AD} \quad (\text{VI-11})$$

gdzie n jest symbolem dowolnej półki. Znając ψ oraz x_{AD} , możemy wyliczyć wartości stałe i napisać:

$$y_{An} = C x_{A(n-1)} + C_A \quad (\text{VI-12})$$

Dla innych składników równania będą analogiczne, bo C jest jednakowe:

$$y_{Bn} = Cx_{B(n-1)} + C_B$$

$$y_{Cn} = Cx_{C(n-1)} + C_C$$

.....

Zaczynamy od półki pierwszej.

Półka pierwsza od góry. W najczęstszym przypadku całkowitej kondensacji pary stężenia poszczególnych składników w parze uchodzącej z półki (do skraplacza) wynoszą:

$$y_{A1} = x_{AD}, \quad y_{B1} = x_{BD}, \quad y_{C1} = x_{CD}, \quad \dots$$

Tym stężeniom odpowiadają równowagowe stężenia cieczy na tej półce:

$$x_{A1} = \frac{y_{A1}^*}{K_{A1}}, \quad x_{B1} = \frac{y_{B1}^*}{K_{B1}}, \quad x_{C1} = \frac{y_{C1}^*}{K_{C1}}, \quad \dots^1$$

Ponieważ

$$\sum x_{i1} = 1$$

więc

$$\frac{y_{A1}^*}{K_{A1}} + \frac{y_{B1}^*}{K_{B1}} + \frac{y_{C1}^*}{K_{C1}} + \dots = 1$$

Szukamy takiej temperatury t_1 , aby odpowiadające jej wartości K_{i1} dały zgodność równania. W ten sposób znajdujemy t_1 oraz skład cieczy na półce x_{i1} .

Półka druga

$$y_{A2} = Cx_{A1} + C_A$$

$$y_{B2} = Cx_{B1} + C_B$$

$$y_{C2} = Cx_{C1} + C_C$$

.....

¹ Dane stężenie, np. y_{A1} , zaopatrujemy gwiazdką wówczas, gdy rozpatrujemy stan równowagi. Gdy mowa jest natomiast o równaniu linii operacyjnej, gwiazdkę opuszczamy.

Znając $x_{A1}, x_{B1}, x_{C1}, \dots$ znajdujemy z powyższych równań $y_{A2}, y_{B2}, y_{C2}, \dots$. W takim razie

$$x_{A2} = \frac{y_{A2}^*}{K_{A2}}, \quad x_{B2} = \frac{y_{B2}^*}{K_{B2}}, \quad x_{C2} = \frac{y_{C2}^*}{K_{C2}}, \quad \dots$$

Stężenia te muszą spełnić znów równanie:

$$\sum \frac{y_{i2}^*}{K_{i2}} = 1$$

Dobieramy temperaturę t_2 , przy której wartości K_{i2} spełniają tę zależność. Stąd otrzymujemy t_2 oraz odpowiednie stężenia fazy ciekłej x_{i2} .

Tego rodzaju obliczenia prowadzi się tak długo, aż dojdzie się do stężeń zbliżonych do stężeń surówki. Jeżeli surówka zawiera jakiś składnik, którego nie ma w destylacie, wprowadzamy go w drobnej ilości do składu tak, aby uzyskać wartość stężenia tego składnika u końca górnej kolumny podobną jak w surówce.

Obliczenie kolumny odpędowej. W równaniach linii operacyjnych kolumny dolnej występuje wartość powrotu kolumny odpędowej ψ' . Wielkości ψ i ψ' związane są znaną już poprzednio zależnością (V-40):

$$\psi' = \frac{L'}{W} = q \frac{S}{W} + \psi \frac{D}{W} \quad (\text{VI-13})$$

Równanie linii operacyjnej dla składnika A ma postać:

$$y'_A = \left(\frac{\psi'}{\psi' - 1} \right) x'_A - \left(\frac{1}{\psi' - 1} \right) x_{AW} \quad (\text{VI-14})$$

Numerując półki od dołu i wprowadzając indeksy, otrzymujemy:

$$y'_{Am} = \left(\frac{\psi'}{\psi' - 1} \right) x'_{A(m+1)} - \left(\frac{1}{\psi' - 1} \right) x_{AW} \quad (\text{VI-15})$$

lub

$$y'_{Am} = C' x'_{A(m+1)} - C'_A \quad (\text{VI-16})$$

Z uwagi na to, że wartości C' są dla wszystkich składników jednakowe, otrzymamy serię równań o ogólnej postaci:

$$y'_{im} = C' x'_{i(m+1)} - C'_i \quad (\text{VI-17})$$

Półka pierwsza od dołu. Ponieważ $y_{AW}^* = K_{AW} x_{AW}$, $y_{BW}^* = K_{BW} x_{BW}$ itd., możemy - znając poszczególne x_{iW} - znaleźć stężenia pary nad cieczą w kotle.

Pod półką pierwszą spotyka się para o stężeniu y'_{iW} z cieczą o stężeniu x'_{i1} .

Stosując równania linii operacyjnych (VI-17), możemy - wstawiając poszczególne y'_{iW} - znaleźć x'_{i1} , tj. stężenia cieczy na półce pierwszej od dołu. Korzystając z kolei z równania:

$$\sum K'_{i1} x'_{i1} = 1$$

dobieramy stałe równowagi dla takiej temperatury t'_1 , aby równanie się zgodziło. W ten sposób znajdujemy temperaturę t'_1 na tej półce, a równocześnie - na podstawie danych równowagowych - odpowiednie stężenia pary

$$y'_{i1} = K'_{i1} x'_{i1}.$$

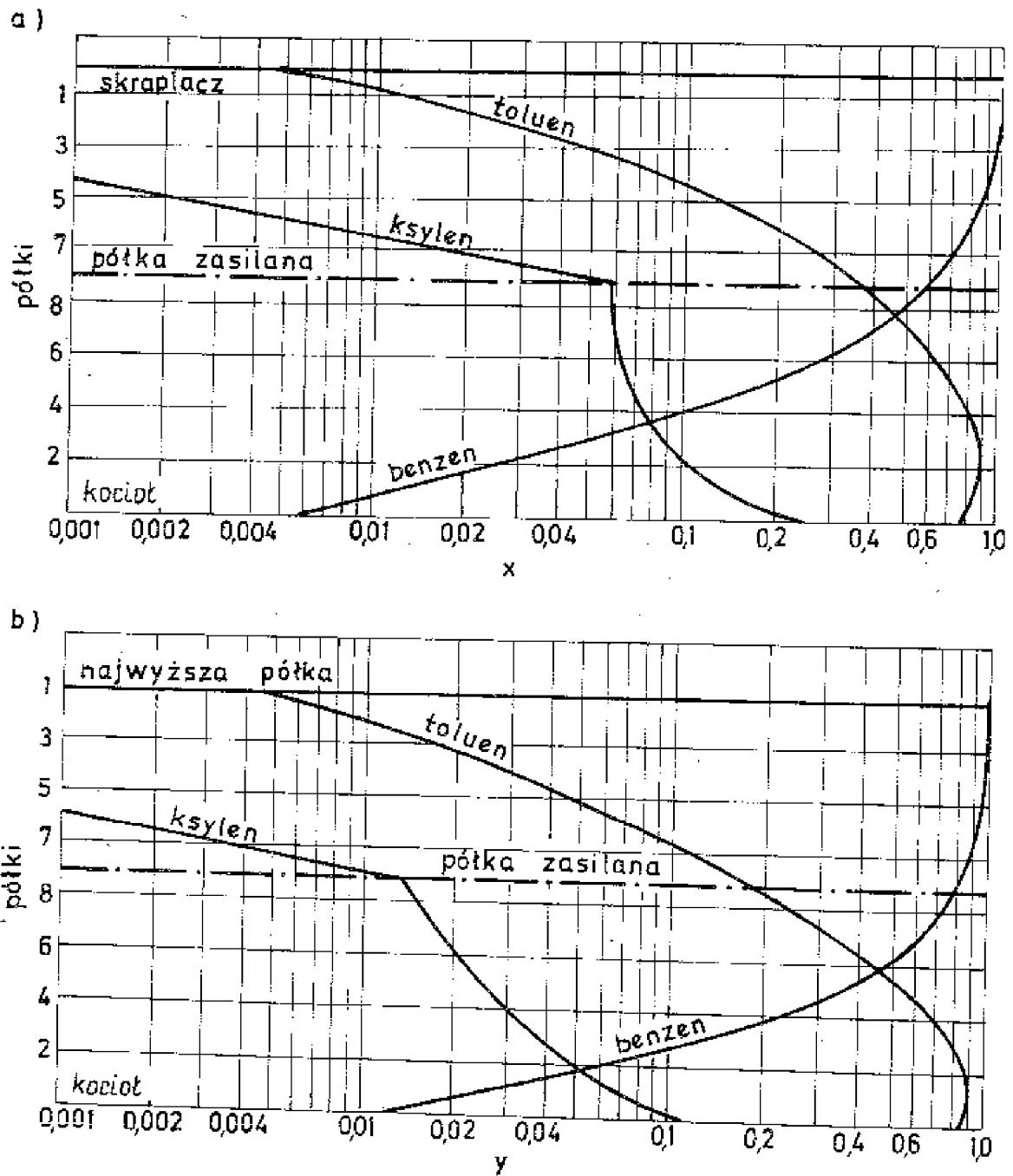
Półka druga. Wstawiając uzyskane stężenia pary do równań (VI-17) dla $m = 1$ wyliczamy poszczególne x'_{i2} . Stosujemy znów równanie:

$$\sum K'_{i2} x'_{i2} = 1$$

dobierając taką temperaturę t'_2 na półce, aby wyznaczone dla niej K'_{i2} spełniały równanie. Równocześnie, na podstawie danych równowagowych, otrzymamy stężenia pary na półce y'_{i2} .

W analogiczny sposób prowadzi się obliczenia dalszych półek, aż do otrzymania składu cieczy na półce, zbliżonego do składu surówki. Sposób postępowania w przypadku składników nie występujących w cieczy wyczerpanej jest taki sam jak w przypadku obliczenia kolumny górnej.

Jak już wspomniano, rozpatrywana metoda ma tę zaletę, że daje pogląd na przebieg stężeń na całej długości kolumny. Przykładowe wykresy zmiany stężeń poszczególnych składników na kolejnych półkach, dla układu benzen-toluen-ksylen przy określonych założeniach, przedstawiono na rys. VI-5a (faza ciekła) i VI-5b (faza gazowa).



Rys. VI-5. Przykładowy rozkład stężeń składników układu benzen-toluen-ksylen na półkach teoretycznych: a) faza ciekła, b) faza gazowa

VI.3.2. Umiejscowienie zasilania

Ponieważ w rektyfikacji wieloskładnikowej skład cieczy na półkach pośrednich, tj. kilku ostatnich półkach kolumny wzmacniającej i kolumny odpędowej, może się znacznie różnić od składu surówki, nie jesteśmy pewni, na którą półkę należy skierować surówkę. Może tu wchodzić w rachubę kilka pólek, w zależności od tego, który składnik chcielibyśmy co do stężenia uzgodnić z surówką.

Gilliland przeprowadził analizę tego zagadnienia i wykazał, że jeżeli surówka jest cieczą wrzącą, to należy wprowadzać surówkę na półkę, na której stosunek stężeń składników kluczowych (lekkiego do ciężkiego) w cieczy jest taki sam jak w surówce. W przypadku niewielkich rozbieżności między tymi stosunkami surówka powinna być wprowadzona na półkę, na której stosunek stężeń składników kluczowych jest nieco niższy niż odpowiedni stosunek w surówce.

Gdy stan kaloryczny surówki jest inny niż ciecz wrząca, Gilliland wykazał, że optymalne umiejscowienie półki zasilającej jest funkcją stosunku stężeń składników kluczowych w punkcie p przecięcia obu linii operacyjnych. Ten ostatni stosunek, $(x_L/x_K)_p$, dany jest równaniem:

$$(x_L/x_K)_p = \frac{Sx_{LF} + (V/V' - 1) Wx_{LW}}{Sx_{KF} + (V/V' - 1) Wx_{KW}} \quad (\text{VI-18})$$

Optymalne zasilanie przedstawia się wówczas następująco.

Przypadek 1. Surówka jest bądź w całości cieczą, bądź też, jeżeli jest częściowo odparowana, parowa część surówki wprowadzana jest w taki sposób, że wchodzi w intensywny kontakt z cieczą na półce zasilanej. W takim przypadku

$$(x_L/x_K)_z \leq (x_L/x_K)_p \leq (x_L/x_K)_{z+1} \quad (\text{VI-19})$$

gdzie indeks z odnosi się do półki zasilanej, a indeks $z+1$ do półki powyżej zasilania.

Przypadek 2. Surówka jest częściowo odparowana (para mokra), część parowa i część ciekła surówki są w równowadze, ciekła część surówki miesza się z cieczą na półce zasilanej, a część parowa miesza się z parą nad tą półką. Obowiązuje wówczas zależność:

$$(x_L/x_K)_z \leq (x_L/x_K)_S \leq (x_L/x_K)_{z+1} \quad (\text{VI-20})$$

gdzie indeks S tyczy się ciekłej części surówki.

Przypadek 3. Surówka jest parą przegrzaną, która miesza się z parą z półki zasilanej, ale nie wchodzi w kontakt z cieczą na tej półce. W takim przypadku

$$(x_L/x_K)_{z+1} \leq (x_L/x_K)_p \leq (x_L/x_K)_{z+2} \quad (\text{VI-21})$$

Opisane wyżej postępowanie w celu wytypowania półki zasilanej jest stosunkowo pracochłonne. Zostały zaproponowane zależności empiryczne, pozwalające na szybkie wyznaczenie zasilania. Jedną z takich zależności jest równanie Kirkbride'a:

$$\log(n_g/n_d) = 0,206 \log \left[(W/D) (x_K/x_L)_S (x_{LW}/x_{KD})^2 \right] \quad (\text{VI-22})$$

gdzie: n_g - liczba póltek teoretycznych powyżej półki zasilanej (bez niej),
 n_d - liczba póltek teoretycznych poniżej półki zasilanej (bez niej).

Znając całkowitą liczbę póltek kolumny n , stosunek n_g/n_d z równ. (VI-22) oraz uwzględniając związek $n = n_g + n_d + 1$, możemy z łatwością obliczyć obie wielkości. Jeszcze prostszą korelację opracował Ellis. Ma ona postać:

$$n_g = \left[n_{g,\min} / (n_{\min} + 1) \right] n \quad (\text{VI-23})$$

gdzie: $n_{g,\min}$ - minimalna liczba póltek teoretycznych powyżej półki zasilanej,
 n_{\min} - minimalna liczba póltek teoretycznych dla całej kolumny, n - całkowita liczba póltek teoretycznych. Wielkości $n_{g,\min}$ i n_{\min} wylicza się z równania Fenskego (patrz p. VI.3.3), a n - ze znanej nam już graficznej korelacji Gillilanda, o której również wspomniemy w następnym punkcie.

VI.3.3. Metoda lotności względnej

Jest to tylko formalna modyfikacja metody Fenskego, poznanej przy wyznaczaniu liczby póltek teoretycznych dla rektyfikacji dwuskładnikowej. Stosując założenie pełnego powrotu ($\psi = R/D = \infty$), otrzymaliśmy następujący wzór na minimalną liczbę póltek:

$$n_{\min} + 1 = \frac{\log \left[\frac{x_{AD}(1 - x_{AW})}{x_{AW}(1 - x_{AD})} \right]}{\log \alpha} \quad (\text{VI-24})$$

Przy rozpatrywaniu mieszaniny wieloskładnikowej możemy dla każdej dowolnej pary składników użyć tego samego równania wyjściowego:

$$\alpha_{ij} = y_i^* x_j / x_i y_j^* \quad (\text{VI-25})$$

dochodząc w efekcie do wzoru końcowego:

$$n_{\min} + 1 = \frac{\log (x_{iD} x_{jW} / x_{iW} x_{jD})}{\log \alpha_{ij}} = \frac{\log \left[(x_i/x_j)_D (x_j/x_i)_W \right]}{\log \alpha_{ij}} \quad (\text{VI-26})$$

Gdybyśmy to równanie zastosowali do rozmaitych par składników, a stężenia destylatu i cieczy wyczerpanej były źle dobrane, otrzymalibyśmy oczywiście różne liczby póltek n_{\min} . Jeżeli natomiast stężenia górne i dolne dobrane są w sposób prawdopodobny, liczba póltek za każdym razem powinna być mniej więcej jednakowa.

Jak to stwierdziliśmy już uprzednio, istnieją możliwości dość trafnego doboru spodziewanych stężeń. Jeżeli tak jest, to wystarczy przeprowadzić obliczenie tylko dla jednej pary składników. Ponieważ składnikami, które najpewniej znajdują się w destylacie i w cieczy wyczerpanej w uchwytynych ilościach, są składniki

kluczowe, rachunek przeprowadzamy z reguły dla tych składników. Dla tej pary składników wyznaczamy $\alpha_{LK} = K_L/K_K$ oraz n_{\min} :

$$n_{\min} + 1 = \frac{\log \left[(x_L/x_K)_D (x_K/x_L)_W \right]}{\log \alpha_{LK}} \quad (\text{VI-27})$$

Wyrażenie n_{\min} przedstawia całkowitą liczbę pólk teoretycznych dla całej kolumny (ze skraplaczem zupełnym). Jeżeli chcemy, w celu umiejscowienia zasilania, policzyć osobno kolumnę górną i osobno dolną, to korzystamy z równań:

a) dla kolumny górnej (bez półki zasilanej)

$$n_{g,\min} + 1 = \frac{\log \left[(x_L/x_K)_D (x_K/x_L)_S \right]}{\log (\alpha_{LK})_g} \quad (\text{VI-28})$$

b) dla kolumny dolnej

$$n_{d,\min} = \frac{\log \left[(x_L/x_K)_S (x_K/x_L)_W \right]}{\log (\alpha_{LK})_d} \quad (\text{VI-29})$$

Przez α_{LK} rozumie się we wszystkich przypadkach odpowiednie wartości średnie.

Wartość n_{\min} jest tylko wielkością pomocniczą, za pośrednictwem której potrafimy znaleźć liczbę pólk teoretycznych przy dowolnym powrocie.

Jednym ze sposobów postępowania w tym przypadku jest skorzystanie z poznanej już w rozdz. IV, przy rektyfikacji mieszanin dwuskładnikowych, korelacji Gillilanda:

$$\frac{n - n_{\min}}{n + 2} = f \left(\frac{\psi - \psi_{\min}}{\psi + 1} \right) \quad (\text{VI-30})$$

Wykres tej funkcji został podany na rys. IV-11.

Metoda Fenskego w powiązaniu z korelacją Gillilanda jest mniej dokładna od rachunku „półka za półką”, ale daje niezłe przybliżenie i jest szybka w liczeniu.

VI.3.4. Metoda współczynników absorpcji i desorpcji

Metoda ta, w zastosowaniu do procesów absorpcji i desorpcji, została szczegółowo rozpatrzona w książce: T. Hobler, „Dyfuzyjny ruch masy i absorber”. W wyniku przeprowadzonych rozważań, bilansując półkę za półką, dochodzi się do następujących zależności:

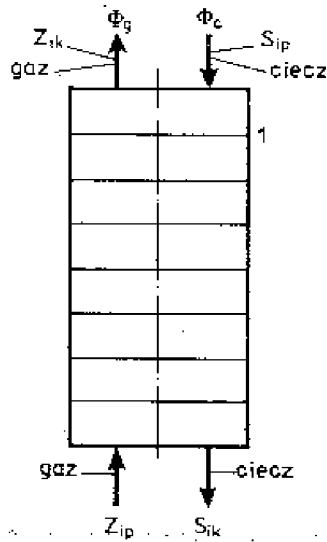
a) sprawność absorpcji dowolnego składnika i

$$\eta_i = \frac{z_{ip} - z_{ik}}{z_{ip} - z_{io}} = \frac{z_{ip} - z_{ik}}{z_{ip} - m_i S_{ip}} = \frac{A_i^{n+1} - A_i}{A_i^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-31})$$

(oznaczenia jak na rys. VI-6) lub strata absorpcji

$$\xi_i = 1 - \varphi_i = \frac{z_{ik} - mS_{ip}}{z_{ip} - mS_{ip}} = \frac{A_i - 1}{A_i^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-32})$$

b) sprawność desorpcji



$$\varphi'_i = \frac{S_{ip} - S_{ik}}{S_{ip} - z_{ip}/m} = \frac{D_i^{n+1} - D}{D_i^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-33})$$

lub strata desorpcji

$$\xi'_i = 1 - \varphi'_i = \frac{S_{ik} - z_{ip}/m}{S_{ip} - z_{ip}/m} = \frac{D_i - 1}{D_i^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-34})$$

Rys. VI-6. Oznaczenia odniesione do całości kolumny

W powyższych wyrażeniach wielkości φ_i lub φ'_i określają stosunek zaabsorbowanej lub zdesorbowanej ilości danego składnika na n półkach teoretycznych do odpowiedniej ilości przy nieskończonej liczbie półek, z_i oraz S_i oznaczają stężenia uogólnione, w fazie gazowej i ciekłej, $m = dz_i^*/dS_i$ - nachylenie krzywej równowagi, $A_i = \Phi_c / \Phi_g m_i$ - współczynnik absorpcji,

Φ_g i Φ_c - pojemności masowe fazy gazowej i ciekłej, $D_i = 1/A_i$ - współczynnik desorpcji, indeksy „p” lub „k” oznaczają stan początkowy lub końcowy.

Przy dostosowaniu powyższej metody do procesu rektyfikacji wygodniej jest posługiwać się raczej wielkościami ξ i ξ' niż φ i φ' . Zasada postępowania przedstawia się następująco:

- proces rektyfikacji traktuje się jako ekwimolarny,
- zakłada się prostoliniowość linii równowagi, a zatem $m = K = \text{const}$,
- kolumnę górną (wzmacniającą) traktuje się jako absorber składnika kluczowego ciężkiego K (aby jak najmniej zostało go na górze),
- kolumnę dolną (odpędową) traktuje się jako desorber składnika kluczowego lekkiego L (aby jak najmniej zostało go na dole).

Cytowane wzory uogólnione (VI-32) i (VI-34) musimy dostosować do rozpatrywanego przypadku oraz oznaczeń stosowanych w rektyfikacji. Dla kolumny górnej otrzymamy (rys. VI-7):

$$\xi_K = \frac{y_{Kk} - K_K x_{Kp}}{y_{Kp} - K_K x_{Kp}} = \frac{A_K - 1}{A_K^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-35})$$

albo

$$\zeta_K = \frac{y_{Kk}/K_K - x_{Kp}}{y_{Kp}/K_K - x_{Kp}} = \frac{A_K - 1}{A_K^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-36})$$

przy czym $A_K = L/V m_K \approx L/V K_K$ (stała równowagi K_K brana jest dla średniej temperatury kolumny górnej), $x_{Kp} = x_{KD}$ - stężenie składnika K w destylacie, $y_{Kk} = x_{KD}$ (przy pełnej kondensacji), y_{Kp} jest stężeniem składnika K w parze odpływającej z półki zasilanej, natomiast y_{Kp}/K_K jest stężeniem K w cieczy na półce zasilanej. Można je przyjąć jako bardzo bliskie stężeniu K w surówce, a więc:

$$y_{Kp}/K_K \approx x_{KS}$$

W takim razie wzór (VI-36) przyjmuje postać:

$$\zeta_K = \frac{x_{KD}/K_K - x_{KD}}{x_{KS} - x_{KD}} = \frac{A_K - 1}{A_K^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-37})$$

Znając stężenie składnika kluczowego ciężkiego K w surówce i w destylacie (a więc znając ζ_K), potrafimy - przy znanym współczynniku absorpcji A_K - wyznaczyć liczbę pólk teoretycznych bądź z wykresu (rys. VI-8), bądź też - rachunkowo - z przekształconego wzoru (VI-37):

$$n = \frac{\log [(A_K - 1 + \zeta_K) / \zeta_K]}{\log A_K} - 1 \quad (\text{VI-38})$$

Dla kolumny dolnej (desorbera L) znajdziemy podobnie (rys. VI-9):

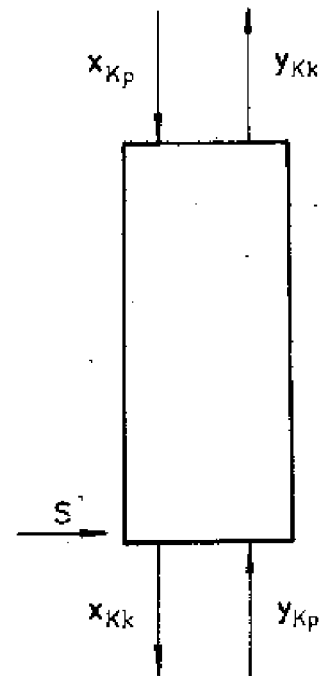
$$\zeta'_L = \frac{x'_{Lk} - y'_{Lp}/K_L}{x'_{Lp} - y'_{Lp}/K_L} = \frac{D_L - 1}{D_L^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-39})$$

przy czym $D_L = V'm_L/L' \approx V'K_L/L'$ (stała równowagi K_L brana jest dla średniej temperatury pracy kolumny).

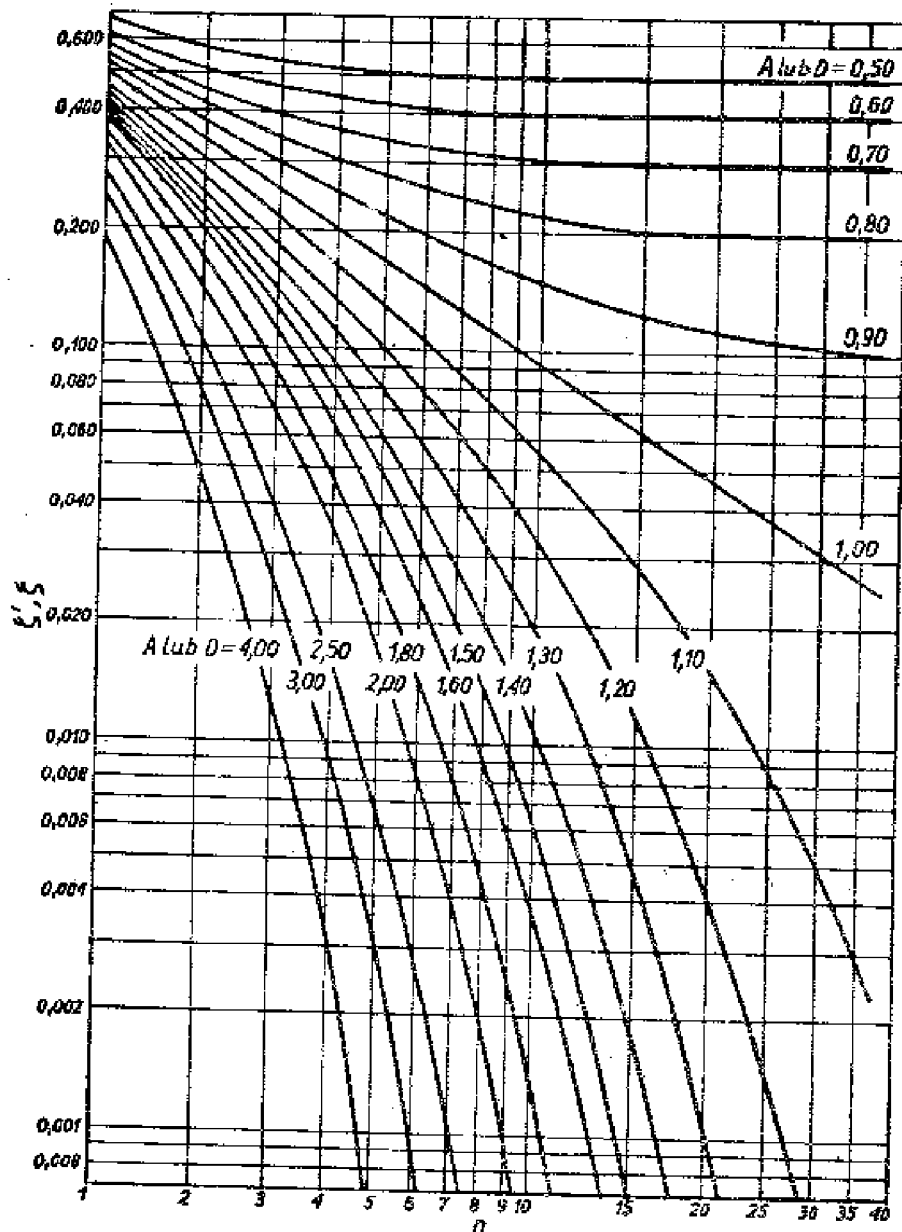
Przypatrzmy się teraz poszczególnym stężeniom z punktu widzenia symboliki rektyfikacji. y'_{Lp} jest stężeniem pary dopływającej z kotła, zatem:

$$y'_{Lp}/K_L = x_{LW}$$

Stężenie x'_{Lp} jest bardzo bliskie stężeniu składnika L w surówce, a więc:



Rys. VI-7. Oznaczenia do określenia wielkości ζ



Rys. VI-8. Zależność $\xi = f(A, n)$ oraz $\xi' = f(D, n)$

$$x'_{Lp} \approx x_{LS}$$

W takim razie równanie (VI-39) przejdzie w wyrażenie:

$$\xi'_L = \frac{x'_{Lk} - x_{LW}}{x_{LS} - x_{LW}} = \frac{D_L - 1}{D_L^{n+1} - 1} \quad (\text{VI-40})$$

Wielkość x'_{Lk} występująca w powyższym równaniu jest stężeniem L w cieczy spływającej z najniższej półki; stężenie to wyznaczamy bilansując dół kolumny (rys. VI-10):

$$L' x'_{Lk} = V' y'_{LW} + W x_{LW} \quad (\text{VI-41})$$

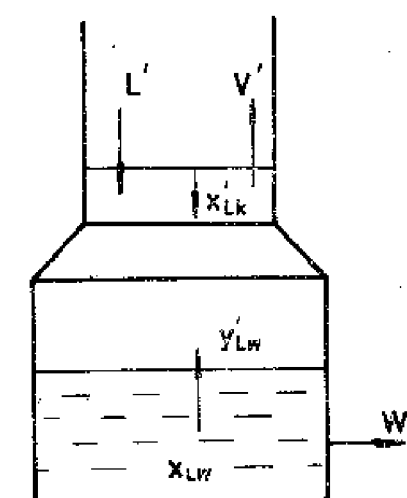
$$x'_{Lk} = \frac{V'}{L'} y'_{LW} + \frac{W}{L'} x_{LW} = \left(\frac{V'}{L'} K_L + \frac{W}{L'} \right) x_{LW}$$

Widzimy więc, że znając zawartość składnika kluczowego lekkiego L w surówce i w cieczy wyczerpanej, potrafimy znaleźć wartość straty desorpcji ξ'_L , a stąd - przy znajomości współczynnika desorpcji D - liczbę pól, bądź to z wykresu (rys. VI-8), bądź też na drodze obliczeniowej z wzoru:

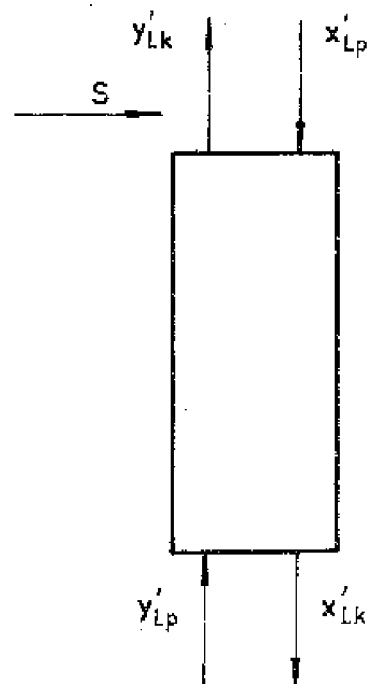
$$n = \frac{\log \left[(D_L - 1 + \xi'_L) / \xi'_L \right]}{\log D_L} - 1 \quad (\text{VI-42})$$

Jak to widać z opisanego toku postępowania, w całej operacji wyznaczania liczby pól teoretycznych posługujemy się - jeżeli chodzi o stężenia - tylko wartościami dla składników kluczowych: x'_{KS} , x'_{LS} , x'_{KD} oraz x'_{LW} , nie musimy zatem zakładać pełnego składu destylatu czy cieczy wyczerpanej. Orientacyjne założenie pełnego składu obu tych strumieni będzie jednak potrzebne do oszacowania temperatury górnej i dolnej całej kolumny w celu znalezienia wartości stałych równowagi K_L i K_K .

Definitywny skład górny i dolny można uzyskać następująco: obliczamy $A_K = L / V K_K$; dla innych składników otrzymujemy odpowiednio $A_A = L / V K_A = A_K K_K / K_A$, $A_B = A_K K_K / K_B$ itd. Przyjmując liczbę pól



Rys. VI-10. Oznaczenia do określenia stężenia x'_{Lk}



Rys. VI-9. Oznaczenia do określenia wielkości ξ'

znalezioną dla składnika K jako obowiązującą, szukamy na wykresie $\xi = f(A, n)$ (rys. VI-8) poszczególnych ξ , dla $n = \text{const}$. Wartości A_A odpowiada zatem ξ_A , wartości A_B - wartość ξ_B itd. ($n = \text{const}$). Znając już poszczególne ξ (i skład surówki), obliczamy, z równań typu (VI-37), skład destylatu. Postępując w podobny sposób możemy określić skład cieczy wyczerpanej. Przy posługiwaniu się wykresem podany sposób postępowania zajmuje niewiele czasu.

Należy jeszcze wspomnieć o wyznaczaniu współczynników A_K i D_L . Do określenia tych wielkości potrzebna jest znajomość powrotu ψ lub ψ' , ponieważ:

$$A_K = \frac{L}{V K_K} = \left(\frac{L}{L+D} \right) \frac{1}{K_K} = \left(\frac{\psi}{\psi+1} \right) \frac{1}{K_K} \quad (\text{VI-43})$$

Podobnie

$$D_L = \frac{V'K_L}{L'} = \left(\frac{L'-W}{L'}\right) K_L = \left(\frac{\psi' - 1}{\psi'}\right) K_L \quad (\text{VI-44})$$

W celu określenia L/V lub V'/L' możemy postąpić dwójako:

a) zakładając prawdopodobny skład destylatu obliczyć ψ_{\min} (np. metodą Underwooda), a stąd $\psi = z \psi_{\min}$;

b) zorientować się, co w tej metodzie jest szczególnie proste, jakie są dopuszczalne wartości współczynników A_K i D_L , aby liczba pólek nie wypadła nadmiernie duża.

Wykres na ξ czy ξ' (rys. VI-8) ostrzega nas, że jeżeli przyjmie się zbyt niskie A_K lub D_L , to daleko idące rozdzielanie składników (a więc niska wartość ξ lub ξ') staje się możliwe dopiero przy bardzo znacznej liczbie pólki. Tak np. gdybyśmy chcieli uzyskać $\xi = 0,2$ przy $A_K = 0,7$, wymagana liczba pólki teoretycznych byłaby nieskończenie duża. Im większa jest wartość A_K lub D_L , tym mniejsza potrzebna liczba pólki. Musimy zatem zwrócić uwagę na to, by wartości A_K i D_L były raczej większe od 1. Ta wskazówka pozwoli założyć pewną próbną wartość L/V czy V'/L' , przeanalizować otrzymany wynik i ewentualnie założoną wartość poprawić. Możliwość posługiwania się wykresem bardzo wydatnie skraca czas sprawdzania poszczególnych wariantów obliczeń.

Rozpatrzona metoda współczynników absorpcji i desorpcji zasługuje na bardzo pozytywną ocenę, jako metoda bardzo prosta i szybko prowadząca do celu.

VI.4. OBLICZANIE REKTYFIKACJI WIELOSKLADNIKOWEJ NA ELEKTRONICZNYCH MASZYNACH CYFROWYCH

Metoda obliczeń procesu rektyfikacji wieloskładnikowej „z półki na półkę” jest najbardziej ścisła i niezawodna oraz ma duże znaczenie praktyczne. Jednakże obliczenia stosowane w tej metodzie są nadzwyczaj pracochłonne (zwłaszcza przy dużej liczbie składników) i z tego względu jest rzeczą prawie wykluczoną korzystanie z tej metody przy obliczeniach ręcznych, w celu znalezienia optymalnego rozwiązania projektowego, wymagającego wielokrotnych przeliczeń.

Wraz z wprowadzeniem elektronicznej techniki obliczeniowej pojawiła się możliwość szerokiego zastosowania metody obliczania rektyfikacji układów wieloskładnikowych „z półki na półkę”. W tym celu wykorzystuje się maszyny cyfrowe (a także analogowe), umożliwiające obliczanie wielu wariantów i wybór rozwiązania optymalnego.

Opracowano dwa zasadnicze typy programów obliczeniowych - dla rozwiązań przybliżonych i dla rozwiązań ścisłych. Typowy program przybliżony stosuje się celem określenia zmienności liczby pólki, dla danego procesu rektyfikacji, wraz ze zmianą powrotu. Projektant analizuje otrzymane wyniki i wybiera taką kombinację liczby pólki i powrotu, jaką uważa za optymalną. Kombinację tę sprawdza następnie obliczeniem ścisłym.

Rozwiązania przybliżone. Punktem wyjścia są tu równania na minimum powrotu (np. według metody Underwooda). Następnie przeprowadza się szereg obliczeń, każde dla innej wartości ψ (większej, oczywiście, od minimum powrotu). Można tu skorzystać z empirycznej korelacji Gillilanda [zależność (VI-30)], po uprzednim obliczeniu liczby póltek n_{\min} przy pełnym powrocie. Wykorzystanie korelacji Gillilanda wymaga użycia równania aproksymującego zależność między n_{\min} i ψ_{\min} , przedstawioną graficznie przez Gillilanda. Jedną z takich aproksymacji ma postać:

$$\log j = 1,8415765 + 0,22252218 \log h + 0,91145001 (\log h)^2 + 0,91477300 (\log h)^3 + 0,33268897 (\log h)^4 \quad (\text{VI-45})$$

gdzie

$$j = 100 \frac{n - n_{\min}}{n + 2}, \quad h = 100 \frac{\psi - \psi_{\min}}{\psi + 1}$$

Rozwiązania ściśle. Stosuje się tu najczęściej jedną z dwu metod obliczeniowych, różniących się od siebie wyborem zestawu zmiennych niezależnych, a mianowicie metodę Lewisa-Mathesona lub metodę Thielego-Geddessa.

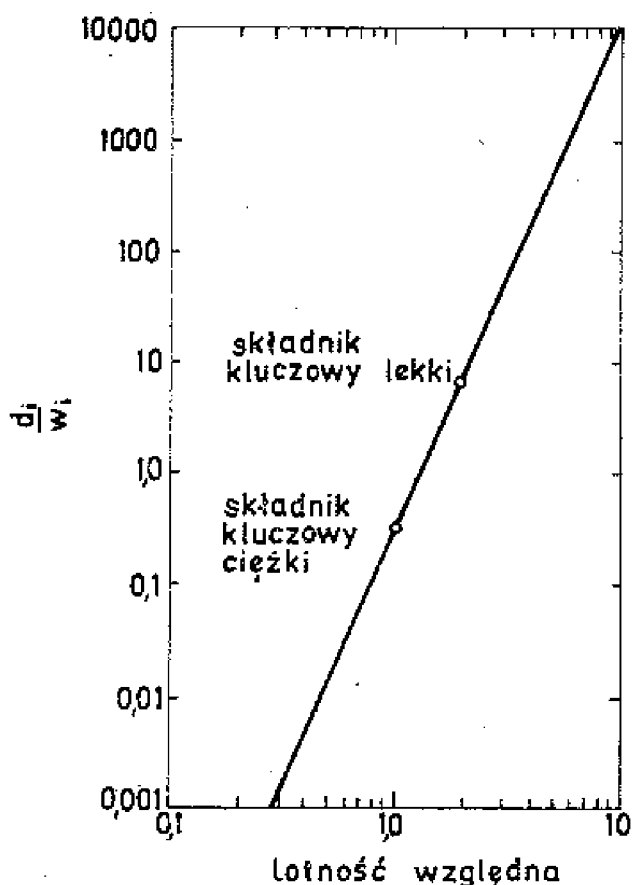
W metodzie Lewisa-Mathesona punktem wyjścia są składy obu strumieni (górnego i dolnego) oraz stan kaloryczny surówki; należy obliczyć liczbę póltek teoretycznych, powrót oraz umiejscowienie zasilania. Jedną z zasadniczych trudności jest tu niemożność określenia z góry rozdziału składników niekluczowych pomiędzy oba strumienie. Jeżeli wartości lotności względnych dla składników niekluczowych różnią się bardzo od wartości dla składników kluczowych, można często przyjąć przy obliczaniu liczby póltek, że składniki lotniejsze od kluczowego lekkiego nie będą występować w kolumnie odpędowej, a składniki cięższe od kluczowego ciężkiego będą nieobecne w kolumnie wzmacniającej. Jeżeli założenie takie nie może być poczynione, jest często celowe użycie korelacji Hengstebecka. Autor ten stwierdził mianowicie, że rozdział składników pomiędzy oba produkty układu się w pewien prawidłowy sposób, dający się matematycznie opisać prostym równaniem:

$$\log (Dx_{iD} / Wx_{iW}) = \log (d_i / w_i) = A\alpha_{iK} + B \quad (\text{VI-46})$$

gdzie: A i B - wartości stałe, $Dx_{iD} = d_i$ i $Wx_{iW} = w_i$ - ilości danego składnika w destylacie i cieczy wyczerpanej, α_{iK} - lotność względna w stosunku do składnika kluczowego ciężkiego.

Wartości stałe wyznacza się przez wstawienie do równania założonych udziałów składników kluczowych. Dla wszystkich pozostałych składników rozdział wynika już z powyższej zależności (rys. VI-11).

Jeżeli należy określić zdolność rozdzielczą kolumny istniejącej, to duże usługi oddaje metoda Thielego-Geddessa, wygodna zwłaszcza dla mieszanin doskonałych. W metodzie tej zakłada się liczbę póltek, umiejscowienie półki zasilanej, powrót, natężenia przepływu odbieranego destylatu i cieczy wyczerpanej, natężenia przepływu cieczy i pary opuszczających poszczególne półki oraz



Rys. VI-11. Oszacowanie rozdziálu składników niekluczowych przy rektyfikacji wieloskładnikowej

- dodatkowo, jako wielkości próbne - temperatury na poszczególnych półkach. Wynikiem obliczeń jest określenie składów produktu górnego i dolnego, składów obu faz na poszczególnych półkach oraz prawidłowych temperatur na półkach. Obliczenia przeprowadza się osobno dla kolumny wzmacniającej (obejmującej półkę nad zasilaną oraz skraplacz) i osobno dla kolumny odpędowej (obejmującej półkę zasilaną, wszystkie poniżej niej oraz kocioł). Obliczenie, opierające się (podobnie jak w metodzie Lewisa-Mathesona) na kombinacji zależności równowagowych i bilansów masowych, prowadzi się od szczytu kolumny aż do półki zasilanej włącznie i od kotła w górę, również do półki zasilanej włącznie. W części wzmacniającej wylicza się stosunki v_{ji}/d_i (j - symbol półki, i - symbol składnika) liczb moli poszczególnych składników w parze na poszczególnych półkach i w destylacie, jak również stosunki l_{ji}/d_i liczb moli tych składników w cieczy na poszczególnych półkach i w destylacie. W części odpędowej oblicza się natomiast stosunki v'_{ji}/w_i liczb moli poszczególnych składników w parze na poszczególnych półkach i w cieczy wyczerpanej, jak również stosunki l'_{ji}/w_i liczb moli tych składników w cieczy na poszczególnych półkach i w cieczy wyczerpanej. Znając wartości stosunków v_{zi}/d_i oraz v'_{zi}/w_i dla półki zasilanej (wyznaczone przy obliczeniu obu kolumn jak wyżej), można obliczyć stosunek w_i/d_i , a stąd - przy użyciu bilansu masowego dla całej kolumny - zawartości d_i poszczególnych składników w destylacie. Przy prawidłowo założonym profi-

tu temperaturowym kolumny, wyznaczone w ten sposób wartości d_i winny spełniać zależność:

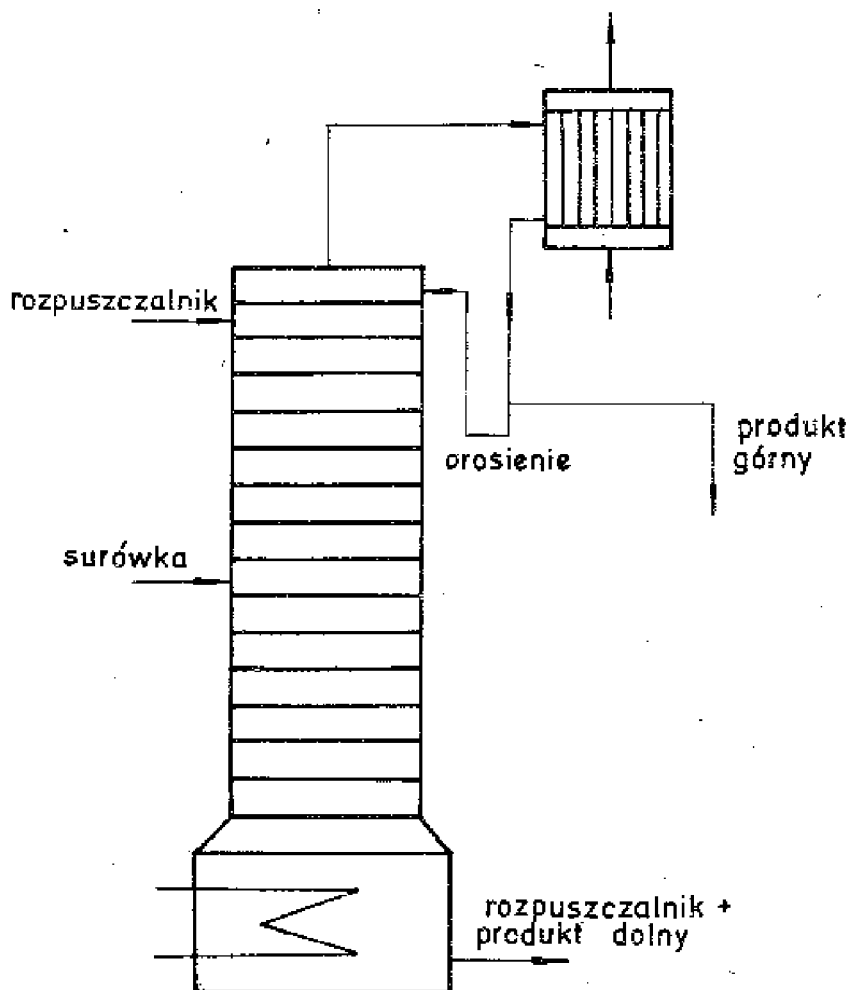
$$\sum d_i = D \quad (\text{VI-47})$$

gdzie D - założona wartość natężenia przepływu destylatu. Sumowanie obejmuje wszystkie składniki mieszaniny.

Gdy powyższe równanie nie jest spełnione, należy założyć nowy profil temperaturowy, przy czym obliczenie przeprowadza się od początku.

VI.5. REKTYFIKACJA EKSTRAKCYJNA I AZEOTROPOWA

W przypadku utrudnionego lub niemożliwego do przeprowadzenia rozdziału mieszaniny dwuskładnikowej na drodze zwyczajnej rektyfikacji, z uwagi na wartość lotności względnej składników bliską jedności czy też z uwagi na występowanie azeotropu, istnieje możliwość rozdzielenia składników mieszaniny przez zastosowanie tzw. rektyfikacji ekstrakcyjnej lub rektyfikacji azeotropowej. W procesach tych dodawana jest do kolumny substancja trzecia, tzw.

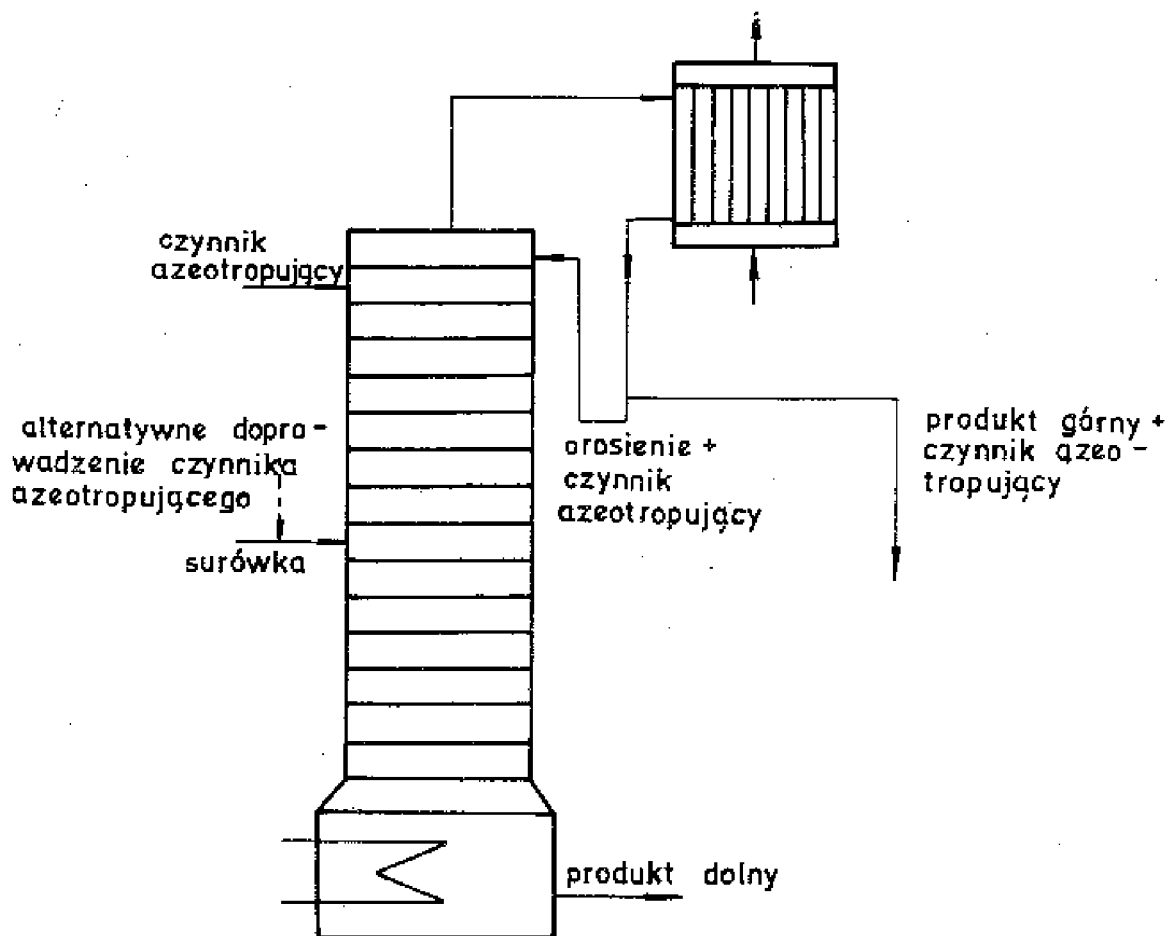


Rys. VI-12. Schemat rektyfikacji ekstrakcyjnej

czynnik rozdzielający, który ma zdolność pożądaną zmiany lotności składników mieszaniny, ułatwiając w ten sposób ich rozdział.

W przypadku rektyfikacji ekstrakcyjnej czynnik rozdzielający („rozpuszczalnik”) jest znacznie mniej lotny od składników surówki i wprowadzany jest w pobliżu szczytu kolumny (rys. VI-12). Na skutek niskiej lotności czynnik rozdzielający zachowuje się jak typowy składnik cięższy od kluczowego ciężkiego i przechodzi praktycznie w całości do cieczy wyczerpanej wraz ze składnikiem, którego lotność uległa najmniejszej zmianie na skutek dodania rozpuszczalnika. Górą uchodzi składnik, którego lotność znacznie wzrosła. Aby czynnik rozdzielający działał skutecznie, musi być dodawany w znacznych ilościach, tak że stężenie jego w fazie ciekłej wynosi co najmniej 40%, a na ogół znacznie więcej. Na skutek tego rośnie wymagana średnica kolumny i zapotrzebowanie ciepła, a sprawności półek ulegają na ogół obniżeniu. Nazwa „rektyfikacja ekstrakcyjna” wywodzi się stąd, że czynnik rozdzielający odgrywa podobną rolę jak rozpuszczalnik w procesie ekstrakcji.

W procesie rektyfikacji azeotropowej czynnik rozdzielający, zwany też czynnikiem azeotropującym, tworzy azeotrop z jednym ze składników surówki i rozdział następuje między tym azeotropem jako produktem szczytowym (najczęściej) a pozostałym składnikiem surówki jako produktem dołnym (rys. VI-13). Z azeotropu musi być otrzymany pożądaný produkt górny; proces rozdziału nie przedstawia większych trudności, gdy azeotrop szczytowy jest nie-



Rys. VI-13. Schemat rektyfikacji azeotropowej

jednorodny i tworzy przy kondensacji dwie ciekłe warstwy lub gdy wchodzi w rachubę wymycie wodą polarnego organicznego czynnika rozdzielającego z produktu węglowodorowego. W pewnych przypadkach azeotrop szczytowy jest azeotropem trójskładnikowym, a w jeszcze innych czynnikiem rozdzielającym tworzy azeotropy dwuskładnikowe z oboma składnikami surówki.

Oba rodzaje zmodyfikowanej rektyfikacji wymagają przeprowadzenia kosztownych operacji pomocniczych w celu oddzielenia produktów od rozpuszczalnika lub czynnika azeotropującego.

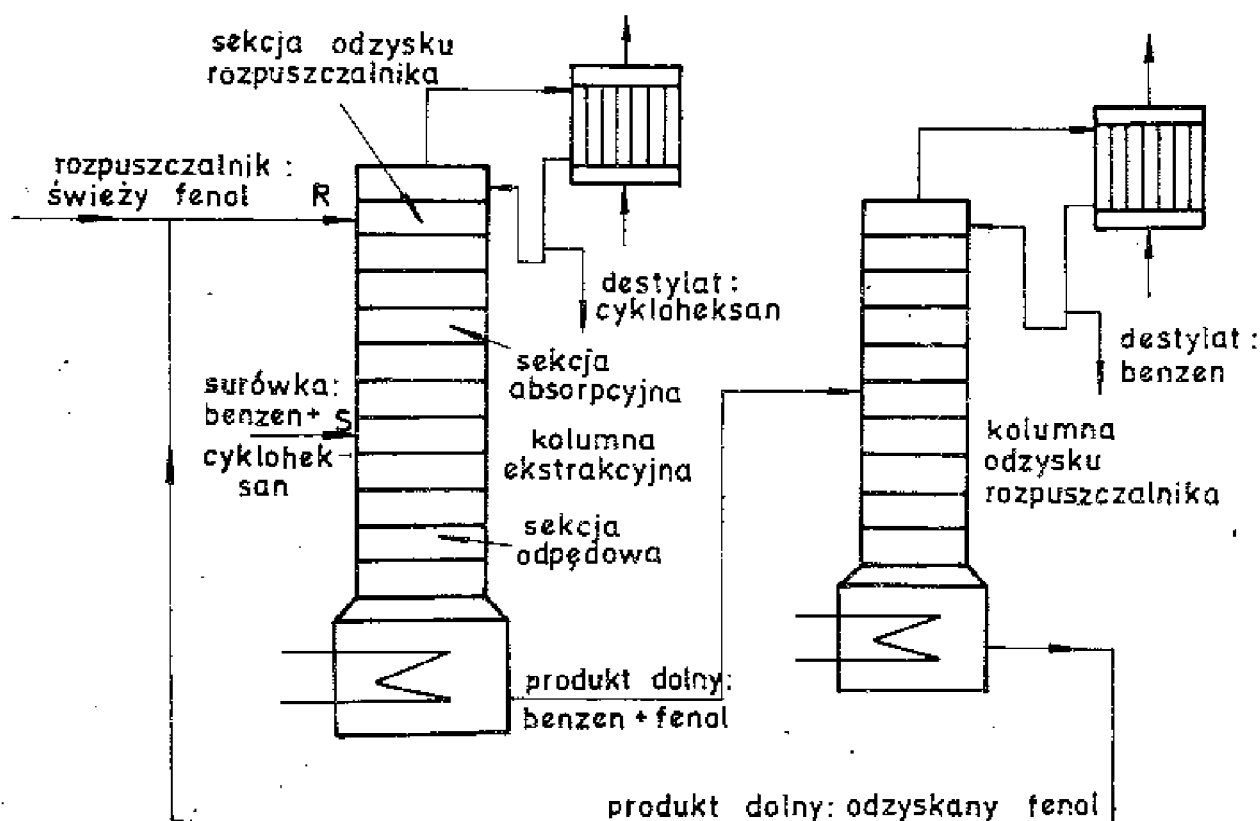
Zastosowanie obu tych procesów wchodzi w rachubę w przypadkach, gdy zwiększenie lotności względnej składników rozdzielanych jest na tyle duże, że kompensuje z nadwyżką zwiększone koszty przeprowadzenia operacji, związane z użyciem czynników rozdzielających. Liczba zastosowań przemysłowych nie jest zbyt duża, ale niektóre z nich są bardzo istotne. Spośród przemysłowych zastosowań rektyfikacji ekstrakcyjnej można wymienić rozdział butanów od butenów i butenów od butadienu (proces opracowany w USA w czasie ostatniej wojny światowej, stosowany przy otrzymywaniu syntetycznego kauczuku). Jako wybrane przykłady rektyfikacji azeotropowej można podać rozdział azeotropu woda-etanol przy użyciu benzenu lub niskociśnieniowy proces oddzielenia styrenu od etylobenzenu przy użyciu różnych substancji trzecich.

VI.5.1. Rektyfikacja ekstrakcyjna

Jako przykład typowej rektyfikacji ekstrakcyjnej rozpatrzmy rozdział benzenu i cykloheksanu przy użyciu fenolu jako czynnika rozdzielającego, przedstawiony schematycznie na rys. VI-14. Benzen i cykloheksan mają bardzo zbliżone temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym i tworzą azeotrop o zawartości ok. 45% mas. cykloheksanu. Jednakże, przy dużej zawartości fenolu w fazie ciekłej, lotność względna cykloheksanu (w stosunku do fenolu) przewyższa prawie dwukrotnie analogiczną wartość dla benzenu w całym zakresie stosunków stężeń cykloheksan : benzen.

Powracając do rys. VI-14, surówka składająca się z benzenu i cykloheksanu wprowadzana jest w sposób ciągły do kolumny w punkcie S, podczas gdy fenol doprowadzany jest w sposób ciągły w punkcie R, kilka półek poniżej szczytu kolumny. Fenol jest znacznie mniej lotny od obu składników surówki i płynie w dół kolumny, opuszczając ją dołem (wraz z benzenem). Usunięcie małych ilości fenolu ze strumienia parowego następuje na paru półkach powyżej punktu R. Para opuszczająca kolumnę jest praktycznie czystym cykloheksanem; po skropleniu część cykloheksanu powraca na półkę szczytową jako orosienie. Ciecz wyczerpana, składająca się z benzenu i fenolu oraz śladów cykloheksanu, jest doprowadzana do drugiej kolumny, w której następuje oddzielenie fenolu od benzenu na drodze zwyczajnej rektyfikacji. Następnie fenol jest zawracany do kolumny ekstrakcyjnej.

Wybór czynnika rozdzielającego. Rozpuszczalnik wybrany do procesu rektyfikacji ekstrakcyjnej winien być nie korodujący w stosunku do materiału aparatury, nieraktywny w stosunku do składników surówki, bezpieczny, łatwo dostępny i tani. Ponadto powinien charakteryzować się temperaturą wrzenia znacznie wyższą od składników surówki, tak by oddzielenie go od produktu dolnego było łatwo wykonalne, ale nie nadmiernie wysoką, tak by ilość ciepła wyraźnego w obiegu



Rys. VI-14. Rozdzielenie benzenu i cykloheksanu na drodze rektyfikacji ekstrakcyjnej przy użyciu fenolu

rozpuszczalnika nie stanowiła zbyt dużego udziału całkowitego zapotrzebowania ciepła. Najczęściej dobieramy dla rektyfikacji ekstrakcyjnej czynnik rozdzielający o temperaturze wrzenia o $30-60^{\circ}\text{C}$ wyższej od temperatury wrzenia mniej lotnego składnika surówki. Najważniejszymi jednak cechami charakteryzującymi czynnik rozdzielający winny być jego selektywność i pojemność. Selektywność β może być zdefiniowana jako stosunek lotności względnej składników (A i B) i czynnika rozdzielającego (C):

$$\beta = \frac{\alpha_{AC}}{\alpha_{BC}} \quad (\text{VI-48})$$

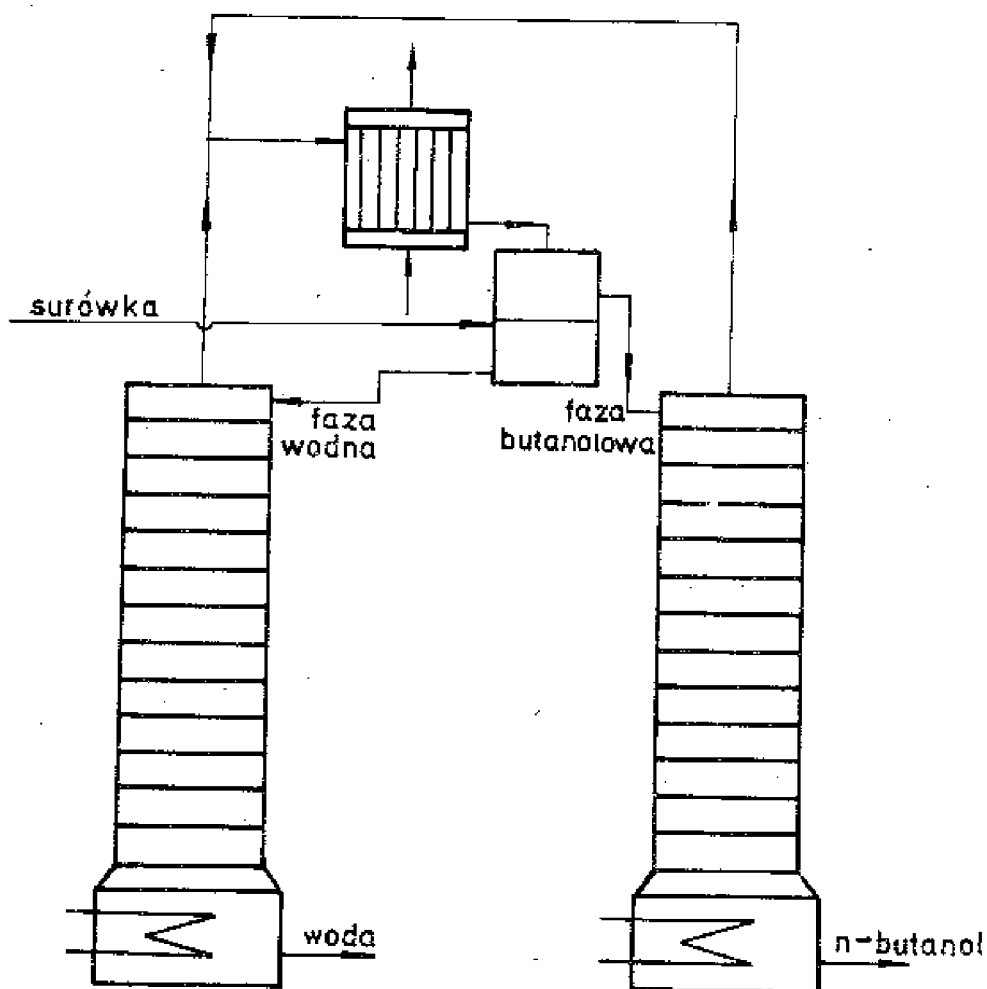
Wielkość ta wzrasta w miarę spadku rozpuszczalności, co można nieraz celowo wykorzystać. Przez pojemność rozumie się stężenie (w fazie ciekłej) składników surówki w rozpuszczalniku, przy którym jest mierzona selektywność; pojemność jest często ograniczona względami rozpuszczalności (np. woda wykazuje dobrą selektywność przy oddzielaniu węglowodorów parafinowych od olefinowych, ale jej pojemność jest bardzo ograniczona).

Obliczanie kolumn do rektyfikacji ekstrakcyjnej. Pierwszym krokiem przy projektowaniu jest określenie ilości dodawanego rozpuszczalnika, które musi być oparte na rozważeniu ekonomiki procesu i rozpuszczalności czynnika. Obliczenie liczby pólki można prowadzić metodą „z półki na półkę”, jednakże

przy uwzględnieniu nieekwimolarności przepływu. Istotna różnica w stosunku do obliczeń konwencjonalnych polega na konieczności uwzględnienia dwu odrębnych strumieni zasilających i nieidealności fazy ciekłej.

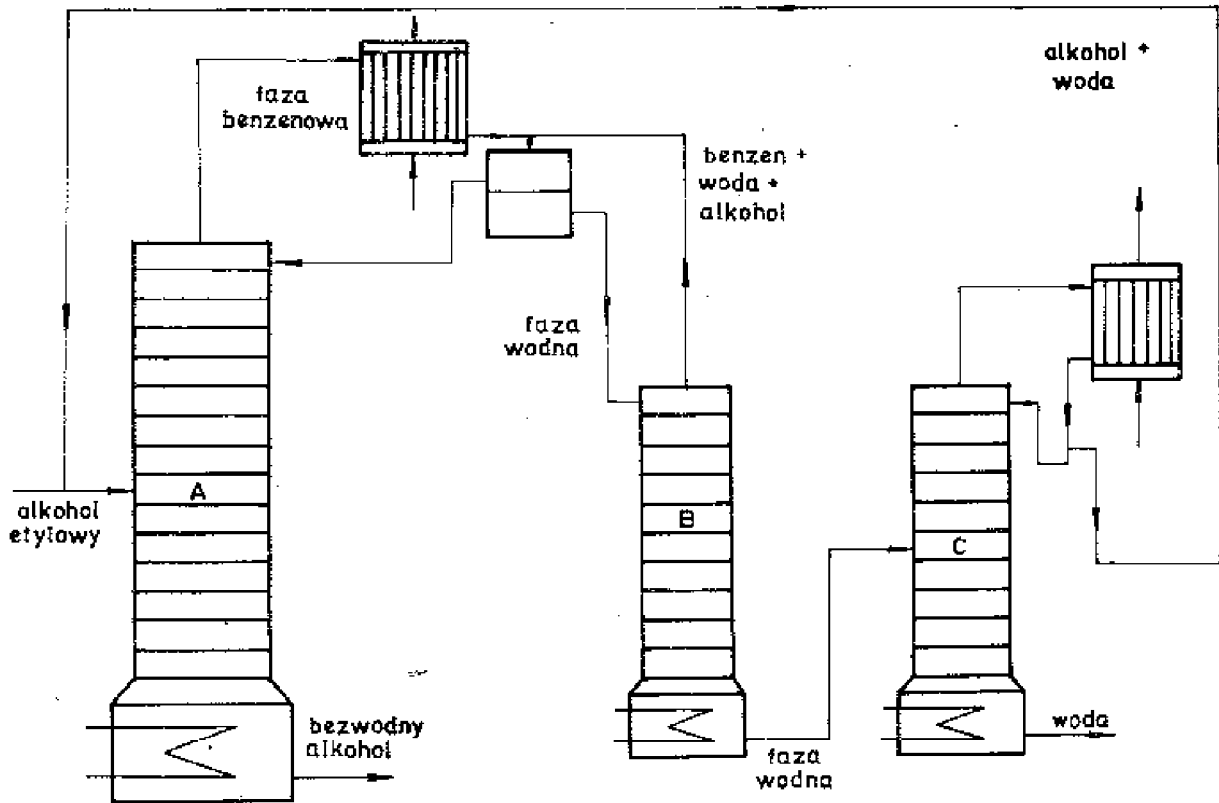
VI.5.2. Rektyfikacja azeotropowa

Proces ten określa się zwykle jako rozdział mieszaniny umożliwiony dzięki powstaniu jednego lub więcej azeotropów, utworzonych przez składniki surowki i czynnik rozdzielający. Często jednakże jest rzeczą możliwą rozdzielenie bez użycia czynnika azeotropującego, w układzie dwukolumnowym, dwu składników tworzących heteroazeotrop, jak to pokazano na schemacie (rys. VI-15) dotyczącym rozdzielania *n*-butanolu i wody. Składniki te wykazują jedynie częściową rozpuszczalność w warunkach normalnych. Gdy mieszanina butanolowo-wodna jest schładzana, następuje rozwarstwienie obu faz, przy czym każda z nich jest wprowadzana do odrębnej kolumny, w której podlega rektyfikacji. W każdej z kolumn warunki są takie, że ma się do czynienia tylko z jedną fazą ciekłą. Ponieważ *n*-butanol i woda tworzą azeotrop z minimum temperatury wrzenia, produkty szczytowe w każdej z kolumn ma skład zbliżony do azeotrupu; produktami dolnymi są: oczyszczony *n*-butanol i woda. Gdy produkty szczytowe ochłodzi się do temperatur bliskich temperaturze oto-



Rys. VI-15. Schemat odwadniania *n*-butanolu

czenia, następuje ich rozwarstwienie na dwie fazy, te same, co uprzednio doprowadzone do kolumn. Tak więc mieszanina butanowo-wodna może być całkowicie rozdzielona na składniki, mimo iż tworzą one azeotrop. Obie kolumny różnią się od zwyczajnych kolumn rektyfikacyjnych tym, iż skład orosienia jest odmienny od składu destylatu.



Rys. VI-16. Schemat procesu odwadniania alkoholu etylowego na drodze rektyfikacji azeotropowej

Jako przykład typowej rektyfikacji azeotropowej rozpatrzmy odwodnienie alkoholu etylowego przy użyciu benzenu jako czynnika azeotropującego (rys. VI-16). Roztwór wodny alkoholu etylowego o stężeniu 96% mas. C_2H_5OH jest doprowadzany do kolumny A. Trójskładnikowy azeotrop uchodzi górną, a czysty alkohol stanowi produkt dolny. Pary z kolumny A zostają skroplone, a kondensat ulega w separatorze rozdziałowi na dwie fazy ciekłe. Warstwa górna, bogata w benzen, jest zwracana do kolumny A jako orosienie, warstwa dolna zaś dopływa do kolumny B. Kolumna B, zasilana u góry, jest kolumną niepełną i spełnia rolę sekcji odpędowej w klasycznym układzie rektyfikacyjnym. Wytwarza ona azeotrop trójskładnikowy jako produkt szczytowy i wodny roztwór alkoholu, praktycznie pozbawiony benzenu, jako ciecz wyczerpaną. Ten ostatni produkt jest wprowadzany do kolumny C, która na drodze zwykłej rektyfikacji wytwarza 96%-owy wodny roztwór alkoholu (azeotrop) jako produkt szczytowy, produktem dolnym zaś jest prawie czysta woda. Produkt górny z kolumny C jest zwracany do kolumny A w celu usunięcia wody. Benzen cyrkuluje w sposób ciągły w całym układzie.

Wybór czynnika rozdzielającego. Przy wyborze czynnika azeotropującego można kierować się własnościami chemicznymi składników surówki, zestawionych w tzw. szeregu Rothmunda:

- | | |
|-------------|--------------------------|
| 1) woda | 9) estry |
| 2) kwasy | 10) nitryle |
| 3) glikole | 11) fenole |
| 4) amidy | 12) aldehydy aromatyczne |
| 5) alkohole | 13) nitrozwiazki |
| 6) aminy | 14) etery |
| 7) ketony | 15) chlorowc pochodne |
| 8) aldehydy | 16) węglowodory |

Należy tu rozróżnić dwa typowe przypadki:

1) jeżeli dwa składniki surówki, które należy rozdzielić, mają bardzo różne własności chemiczne, co oznacza, że w szeregu Rothmunda są od siebie oddalone, to jako czynnik azeotropujący należy brać substancję dość daleko oddaloną równocześnie od obu składników, która tworzyłaby homo- lub heteroazeotrop z jedną z nich;

2) jeżeli dwa składniki surówki mają lotność i własności chemiczne podobne, należy wybierać substancję trzecią dość blisko położoną w szeregu Rothmunda w stosunku do jednego z nich. Substancja ta powinna utworzyć z jednym ze składników roztwór prawie doskonały, a z drugim - azeotrop. Ponadto przy wyborze czynnika azeotropującego należy kierować się tymi samymi wskazówkami o charakterze ogólnym, jak w przypadku doboru rozpuszczalnika przy rektyfikacji ekstrakcyjnej.

Obliczanie kolumn do rektyfikacji azeotropowej. W procesie tym czynnik azeotropujący może być wprowadzany do kolumny z surówką lub z orosieniem. W pierwszym przypadku proces nie różni się zasadniczo od zwyczajnej rektyfikacji wieloskładnikowej, z tym tylko, że lotności względne składników mogą się silnie zmieniać wzdłuż kolumny, a więc niezbędna jest znajomość nieidealnych równowag w układzie. W drugim przypadku natomiast ma się do czynienia ze szczególnym przypadkiem kolumny o dwu zasilaniach.

VI.5.3. Porównanie rektyfikacji azeotropowej i ekstrakcyjnej

Dla większości zastosowań przemysłowych odpowiedniejszą jest rektyfikacja ekstrakcyjna, rektyfikacja azeotropowa natomiast jest bardziej dogodna w warunkach laboratoryjnych.

Główną zaletę rektyfikacji ekstrakcyjnej stanowi mniejsze zapotrzebowanie ciepła. Wynika to z faktu, że przeważająca ilość rozpuszczalnika nie jest odparowywana (a następnie skraplana). Dalszą zaletą jest szerszy wybór rozpuszczalników z uwagi na to, że praktyczny zakres lotności względnych jest szerszy dla rozpuszczalnika niż dla czynnika azeotropującego. Inna wreszcie zaleta to szerszy wybór warunków pracy. Przy rektyfikacji ekstrakcyjnej natężenia przepływu rozpuszczalnika i orosienia mogą być dowolnie ustalone, podczas gdy wymagania co do lotności ograniczają stosunek natężeń przepływu czynnika rozdzielającego i orosienia przy rektyfikacji azeotropowej.

Wybór warunków pracy przy rektyfikacji ekstrakcyjnej skomplikowany jest faktem, że wzrost ilości orosienia pociąga za sobą dwa przeciwstawne zjawiska. Podobnie jak w przypadku zwyczajnej rektyfikacji, wzrost ilości orosie-

nia (i obciążenia kotła) poprawia rozdział na skutek zwiększenia natężeń przepływu przeciwnych strumieni cieczy i pary. Z drugiej strony, zwiększenie ilości orosienia obniża stężenie rozpuszczalnika w spływającej cieczy i tym samym obniża lotności względne. W rezultacie zwiększenie ilości orosienia poprawia rozdział aż do pewnego stopnia, po czym dalszy wzrost ilości orosienia zmniejsza w istocie stopień rozdziału, osiągany przy danej ilości rozpuszczalnika.

Rektyfikacja azeotropowa jest bardziej dogodna w procesie periodycznym, ponieważ cała ilość czynnika rozdzielającego może być wprowadzona do kotła na początku operacji, podczas gdy rektyfikacja ekstrakcyjna wymaga wprowadzania rozpuszczalnika w sposób ciągły u góry kolumny. W konsekwencji, jak to już wyżej wspomniano, rektyfikacja azeotropowa jest bardziej dogodna w laboratorium, gdzie operacje okresowe stanowią regułę.

VI.6. ODBIORY BOCZNE I ZASILANIA DODATKOWE

Niekiedy w tym samym zakładzie produkcyjnym (w szczególności w zakładach petrochemicznych) poddaje się rektyfikacji mieszaniny tych samych składników o różnym składzie. Aczkolwiek operacje takie mogą być przeprowadzone w oddzielnych kolumnach, użycie jednej dużej kolumny rektyfikacyjnej zmniejsza koszty inwestycyjne. W takim przypadku kolumna zasilana jest kilkoma surowcami na różnych poziomach. Przy doprowadzaniu n surowców kolumna dzieli się na $(n + 1)$ części, z których każda ma swoją linię operacyjną.

Przy rektyfikacji pewnych roztworów wieloskładnikowych, np. ropy naftowej lub smoły pogazowej, a także przy rektyfikacji mieszanin dwuskładnikowych, stosuje się niekiedy odbiór frakcji bocznych na pewnych wysokościach wzdłuż kolumny rektyfikacyjnej. Frakcja boczna ma skład zależny od miejsca odbioru w kolumnie; im to miejsce leży niżej, tym dana frakcja zawiera mniej składnika (czy składników) lotniejszego, a tym więcej składnika (składników) cięższego. Kolumna z n odbiorami bocznymi spełnia w przybliżeniu zadanie $(n + 1)$ zwyczajnych kolumn rektyfikacyjnych w układzie szeregowym.

VI.7. MIESZANINY ZŁOŻONE

Dotychczas zajmowaliśmy się mieszaninami o ściśle określonej liczbie znanych składników będących oczywiście indywidualami chemicznymi.

Obecnie zajmujemy się mieszaninami złożonymi, jakie stanowią frakcje i oleje pochodzące z ropy naftowej i smoły węglowej. Oleje i frakcje tego typu otrzymały nazwę złożonych - w celu odróżnienia od mieszanin wieloskładnikowych, w których liczba składników jest ograniczona i skład mieszaniny dokładnie określony.

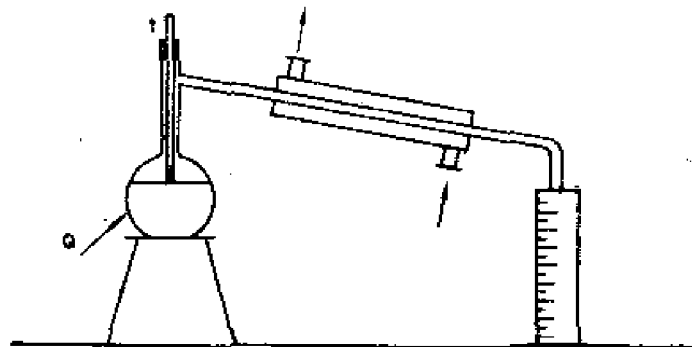
Chodzi tu o podkreślenie faktu, że układy te stanowią bardzo skomplikowane mieszaniny o bardzo dużej liczbie składników i to w przeważającej mierze homologów o nieznacznie różniących się temperaturach wrzenia. Ustalenie natomiast dokładnego składu tych mieszanin jest rzeczą niemożliwą. Wyodrębnione i ziden-

tyfikowane składniki w tego typu mieszaninach nie przekraczają zazwyczaj kilkunastu procent całości frakcji.

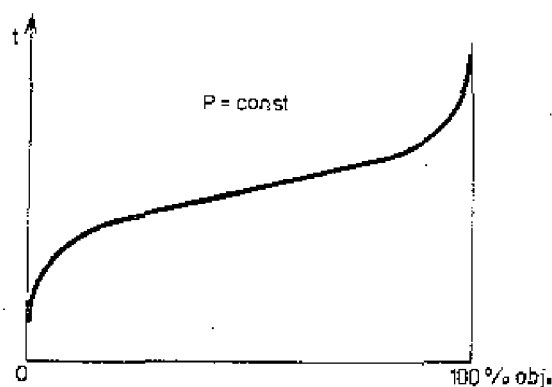
Do scharakteryzowania takiej mieszaniny używa się obok innych wielkości fizycznych tzw. analizy wrzenia według Englera lub ASTM (American Society for Testing Materials). Analizę wrzenia według Englera uzyskuje się na drodze eksperymentalnej przeprowadzając destylację określonej ilości mieszaniny (np. 100 cm^3) w ściśle sprecyzowanej normami (PN-67/C-04010) aparaturze destylacyjnej. Schemat takiej aparatury pokazano na rys. VI-17. W wyniku przeprowadzonej analizy uzyskuje się zależność temperatury wrzenia jako funkcji procentu odparowanej cieczy, którą to zależność najczęściej ilustruje się wykreślnie (rys. VI-18). O wiele dokładniejszy wgląd w skład frakcji czy oleju uzyskuje się dokonując rektyfikacji oleju przy użyciu wysokosprawnej kolumny rektyfikacyjnej. Sporządzona na podstawie takiego eksperymentu krzywa nosi nazwę „rzeczywistej krzywej wrzenia” (zwanej również „krzywą rzeczywistych temperatur wrzenia”).

W przypadku małej liczby składników linia ta przedstawia linię schodkową pozwalającą na dokładne wyodrębnienie poszczególnych składników na podstawie ich temperatur wrzenia (rys. VI-19). Dla olejów i frakcji pochodzenia naftowego i smołowego, składających się z dużej liczby węglowodorów o temperaturach wrzenia różniących się nieznacznie, krzywa taka jest oczywiście bardzo podobna do krzywej Englera, różniąc się jedynie nachyleniem (rys. VI-20).

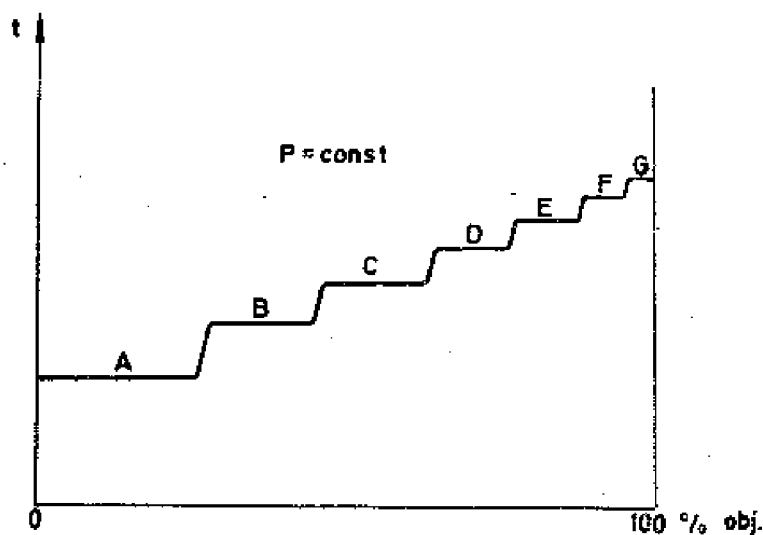
Omówione analizy wrzenia pozwalają, na podstawie opracowanych metod empirycznych, na dokładne scharakteryzowanie rozpatrywanej mieszaniny pod



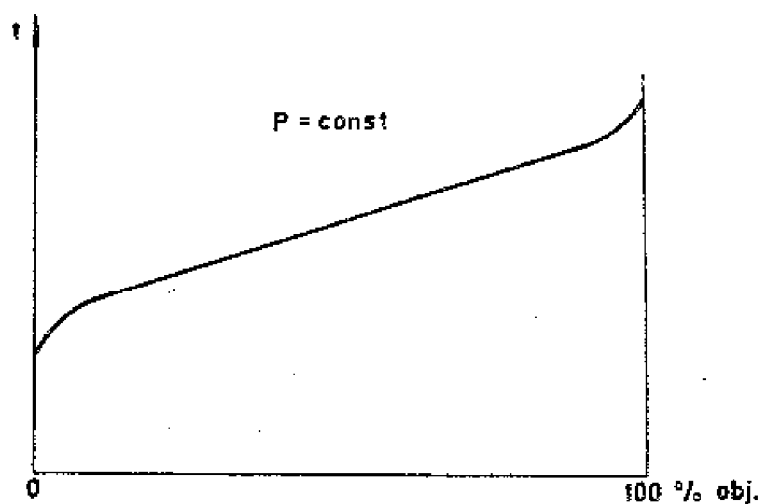
Rys. VI-17. Schemat instalacji do analizy wrzenia według Englera



Rys. VI-18. Krzywa wrzenia według Englera



Rys. VI-19. Rzeczywista krzywa wrzenia przy ograniczonej liczbie składników



Rys. VI-20. Rzeczywista krzywa wrzenia dla olejów pochodzenia naftowego

względem własności fizycznych. W tym celu wyznacza się z analizy wrzenia następujące wielkości.

1. Temperaturę wrzenia dla 50% odparowania mieszaniny oznaczaną:

$$t_{E50}$$

2. Średnie nachylenie krzywej wrzenia definiowane jako:

$$m_E = \frac{(t_{E70} - t_{E10})}{60} \quad (\text{VI-49})$$

Czasami używana jest również definicja nachylenia

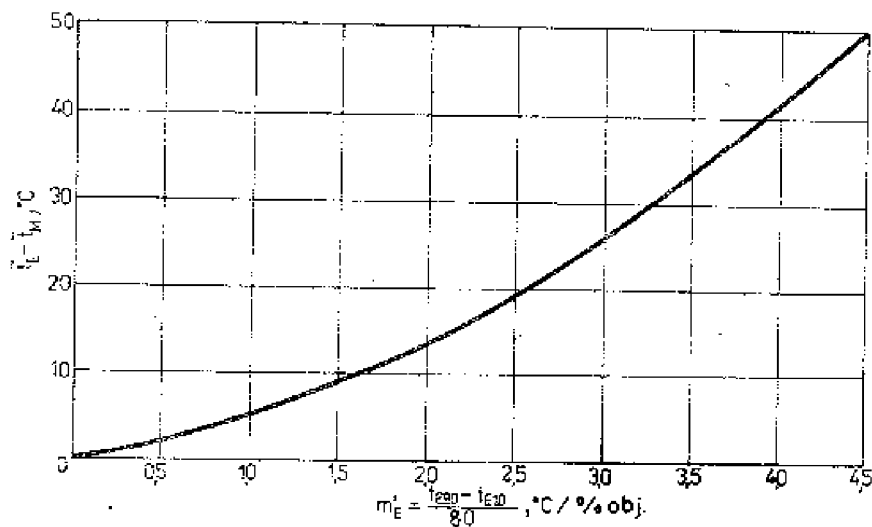
$$m'_E = \frac{(t_{E90} - t_{E10})}{80} \quad (\text{VI-50})$$

Pierwsza wartość bywa najczęściej wykorzystywana przy sporządzaniu krzywej równowagowego odparowania, druga - do wyznaczania własności mieszaniny.

3. Średnią temperaturę wrzenia \bar{t}_E , określaną jako średnia arytmetyczna wielkości t_{E10} , t_{E30} , t_{E50} , t_{E70} , t_{E90} :

$$\bar{t}_E = \frac{(t_{E10} + t_{E30} + t_{E50} + t_{E70} + t_{E90})}{5} \quad (\text{VI-51})$$

4. Średnią molową temperaturę wrzenia \bar{t}_M , która ujmuje w sobie nie tylko średnią temperaturę wrzenia \bar{t}_E , ale i średnie nachylenie krzywej wrzenia m'_E . Mieszaniny o tej samej średniej temperaturze wrzenia \bar{t}_E charakteryzujące się różnymi nachyleniami m'_E będą oczywiście mieszaninami różnych składników. Średnią molową temperaturę wrzenia \bar{t}_M wyznacza się jako funkcję \bar{t}_E i m'_E z wykresu (rys. VI-21). Średnia molowa temperatura wrzenia jest

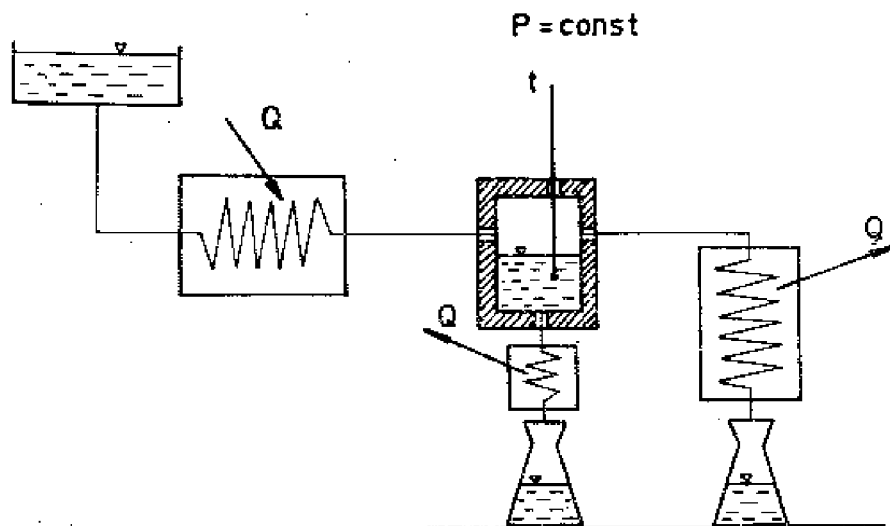


Rys. VI-21. Zależność $\bar{t}_E - \bar{t}_M = f(m'_E)$

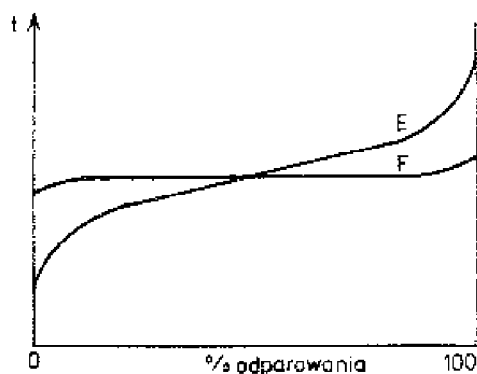
parametrem charakteryzującym mieszaninę pod względem fizycznym. Łącznie z gęstością frakcji służy ona do wyznaczania takich własności, jak średnia masa molowa frakcji, ciepło właściwe, lepkość itp. Bardzo pomocną wielkością jest tu współczynnik charakterystyczny Watsona:

$$K = 1,22 \sqrt[3]{\bar{t}_M} / \rho_{15,6}^{15,6} \quad (\text{VI-52})$$

gdzie $\rho_{15,6}^{15,6}$ jest gęstością względną w temp. $15,6^\circ\text{C}$ w odniesieniu do wody o tej samej temperaturze.



Rys. VI-22. Schemat aparatury do wyznaczania krzywej jednokrotnego odparowania

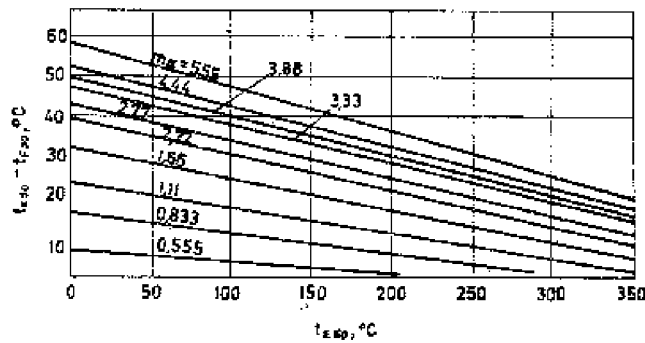


Rys. VI-23. Krzywa jednokrotnego odparowania (F) i krzywa Englera (E)

Ważną wielkością w obliczeniach destylacyjnych jest krzywa równowagowego odparowania, zwana również krzywą jednokrotnego odparowania (*flash curve*). Podaje ona, jako funkcję temperatury, ilość odparowanego czynnika (w % obj.) przy założeniu stanu równowagi w systemie zamkniętym. Do doświadczalnego wyznaczenia tej krzywej konieczna jest już stosunkowo skomplikowana aparatura o działaniu ciągłym. Schemat takiej aparatury przedstawiono na rys. VI-22.

Przeprowadzając doświadczenia dla różnych temperatur uzyskujemy krzywą w całym zakresie odparowania (0;100%). Krzywa ta w stosunku do krzywej Englera jest bardziej płaska, o złagodzonych krzywiznach (rys. VI-23). Punkt odpowiadający 0% odparowania na krzywej równowagowego odparowania (krzywa F na rys. VI-24) jest jednoznaczny z punktem wrzenia mieszaniny, punkt 100% odparowania odpowiada punktowi rosy. W związku z tym krzywa odaje nam cenne usługi przy wyznaczaniu następujących wielkości:

1) temperatury szczytu kolumny rektyfikacyjnej, gdzie odbierana jest odpowiednia frakcja. Punkt 100% odparowania odpowiada temperaturze punktu rosy, a stąd temperaturze szczytu kolumny;

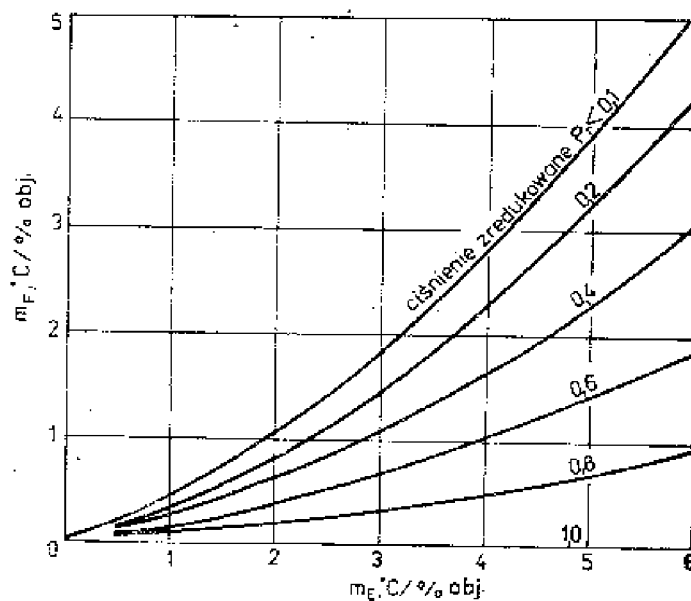


Rys. VI-24. Zależność $t_{E50} - t_{F50} = f(t_{E50}, m_E)$

2) temperatury odbioru bocznego lub temperatury w kotle rektyfikacyjnym. Ten ostatni przypadek odpowiada temperaturze 0% odparowania na krzywej.

Krzywa równowagowego odparowania podaje przebieg temperatur w czasie skraplania w skraplaczu oraz odparowania w piecu rurowym. Bez znajomości tych krzywych obliczenia te są w zasadzie niemożliwe.

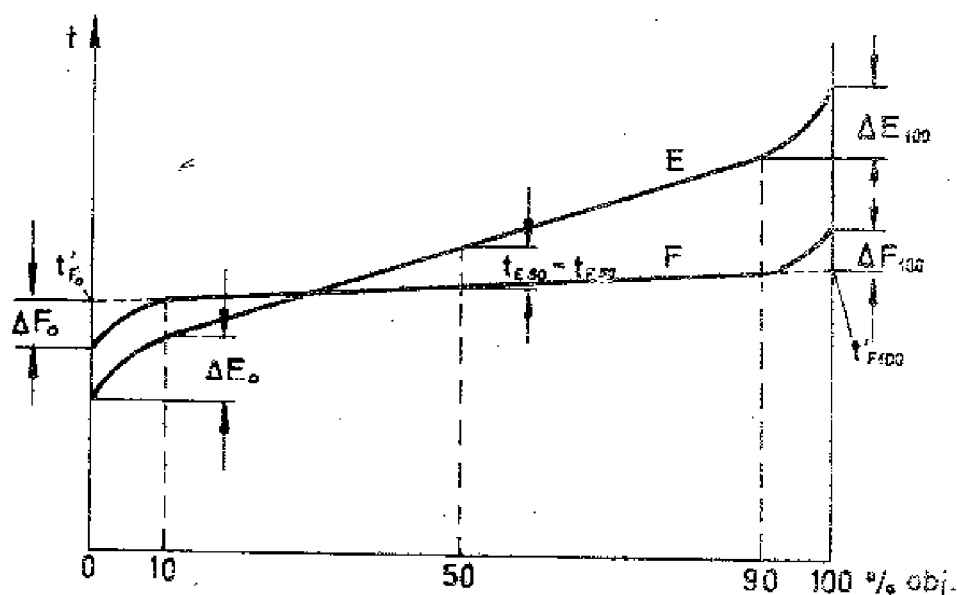
Piroomow i Beiswenger opracowali metodę empiryczną, pozwalającą na wyznaczenie krzywej równowagowego odparowania z krzywej Englera. Stwierdzili oni, iż dla większości mieszanin przebieg krzywej równowagowego odparowania jest prostoliniowy w granicach odparowań 10÷90%. Tok postępowania przy sporządzaniu wykresu tej krzywej dla ciśnienia atmosferycznego na podstawie krzywej Englera jest następujący: dla temperatury wrzenia t_{E50} i średniego nachylenia m_E wyznacza się z wykresu (rys. VI-24)



Rys. VI-25. Zależność $m_F = f(m_E, P_r)$

wartość temperatury dla 50% odparowania na krzywej równowagowego odparowania $[t_{F50} = f(t_{E50}, m_E)]$. Następnie dla średniego nachylenia krzywej Englera m_E i ciśnienia zredukowanego P_r znajdujemy z wykresu (rys. VI-25) średnie nachylenie krzywej równowagowego odparowania $[m_F = \varphi(m_E, P_r)]$, przy czym ciśnienie zredukowane $P_r = P/P_{kr}$ oblicza się za pomocą wartości P_{kr} znalezionej w sposób podany niżej (rys. VI-29).

Znalone wartości t_{F50} i m_{F50} pozwalają wykreślić prostoliniowy odcinek linii równowagowego odparowania. Przybliżony przebieg krzywoliniowych odcinków tej krzywej (między 0 i 10% oraz między 90 i 100%) może być wyznaczony przez określenie odległości ΔF_0 lub ΔF_{100} punktu początkowego t_{F0} lub punktu końcowego t_{F100} krzywej od punktów przecięcia t'_{F0} lub t'_{F100} powstałych w wyniku przedłużenia prostoliniowego środkowego odcinka krzywej aż do linii 0% odparowania lub 100% odparowania (rys. VI-26).



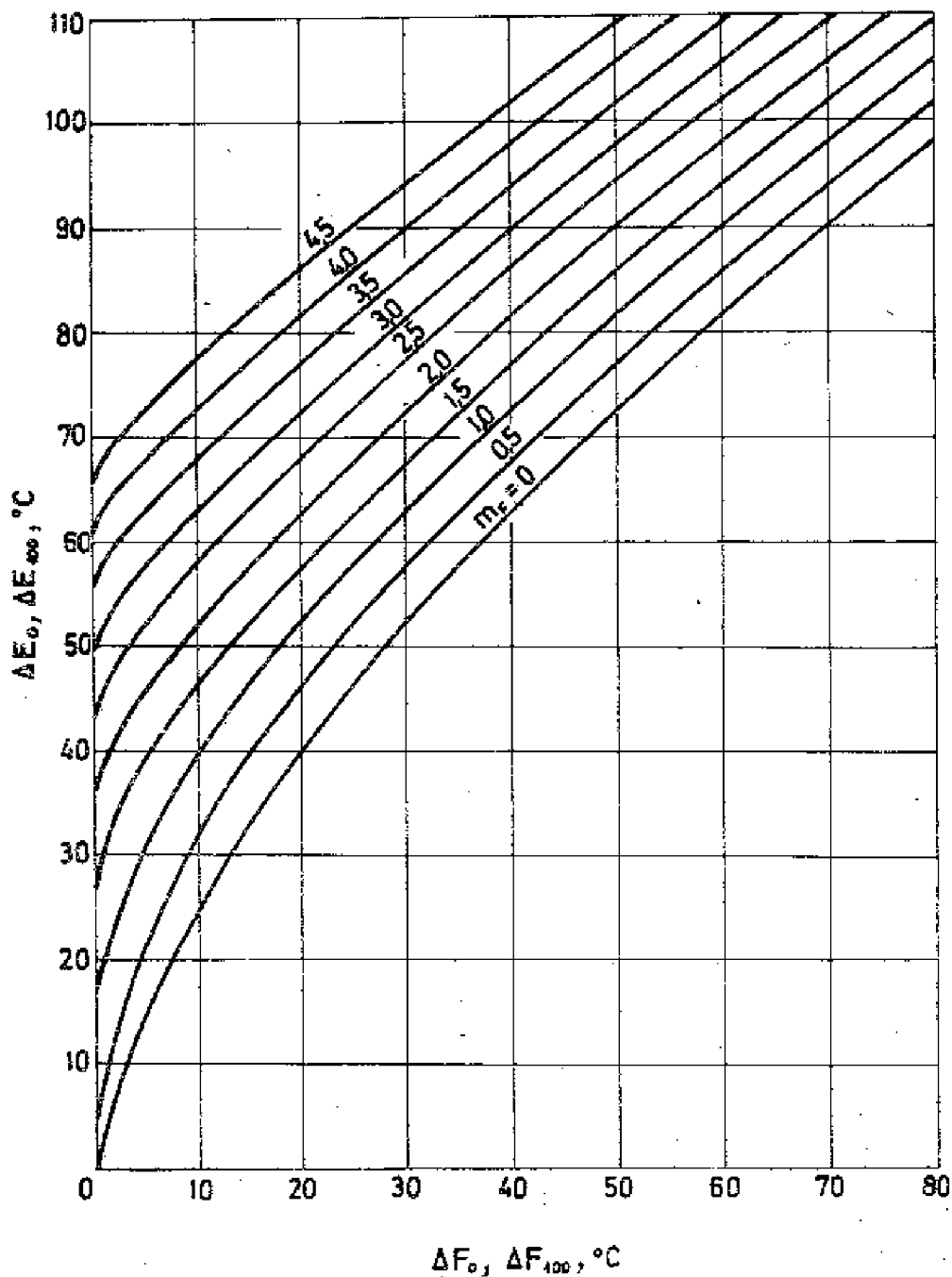
Rys. VI-26. Sposób kreślenia linii równowagowego odparowania

Na podstawie wyznaczonych wartości t_{F50} i m_F możemy obliczyć wspomniane wielkości:

$$t'_{F0} = t_{F50} - 50 m_F \quad (\text{VI-53})$$

$$t'_{F100} = t_{F50} + 50 m_F \quad (\text{VI-54})$$

Natomiast wartości ΔF_0 i ΔF_{100} wyznaczamy z wykresu (rys. VI-27) jako funkcji ΔE_0 i ΔE_{100} oraz średniego nachylenia krzywej równowagowego odparowania m_F , przy czym $\Delta E_0 = t_{E10} - t_{E0}$, $\Delta E_{100} = t_{E100} - t_{E90}$. Rzeczywiste wartości t_{F0} i t_{F100} obliczamy z relacji:



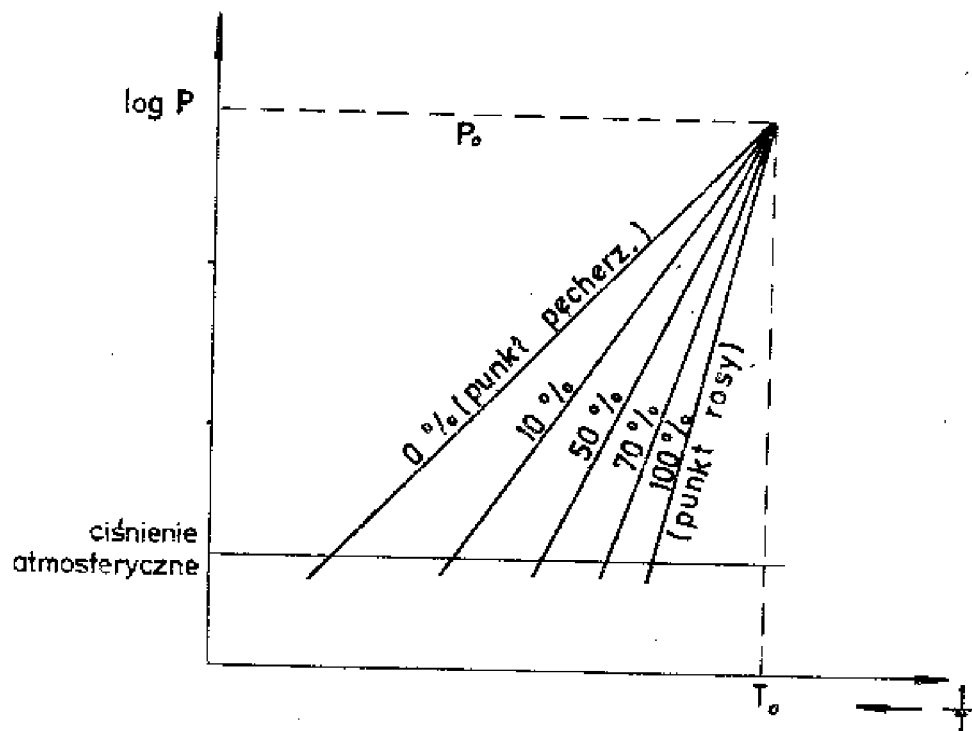
Rys. VI-27. Zależność $\Delta F_0, \Delta F_{100} = f(\Delta E_0, \Delta E_{100}, m_F)$

$$t_{F0} = t'_{F0} - \Delta F_0 \quad (\text{VI-55})$$

$$t_{F100} = t'_{F100} + \Delta F_{100} \quad (\text{VI-56})$$

Na podstawie wyznaczonych wartości wykreślamy krzywą równowagowego odparowania, uważając ją za linię prostą w zakresie odparowań 10;90%.

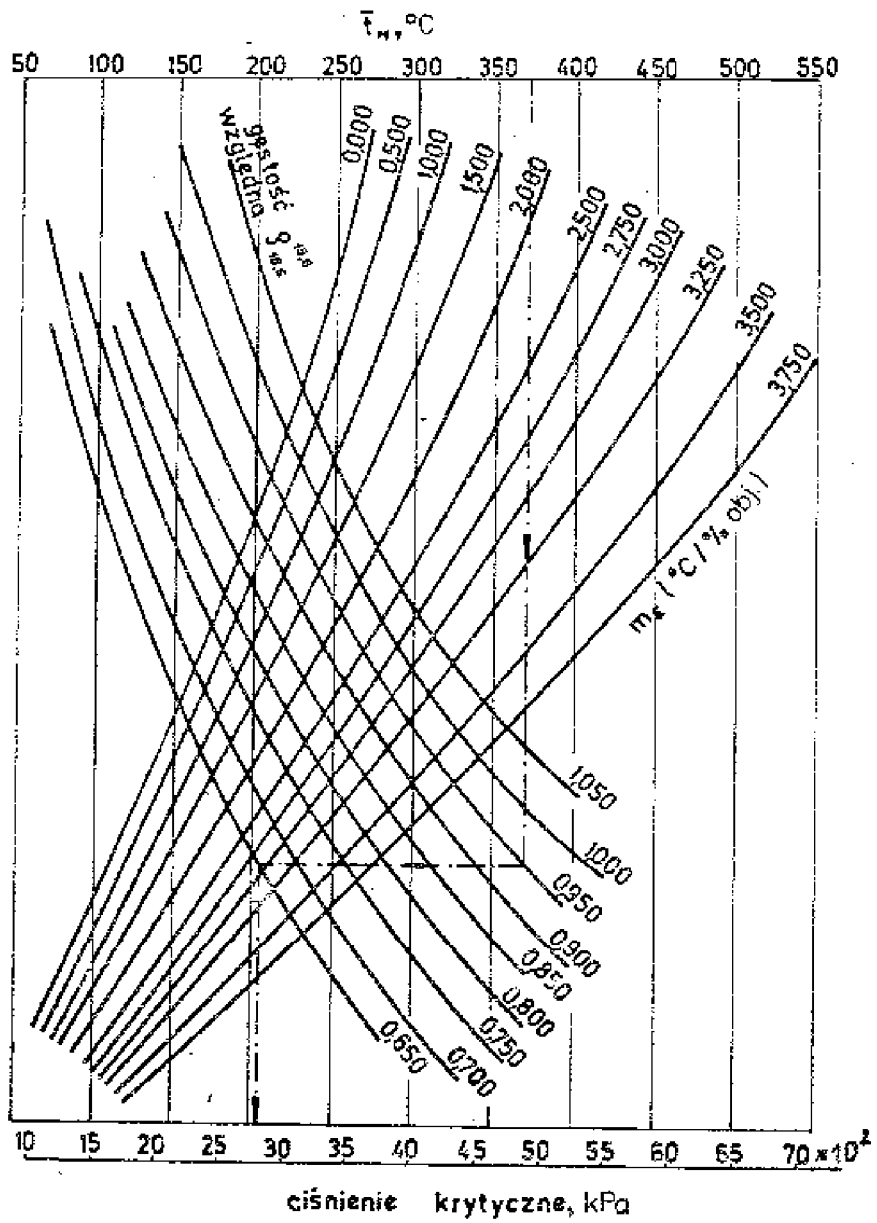
Ilustracją graficzną tej metody postępowania jest rys. VI-26. W przypadku wyznaczania krzywej równowagowego odparowania dla ciśnień wyższych,



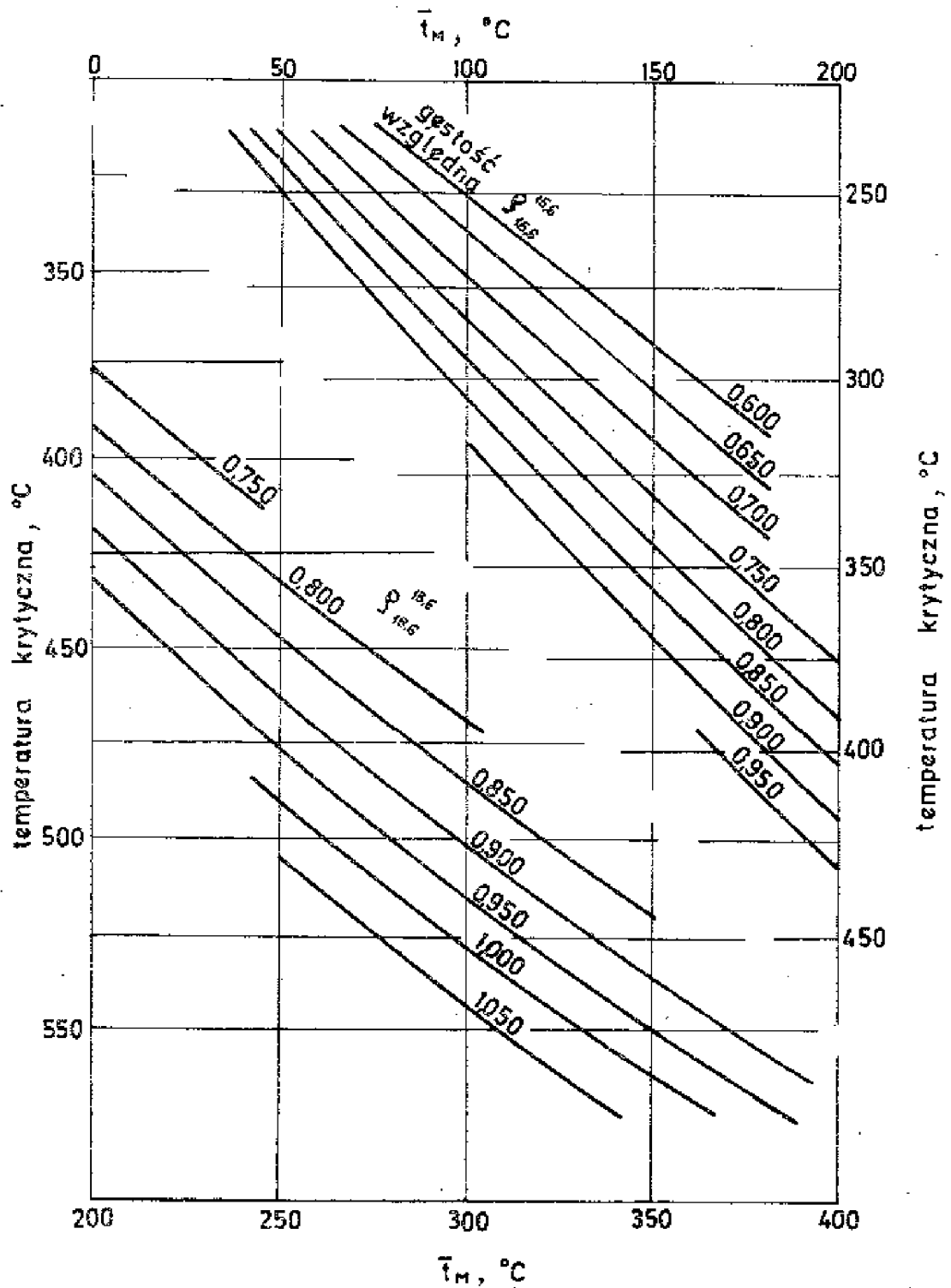
Rys. VI-28. Sposób wyznaczania krzywych równowagowego odparowania dla wyższych ciśnień

można zauważyć, że punkt początkowy (0%) na krzywej równowagowego odparowania jest identyczny z punktem pęcherzyków dla mieszaniny o określonym składzie (choć w naszym przypadku nieznanym), punkt 100% natomiast odpowiada punktowi rosy tej mieszaniny. W miarę wzrostu ciśnienia różnica między wspomnianymi punktami maleje, dążąc w punkcie krytycznym do zera.

Stwierdzono na podstawie wielu doświadczeń, że zależność temperatury wrzenia (0%) od ciśnienia przedstawia w układzie $\log P - 1/T$ linia prosta (rys. VI-28). Podobnie przedstawia się zależność temperatury punktu rosy (100%) od ciśnienia. Obie linie przecinają się w punkcie zwanym punktem ogniskowym, którego parametry różnią się nieznacznie od parametrów punktu krytycznego. Ciśnienie i temperaturę punktu krytycznego wyznacza się jako funkcję średniej molowej temperatury wrzenia \bar{t}_M , gęstości frakcji i średniego nachylenia krzywej Englera (wykresy na rys. VI-29 i rys. VI-30). Znając temperatury krzywej równowagowego odparowania dla ciśnienia atmosferycznego oraz punkt ogniskowy, możemy wykreślić linie zależności temperatur wrzenia od ciśnienia dla poszczególnych stopni odparowania, jak to pokazano na wykresie (rys. VI-28). Wykres ten pozwala na wyznaczenie krzywych równowagowego odparowania dla różnych ciśnień.



Rys. VI-29. Zależność ciśnienia krytycznego od średniej molowej temperatury wrzenia, gęstości względnej i nachylenia krzywej Englera



Rys. VI-30. Zależność temperatury krytycznej od średniej molowej temperatury wrzenia i gęstości względnej

Rozdział VII. ZAGADNIENIA PROJEKTOWE

VII.1. WSTĘP

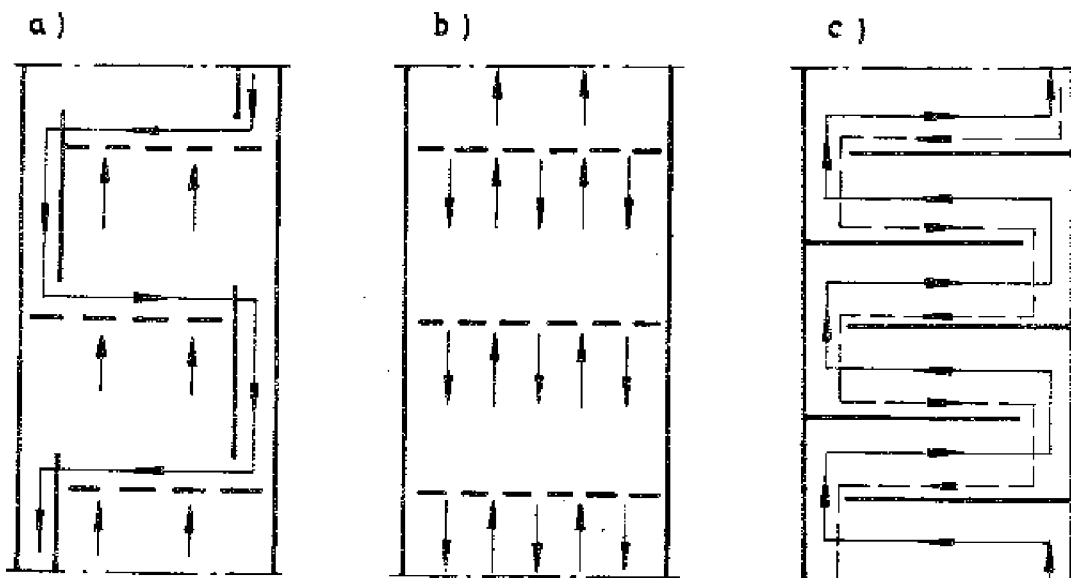
W rozwiązaniach przemysłowych procesy rektyfikacyjne realizowane są w tzw. kolumnach rektyfikacyjnych; mogą to być kolumny półkowe lub wypełnione. Przy wyborze między kolumną wypełnioną a półkową winno się zwrócić uwagę na następujące momenty:

1. Skrubier wypełniony jest tańszy.
 2. Opór przepływu gazu przez skrubier jest mniejszy.
 3. Kolumna półkowa znosi dowolnie małe zasilanie cieczą, jak też pozwala stosować większe zasilania niż kolumna wypełniona.
 4. Dla cieczy zawierających zanieczyszczenia kolumna półkowa jest bardziej wskazana ze względu na możliwość czyszczenia.
 5. Masa kolumny półkowej równoważnej w działaniu kolumnie wypełnionej jest niższa.
 6. Kolumna półkowa daje możliwość łatwiejszego podgrzewania lub chłodzenia cieczy na półkach.
 7. W kolumnie półkowej łatwiejsze jest zapewnienie równomiernego rozdziału cieczy, a co za tym idzie - lepszego kontaktu cieczy i gazu.
- Obecnie, mimo większych kosztów, większość procesów rektyfikacyjnych realizowana jest w kolumnach półkowych.

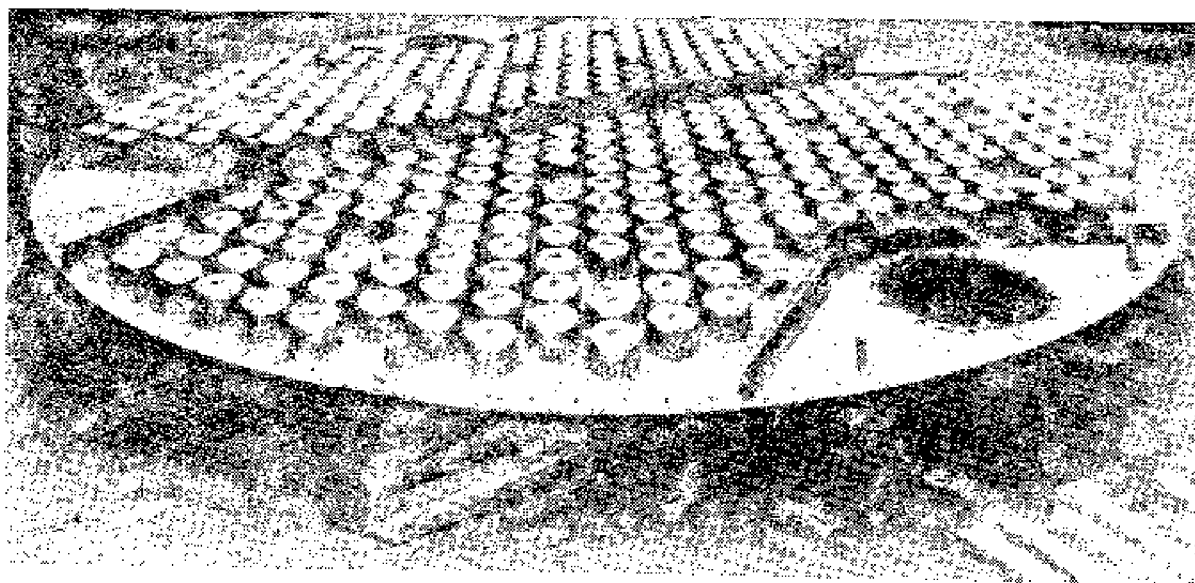
VII.2. KLASYFIKACJA PÓLEK

Półki klasyfikowane są na ogół ze względu na kierunek przepływu faz oraz konstrukcję elementów dyspergujących gaz i elementów spływowych dla cieczy. Na rysunku VII-1 przedstawiono schematycznie trzy rodzaje półek, a mianowicie:

1. Półki o krzyżowym przepływie faz (rys. VII-1a); należą do nich:
 - półki kołpakowe z przelewem i elementami spływowymi. Fazę gazową rozdrabnia stały kołpak, najczęściej okrągły (rys. VII-2);
 - półki tunelowe z przelewem, w których kołpak ma kształt prostokątny (rys. VII-3);
 - półki zaworkowe z przelewem, w których elementem dyspergującym jest ruchoma płytka (rys. VII-4);
 - półki sitowe (rys. VII-5) i rusztowe (rys. VII-6) z przelewami i elementami spływowymi. Faza gazowa rozdrabniana jest w okrągłych lub prostokątnych otworach.



Rys. VII-1. Sposoby prowadzenia faz na półkach



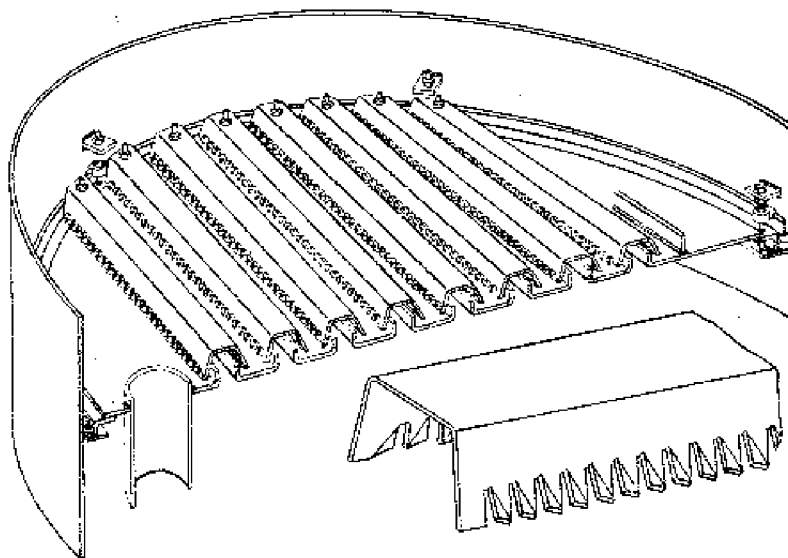
Rys. VII-2. Półka kołpakowa

kątnych otworach wykonanych wprost w półce. Odmianami półek rusztowych są półki kaskadowe, Kittela i półki rusztowe ze skośnych blach.

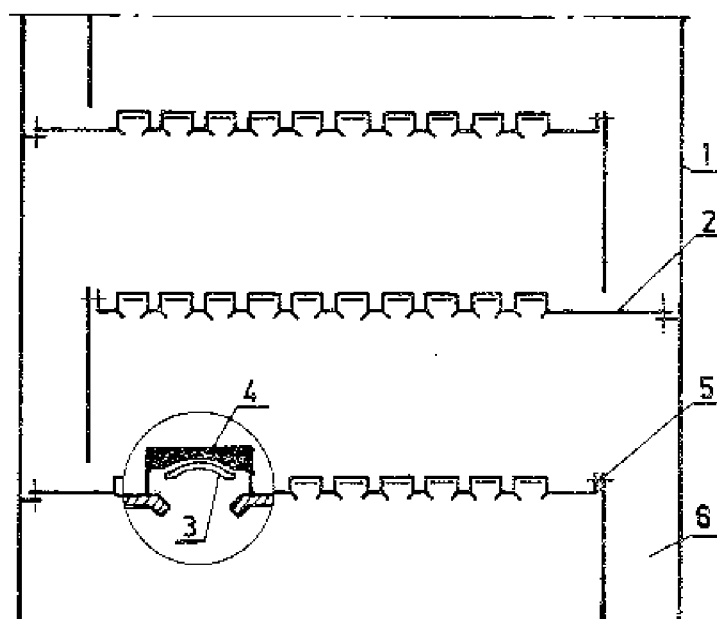
2. Półki o przeciwnieprądowym przepływie faz (rys. VII-1b). Należą do nich półki sitowe i rusztowe bez przelewów i elementów sphywowych.

3. Półki warstewkowe z otwartymi elementami sphywowymi (rys. VII-1c). Nie ma tu barbotażu jak w innych typach półek, a styk faz zachodzi na płaskiej powierzchni półek.

Jak widać, projektant aparatury chemicznej ma duży wybór typów półek, jednak jest on zawsze dość trudny. Przy doborze konkretnego rozwiązania musi być wzięty pod uwagę szereg czynników charakteryzujących pracę poszczególnych typów półek, takich jak: przepustowość, elastyczność, spadek ciśnienia, sprawność, wielkość porywania cieczy, czas przebywania czynnika w aparacie.

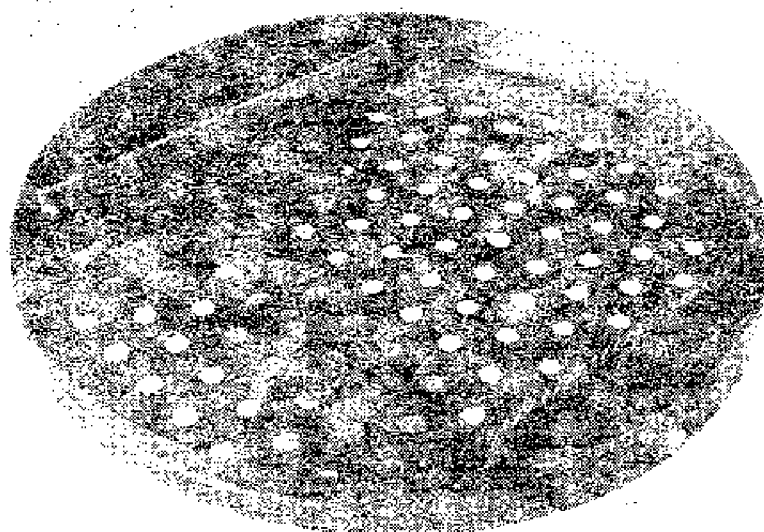


Rys. VII-3. Półka tunelowa

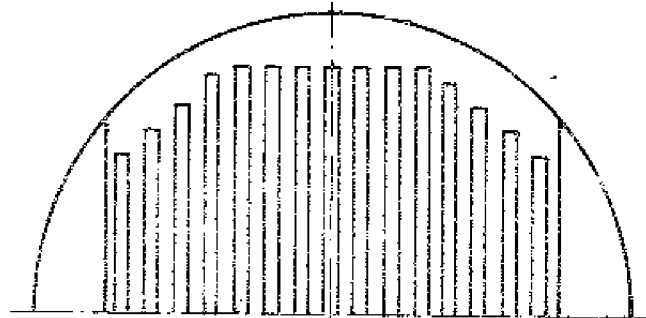
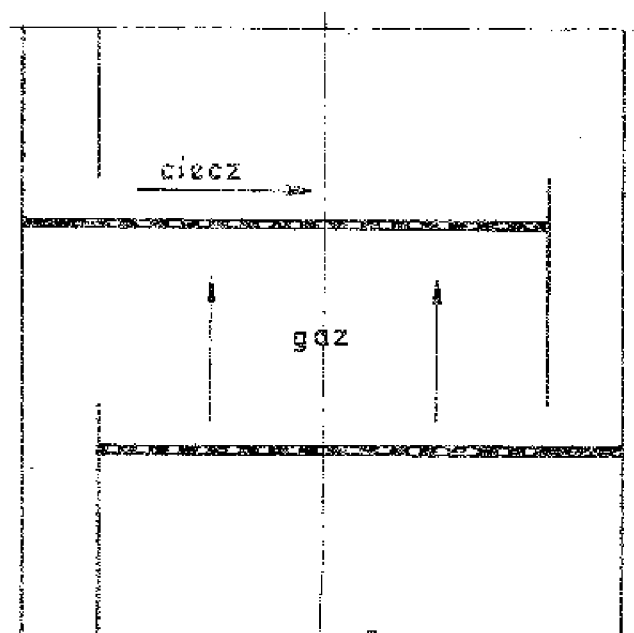


Rys. VII-4. Półka zaworkowa (1 - płaszcz kolumny, 2 - półka, 3 - krążek pływakowy, 4 - prowadzenie krążka, 5 - krawędź odpływowa, 6 - sływ cieczy na półkę niższą)

Właściwość cieczy zatrzymanej, odporność na korozję, zanieczyszczenia itp. Ponadto muszą być brane pod uwagę koszt i możliwość wykonania. Pewien pogląd co do oceny poszczególnych typów półek może dać tablica VII-1.



Rys. VII-5. Półka sitowa



Rys. VII-6. Półka rusztowa z przelewami

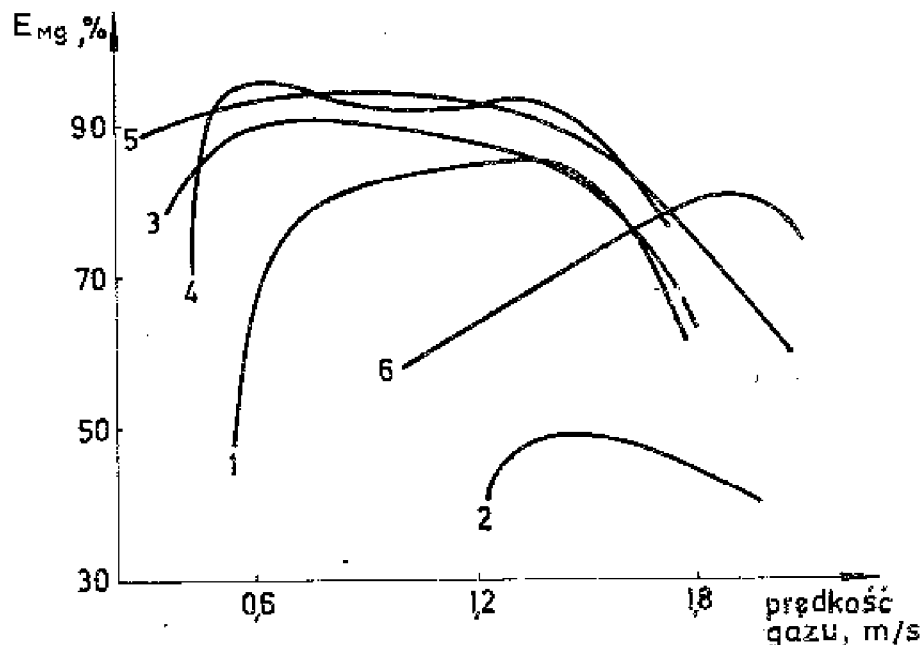
Skala ocen dla różnych typów półek¹

Wskaźniki	Typy półek			
	kołpakowe	sitowe	zaworkowe	bezprzelewowe
Przepustowość gazu	3	4	4	4
Przepustowość cieczy	4	4	4	5
Sprawność	3	4	4	4
Elastyczność	5	3	5	1
Spadek ciśnienia	3	4	4	1
Cena	3	5	4	5
Pewność projektowania	4	4	3	2

¹Kolejność ocen: 1 - zła, 2 - zadowalająca, 3 - dobra, 4 - bardzo dobra, 5 - wybitnie korzystna.

Z tablicy VII-1 widać, że np. półka bezprzelewowa charakteryzująca się niską ceną da dość duże spadki ciśnienia i będzie niepewna w projektowaniu oraz mało odporna na zmienne warunki przepływu (mała elastyczność). Natomiast znacznie droższa półka kołpakowa wykazuje większą pewność projektowania oraz będzie doskonale znosić zmienne natężenie przepływu.

Pewnych informacji o sprawności różnych typów półek może dostarczyć wykres przedstawiony na rys. VII-7. Orientacyjne wartości względnych kosztów dla różnych typów półek i różnych wykonań podano w tabl. VII-2 i VII-3.



Rys. VII-7. Sprawność Murphreego¹ dla różnych typów półek (1 - półka tunelowa, 2 - półka Kittela bezprzelewowa, 3 - półka kołpakowa, 4 - półka sitowa, 5 - półka zaworkowa, 6 - półka szczelinowa bezprzelewowa)

¹Patrz rozdz. VIII.

Tablica VII-2

Względny koszt wykonania półek w zależności od średnicy kolumny

Typ półek	D, m	
	1,82	3,05
Bezprzelewowe	0,92	0,91
Sitowe	1,0	1,0
Zaworkowe	1,15	1,13
Kołpakowe	2,19	1,89

Tablica VII-3

Względny koszt wykonania półek w zależności od materiału

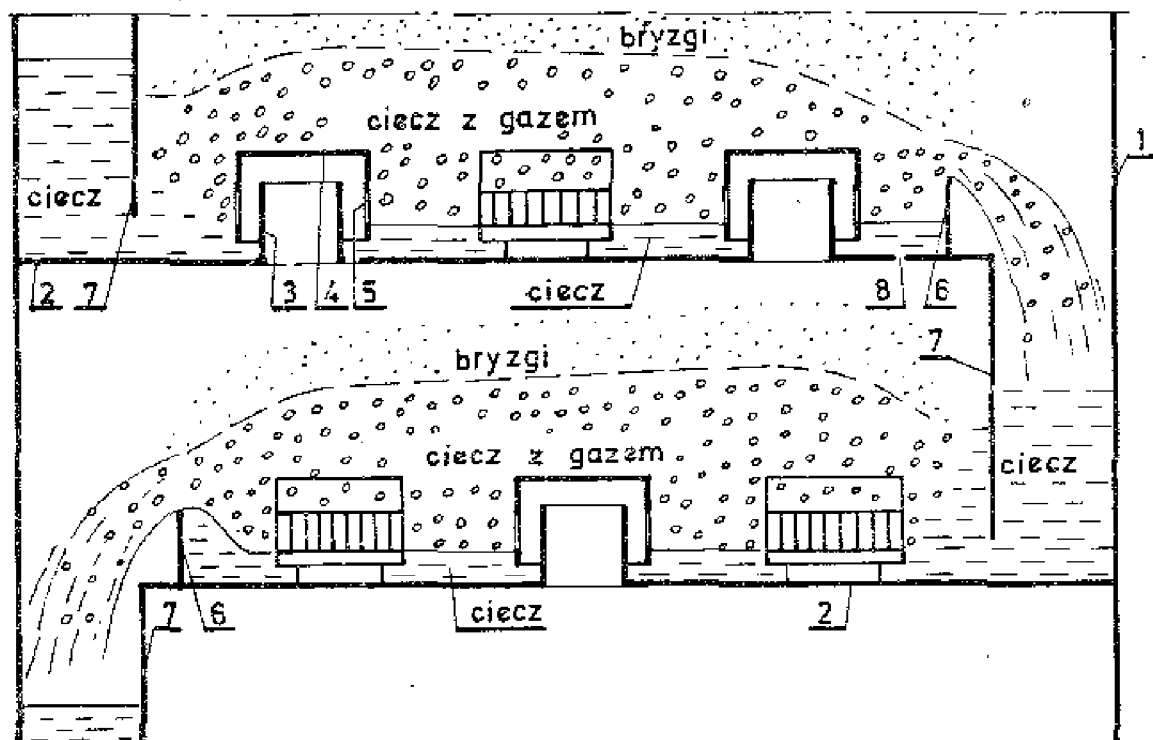
Typ półki	Materiał		
	stal węglowa	stal stopowa 13% Cr	stal stopowa Cr-Ni-Mo
Kołpakowa	1	1	1
Zaworkowa	0,617	0,45	0,427
Sitowa	0,533	0,39	0,365

Ustalenie skali ważności poszczególnych wskaźników charakteryzujących półkę jest uzależnione od warunków technologicznych. Na przykład dla procesu, w którym biorą udział substancje nieodporne na przebywanie w wysokiej temperaturze, czas pobytu w aparacie i ilość cieczy zatrzymanej powinny być małe, natomiast dla innych cieczy może to nie mieć większego znaczenia. Podobnie dla rektyfikacji pod znacznym ciśnieniem nie jest wymagana niska wartość oporów przepływu, który to czynnik może mieć istotne znaczenie przy rektyfikacji próżniowej.

Aktualnie najczęściej stosowane są różne typy półek kołpakowych, zaworkowych i sitowych. Te trzy rodzaje półek zostaną teraz omówione.

VII.3. PÓLKI KOŁPAKOWE

Schemat półki kołpakowej przedstawiono na rys. VII-8. Faza gazowa przepływa z przestrzeni międzypółkowej przez kominki 3, szczeliny w kołpakach 5 i następnie przez warstwę cieczy z gazem do przestrzeni międzypółkowej pod następną półką. Ciecz płynie po półce między kołpakami, dopływa na półkę (z poprzedniej półki) segmentem sphywowym 7, a odpływa przez przelew odpływowy 6. Wysokość przelewu odpływowego decyduje o poziomie cieczy na półce. Otwory 8 służą do opróżniania półki.

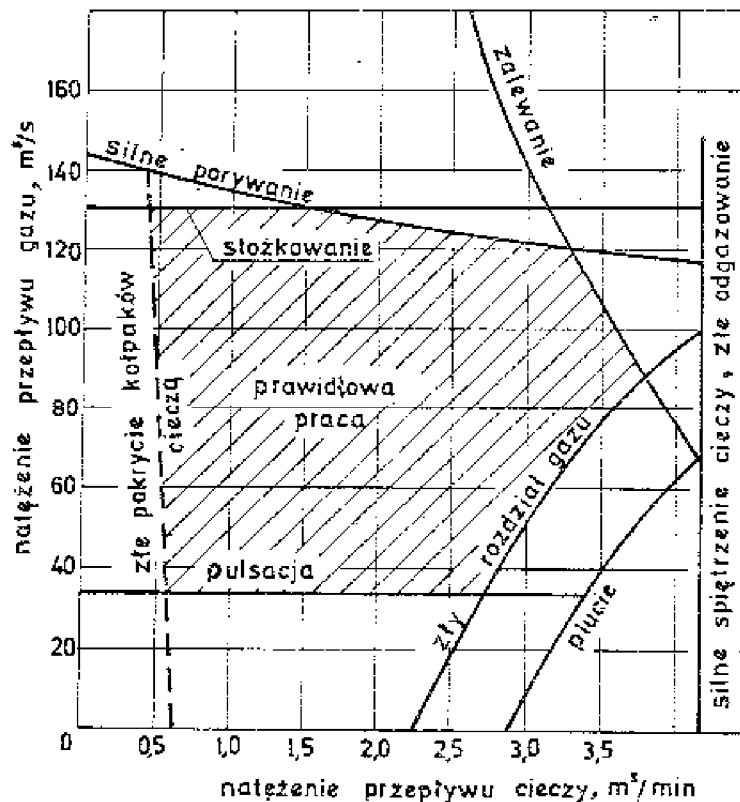


Rys. VII-8. Schemat półki kołpakowej (1 - płaszcz kolumny, 2 - dno półki, 3 - kominek, 4 - kołpak, 5 - szczeliny, 6 - przelew odpływowy, 7 - clement spływowy cieczy, 8 - otwory opróżniające)

Przy prawidłowym doborze natężeń przepływu obu faz, ciecz i gaz tworzą na półce warstwę tzw. piany dynamicznej. Nad nią powstaje warstwa bryzgów, które nie powinny dochodzić do półki wyższej. Jeśli natężenia przepływu cieczy i gazu przekroczą pewne granice, w pracy półki mogą wystąpić rozmaite nieprawidłowości, takie jak:

- pulsacje, pojawiające się przy zbyt niskich natężeniach przepływu gazu;
- "plucie", zachodzące przy nadmiernych obciążeniach półki cieczą i jednocześnie niewielkich obciążeniach gazem, a objawiające się tym, że gaz płynie tylko przez część kołpaków, podczas gdy przez pozostałe spływa w dół ciecz;
- stożkowanie, mogące wystąpić przy zbyt dużych obciążeniach gazem, który niejako "odpycha" ciecz od kominków i płynie do góry, nie mieszając się z cieczą;
- porywanie cieczy przez płynący ku górze gaz;
- zalewanie, które zachodzi przy tak dużych obciążeniach cieczą i gazem, że elementy spływowe w całości wypełniają się mieszaniną cieczy i gazu.

Na rysunku VII-9 przedstawiono obszar prawidłowej pracy kolumny półkowej oraz przebieg linii, po przekroczeniu których mogą wystąpić różne niepożądane zjawiska. Aby ich uniknąć, przy projektowaniu półek i kolumn należy ściśle przestrzegać poniższych wytycznych.



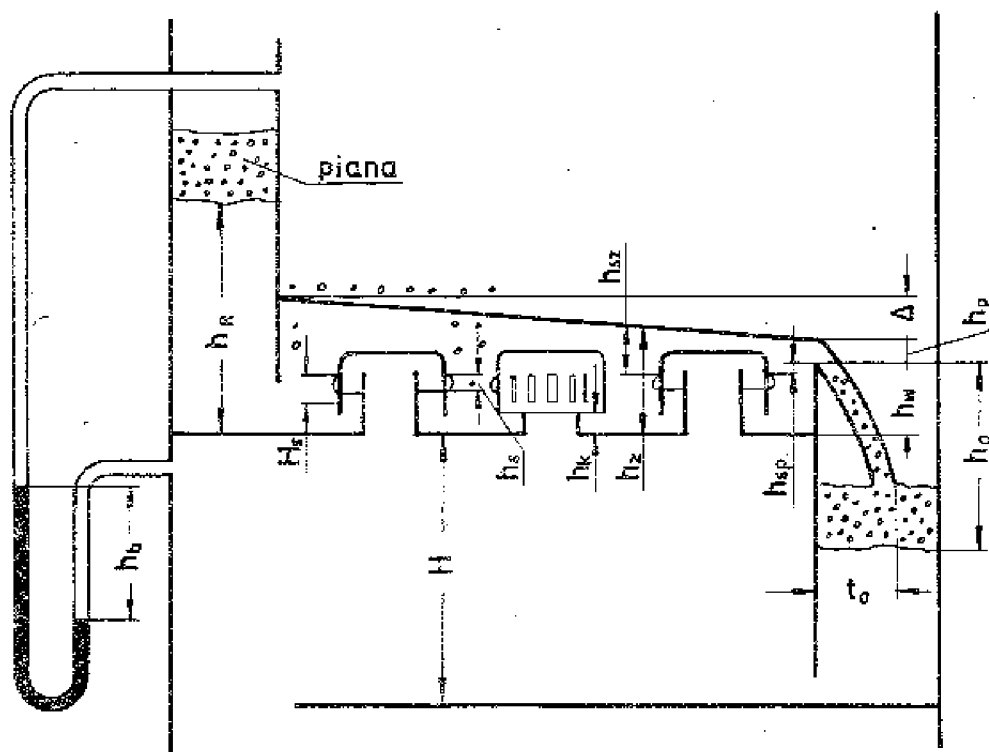
Rys. VII-9. Charakterystyka hydrodynamicznych warunków pracy półki kołpakowej w kolumnie o średnicy 1670 mm

VII.3.1. Dobór prędkości gazu

Prędkość gazu w_{go} liczoną na pusty (całkowity) przekrój kolumny należy wyznaczać z wzoru:

$$w_{go} = C \sqrt{(\rho_c - \rho_g) / \rho_g} \quad [\text{m/s}] \quad (\text{VII-1})$$

Wartości stałej C , zależnej od odstępów między półkami H oraz wysokości cieczy nad szczeliną kołpaka h_{sz} (rys. VII-10), podano w tabl. VII-4. Prędkości znalezionej w ten sposób nie należy przekraczać. W praktyce dla kolumn pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym prędkości gazu liczone na całkowity przekrój wynoszą $0,3 \div 0,9$ m/s.



Rys. VII-10. Oznaczenia do rozpatrywania hydrauliki półki kołpakowej

Tablica VII-4

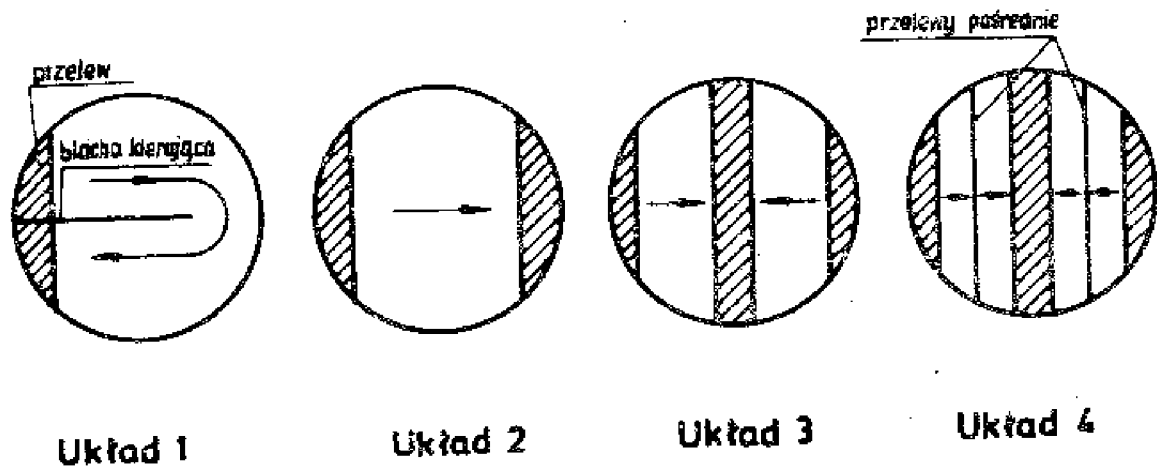
Wartości stałej C do wzoru (VII-1)

Odstęp półek H , mm	Wysokość cieczy nad szczeliną h_{sz} , mm			
	12	25	50	75
150	0,006±0,012	-	-	-
300	0,027±0,034	0,021±0,027	0,015±0,021	-
450	0,046	0,043	0,037	0,027
600	0,056	0,052	0,049	0,046
750	0,06	0,056	0,055	0,053
900	0,063	0,06	0,058	0,056

VII.3.2. Usytuowanie przelewów

Ze względu na usytuowanie przelewów, a zatem na sposób prowadzenia cieczy na półce, rozróżniamy rozmaite typy półek. Na rysunku VII-11 podano cztery najczęściej stosowane układy przelewów. Można je scharakteryzować następująco.

Układ 1. Półka podzielona jest blachą kierującą; przelewy dopływowy i odpływowy umieszczone są obok siebie. Przekrój przepływu cieczy jest mały, droga długa, obciążenie cieczą takiej półki nie może być duże, gdyż w przeciwnym przypadku wystąpiłyby znaczne różnice poziomów.



Rys. VII-11. Układy przelewów na półkach kolpakowych

Układ 2. Ciecz płynie na całej powierzchni półki od przelewu dopływowego do przelewu odpływowego. Jest to typ półki najczęściej stosowany. Obciążenie cieczą takiej półki może być znacznie większe niż półki poprzedniego typu.

Układ 3. Półka taka ma dwa przelewy dopływowe, umieszczone na brzegach półki, oraz jeden odpływ, który znajduje się w środku. Droga przepływu cieczy jest krótka, przekrój przepływu - duży. Możliwe jest jeszcze większe obciążenie niż w układach przedtem wymienionych. Półka sąsiednia ma oczywiście kierunki przepływu przeciwne, ma zatem 1 dopływ i 2 przelewy odpływowe.

Układ 4. Przepływ cieczy jest identyczny jak na półce poprzednio opisanej, z tą jednak różnicą, że na skutek schodkowego wykonania półki i umieszczenia przelewów pośrednich zmniejsza się pochylenie zwierciadła cieczy. Dlatego też półka ta może być wyjątkowo silnie obciążona cieczą.

VII.3.3. Dopuszczalne obciążenie półki cieczą

Wartości dopuszczalnych obciążeń cieczą dla półek z różnymi układami przelewów (wg rys. VII-11) i dla różnych średnic kolumna podano w tabl. VII-5.

Tablica VII-5

Dopuszczalne natężenia przepływu cieczy w m^3/h

Średnica kolumny, mm	Układ 1	Układ 2	Układ 3	Układ 4
1000	0 ÷ 7	7 ÷ 45	-	-
1400	0 ÷ 9	9 ÷ 70	-	-
2000	0 ÷ 11	11 ÷ 90	90 ÷ 160	-
2600	0 ÷ 11	11 ÷ 110	110 ÷ 180	-
3400	0 ÷ 11	11 ÷ 110	110 ÷ 200	200 ÷ 300
4000	0 ÷ 11	11 ÷ 110	110 ÷ 230	230 ÷ 350
5000	0 ÷ 11	11 ÷ 110	110 ÷ 250	250 ÷ 400
7000	0 ÷ 11	11 ÷ 110	110 ÷ 250	250 ÷ 450

VII.3.4. Odstęp między półkami

Odstęp między półkami, związany z dopuszczalną prędkością gazu, wpływa w istotny sposób na koszt wykonania kolumny. W tabelicy VII-6 podano koszt względny kolumny o stałej liczbie półek wykonanej ze stali węglowej i z miedzi.

Tablica VII-6

Koszt względny kolumny o stałej liczbie półek w zależności od odstepu między półkami

Odstęp półek, mm	150	200	250	300	400	500
Stal węglowa	100	88	75	69	56	50
Miedź	100	76	64	57	52	50

Jak widać z danych zamieszczonych w tabl. VII-6, koszt kolumny najpierw zmniejsza się dość szybko, a potem stabilizuje się przy odstepie ok. 400 mm. W rozwiązaniach praktycznych zaleca się stosowanie odstepu 400 mm przy średnicach kolumn poniżej 1500 mm, a dla średnic większych - 600 mm, co pozwala wbudować właz na każdą półkę.

VII.3.5. Kołpaki i kominki

Zasadnicze wymiary stosowanych kołpaków podano na rys. VII-12, a na rys. VII-13 - zalecane wzajemne ustawienie kołpaków i kominków.

Wielkość kołpaka dobiera się w zależności od średnicy kolumny zgodnie z tabl. VII-7.

Dalsze szczegóły wykonawcze podaje norma BN-76/2232-01.

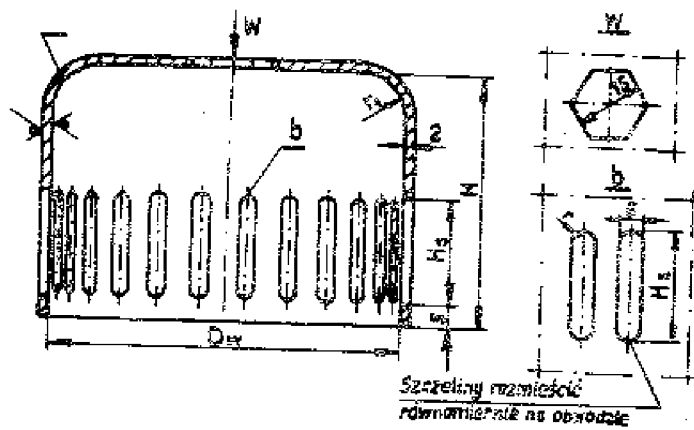
Kołpak jest zupełnie zanurzony w cieczy. W miarę przepływu gazu i wzrostu ciśnienia pod kołpakiem ciecz zostaje wypchnięta dołem i szczeliny otwierają się dla przepływu gazu. Dla szczelin znormalizowanych wysokości ich otwarcia h_s (rys. VII-10) można obliczyć z zależności:

$$h_s = 7,55 \left(\frac{\rho_g}{\rho_c - \rho_g} \right)^{1/3} H_s^{2/3} \left(\frac{V_g}{f_s} \right) [\text{mm}] \quad (\text{VII-2})$$

gdzie: H_s - geometryczna wysokość szczeliny [mm], V_g - natężenie przepływu gazu [m^3/s], f_s - całkowity sumaryczny przekrój (geometryczny) szczelin na półce [m^2].

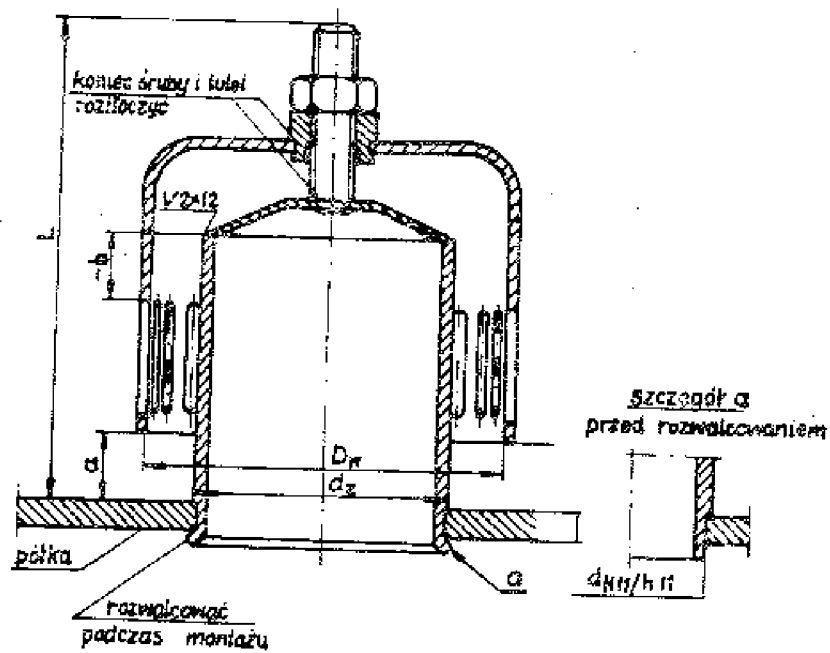
W dobrze zaprojektowanej kolumnie gaz powinien płynąć przez całą szczelinę przy całkowitym jej otwarciu, tj. powinna być spełniona równość

$$h_s = H_s.$$



Wielkość	D_w	H	r_1	H_5	Liczba szczelin	Masa, kg
mm						
80	80	55	10	25	26	0,36
100	100	73	15	30	32	0,51
150	150	85	20	35	48	0,95

Rys. VII-12. Zasadnicze wymiary stosowanych kotpaków



Wielkość kotpaka	D_w	d_z	a	b	d	L	Masa
mm							kg
80	80	57	8 ÷ 20	10 ÷ 22	55,5	110	0,71
100	100	70	12 ÷ 25	10 ÷ 23	68	123	1,12
150	150	108	15 ÷ 35	8 ÷ 25	105	136	2,15

Rys. VII-13. Zalecane wzajemne ustawienie kominków i kotpaków

Dobór wielkości kołpaków w zależności od średnicy kolumny

Wielkość kołpaka	Średnica kolumny, mm
80	600 ÷ 1000
100	1200 ÷ 3000
150	powyżej 3000

Położenie kołpaków może być nastawiane pojedynczo lub rzędami (co lepsza precyzją montażu). Kołpaki ustawione są na półce w układzie heksagonalnym. Odległości między ściankami kołpaków wynoszą 25 ÷ 75 mm. Od płaszcza kolumny kołpaki powinny być oddalone co najmniej o 40 mm, a od przelewu o 75 mm. Całkowity przekrój kominków wynosi na ogół 10 ÷ 15% całkowitego przekroju kolumny. Jeśli między płaszczem kolumny a kołpakami powstaje zbyt duża wolna przestrzeń, należy przewidzieć blachy kierujące.

VII.3.6. Przelewy i elementy splywowe

Wysokość przelewu odpływowego należy dobrać tak, aby średnia wysokość zwierciadła cieczy nad szczeliną h_{sz} w zależności od ciśnienia odpowiadała danym w tablicy VII-8.

Tablica VII-8

Średnia wysokość cieczy nad szczeliną h_{sz}

Ciśnienie bezwzględne	h_{sz} , mm
6,6 ÷ 26,3 kPa	12,5 ÷ 37,5
Atmosferyczne	25 ÷ 50
0,3 ÷ 0,7 MPa	37,5 ÷ 75
1,3 ÷ 3,5 MPa	50 ÷ 100

Długość przelewu na półkach o układzie 2 (rys. VII-11) powinna wynosić $L_p = (0,55 \div 0,7) D$, a dla układów 3 i 4 $L_p = (0,5 \div 0,6) D$ (gdzie D jest średnicą kolumny). Przewód ciekawego dopływowego powinien kończyć się u dołu, tak aby jego dolna krawędź leżała poniżej górnej krawędzi przelewu odpływowego. W ten sposób zapewnia się zawsze zamknięcie cieczowe gazu między półkami. Głębokość zanurzenia elementu splywowego należy dobrać według tabl. VII-9.

Minimalne zanurzenie segmentu dopływowego poniżej górnej krawędzi przelewu odpływowego

Odstęp między odpływem i dopływem cieczy, mm	Zanurzenie, mm
poniżej 1500	12,5
1500 ÷ 3000	25
3000 i więcej	37,5

VII.3.7. Wysokość spiętrzenia cieczy nad przelewem h_p

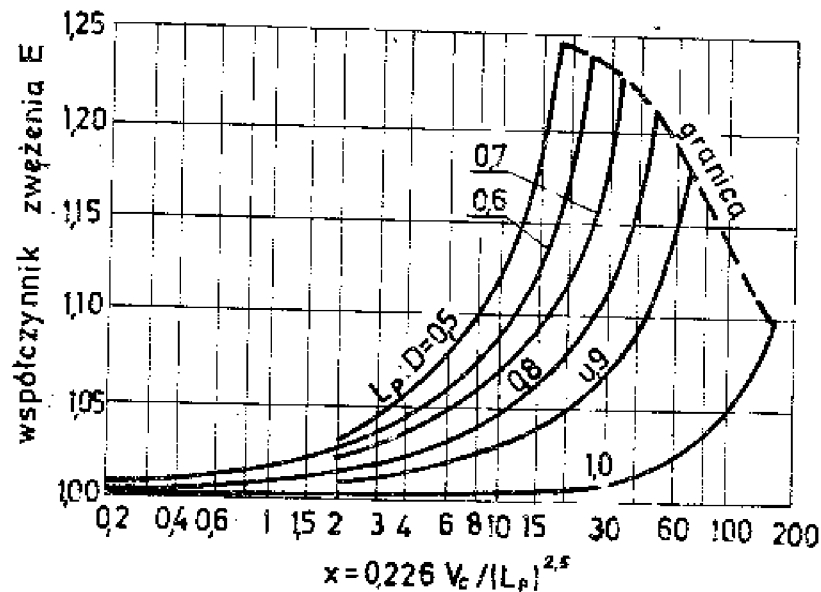
Na przelewie ciecz spiętrza się o pewną wysokość h_p , przez co całe zwierciadło cieczy na półce zostaje podniesione. Wielkość tę wyraża wzór:

$$h_p = 2,8LE(V_c/L_p)^{2/3} \quad [\text{mm}] \quad (\text{VII-3})$$

gdzie: V_c - natężenie przepływu cieczy [m^3/h], L_p - długość przelewu [m], D - średnica kolumny [m] a współczynnik zężenia E jest funkcją

$$E = f(V_c/L_p^{2,5}, L_p/D)$$

(według wykresu podanego na rys. VII-14).



Rys. VII-14. Wykres do wyznaczania współczynnika zężenia E

VII.3.8. Spadek poziomu cieczy Δ

Na skutek oporu przepływu cieczy między kołpakami powstaje pewna różnica poziomu cieczy, oznaczona na rys. VII-10 przez Δ . Jest niepożądane, aby różnica ta była zbyt duża, wtedy bowiem rozdział gazu na poszczególne kołpaki nie będzie równomierny. W najgorszym przypadku najsilniej będą pracować kołpaki leżące najbliżej przelewu odpływowego, w którym to miejscu poziom cieczy jest najniższy, a kołpaki położone przy przelewie dopływowym, gdzie poziom cieczy jest najwyższy, nie będą wcale funkcjonować. W jakich okolicznościach przypadek taki nastąpi, wyjaśnia podane niżej rozumowanie.

Całkowity opór barbotażu h_b (wyrażany wysokością słupa cieczy) możemy przedstawić jako sumę poszczególnych oporów (wyrażonych w podobny sposób). W miejscu przy przelewie odpływowym wyniesie on:

$$h_b = h_{tg} + h_s + h_{sp} + h_p \quad (\text{VII-4})$$

przy przelewie zaś dopływowym:

$$h_b = h'_{tg} + h'_s + h'_{sp} + h'_p + \Delta \quad (\text{VII-5})$$

gdzie: h_{tg} - opór tarcia i zmiany prędkości przy przepływie gazu przez kołpak, h_s - opór statyczny słupa cieczy, odpowiadającego wysokości otwarcia szczeliny, h_{sp} - opór statyczny cieczy między szczytem szczeliny a poziomem przelewu, h_p - opór statyczny cieczy spiętrzonej na przelewie. Całkowity opór przepływu h_b w każdym miejscu półki musi być jednakowy, gdyż wszędzie panują te same ciśnienia, przed i za półką.

Z porównania podanych równań wynika nowa równość:

$$h_{tg} + h_s + h_{sp} + h_p = h'_{tg} + h'_s + h'_{sp} + h'_p + \Delta \quad (\text{VII-6})$$

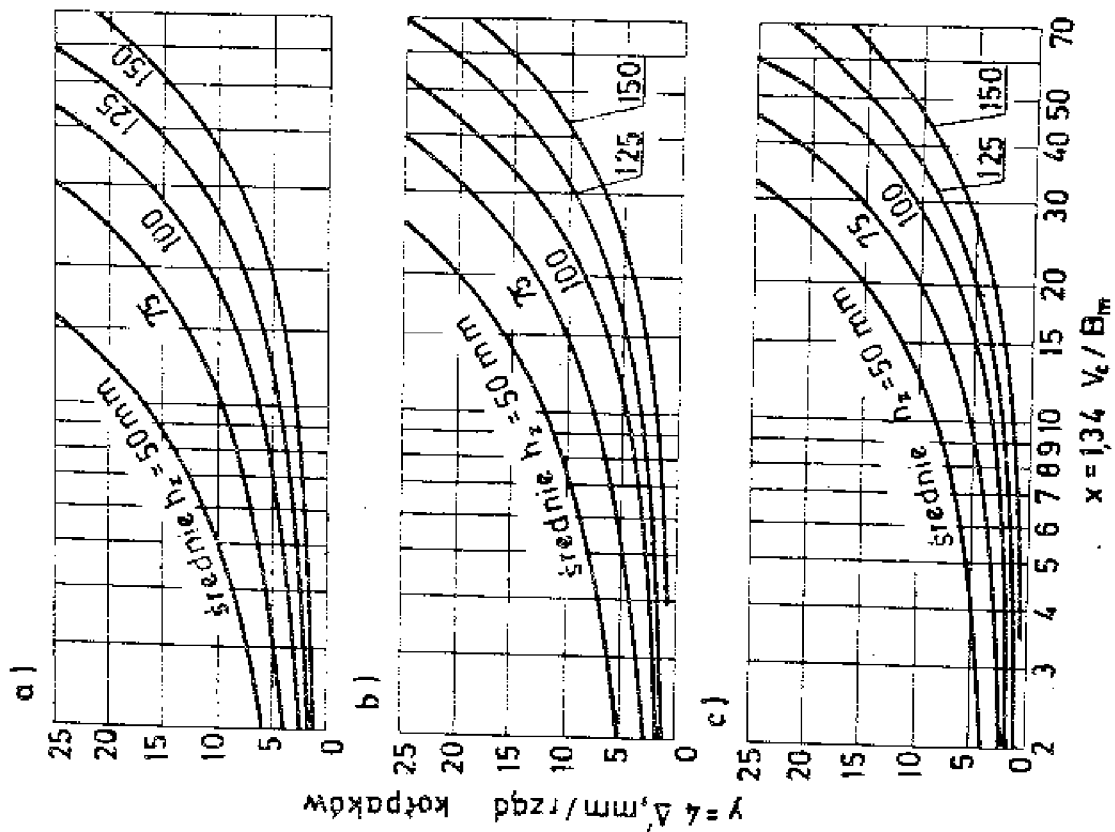
Wartości h_{sp} i h'_{sp} , jak i h_p i h'_p mogą być różne na skutek różnego stosunku gazu do cieczy w rozpatrywanych różnych miejscach. W skrajnym przypadku, gdy barbotaż przy dopływie cieczy ustaje, $h'_{tg} = 0$, $h'_s = 0$, wartości h'_{sp} i h'_p odpowiadają czystej cieczy, a h_{sp} i h_p - mieszaninie o pewnej zawartości gazu, tak że według obserwacji opór

$$(h_{sp} + h_p) \approx 0,7 (h'_{sp} + h'_p) \quad (\text{VII-7})$$

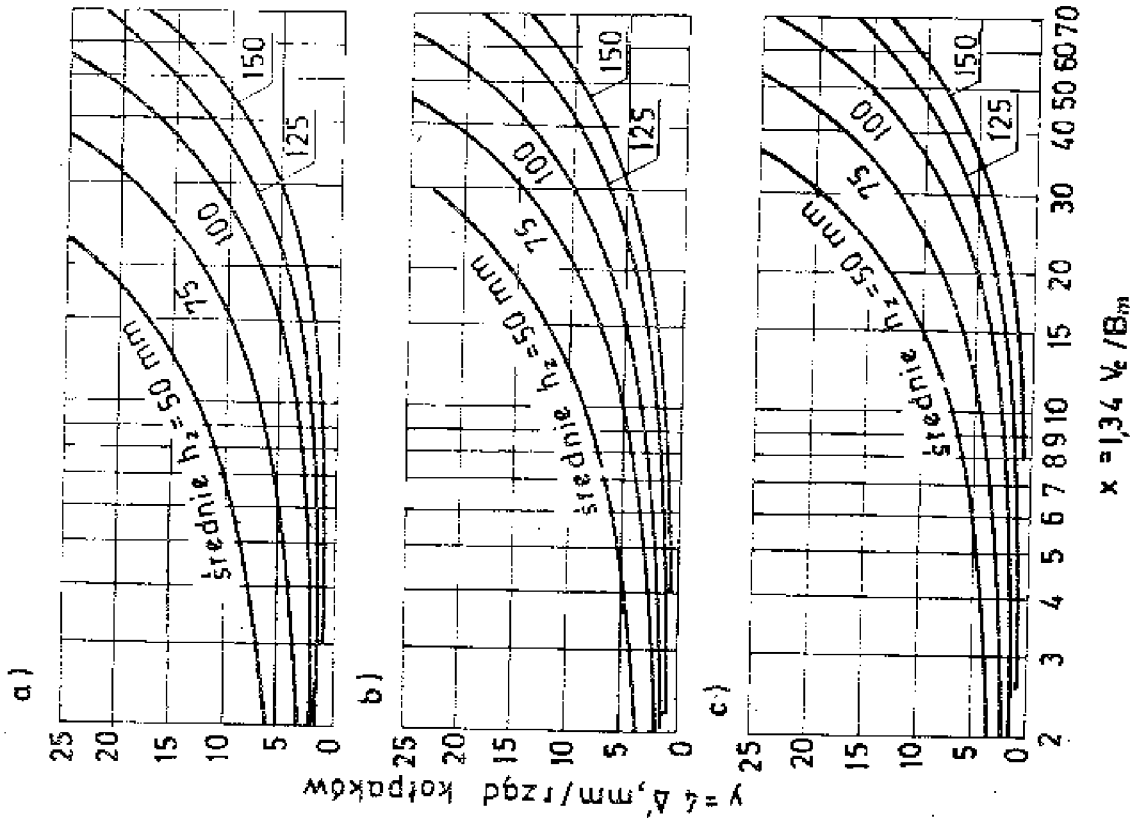
Otrzymamy wtedy zależność:

$$\Delta = (h_{tg} + h_s) - 0,3 (h'_{sp} + h'_p) \quad (\text{VII-8})$$

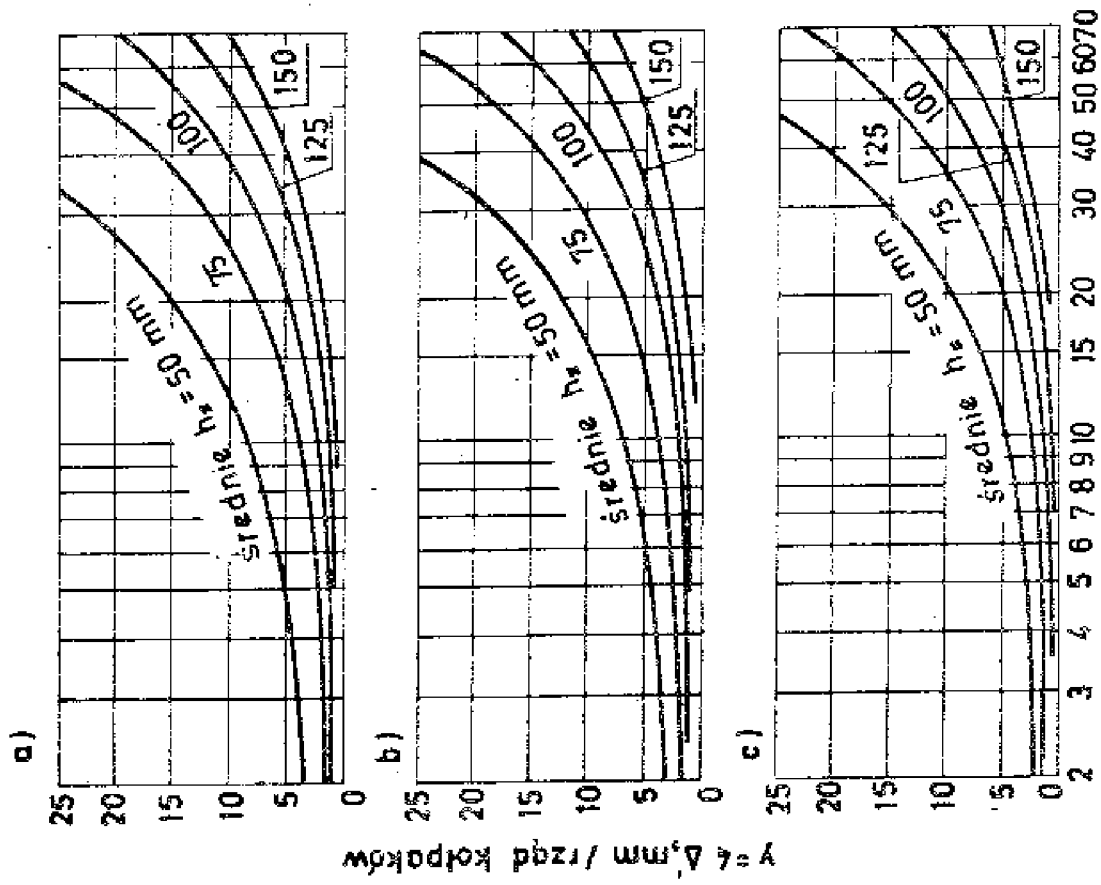
Jeżeli żądamy, aby barbotaż funkcjonował, musimy zapewnić nierówność:



Rys. VII-15. Wartość Δ dla odstępu między kółpakami wynoszącego 25% średnicy kółpaka: a) $h_k = 12,5 \text{ mm}$, b) $h_k = 25 \text{ mm}$, c) $h_k = 37,5 \text{ mm}$

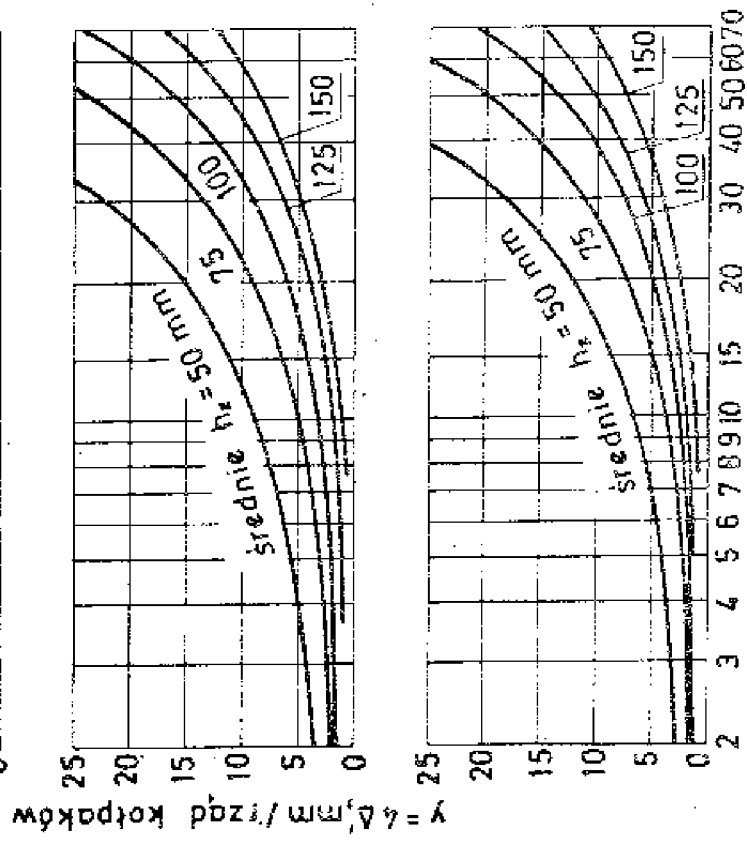


Rys. VII-16. Wartość Δ dla odstępu między kółpakami wynoszącego 31,15% średnicy kółpaka: a) $h_k = 12,5 \text{ mm}$, b) $h_k = 25 \text{ mm}$, c) $h_k = 37,5 \text{ mm}$



$$x = 134 V_c / B_m$$

Rys. VII-17. Wartość $4\Delta'$ dla odstępów między kołpakami wynoszącego 37,5% średnicy kołpaka: a) $h_k = 12,5$ mm, b) $h_k = 25$ mm, c) $h_k = 37,5$ mm



$$x = 134 V_c / B_m$$

Rys. VII-18. Wartość $4\Delta'$ dla odstępów między kołpakami wynoszącego 50% średnicy kołpaka: a) $h_k = 12,5$ mm, b) $h_k = 25$ mm, c) $h_k = 37,5$ mm

$$\Delta < (h_{tg} + h_s) - 0,3 (h'_{sp} + h'_p) \quad (\text{VII-9})$$

Rozdział gazu będzie tym bardziej równomierny, im nierówność ta będzie silniejsza. Dane ustalone na podstawie praktyki zalecają przyjmować:

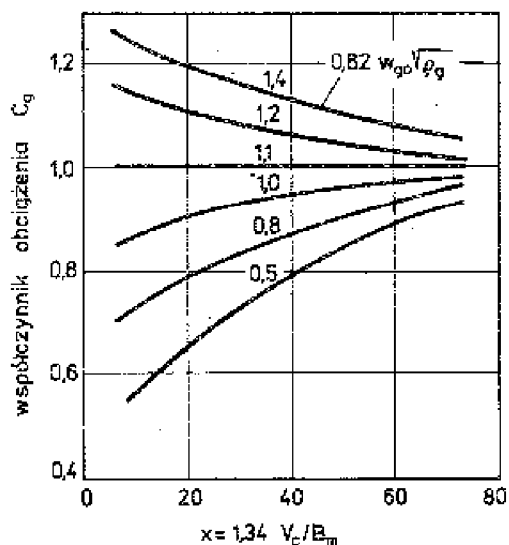
$$\Delta \leq 0,5 (h_{tg} + h_s) \quad (\text{VII-10})$$

Wielkość Δ wyznacza się z zależności:

$$\Delta = C_g \Delta' n \quad (\text{VII-11})$$

gdzie: n - liczba rzędów kołpaków, jaką ciecz napotyka, Δ' - spadek poziomemu cieczy, przypadający na 1 rząd kołpaków, C_g - współczynnik uwzględniający obciążenie gazem.

Wartości $\Delta' = f(h_z, V_c, B_m, h_k)$ dla rozmaitych odstępów między kołpakami podają wykresy na rys. VII-15 ÷ VII-18, a współczynnik $C_g = f(w_{go}, \varphi_g, V_c, B_m)$ przedstawia rys. VII-19. Symbol B_m oznacza średnią szerokość półki w m.



Rys. VII-19. Wartości współczynnika C_g uwzględniającego obciążenie półki gazem

VII.3.9. Strata ciśnienia na półce h_b

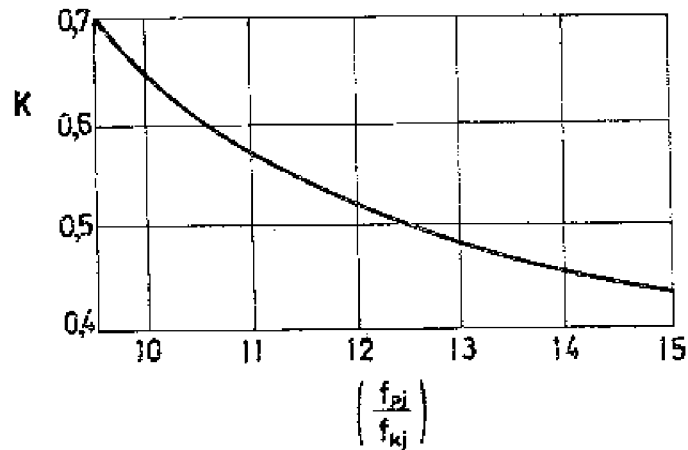
Całkowity opór przepływu oblicza się dla warunków średnich panujących na półce z wzoru:

$$h_b = h_{tg} + h_s + h_{sp} + h_p + \frac{1}{2} \Delta \quad [\text{mm sł. cieczy}] \quad (\text{VII-12})$$

Wyraz h_{tg} , uwzględniający straty ciśnienia w kominku, w przejściu pod kołpakiem i w przestrzeni pierścieniowej między kominkiem a kołpakiem, obliczamy następująco:

$$h_{tg} = 274 K \left(\frac{\rho_g}{\rho_c - \rho_g} \right) \left(\frac{V_g}{f_k} \right)^2 \quad (\text{VII-13})$$

gdzie: f_k - przekrój sumaryczny kominków na półce [m^2], K - stała (rys. VII-20), zależna od stosunku $\frac{f_{pj}}{f_{kj}}$ przekroju pierścienia do przekroju kominka. W dalszych wyrazach, dla pewności obliczenia, pomija się obecność pęcherzyków w cieczy, traktując mieszaninę cieczy i gazu jako ciecz.



Rys. VII-20. Stała K do wzoru (VII-13)

VII.3.10. Wysokość cieczy bez piany w przelewie h_R

Pomijając obecność piany, wysokość słuza cieczy w kanale możemy określić sumą (rys. VII-10):

$$h_R = h_w + h_p + \Delta + h_{tR} + h_b \quad [\text{mm}] \quad (\text{VII-14})$$

Wszystkie wyrazy potrafimy wyznaczyć według poprzednich zależności. Pozostaje do obliczenia wielkość oporu przepływu cieczy przez kanał przelewowy h_{tR} . Znajdziemy ją z wzoru:

$$h_{tR} = 0,128 \left(\frac{V_c}{100 f_R} \right)^2 \quad [\text{mm}] \quad (\text{VII-15})$$

gdzie V_c jest wyrażone w m^3/h , a f_R jest to minimalny przekrój w przewodzie przelewowym w m^2 . Przekrojem minimalnym f_R , wchodzącym do wzoru, jest zazwyczaj przekrój otworu między dnem półki a pionową krawędzią przelewowego przewodu, gdyż w tym otworze następuje zmiana kierunku przepływu. Obliczenie wysokości h_R jest potrzebne, aby sprawdzić, czy wysokość jednej półki nad drugą wystarczy do zapewnienia przepływu. Dlatego, żeby mieć zupełną pewność, staramy się, aby była spełniona nierówność:

$$h_R \leq 0,5 H$$

gdzie H jest odstępem między półkami.

VII.3.11. Odptyw cieczy przez przelew

Pożytecznie jest sprawdzić, czy ciecz odpływająca z półki przez przelew nie przesłania całego przekroju przewodu przelewowego. Przypadek taki mógłby wywołać niespokojny i nierówny przepływ cieczy. Odległość, na jaką zostanie rzucony strumień cieczy, można znaleźć z równania:

$$t_0 = 0,8 \sqrt{h_p h_0} \quad [\text{mm}] \quad (\text{VII-16})$$

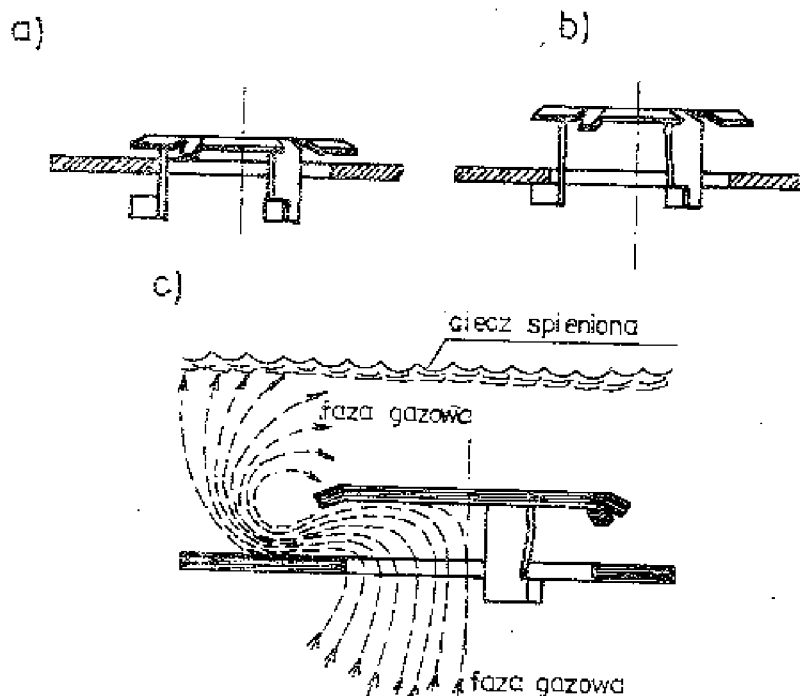
gdzie

$$h_0 = H + h_w - h_R \quad [\text{mm}] \quad (\text{VII-17})$$

Odległość ta nie powinna przekraczać 50% strzałki segmentu przelewowego.

VII.4. PÓŁKI ZAWORKOWE

Półki zaworkowe działają na podobnej zasadzie jak półki kołpakowe, z tym że zamiast nieruchomego kołpaka mają ruchomą płytkę. Istnieje obecnie wiele rozwiązań konstrukcyjnych tego typu półek, przy czym ich wspólną cechą jest dostosowywanie się do zmiennego obciążenia gazem. Odbywa się to poprzez otwieranie lub zamykanie otworu, przez który przepływa gaz, przez ruchomy element zaworu.



Rys. VII-21. Zaworek typu V 1: a) zaworek zamknięty, b) zaworek zupełnie otwarty, c) przepływ gazu przez otwór w półce

Na rysunku VII-21 pokazano najczęściej stosowane zaworki typu V 1, opracowane przez amerykańską firmę Glitsch, a produkowane również w Polsce. W stanie spoczynku zaworek opiera się o półkę nie zamykając szczelnie otworu dzięki specjalnym odgięciom na obwodzie. Pod naporem gazu zaworek podnosi się, aż do pełnego otwarcia określonego długością nóżek.

Obszar stabilnej pracy półek zaworkowych ograniczony jest z jednej strony przeciekiem cieczy na półkę niższą, a z drugiej strony zalaniem - przy nadmiernych obciążeniach cieczą i gazem.

Półki zaworkowe wykazują szereg zalet w porównaniu z półkami kołpakowymi (tabl. VII-10) i są coraz szerzej stosowane w przemyśle.

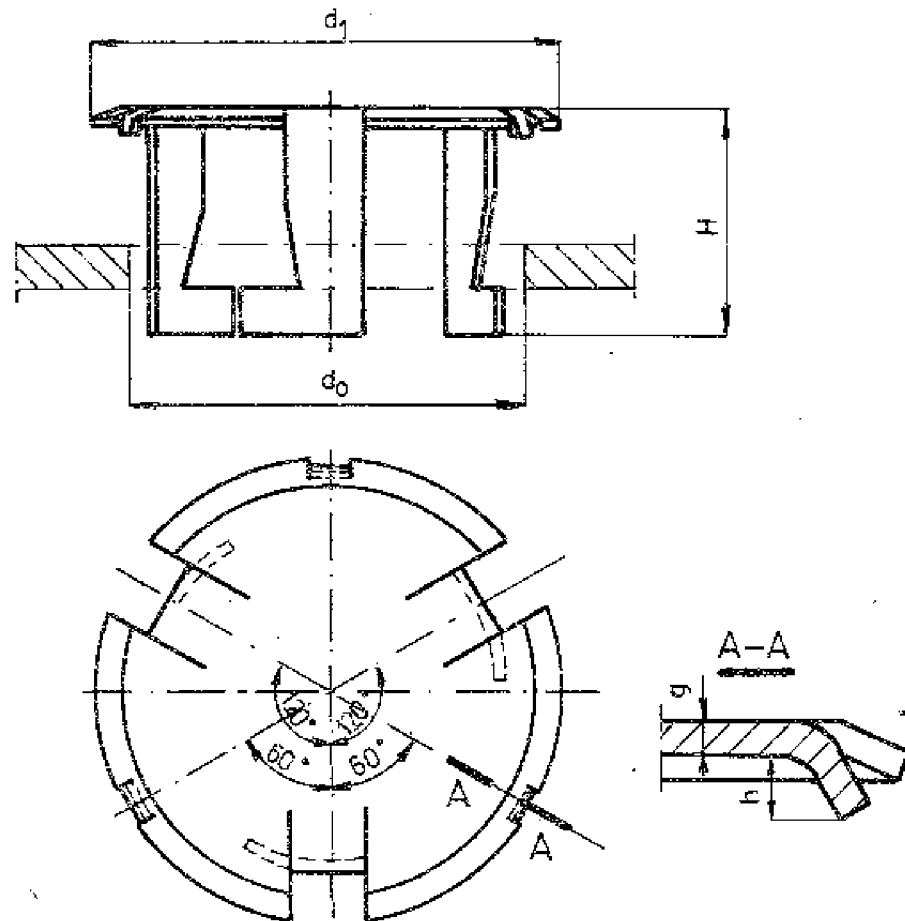
Tablica VII-10

Porównanie różnych wskaźników dla półki kołpakowej i zaworkowej

Rodzaj wskaźnika	Ocena ¹	
	półka kołpakowa	półka zaworkowa
Duże obciążenie cieczą	2	4
Małe obciążenie cieczą	3	5
Duży obszar pracy stabilnej	4	5
Niski spadek ciśnienia	0	3
Małe porywanie	1	3
Małe zatrzymanie cieczy	0	3
Mały odstęp między półkami	3	4
Duża sprawność	4	5
Reakcja na zmianę obciążenia cieczą i gazem	3	5
Koszt	2	4
Zużycie materiału	2	4
Łatwość montażu	1	4
Łatwość czyszczenia i remontu	2	3
Praca w obecności osadów	1	2

¹Skala ocen: 0 - półka nieodpowiednia, 5 - półka bardzo dobra.

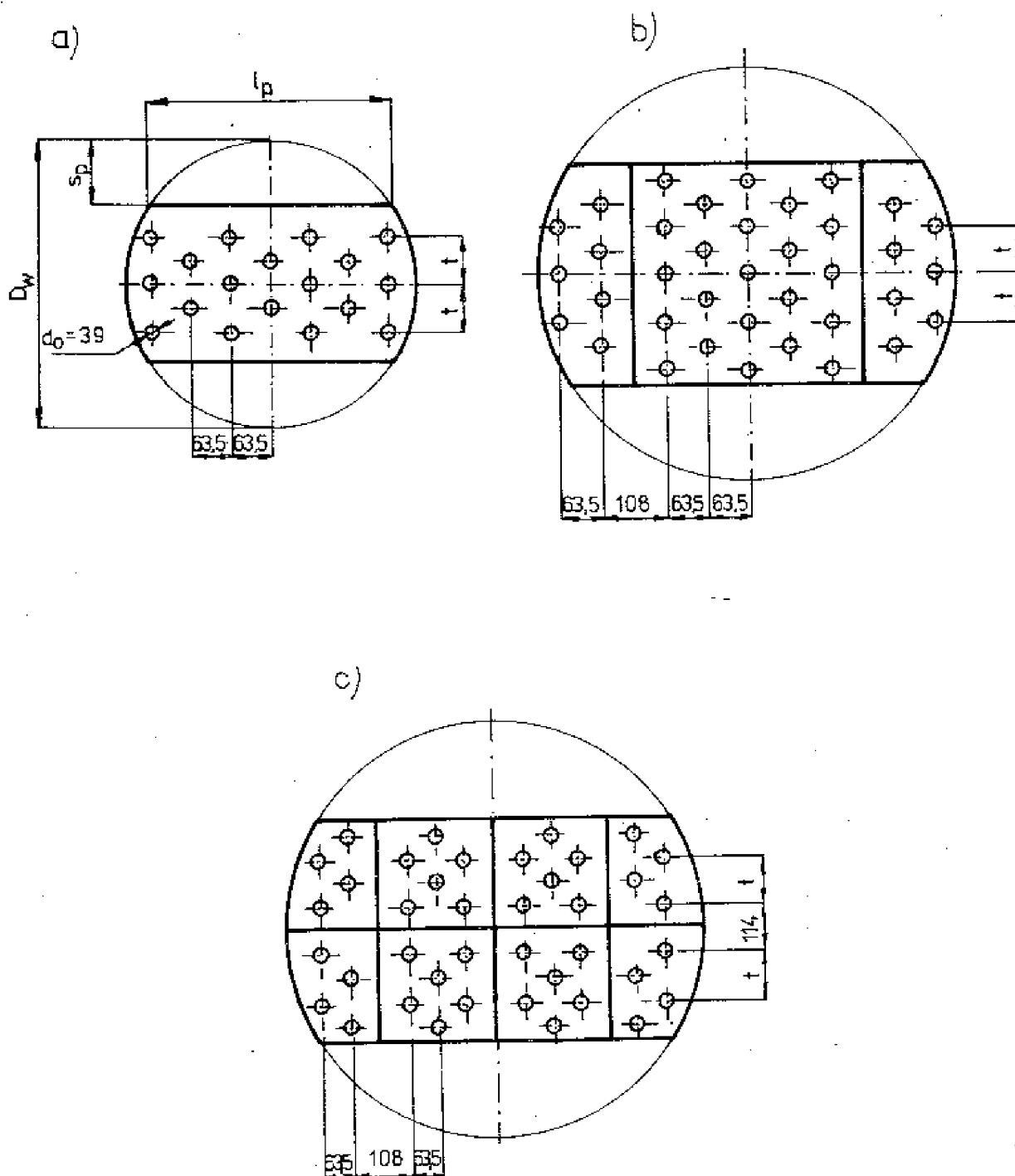
Na rysunku VII-22 pokazano wymiary znormalizowanych zaworków okrągłych (norma BN-73/2232-03), a na rys. VII-23 i w tabl. VII-11 - zasadnicze wymiary jednoprzelewowych półek zaworkowych (dla przykładu podano rozwiązania, dla których $\frac{L_p}{D_w} = 0,65$; norma BN-73/2231-03 przewiduje ponadto rozwiązania, dla których $\frac{L_p}{D_w}$ wynosi 0,55, 0,75 i 0,85).



d_0	d_1	g mm	H około	h	Masa, g	
40	48	1	23	2,5	18	±3%
		1,5			27	
		2,0			36	
50 ¹	60	1	27	3	26	±3%
		1,5			39	
		2,0			52	
60	72	1	30	3,5	36	±3%
		1,5			54	
		2,0			72	

¹ Wielkość zalecana.

Rys. VII-22. Wymiary znormalizowanych zaworków



Rys. VII-23. Zasadnicze znormalizowane wymiary jednoprzelutowych pólek zaworkowych: a) półki zaworkowe niezłone dla średnic $D_w = 600, 700, 800$ mm, b) półki zaworkowe złone dla średnic $D_w = 900 \div 3600$ mm, c) półki zaworkowe złone dla średnic $D_w = 3200 \div 4000$ mm

Znormalizowane wymiary jednoprzeclewowych pólek zaworkowych ($L_p/D_w \approx 0,65$)

D_w , mm	i , szt.	f_k , $\frac{2}{m}$	S_p , mm	l_p , mm	f_p , $\frac{2}{m^2}$	f_A , $\frac{2}{m^2}$	$t = 76$ mm		$t = 114$ mm		$t = 152$ mm	
							n_z , szt.	$\sum f_o$, $\frac{2}{m}$	n_z , szt.	$\sum f_o$, $\frac{2}{m}$	n_z , szt.	$\sum f_o$, $\frac{2}{m}$
600	1	0,2827	71	388	0,01884	0,24492	28	0,03340	21	0,02505	14	0,01670
700	1	0,3849	83	452	0,02563	0,33360	43	0,05130	25	0,02980	22	0,02620
800	1	0,5027	95	517	0,03349	0,43572	62	0,07390	40	0,04770	31	0,03700
900	3	0,6362	107	582	0,04270	0,55080	71	0,08460	47	0,05610	36	0,04290
1000	3	0,7854	119	647	0,05280	0,67980	94	0,11200	61	0,07280	48	0,05720
1200	3	1,1310	143	777	0,07600	0,97900	136	0,16220	91	0,10850	69	0,08230
1400	5	1,5394	167	907	0,10350	1,33240	190	0,22650	126	0,15030	94	0,11200
1600	5	2,0106	191	1037	0,13500	1,74060	228	0,27200	154	0,18370	116	0,13830
1800	5	2,5447	215	1168	0,17100	2,20270	296	0,35300	193	0,23020	149	0,17780

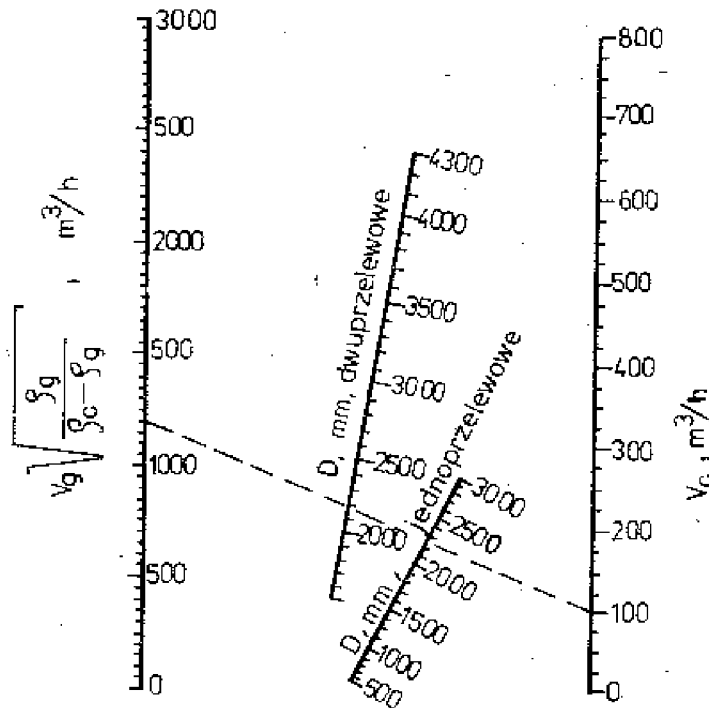
2000	5	3,1416	239	1298	0,21100	2,71960	382	0,45500	253	0,30200	190	0,22650
2200	7	3,8013	263	1428	0,25700	3,28730	464	0,55300	310	0,37000	231	0,27570
2400	7	4,5239	287	1558	0,30650	3,91090	564	0,67200	377	0,45000	290	0,34600
2600	7	5,3093	311	1688	0,35999	4,58930	666	0,79500	442	0,50400	339	0,40400
2800	7	6,1575	335	1818	0,41700	5,32350	796	0,94900	540	0,64400	402	0,47900
3000	9	7,0686	359	1948	0,47900	6,11060	906	1,08000	603	0,72000	456	0,54500
3200	18	8,0425	383	2089	0,55500	6,93250	996	1,18800	652	0,77800	506	0,60500
3600	22	10,1788	431	2338	0,69010	8,79860	1360	1,62200	896	1,07000	698	0,83300
4000	22	12,5664	479	2597	0,85200	10,86240	1704	2,03200	1124	1,34000	870	1,03900

Oznaczenia: D_w - średnica zewnętrzna kolumny, S_p - strzałka przelewu bocznego, l_p - długość linii przelewu bocznego, n_z - liczba zaworków na półce, t - podziałka rozmieszczenia zaworków wzdłuż kierunku przepływu cieczy na półce, d_0 - średnica otworu, f_k - powierzchnia przekroju wewnętrznego kolumny, f_p - powierzchnia przelewu bocznego, f_{A_2} - powierzchnia aktywna półki ($f_A = f_k - 2f_p$), $\sum f_p$ - sumaryczna powierzchnia otworów gazowych w półce $\chi \sum f_p = 0,785 d_0^2 n_z$), i - liczba segmentów półki (montaż przez wiaz $\alpha_n = 500$).

VII.4.1. Określanie średnicy kolumny i odstęp między półkami

Półki zaworkowe budowane są jako jedno- lub dwuprzelewowe; jedynie przy wyjątkowo dużych obciążeniach cieczą i średnicach ponad 4500 mm zalecane jest stosowanie więcej niż dwóch przelewów.

Przybliżoną średnicę kolumny D_{orient} można znaleźć z nomogramu przedstawionego na rys. VII-24. Odstęp między półkami może być zmieniany w dość szerokim zakresie, ma to jednak istotny wpływ na koszt budowy kolumny; przy projektowaniu można posłużyć się wytycznymi dla półek kołpakowych, tzn. przyjmować $H = 400$ mm dla kolumn o średnicy poniżej 1,5 m i $H = 600$ mm dla kolumn większych.



Rys. VII-24. Nomogram do orientacyjnego określania średnicy kolumny z półkami zaworkowymi przy odstępie między półkami 600 mm i 80%-owym zbliżeniu się do warunków zalania

Długość drogi cieczy na półce, l_c , określa zależność:

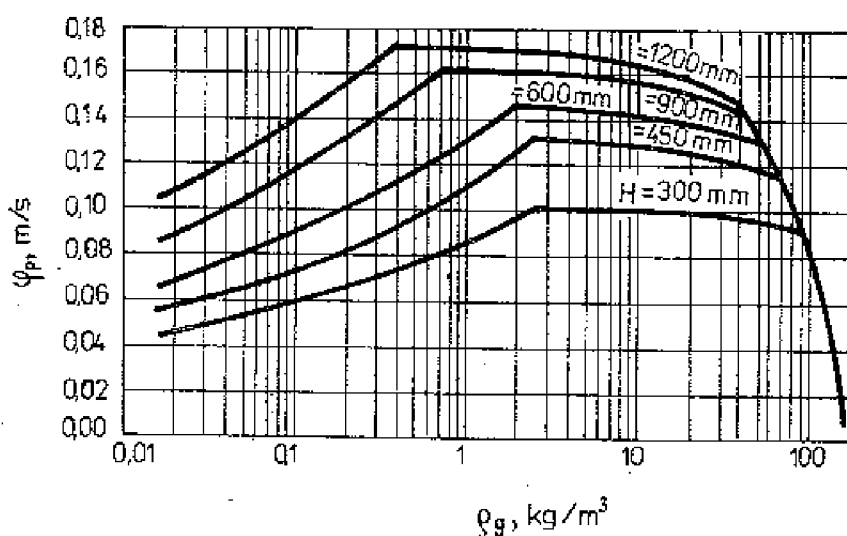
$$l_c = \frac{0,75 D_{\text{orient}}}{N_k} \quad (\text{VII-18})$$

gdzie N_k jest liczbą kierunków przepływu cieczy na półce. Minimalną powierzchnię aktywną półki (zajętą przez zaworki) wyznacza się z równań:

$$F_{a,\text{min}} = \frac{V_g \sqrt{s_g} (\rho_c - \rho_g) + 1,361 l_c V_c}{\varphi_p \varphi_u \varphi_z} \quad (\text{VII-19})$$

$$F_{a,\min} = \frac{V_g \sqrt{\rho_g / (\rho_c - \rho_g)}}{0,787 \varphi_p \varphi_u \varphi_z} \quad (\text{VII-20})$$

przyjmując do dalszych obliczeń wartość większą. W równaniach (VII-19) i (VII-20) poszczególne wielkości oznaczają: V_g - natężenie przepływu gazu [m^3/s], V_c - natężenie przepływu cieczy dla całej półki [m^3/s], l - droga cieczy [równ. (VII-18)] [m], ρ_c i ρ_g - gęstość cieczy i gazu [kg/m^3], φ_p - współczynnik zależny od odstępów między półkami i gęstości gazu, znajdujący z wykresu (rys. VII-25) [m/s], φ_u - stała określająca skłonność układu do pienienia, przyjmowana według tabl. VII-12, φ_z - stała określająca obciążenie kolumny w stosunku do warunków zalewania. Zaleca się przyjmować $\varphi_z = 0,82$, a dla kolumn próżniowych 0,77.



Rys. VII-25. Wykres do wyznaczania współczynnika φ_p

Tablica VII-12

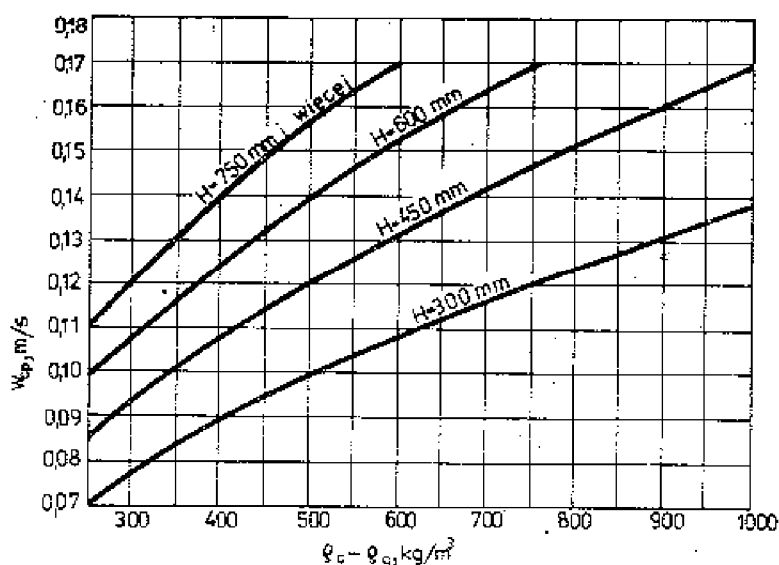
Wartość stałej φ_u określającej skłonność układu do pienienia

Układ	φ_u	Układ	φ_u
Niepieniący	1	Silne pienienie	0,73
Słabe pienienie	0,9	Bardzo silne pienienie	0,6
Umiarkowane pienienie	0,85	Trwała piana	0,3

Minimalną powierzchnię elementu spływowego określa się z równania:

$$F_{p,\min} = \frac{V_c}{w_{cp} \varphi_z \varphi_u} \quad (\text{VII-21})$$

gdzie: V_c - natężenie przepływu cieczy [m^3/s], w_{cp} - prędkość cieczy w przelewie, ustalana na podstawie wykresu (rys. VII-26) [m/s], φ_u i φ_z - jak w równ. (VII-19) i (VII-20).



Rys. VII-26. Dozwolona prędkość cieczy w przelewie

Minimalną powierzchnię całkowitą kolumny oblicza się z równania:

$$F_{min} = F_{a,min} + 2 F_{p,min} \quad (VII-22)$$

a średnicę kolumny - z zależności:

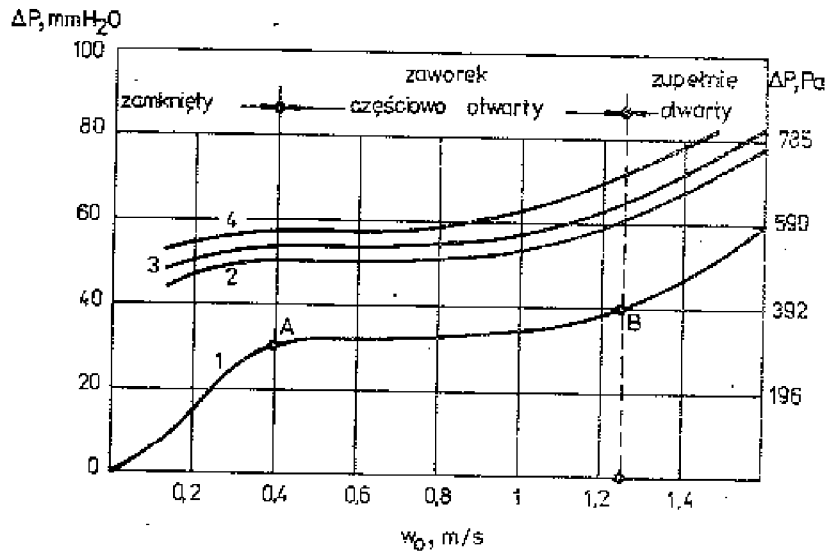
$$D_{min} = \sqrt{\frac{4 F_{min}}{\pi}} \quad (VII-23)$$

Ostateczne ustalenie średnicy kolumny należy przeprowadzić na podstawie podanej normy (rys. VII-23 i tabl. VII-11). Inne wymiary półki, np. długość i szerokość elementu przelewowego, obliczamy podobnie jak w przypadku półek kołpakowych.

VII.4.2. Ustalenie liczby zaworków na półce

Po przyjęciu rodzaju zaworków, a więc ich średnicy i masy (rys. VII-22), należy ustalić ich liczbę na półce. Liczbę zaworków na półce wyznacza się na podstawie wartości prędkości gazu w otworkach.

Przykładową charakterystykę pracy półki zaworkowej pokazano na rys. VII-27. Przy małych prędkościach gazu zaworek spoczywa na dnie półki, a gaz przepływa przez szczelinę utworzoną przez odpowiednie odgięcia. Począwszy od punktu A zaworek zaczyna się podnosić, szczelina, przez którą przepływa gaz, powiększa się, a spadek ciśnienia gazu ΔP jest prawie stały. W punkcie B następuje całkowite otwarcie zaworka i dalszy wzrost oporów.

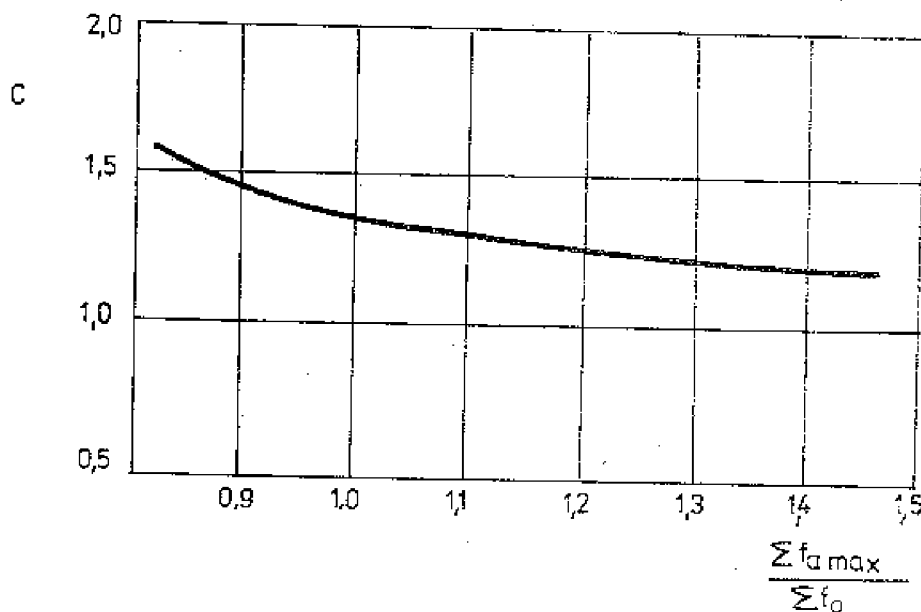


Rys. VII-27. Spadek ciśnienia na półce zaworkowej w zależności od prędkości gazu (1 - spadek ciśnienia na półce suchej, 2, 3, 4 - spadki ciśnienia przy wzrastającym obciążeniu cieczą, A - punkt otwarcia zaworka dla półki suchej, B - pełne otwarcie zaworka dla półki suchej)

Przy projektowaniu kolumny należy tak dobrać prędkość w otworach, aby zaworki pracowały w pobliżu pełnego otwarcia (punkt B na rys. VII-27). W tym celu oblicza się wartość:

$$w_{gkr} = \sqrt{\frac{6426 m_z}{\rho_g (C - 0,706)}} \quad [\text{m/s}] \quad (\text{VII-24})$$

gdzie: m_z - masa zaworka $[\text{kg}]$, ρ_g - gęstość gazu $[\text{kg/m}^3]$, C - stała z wykresu przedstawionego na rys. VII-28, odczytana w zależności od wartości stosunku powierzchni maksymalnego otwarcia zaworków do powierzchni otworów na półce:



Rys. VII-28. Stała C do równania (VII-24)

$$\frac{\sum f_{a \max}}{\sum f_o} = \frac{4a_{\max} d_z}{d_o^2}$$

przy czym a_{\max} oznacza maksymalną wysokość otwarcia zaworka, a d_z i d_o - średnicę zaworka i otworu w półce.

Sumaryczną powierzchnia otworów wyniesie:

$$F_o = \frac{Vg}{w_{gkr}} \quad (\text{VII-25})$$

a liczba zaworków

$$n_z = \frac{4 F_o}{\pi d_o^2} \quad (\text{VII-26})$$

Ostateczną liczbę zaworków wyznacza się konstrukcyjnie rysując półkę i wykorzystując podaną normę BN-73/2231-03.

VII.4.3. Spadek ciśnienia

Spadek ciśnienia gazu przy przepływie przez półkę oblicza się sumując opory przepływu przez półkę suchą i przez warstwę cieczy:

$$\Delta P = \Delta P_s + \Delta P_c \quad (\text{VII-27})$$

Dla zaworka zupełnie zamkniętego

$$\Delta P_{s1} = \xi_1 \rho_g w_{go}^2 \quad [\text{Pa}] \quad (\text{VII-28})$$

$$\xi_1 = 3500 \left(\frac{\sum f_{a \min}}{\sum f_o} \right)^{-1,2} \quad (\text{VII-29})$$

Dla częściowego otwarcia zaworka:

$$\Delta P_{s2} = \xi_2 \rho_g \left(\frac{m_z}{f_o} \right) + \xi_3 \rho_g w_{go}^2 \quad [\text{Pa}] \quad (\text{VII-30})$$

$$\xi_2 = 6,71 \left(\frac{\sum f_o}{\sum f_z} \right)^{-2,49} \exp \left(5,91 \frac{\sum f_o}{\sum f_z} \right) \quad (\text{VII-31})$$

$$\xi_3 = 920 \left(\frac{\sum f_{a \max}}{\sum f_o} \right)^{-2,95} \quad (\text{VII-32})$$

Dla maksymalnego otwarcia zaworka:

$$\Delta P_{s3} = \zeta_4 \rho_g w_{go}^2 \quad [\text{Pa}] \quad (\text{VII-33})$$

$$\zeta_4 = 2160 \left(\frac{\sum f_a \text{max}}{\sum f_o} \right)^{-0,80} \quad (\text{VII-34})$$

W równaniach (VII-28)÷(VII-34) poszczególne wielkości oznaczają: $\sum f_a \text{min}$ - powierzchnia początkowego otwarcia zaworków $[\text{m}^2]$, $\sum f_a \text{max}$ - powierzchnia maksymalnego otwarcia zaworków $[\text{m}^2]$, $\sum f_o$ - powierzchnia otworów na półce $[\text{m}^2]$, $\sum f_z$ - powierzchnia zaworów na półce $[\text{m}^2]$, m_z - masa zaworka $[\text{kg}]$, \check{g} - przyspieszenie ziemskie $[\text{m/s}^2]$, w_{go} - prędkość gazu w otworze w półce $[\text{m/s}]$.

Spadek ciśnienia przy przepływie przez warstwę cieczy, przy częściowym lub całkowitym otwarciu zaworków, oblicza się z zależności:

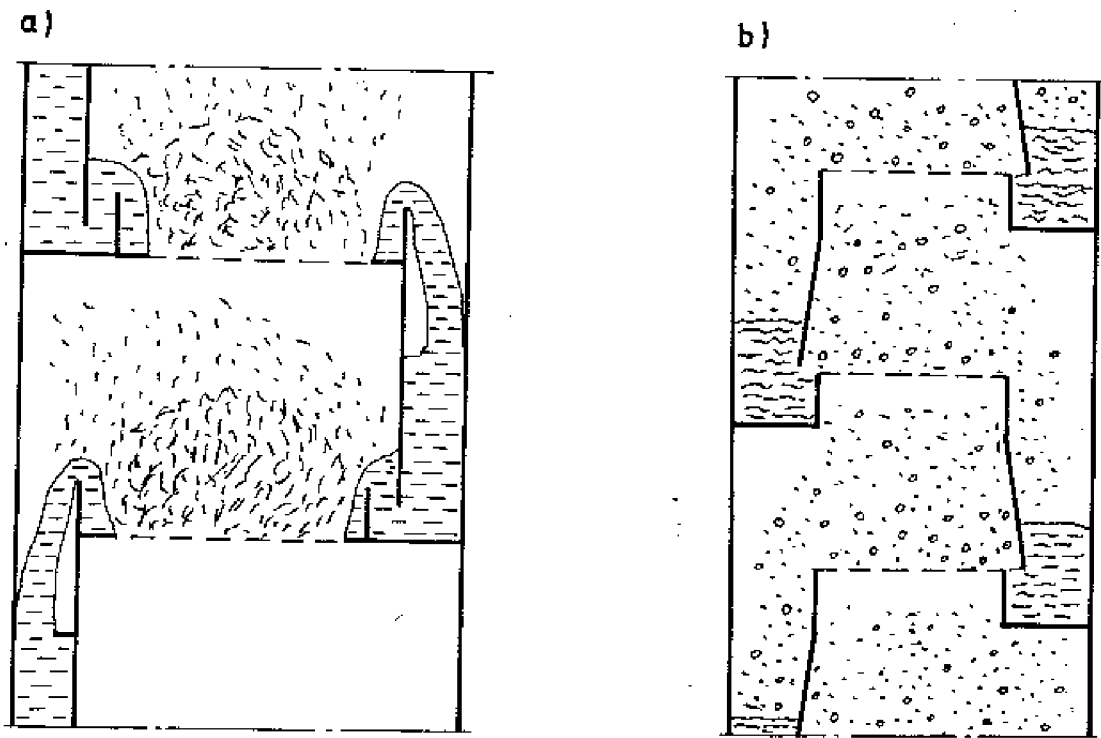
$$\Delta P_c = 3 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\sum f_o}{F} \right)^{-0,25} h_p^{0,85} \left(\frac{V_c}{F_a} \right)^{0,35} \check{g} \rho_c \quad [\text{Pa}] \quad (\text{VII-35})$$

gdzie: F - powierzchnia półki $[\text{m}^2]$, F_a - powierzchnia aktywna półki $[\text{m}^2]$, h_p - wysokość przelewu $[\text{m}]$, V_c - natężenie przepływu cieczy $[\text{m}^3/\text{h}]$. Wysokość przelewu h_p przyjmuje się na ogół równą 50 lub 55 mm. Należy zauważyć, że dla półek zaworkowych spadek poziomu cieczy na półce Δ jest niewielki i nie uwzględnia się go zazwyczaj przy obliczeniach.

Przy prawidłowo zaprojektowanej półce prędkość gazu winna być tak dobrana, aby nie dopuścić do przecieku cieczy ani zbyt silnego porywania. Minimalną i maksymalną prędkość gazu znajduje się za pomocą prędkości w punktach A i B (rys. VII-27), przyjmując $(w_{go})_{\text{min}} = 0,9 (w_{go})_A$ i $(w_{go})_{\text{max}} = 1,3 (w_{go})_B$. Zazwyczaj stosunek obciążenia minimalnego do maksymalnego wynosi ok. 0,3. Elastyczność kolumny można poprawić przez zastosowanie pewnej liczby zaworków cięższych.

VII.5. PÓLKI SITOWE I RUSZTOWE Z KRZYŻOWYM PRZEPŁYWEM FAZ

Elementami dyspergującymi w półkach sitowych są małe otworki, przez które przepływa gaz. Przepływ gazu zapobiega spływowi cieczy przez otworki, płynie więc ona po półce, co zapewnia krzyżowy ruch faz. Wykonanie takiej półki jest znacznie prostsze i tańsze niż np. półki kołpakowej. Wadą tych półek jest stosunkowo wąski zakres obciążeń gazem i czułość na zanieczyszczenia, które zatykają otworki. Ponadto półki te wymagają bardzo starannego zmontowania w poziomie. Półki takie budowane są bądź z przelewami odpływowymi, bądź bez nich (rys. VII-29). Stosowane są również inne rozwiązania konstrukcyjne półek sitowych, jak np. półki typu „West” pokazane na rys. VII-30.



Rys. VII-29. Schemat półki sitowej: a) półka z przelewem odpływowym, b) półka bez przelewu odpływowego

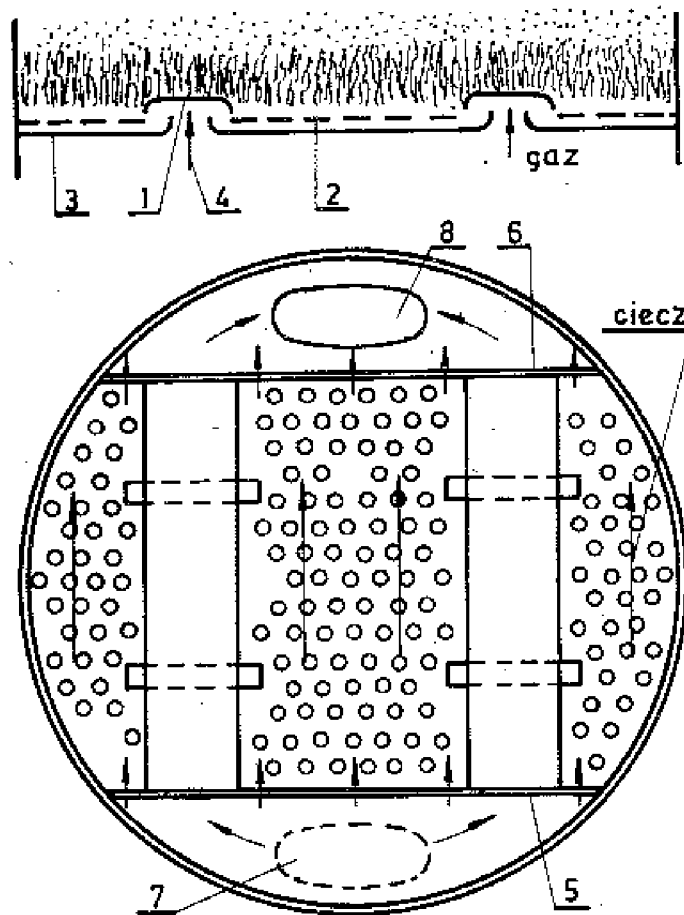
Otwory w półce mogą mieć czasem inny kształt niż okrągły. Często stosowane są prostokątne szczeliny i półka o takich otworach nosi nazwę półki rusztowej. Szczególną odmianą półek rusztowych są półki kaskadowe (rys. VII-31) i półki ze skośnych blach (rys. VII-32). Do półek rusztowych zaliczane są też tzw. półki Kittela, na których ciecz, dzięki specjalnemu ukształtowaniu, wprowadzana jest w ruch obrotowy.

Charakterystykę hydrodynamiczną półki sitowej podano na rys. VII-33. Obszar zakreskowany odpowiadający bezpiecznej pracy jest ograniczony następującymi liniami:

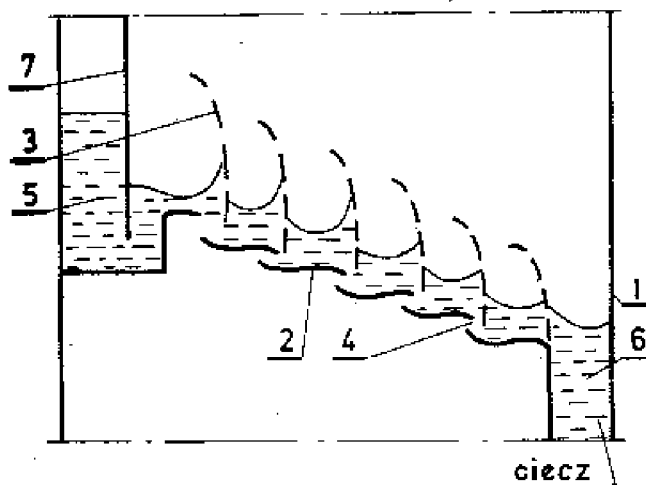
- linia 1 - określająca minimalne natężenie przepływu cieczy,
- linia 2 - podająca minimalne natężenie przepływu gazu, poniżej którego następuje spływ cieczy przez otworki,
- linia 3 - określająca maksymalne natężenie przepływu cieczy,
- linia 4 - podająca maksymalne natężenie przepływu gazu. Przekroczenie wartości określonych liniami 3 i 4 powoduje zalewanie kolumny.

Dobór układu przelewów na półce sitowej, a więc i sposobu przepływu cieczy (rys. VII-11), zależy od natężenia przepływu cieczy i od średnicy kolumny. Dokonuje się go za pomocą wykresu podanego na rys. VII-34. Średnicę kolumny wyznacza się z zależności:

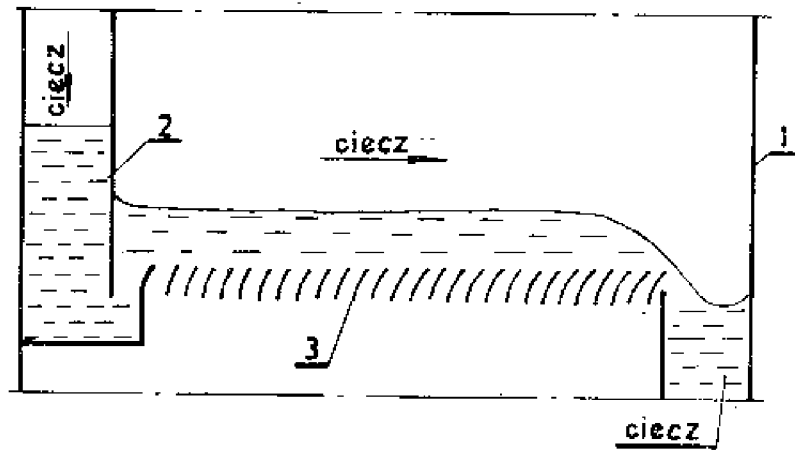
$$D = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{G_g}{g_s}} \quad [\text{m}] \quad (\text{VII-36})$$



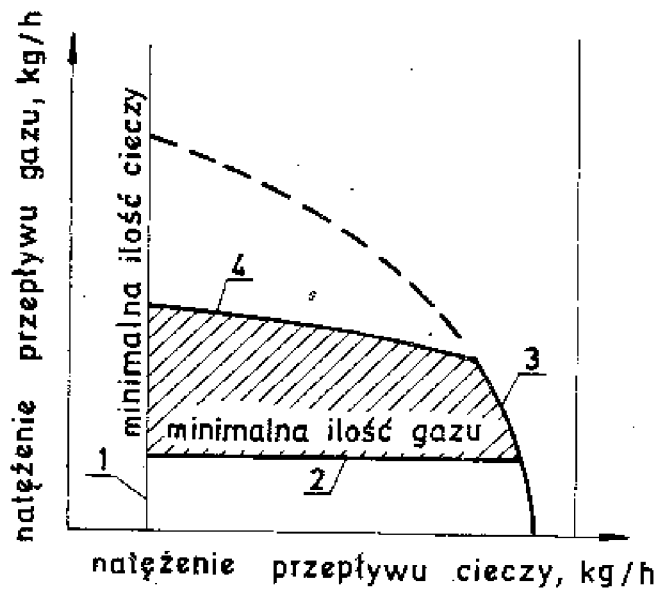
Rys. VII-30. Półka sitowa „West” z elementami spływowymi (1 - kołpak tunelowy, 2 - blacha perforowana, 3 - dno pełne, 4 - przewód gazowy, 5 - krawędź dopływowa, 6 - krawędź odpływowa, 7 - dopływ cieczy, 8 - odpływ cieczy)



Rys. VII-31. Półka kaskadowa (1 - płaszcz kolumny, 2 - listwy poziome, 3 - blachy perforowane dla zbijania kropeł, 4 - szczeliny dla przepływu pary, 5 - dopływ cieczy na półkę, 6 - spływ cieczy na półkę niższą, 7 - element spływowy)



Rys. VII-32. Półka rusztowa ze skośnych blach (1 - płaszcz kolumny, 2 - spływ, 3 - skośne blachy rusztowe)



Rys. VII-33. Wykres pracy półki sitowej (linia 1 - granica równomiernego rozdziału cieczy, linia 2 - granica stabilności, linie 3, 4 - zalewanie)

gdzie G_g [kg/h] jest natężeniem przepływu gazu, a g_g [kg/(m²·h)] - jego prędkością masową wyliczaną za pomocą równania:

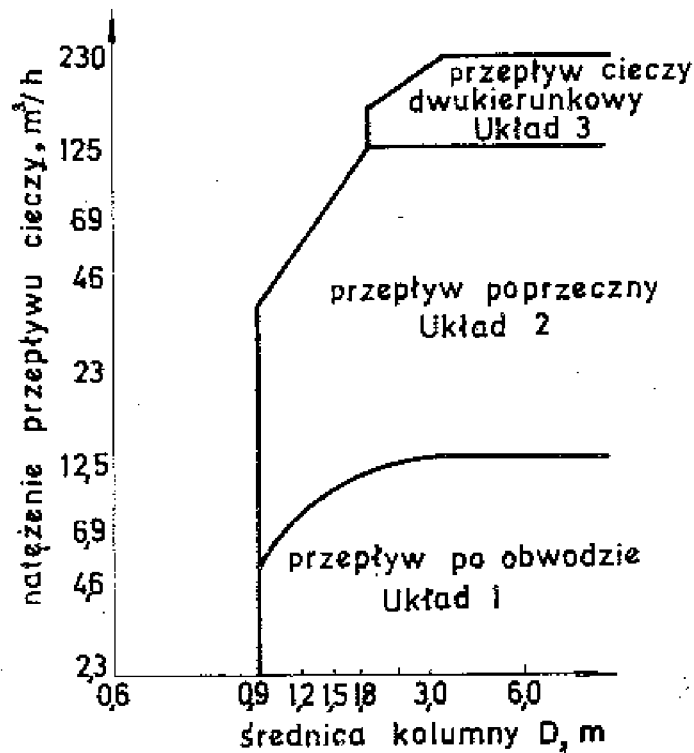
$$g_g = 0,3048 C \sqrt{\rho_g (\rho_c - \rho_g)} \quad (\text{VII-37})$$

Stałą C w równaniu (VII-37), zależną od odstępów między półkami oraz napięcia powierzchniowego cieczy, odczytuje się z wykresu (rys. VII-35).

Minimalne natężenie przepływu gazu, zapewniające utrzymanie cieczy na półce, można wyliczyć obliczając $g_{g \min}$ [kg/(m²·h)]:

$$g_{g \min} \sqrt{\rho_g} = K - 22,9 (1 - 39,4 d) \quad (\text{VII-38})$$

gdzie d - średnica otworka [m], K - stała, odczytana z wykresu (rys. VII-36).



Rys. VII-34. Zalecany sposób prowadzenia cieczy na półce sitowej w zależności od średnicy kolumny D i natężenia przepływu cieczy

Odstęp między półkami sitowymi wynosi na ogół $300 \div 900$ mm, przy czym dobór odstępów jest uzależniony od kalkulacji kosztów wykonania i wymagań ruchowych. Najczęściej stosowane średnice otworków w półkach wynoszą 2,5, 3 i 5 mm. Otworki rozmieszcza się w wierzchołkach trójkątów równobocznych, przy czym podziałka powinna być tak dobrana, aby spełniona była nierówność:

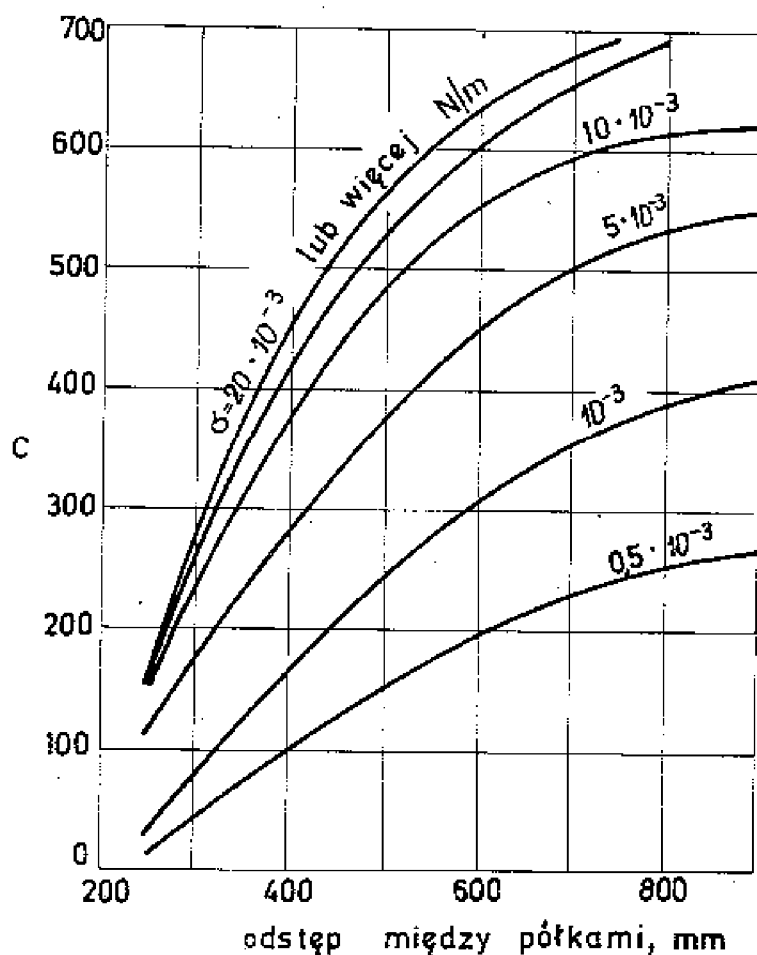
$$2,5 < t/d < 4$$

Powierzchnia półki zajęta przez otworki nosi nazwę powierzchni roboczej. W rozwiązaniach praktycznych pozostawia się pasy bez otworków wzdłuż przelewu odpływowego i spływu z góry o szerokości $s_1 = 100$ mm dla $D > 1,5$ m i $s_1 = 75$ mm dla $D < 1,5$ m. Wzdłuż płaszcza kolumny zostawia się wolny pas o szerokości $s_2 = 50 \div 75$ mm.

Poziom cieczy na półce ustala się za pomocą przelewu odpływowego (rys. VII-37). Długość przelewu powinna wynosić $L_p = (0,55 \div 0,85) D$. Wysokość przelewu h_w [mm] powinna mieścić się w granicach:

$$100 - h_p \geq h_w \geq 50 - h_p$$

przy czym h_p [mm] jest spiętrzeniem cieczy nad przelewem, wyznaczonym według zależności (VII-3). Dla półki sitowej można przyjąć, że spiętrzenie na całej półce jest takie samo jak nad przelewem. Stąd wysokość cieczy na półce h_c można wyliczyć jako:



Rys. VII-35. Wartość stałej C w równaniu (VII-37)

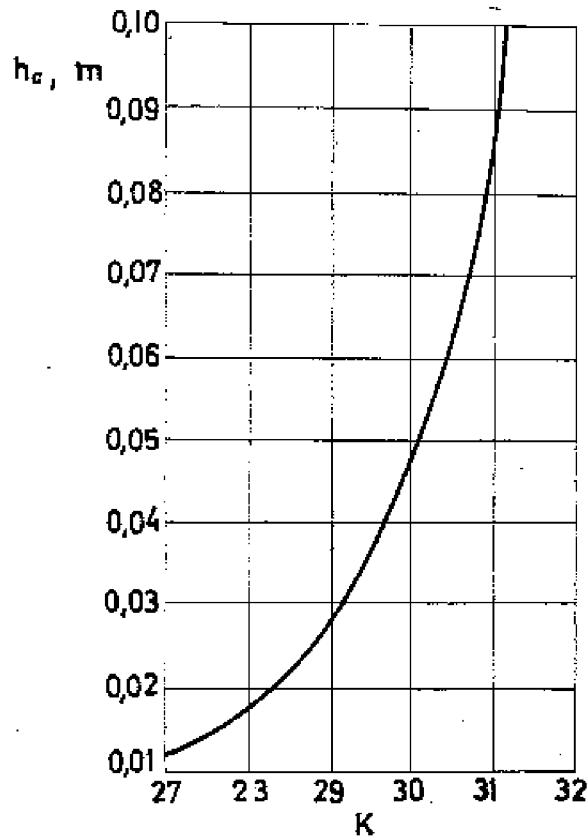
$$h_c = h_w + h_p \quad (\text{VII-39})$$

Spadek ciśnienia gazu na półce sitowej jest sumą oporu samej półki ΔP_s , wysokości słupa cieczy h_c oraz oporu ΔP_r wywołanego odrywaniem się pęcherzyków gazowych. Opór półki ΔP_s oblicza się z zależności:

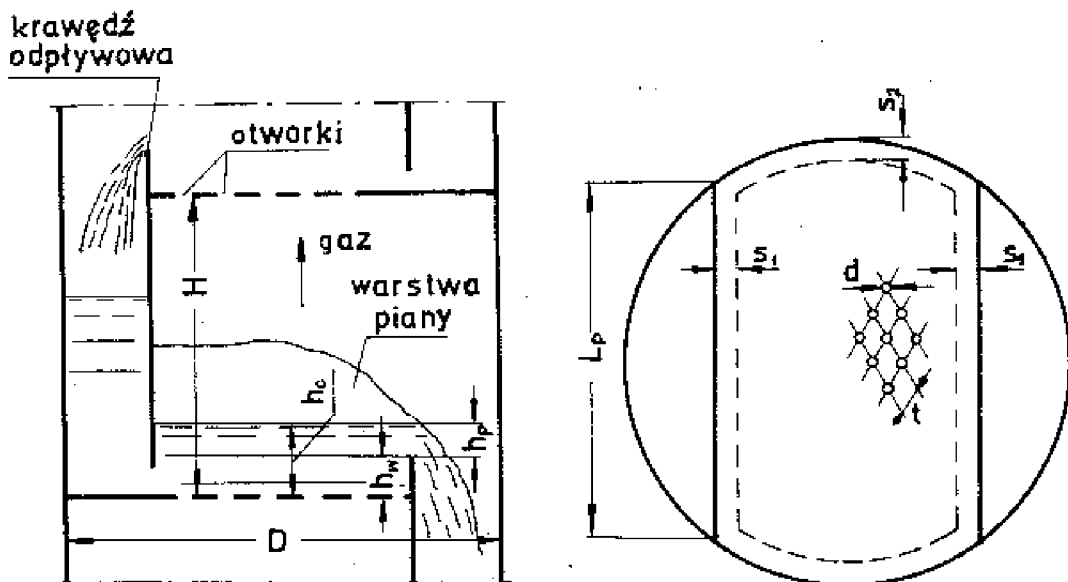
$$\Delta P_s = 1150 \frac{\rho_g}{\rho_c} \cdot \frac{w_o^2}{2g} \left[0,4 \left(1,25 - \frac{F_o}{F_g} \right) + \left(1 - \frac{F_o}{F_g} \right)^2 \right] \quad [\text{mm sł. cieczy}] \quad (\text{VII-40})$$

gdzie: w_o - prędkość gazu w otworkach [m/s], F_o - przekrój sumaryczny otworków [m²], F_g - przekrój kolumny, przez który płynie gaz [m²].

Opór ΔP_r zależy od napięcia powierzchniowego oraz od burzliwości w war.



Rys. VII-36. Wartość stałej K w równaniu (VII-38)



Rys. VII-37. Schemat półki sitowej z poprzecznym przepływem cieczy

stwie piany. Stanowi on ok.10% całkowitego spadku ciśnienia na półce i w sposób przybliżony może być obliczony z wzoru:

$$\Delta P_r = 12,7 \left(\frac{\rho_{\text{wody}}}{\rho_{\text{cieczy}}} \right) \quad [\text{mm sł. cieczy}] \quad (\text{VII-41})$$

Ostatecznie całkowita strata ciśnienia na półce wyniesie:

$$h_b = \Delta P_s + h_c + \Delta P_r \quad [\text{mm sł. cieczy}] \quad (\text{VII-42})$$

Rozdział VIII. OPORY DYFUZYJNE

VIII.1. WSTĘP

We wszystkich dotychczasowych rozważaniach przyjmowaliśmy, że kontakt pary z cieczą na półce prowadzi w każdym przypadku do osiągnięcia stanu równowagi. Założenie takie było podstawą wszystkich obliczeń i graficznych rozwiązań, np. konstrukcji schodkowej przeprowadzanej między prostą operacyjną (czy prostymi operacyjnymi) a krzywą równowagi.

Tak pojęty proces jest procesem pomyślanym, idealnym. Często w technice przy rozwiązywaniu zagadnień rzeczywistych postępuje się w ten sposób, że sprowadza się je przy użyciu pewnych założeń do schematów idealnych, matematycznie łatwiej uchwytnych, aby następnie, znając już zasadnicze wzajemne zależności poszczególnych zmiennych, uzgadniać je z rzeczywistością za pomocą doświadczalnych współczynników, jak sprawność czy pojęcia podobne. Omówiwszy procesy idealne, przejdziemy z kolei do rozpatrzenia procesu rzeczywistego. Tym, co odróżnia proces rzeczywisty od idealnego, są w naszym przypadku opory dyfuzyjne wymiany masy i opory wymiany ciepła. One też decydują o szybkości przebiegu procesu.

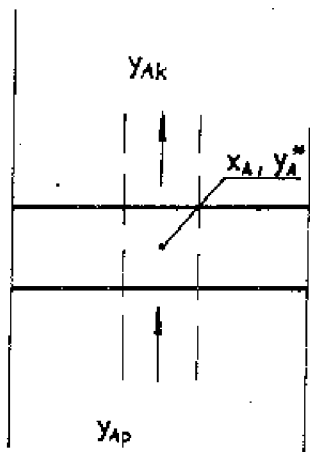
Dotychczas nie zastanawialiśmy się nad tym, czy np. jeżeli para perli się przez warstwę cieczy na półce kolumny, to powierzchnia pęcherzyków i szybkość transportu masy wewnątrz pęcherzyka, jak i w warstwie granicznej cieczy, pozwala na założone doskonale i natychmiastowe wyrównanie stężenia do stanu równowagi i temperatury odpowiadającej tej równowadze. Ściśle rzecz biorąc, proces idealny wymagałby albo zupełnego braku oporów dyfuzyjnych i cieplnych (tj. nieskończenie dużych wartości odpowiednich współczynników kinetycznych), albo nieskończenie dużej powierzchni kontaktu, albo wreszcie $\tau \rightarrow \infty$, tj. nieskończenie długiego czasu. Zdajemy sobie doskonale sprawę, że jeżeli w tej samej kolumnie o półkach kołpakowych zdemonstrowujemy połowę kołpaków, zmniejszając przez to powierzchnię kontaktu pary z cieczą, czy też jeśli w kolumnie sitowej zastąpimy półki o gęsto rozmieszczonych drobnych otworach przez inne o otworach dużych a nielicznych, dające gorsze rozdrobnienie pary na pęcherzyki, to proces rektyfikacji ulegnie silnemu pogorszeniu, pomimo iż w obliczeniach nic się nie zmieni. Duże pęcherzyki dadzą nie tylko mniejszą powierzchnię wymiany masy i ciepła, ale i duże opory wnikania masy i ciepła wewnątrz pęcherzyka. Jednak nie tylko proces wymiany ciepła i masy na półkach czy wypełnieniu obciążony jest towarzyszącymi mu oporami. Wystąpią one również w kotle i deflegmatorze (o ile jest stosowany), jakkolwiek w mniejszym stopniu.

Podsumowując, dotychczasowe sposoby wyznaczania liczby półek oparte były na czysto statycznym ujęciu procesu. Celem uwzględnienia kinetyki procesu należy wziąć pod uwagę opory dyfuzyjne, które o niej decydują.

VIII.2. UWZGLĘDNIENIE OPORÓW DYFUZYJNYCH PRZEZ WPROWADZENIE POJĘĆ SPRAWNOŚCI

VIII.2.1. Sprawność lokalna (miejscowa, punktowa)

Rozpatrzmy proces wyrównywania stężenia na jednej półce, biorąc pod uwagę jakiś niewielki element cieczy (rys. VIII-1) i zakładając stałe stężenie cieczy x_A na drodze pęcherzyków w tym elemencie. Para

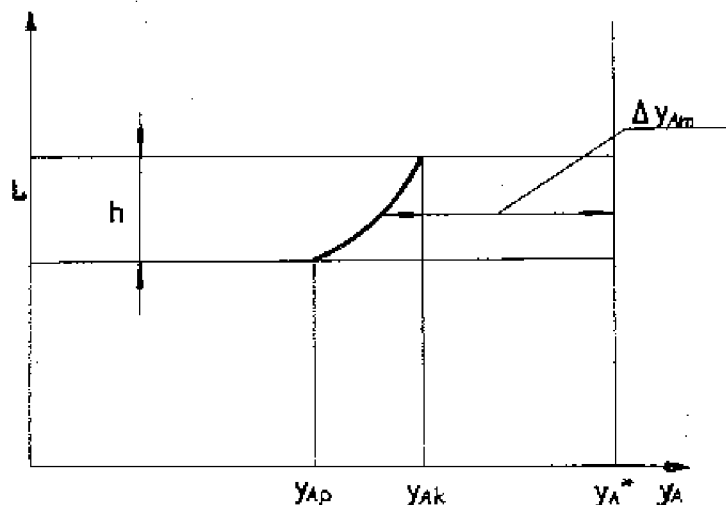


Rys. VIII-1. Oznaczenia do rozpatrywania lokalnej sprawności półki

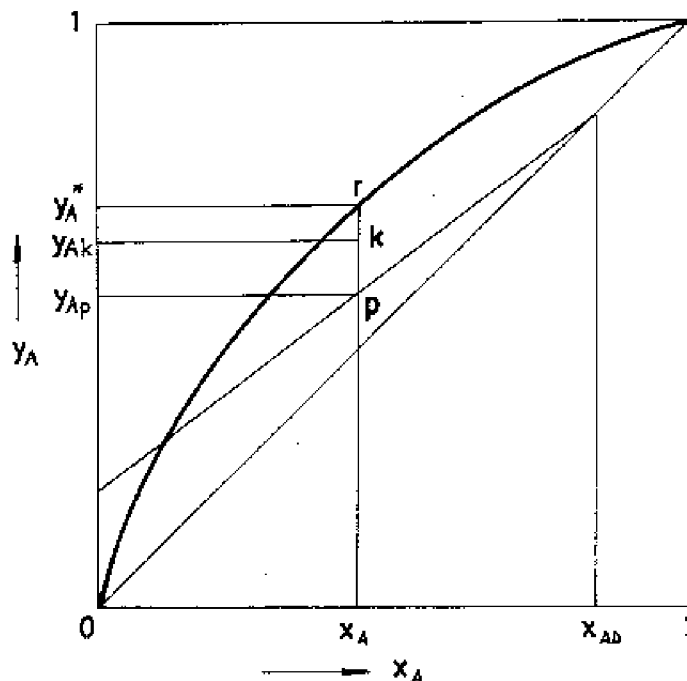
dopływająca do półki, o stężeniu składnika lotniejszego y_{Ap} , stara się wyrównać swoje stężenie do stężenia równowagowego y_A^* , wyższego, przebijając się pęcherzykami przez warstwę cieczy. Proces ten postępuje najpierw (kiedy różnica $y_A^* - y_{Ap} = \Delta y_A$ jest duża, rys. VIII-2) szybko, potem, w miarę zmniejszania się siły napędowej Δy_A , coraz wolniej. Osiągnięcie stanu równowagi nie jest możliwe, z uwagi na skończony czas kontaktu obu faz na półce. Para opuści zatem półkę, wykazując stężenie końcowe y_{Ak} niższe od równowagowego. Proces przedstawiony jest na wykresie y_A^*, x_A (rys. VIII-3) odcinkiem kp . Ideałem byłoby osiągnięcie równowagi, tj. gdyby procesowi odpowiadał odcinek rp . Miarą sprawności działania półki w badanym elemencie jest stosunek:

$$E = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}} = \frac{\text{odcinek } kp}{\text{odcinek } rp} \quad (\text{VIII-1})$$

Stosunek taki nazywamy sprawnością lokalną półki, gdyż odnosi się ona do pewnego elementu półki i dla każdego innego elementu może mieć inną wartość. Jest



Rys. VIII-2. Rozkład stężeń pary na półce



Rys. VIII-3. Zmiana stężeń pary na półce

to konsekwencją zarówno zmienności stężenia cieczy na półce, jak i stężenia dopływającej pary. Przy stężeniach użyte zostały indeksy „p” (stan początkowy) i „k” (stan końcowy), by nie wprowadzać numeracji półek, która może być rozmaita: z góry na dół lub z dołu do góry. Przyjęte wskaźniki pozwalają na łatwe dostosowanie wzoru do każdego użytego sposobu numeracji.

Sprawność lokalna, wyznaczona zgodnie z podaną definicją, dawałaby dla danego punktu obraz dokładny i bardzo bliski rzeczywistości. Definicja przyjmuje stężenia pary aktualne, panujące przed i za półką w badanym elemencie, a jedynym założeniem upraszczającym jest przyjęcie tego samego stężenia cieczy na krótkiej, pionowej drodze pęcherzyków. Założenie to jest bliskie prawdy, dzięki intensywności mieszania cieczy na półce.

Zgodnie z logiką, sprawność lokalna powinna zawsze dawać wartości mniejsze od jedności, $E < 1$.

Niestety sprawność taka, zmierzona w jednym elemencie, nie daje nam pojęcia o sprawności całej półki, a tylko taką wartość moglibyśmy zużytkować w obliczeniu kolumny rektyfikacyjnej, gdzie operujemy średnimi składami przed i za półką. Oczywiście, że pomiar takich sprawności lokalnych w wielu odpowiednio dobranych punktach półki i wyznaczenie stąd pewnej wartości średniej przy użyciu jakiejś logicznie zbudowanej formuły na średnią prowadziłby do celu, byłby to jednak sposób zbyt żmudny.

Prostszym okazało się stworzenie na sprawność półki pewnych definicji, opartych wprawdzie na założeniach nieściślych i tylko umownych, pozwalających jednak działanie półek porównywać i wartości takie przy projektowaniu wykorzystywać.

VIII.2.2. Sprawność półki według Murphreego

Jeżeli założymy, że:

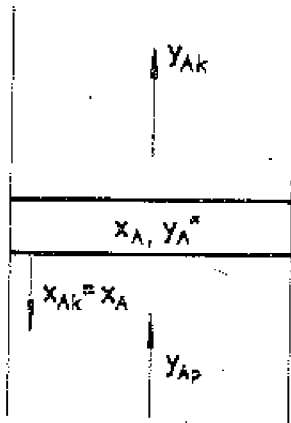
a) stężenie cieczy na półce jest wszędzie w całej warstwie cieczy jednako-
we i równe stężeniu cieczy odpływającej z półki, czyli $x_A = \text{const}$, a zatem
i $y_A^* = \text{const}$ (założenie umowne, nicściste),

b) pod stężeniami pary y_{Ap} i y_{Ak} będziemy rozumieć wartości stężeń pary
przed i za półką,
otrzymamy nową, umowną, definicję sprawności półki, wprowadzoną przez Mur-
phreego:

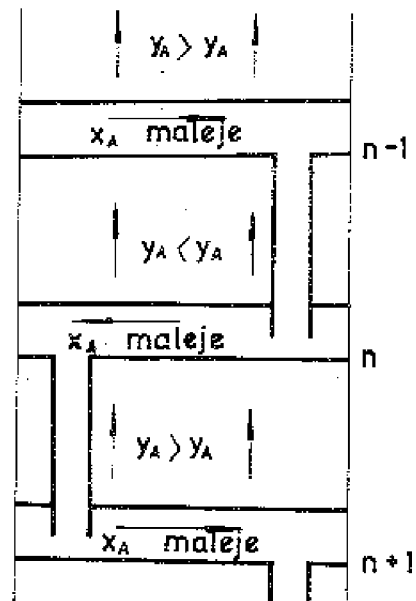
$$E_{Mg} = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}} \quad (\text{VIII-2})$$

(oznaczenia jak na rys. VIII-4)¹. Indeks „Mg” oznacza, że chodzi tu o spraw-
ność półki Murphreego wyrażoną za pomocą stężeń fazy gazowej.

Ponieważ stężenie x_A składnika lotniejszego w cieczy odpływającej jest
najniższe na całej półce (rys. VIII-5), zatem i y_A^* będzie najniższą wartością
spomiędzy spotykanych na półce. W konsekwencji i mianownik wyrażenia E_{Mg}
będzie raczej bliski wartości minimalnej aniżeli średniej. Na skutek tego war-
tość sprawności Murphreego będzie zawyżona i może niekiedy wykazywać war-
tości większe od jedności:



Rys. VIII-4. Oznaczenia do rozpa-
trywania sprawności Murphreego



Rys. VIII-5. Wyjaśnienie zmienności
stężeń w przekroju kolumny

¹Dla układu wieloskładnikowego symbole stężeń w wyrażeniu na sprawność
Murphreego (a także i na sprawność lokalną) dotyczą lekkiego składnika kluczo-
wego w układzie pseudodwuskładnikowym, złożonym z obu składników kluczo-
wych.

$$E_{Mg} \geq 1$$

Fakt ten jest wynikiem umownego nieściślego założenia w definicji i dlatego niektórzy autorzy unikają nazwy "sprawność" (literatura niemiecka operuje np. terminem "stosunek wzmocnienia"), w której normalnie efekt rzeczywisty odniesiony jest do efektu maksymalnie możliwego, a nie - jak w rozpatrywanym przypadku - do efektu mniejszego. Obraz, jaki nam daje sprawność E_{Mg} co do zachowania się półki, odbiega tym bardziej od rzeczywistości, im bardziej warunki na półce odbiegają od sztucznych założeń definicji E_{Mg} . Wystąpi to przede wszystkim tam, gdzie stężenia na jednej półce bardzo się różnią od siebie, tj. x_{Ap} jest znacznie różne od x_{Ak} , a więc zachodzi znaczny rozdział przy małej liczbie półek.

Niezależnie od wprowadzenia pojęcia E_{Mg} Murphree zaproponował ujęcie alternatywne, oparte na stężeniach cieczy. Ta alternatywna definicja oparta jest na następujących założeniach:

a) stężenia y_{Ap} i y_{Ak} są w przekrojach przed półką i za półką wyrównane (dobre wymieszanie),

b) jako efekt idealny przyjmuje się wyrównanie stężeń cieczy do stężenia x_A^* , równowagowego do stężenia pary y_{Ak} opuszczającej półkę.

W takim razie:

$$E_{Mc} = \frac{x_{Ap} - x_{Ak}}{x_{Ap} - x_A^*} \quad (\text{VIII-3})$$

Na ogół częściej stosowana jest sprawność E_{Mg} liczona na stężenia fazy gazowej.

Niestety zarówno sprawność Murphreego E_{Mg} jak i E_{Mc} są zmienne wzdłuż kolumny, ponieważ opory dyfuzyjne mogą być nieco odmienne na różnych półkach kolumny.

Z otrzymanej wartości sprawności lokalnej można przejść na sprawność Murphreego przy uwzględnieniu gradientu stężeń cieczy na półce. Zależność między E_{Mg} i E została wyprowadzona przez Lewisa (i opracowana

w postaci wykresów) dla następujących założeń teoretycznych:

- 1) gaz między półkami jest zupełnie wymieszany, ciecz nie wymieszana;
- 2) gaz między półkami jest zupełnie nie wymieszany, ciecz nie wymieszana.

W tym ostatnim przypadku:

a) ciecz na każdej półce płynie w jednakowym kierunku, co można uzyskać przez odpowiednie ukształtowanie przelewów, lub

b) ciecz na półce płynie w kierunku przeciwnym niż na półce poprzedniej.

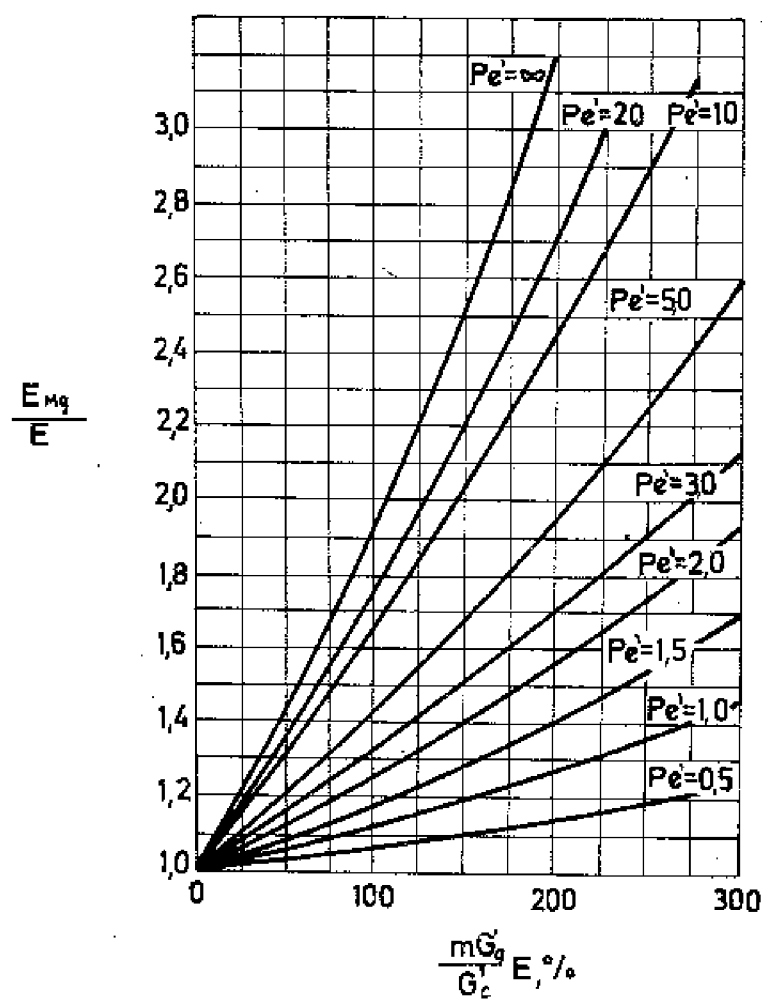
Zasadniczo żaden z założonych przypadków nie oddaje dokładnie rzeczywistości. Zazwyczaj warunki na półce odpowiadają stanom pośrednim między przypadkiem zupełnego wymieszania cieczy na półce (co w przybliżeniu wystąpi przy małych średnicach kolumn), a przypadkiem całkowitego niewymieszania cieczy (przy dużych średnicach kolumn). W pierwszym przy-

padku sprawność lokalna i sprawność Murphreego będą jednakowe, $E = E_{Mg}$, w drugim zaś będziemy mieli do czynienia z prądem krzyżowym, zwykle według wariantu 2b, tj. przy różnym kierunku przepływu cieczy na kolejnych półkach. Taki prąd krzyżowy wpłynie oczywiście na znaczne polepszenie wymiany masy. W konsekwencji wystąpi nierówność $E_{Mg} > E$.

W jednej z prac starano się uwzględnić stopień zmieszania cieczy na półce za pomocą funkcji:

$$\frac{E_{Mg}}{E} = f\left(\frac{mG'_g}{G'_c} E, Pe'\right) \quad (\text{VIII-4})$$

W równaniu tym m oznacza nachylenie krzywej równowagi $\left(\frac{dy_A^*}{dx_A}\right)$, G'_g i G'_c - molowe natężenia przepływu fazy gazowej i ciekłej (zgodnie z symboliką ruchu masy), Pe' - moduł charakteryzujący warunki mieszania, będący odpowiednikiem liczby Pecleta, znanej z nauki o ruchu ciepła. Podaną funkcję przedstawiono na rys. VIII-6. Przypadkowi doskonałego zmieszania odpowiada $Pe' = 0$ i wtedy $E_{Mg} = E$, natomiast idealnemu prądowi krzyżowemu odpowiada wartość $Pe' = \infty$.



Rys. VIII-6. Zależność: $\frac{E_{Mg}}{E} = f\left(\frac{mG'_g}{G'_c} E, Pe'\right)$

Dla przypadków pośrednich moduł Pe' wyznacza się z wzoru:

$$Pe' = \frac{l_c^2}{D_E \tau_c} \quad (\text{VIII-5})$$

gdzie: l_c - droga, jaką ciecz przebywa na półce; za drogę tę może być uważana odległość od przelewu dopływowego do przelewu odpływowego, D_E - dyfuzyjność wirowa (współczynnik burzliwej dyfuzji masy). Na tę ostatnią wielkość zaproponowano dwie empiryczne korelacje:

a) dla kołpaków o średnicy 76,2 mm i podziałce 114,4 mm w układzie heksagonalnym:

$$(D_E^{0,5})_a = 0,2269 + 2,851 \cdot 10^{-4} w + 0,0614L + 1081W \quad (\text{VIII-6})$$

b) dla kołpaków o średnicy 165,0 mm i podziałce 222,0 mm w układzie heksagonalnym:

$$(D_E^{0,5})_b = 1,154 (D_E^{0,5})_a \quad (\text{VIII-7})$$

W obu równaniach D_E jest wyrażone w m^2/h .

Dla kołpaków o średnicach pośrednich między podanymi równania te mogą być interpolowane. Dla kołpaków o średnicy mniejszej od 76,2 mm i dla półek sitowych zalecana jest korelacja (a), natomiast dla kołpaków o średnicy większej od 165 mm należy stosować korelację (b).

Poszczególne symbole mają następujące znaczenie: w - prędkość gazu, liczona na powierzchnię półki zajęta przez kołpaki (bez przelewów) [$m^3/(m^2 \cdot h)$], L - natężenie przepływu cieczy, liczone na średnią szerokość kolumny [$m^3/(m \cdot h)$], W - wysokość przelewu na odpływie [m]. Wielkość τ_c , oznaczającą czas zetknięcia gazu z cieczą, znajduje się z wzoru:

$$\tau_c = \frac{H_c l_c}{L} \quad (\text{VIII-8})$$

gdzie H_c oznacza wysokość samej cieczy (tj. bez gazu) na półce. Wielkość tę zaproponowano obliczać z empirycznej korelacji:

$$H_c = 0,19W - 3,759 \cdot 10^{-6} F + 6,82 \cdot 10^{-4} L + 0,0419 \quad [m] \quad (\text{VIII-9})$$

gdzie $F = w\sqrt{\rho}$ (ρ - gęstość gazu [kg/m^3]). Pozostałe symbole jak poprzednio. Przy podanym ujęciu, wyliczoną wartość τ_c uzyskuje się w godzinach.

VIII.2.3. Sprawność ogólna

Wygodniejsze jest operowanie tzw. sprawnością ogólną kolumny E_{og} , którą definiuje się następująco:

$$E_{og} = \frac{n_{teoret}}{n_{rzecz}} \quad (\text{VIII-10})$$

Mając z pomiarów wartości E_{og} dla wielu przypadków, przechodzimy wprost z liczby póltek teoretycznych na liczbę póltek rzeczywistych za pomocą związku:

$$n_{rzecz} = \frac{n_{teoret}}{E_{og}} \quad (\text{VIII-11})$$

Przy odniesieniu sprawności ogólnej do całej kolumny zakłada się wprowadzenie surówki na półkę optymalną; jeśli zasilana jest inna półka, wyliczona wartość sprawności ogólnej jest niższa od rzeczywistej.

Należy zaznaczyć, że wartości E_{Mg} i E_{og} są na ogół różne. W przypadku gdy $E_{Mg} \rightarrow 1$ oraz gdy linia równowagi i linia operacyjna są proste i równoległe, zachodzi równość:

$$E_{Mg} = E_{og}$$

Warunki takie występują rzadko. Niekiedy natomiast się zdarza, że obie linie są proste albo prawie proste, jakkolwiek nie równoległe. Dla takiego przypadku wyprowadzono zależność:

$$E_{og} = \frac{\ln [1 + E_{Mg} (J - 1)]}{\ln J} \quad (\text{VIII-12})$$

gdzie

$$J = \frac{mG'_g}{G'_c} = \frac{m}{G'_c / G'_g} = \frac{\text{nachylenie linii równowagi}}{\text{nachylenie linii operacyjnej}}$$

Związek ten przedstawiono na wykresie (rys. VIII-7).

Dla $J = 1$ (a więc dla przypadku równoległości obu linii) wyrażenie (VIII-12) staje się nieoznaczone, typu 0/0. Stosując regułę de l'Hôpitala otrzymujemy:

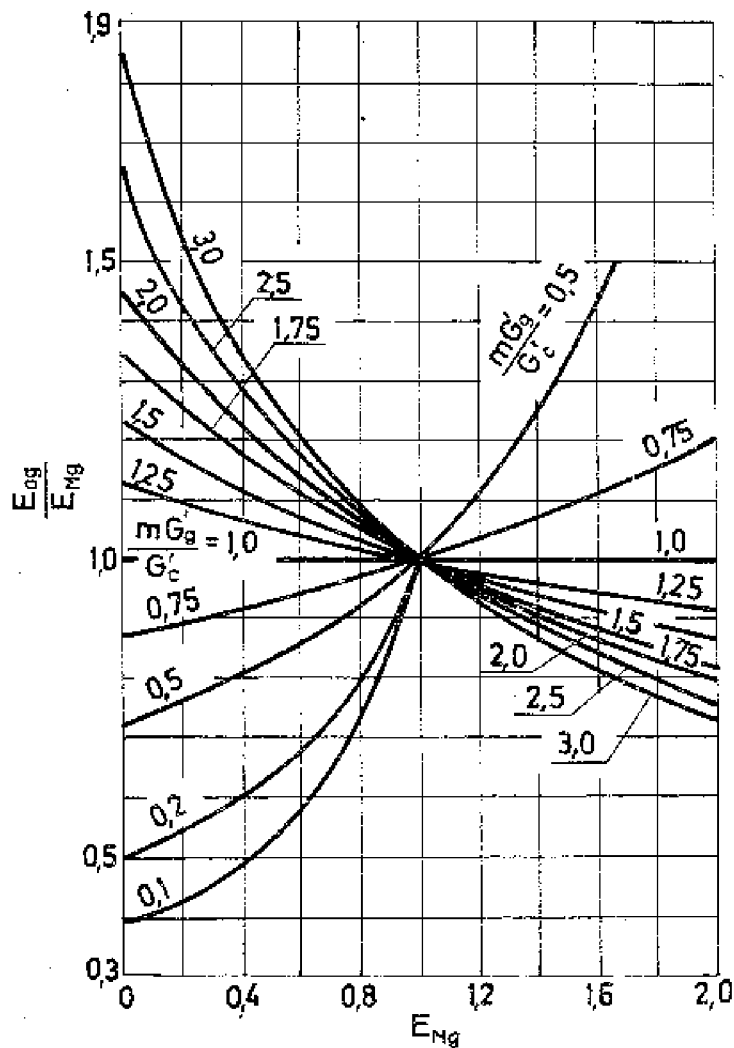
$$\lim_{J=1} E_{og} = E_{Mg}$$

a więc wniosek podany już uprzednio.

Dla bardzo niskich sprawności

$$E_{og} \rightarrow E_{Mg} \frac{J-1}{\ln J}$$

Dla innych przypadków związek między tymi sprawnościami jest trudno uchwytny.



Rys. VIII-7. Zależność: $\frac{E_{og}}{E_{Mg}} = f\left(E_{Mg}, \frac{mG'_g}{G'_c}\right)$

VIII.3. WARTOŚCI LICZBOWE SPRAWNOŚCI

Wiele wartości doświadczalnych E_{Mg} i E_{og} , zarówno dla mieszanin dwuskładnikowych jak i wieloskładnikowych, można znaleźć w literaturze. Dane te mogą być o tyle użyteczne w projekcie, o ile budowa i warunki pracy projektowanej kolumny są podobne do tych, w jakich dane te uzyskano. Dlatego obok samych wartości sprawności w literaturze podaje się zwykle parametry pracy kolumny (ciśnienie, temperatury, stężenia), szczegóły budowy kolumny i półki itp. (tabl. VIII-1).

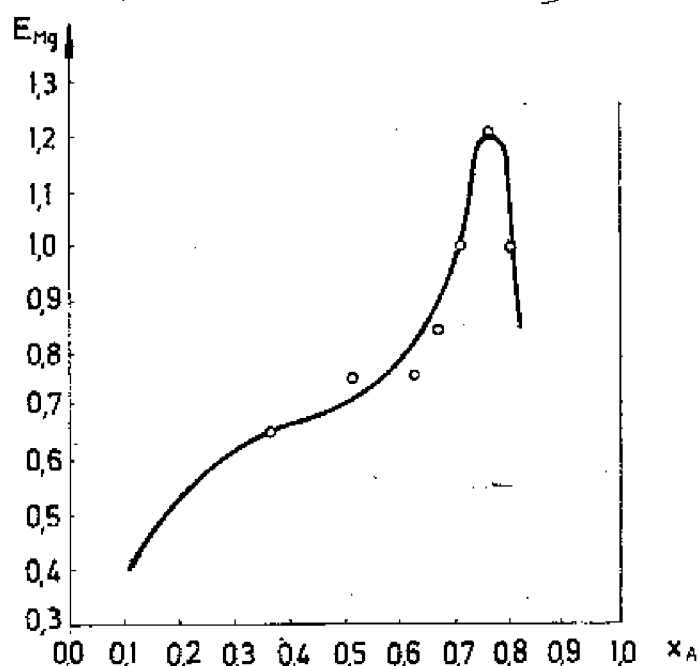
Jeżeli chodzi o zmienność sprawności półki E_{Mg} na drodze kolumny, a zatem przede wszystkim w zależności od stężenia, włożono w to zagadnienie wiele pracy doświadczalnej. Przykładowy wykres dla układu etanol-woda podano na rys. VIII-8. Widoczna jest bardzo silna zależność sprawności od stężenia

Przykładowe doświadczalne wartości sprawności półek kołpakowych i sitowych

Typ półki	Układ	Zakres składu składu pierwszego (udz. mol.)	Średnica kolumny, mm	Zakres współczynnika $F = w_0 \rho g \frac{m}{s} \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	Statyczna wysokość cieczy na półce, mm	Ciśnienie, MPa	Sprawność, %		Uwagi
							ϵ_{Mg}	ϵ_{Bg}	
Kołpakowa	Etanol-woda	0,2±0,6	400	0,24±0,49	30	atmosf.	92±80	odstęp półek 135 mm
Kołpakowa	Etanol-woda	0,2±0,6	400	0,24±0,73	30	atmosf.	95±80	odstęp półek 200 mm
Kołpakowa	Etanol-woda	0,2±0,6	400	0,24±0,98	30	atmosf.	87±83	odstęp półek 270 mm
Kołpakowa	Etanol-woda	0,2±0,6	400	0,24±1,34	30	atmosf.	97±84	odstęp półek 415 mm
Kołpakowa	Etanol-woda	150	0,05±0,07	12,7	atmosf.	82
Kołpakowa	Węglowodory C ₁ -C ₆ , skl. klucz. C ₃ -C ₅	1830	0,85±1,22	1,8±2,5	0,3±2,5	77±84
Kołpakowa	Węglowodory C ₃ -C ₆ , skl. klucz. C ₄ -C ₅	1830	1,22±1,33	3,8±4,3	0,79	59±64
Kołpakowa	Węglowodory C ₃ -C ₆ , skl. klucz. C ₄ -C ₅	1830	1,10±1,33	7,8±8,1	1,0	44±46
Kołpakowa	Chlorek etylenu-toluen	0,2±0,8	460	1,16	12,7	atmosf.	111
Kołpakowa	Chlorek etylenu-toluen	0,2±0,8	460	1,16	12,7	atmosf.	89
Kołpakowa	Aceton-woda	0,2±0,6	460	0,49	12,7	atmosf.	40
Kołpakowa	Aceton-woda	0,2±0,6	460	0,61	12,7	atmosf.	88
Kołpakowa	Metanol-woda	0,1±0,9	330	0,50	51	atmosf.	62
Kołpakowa	Metanol-woda	0,1±0,9	330	0,73	51	atmosf.	92
Kołpakowa	Chlorek metylenu-chlorek etylenu	1670	1,12	0,25	84±91
Kołpakowa	Chlorek metylenu-chlorek etylenu	1670	1,60	0,25	88±101
Kołpakowa	Benzen-toluen-ksylen	2440	2,81	25	0,12	54
Sitowa	Kwas octowy-woda	460	1,70	atmosf.	65
Sitowa	Mieszanka ksylenów + alkany C ₈ , C ₉ , C ₁₀ + nafteny C ₈ , C ₉ , C ₁₀	3960	2,53 (część wzmacn.) 2,21 (część odpęd.)	0,17	85,5

¹ Prędkość w_0 jest prędkością gazu, liczoną na całkowity przekrój kolumny.

alkoholu. Dane doświadczalne sprawności Murphreego kołpakowych półek kolumn rektyfikacyjnych dla układu etanol-woda, uzyskane przez rozmaitych ba-



Rys. VIII-8. Przykładowa zmienność sprawności Murphreego ze stężeniem fazy ciekłej dla układu etanol-woda

daczy, poddane zostały analizie teoretycznej. Stwierdzono, że przebieg funkcji $E_{Mg} = f(x_A)$ może mieć rozmaity charakter i zależy przede wszystkim od znanego nam już modułu Pe' , związanego ze stopniem zmieszania cieczy na półce, a więc pośrednio z rozmiarami kolumny. Otrzymane wnioski natury ogólnej, wynikające z obliczeń dla układu etanol-woda, zachowują ważność również i dla innych mieszanin, z tym że uzyskane wykresy mogą mieć odmienny przebieg z uwagi na inne własności fizyczne fazy gazowej i ciekłej i inne nachylenie krzywej równowagi rozpatrywanej mieszaniny.

Próbowano ustalić rozmaite wzory empiryczne czy też półempiryczne na sprawność lokalną, sprawność Murphreego lub sprawność ogólną kolumny. Wzory te uzależniają sprawność bądź od pewnych fizykochemicznych własności mieszanin, bądź też - co jest dużym postępem w tej dziedzinie - starają się ją wyrazić przez współczynniki wnikania czy też przenikania masy.

Na uwagę zasługuje empiryczna korelacja Waltera i Sherwooda, zmodyfikowana następnie przez Gillilanda dla procesu rektyfikacji, pozwalająca obliczyć sprawność lokalną półki kołpakowej w procesie rektyfikacji (i absorpcji):

$$\mu = -\ln(1 - E) = \frac{h}{\left(0,215 + \frac{0,000511 K M_c}{\rho_w}\right) \tau_c^{0,68} s^{0,33}} \quad (\text{VIII-13})$$

gdzie: h - wysokość warstwy cieczy na półce [m], $K = \frac{y_A^*}{x_A}$ - stała równowagi,

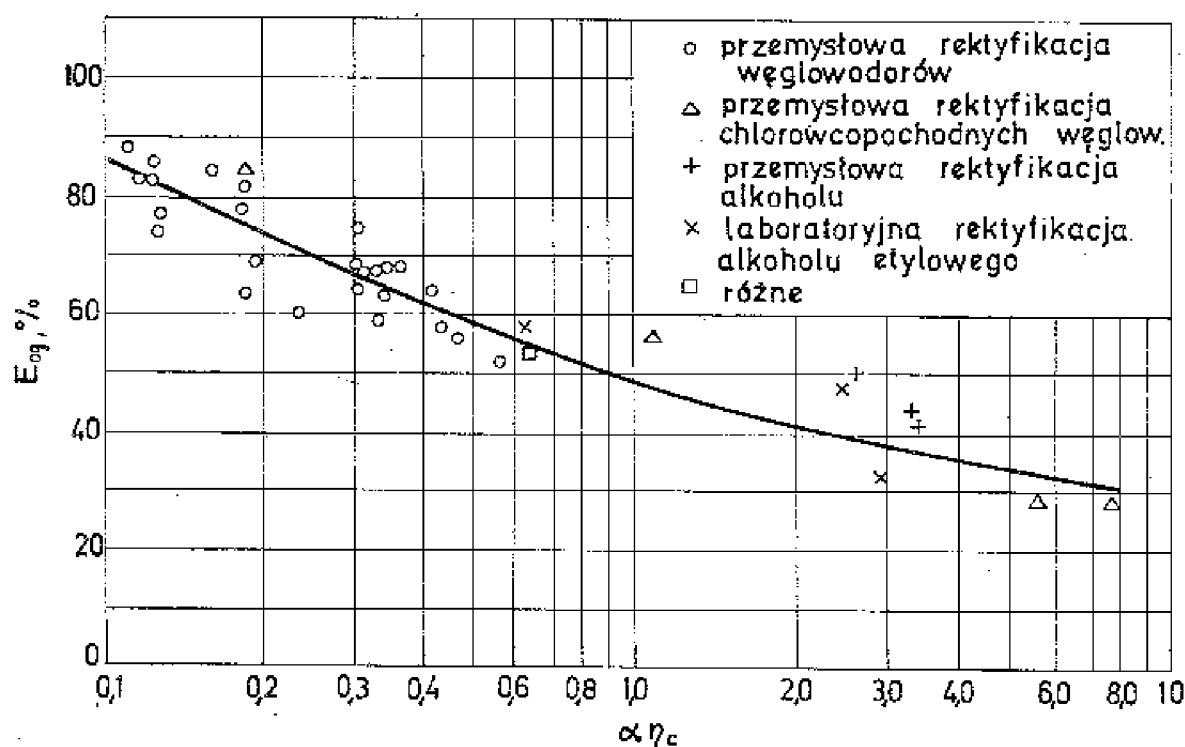
M_c - masa molowa cieczy [kg/kmol], ρ_w - gęstość względna cieczy w stosunku do wody (bezwym.), η_c - dynamiczny współczynnik lepkości cieczy [mPa·s], s - szerokość szczelin (wycięć) w kołpakach [m].

Podobny charakter ma przybliżona i czysto empiryczna korelacja O'Connella na sprawność ogólną kolumny, w odniesieniu do składników o wysokiej lotności względnej, przedstawiająca zależność E_{og} od iloczynu lotności względnej składników kluczowych i współczynnika dynamicznego lepkości, przy czym lotność względna wyznacza się jako średnią geometryczną lotności w skrajnych przekrojach kolumny, a jako lepkość przyjmuje się lepkość ciekłej surówki w średniej temperaturze kolumny. Korelację O'Connella przedstawiono na rys. VIII-9. Krzywą z rysunku VIII-9 można aproksymować wzorem:

$$E_{og} = 49,2 (\alpha \eta_c)^{-0,245} \quad (\text{VIII-13a})$$

We wzorze (VIII-13a) sprawność ogólna kolumny E_{og} wyrażona jest w procentach, η_c zaś w mPa·s (cP).

Lockhart i Leggett zwrócili uwagę na fakt, że większość danych doświadczalnych, stanowiących podstawę korelacji O'Connella, została uzyskana na półkach o długości drogi cieczy od 0,6 do 0,9 m. Dla półek o większych długościach drogi cieczy należy oczekiwać wyższych sprawności. Lockhart i Leggett zaproponowali poprawki do sprawności według O'Connella, odczytanych z wykresu. Poprawki te zestawiono w tabl. VIII-2.



Rys. VIII-9. Zależność $E_{og} = f(\alpha \eta_c)$ według O'Connella (η_c - w mPa·s).

Poprawka φ na sprawność ogólną E_{og} w zależności od długości drogi cieczy¹

Droga przebyta przez ciecz na półce, m (w zaokrągleniu)	Poprawka φ (mnożnik E_{og} z wykresu)
0,9	1,00
1,2	1,10
1,5	1,15
1,8	1,20
2,4	1,23
3,0	1,25
4,5	1,27

¹Dla układów o iloczynie $\alpha \eta_c = 10^{-4} \div 10^{-3}$.

Wszystkie empiryczne wzory tego rodzaju, nie oparte konsekwentnie na teorii dyfuzji, nie dają pewności, czy we wszystkich przypadkach otrzymamy poprawne wyniki, a jako niepoświadczane teoretycznie, nie obiecują postępu w kierunku uogólniającym. Dlatego z czasem, gdy teoria procesów dyfuzyjnych zaczęła robić postępy, starano się związać pojęcie sprawności półki z teorią wymiany masy, wyrażając tę sprawność przez współczynnik przenikania (czy też wnikania) masy. Droga ta jednak nie robi wrażenia konsekwentnej. Wydaje się bowiem, że jeżeli mamy korzystać ze współczynników wymiany masy i ze związków, które nią rządzą, to prościej byłoby wprost liczyć kolumny rektyfikacyjne jako wymienniki masy. Wydaje się, że niezbyt logiczne jest omijanie najpierw teorii wymiany masy wszelkimi metodami, posługującymi się pojęciem półki teoretycznej (opartym na nierzeczywistym założeniu), aby potem - dla sprecyzowania sprawności półki - do niej powrócić. Ta zygzakowata droga, jaką idzie nauka o rektyfikacji, wyprostuje się zapewne z czasem, gdy będziemy mieć więcej informacji o współczynniku przenikania masy na półkach.

Jedną z pierwszych w literaturze prób określenia współczynników przenikania masy w kolumnach rektyfikacyjnych o półkach kotłakowych została podjęta przez Bandrowskiego. Na podstawie dostępnych z literatury danych doświadczalnych sprawności Murphreego dla szeregu układów dwuskładnikowych uzyskał on korelację współczynników przenikania masy o ostatecznej postaci:

$$\left(\frac{k'_{Av} V_p}{G'_g} \right) = 0,144 \left(\frac{h}{s} \right)^{0,33} \left(\frac{D_g}{\nu_c} \right)^{0,5} \quad (\text{VIII-14})$$

gdzie: k'_{Av} - objętościowy współczynnik przenikania masy, V_p - objętość wymiany masy na jednej półce, h - efektywna wysokość cieczy na półce, s - szerokość szczelin, D_g - kinematyczny współczynnik dyfuzji w fazie gazowej, ν_c - kinematyczny współczynnik lepkości w fazie ciekłej.

Korelacja ta, obowiązująca w szerokim zakresie zmienności poszczególnych parametrów i umożliwiająca bezpośrednio liczenie kolumny rektyfikacyjnej jako wymiennika masy, została otrzymana przy użyciu przybliżonego założenia $E \approx E_{Mg}$. Przyjęte przybliżenie usprawiedliwione jest tym, że wykorzystane we

wspomnianej pracy dane doświadczalne dotyczyły głównie kolumn o niedużej średnicy, w których - zgodnie z panującymi poglądami - różnice pomiędzy sprawnością lokalną i sprawnością Murphreego są nieznaczne.

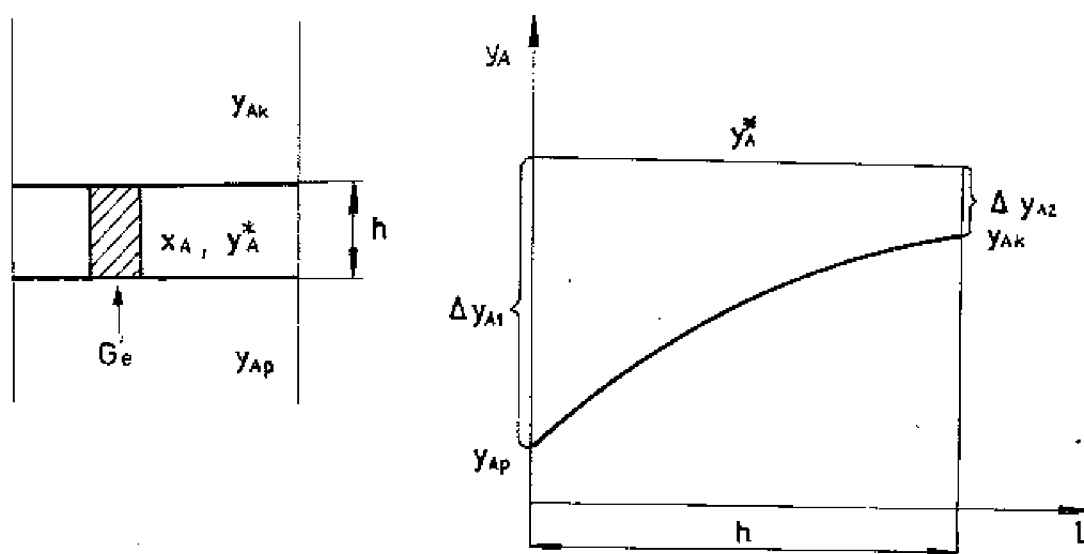
VIII.4. ZWIĄZKI MIĘDZY SPRAWNOŚCIĄ PÓŁKI A WSPÓLCZYNNIEM PRZENIKANIA MASY

Oprócz wzorów empirycznych próbowano, i to z powodzeniem, określać teoretycznie wartość liczbową sprawności półki przez powiązanie tego pojęcia z wielkościami charakteryzującymi wymianę masy w wyniku dyfuzji.

Weźmy pod uwagę sprawność lokalną półki, zdefiniowaną najściślej, bez upraszczających założeń, wzorem (VIII-1):

$$E = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}}$$

Rozpatrujemy zatem pewien element cieczy na półce, przez który przepływa pewna masa pary G'_e [kmol/h] (rys. VIII-10).



Rys. VIII-10. Oznaczenia do rozpatrywania wymiany masy na półce

Użyjemy następujących równań:

- masa wymieniona (pobrana przez parę)

$$G'_A = G'_e (y_{Ak} - y_{Ap}) \quad [\text{kmol/h}] \quad (\text{VIII-15})$$

- równanie przenikania masy

$$G'_A = k'_{Ac} F_e \Delta \pi_{Am} = k'_{Ae} F_e \Delta y_{Am} \quad (\text{VIII-16})$$

gdzie F_e jest powierzchnią wymiany masy w elemencie ($\Delta \mathcal{T}_{Am} = \Delta y_{Am}$ ze względu na przyjętą ekwimolarność procesu),
 - wyrażenie na średnią siłę napędową

$$\Delta y_{Am} = \frac{(y_A^* - y_{Ap}) - (y_A^* - y_{Ak})}{\ln \frac{y_A^* - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ak}}} = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{\ln \frac{y_A^* - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ak}}} \quad (\text{VIII-17})$$

Z równań (VIII-15) ÷ (VIII-17) otrzymujemy:

$$G'_e (y_{Ak} - y_{Ap}) = K'_{Ae} F_e \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{\ln \frac{y_A^* - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ak}}}$$

$$- \ln \frac{y_A^* - y_{Ak}}{y_A^* - y_{Ap}} = \frac{K'_{Ae} F_e}{G'_e}$$

$$\frac{y_A^* - y_{Ak}}{y_A^* - y_{Ap}} = \exp \left(- \frac{K'_{Ae} F_e}{G'_e} \right)$$

Obie strony ostatniego równania odejmujemy od jedności:

$$1 - \frac{y_A^* - y_{Ak}}{y_A^* - y_{Ap}} = 1 - \exp \left(- \frac{K'_{Ae} F_e}{G'_e} \right)$$

$$\frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}} = E = 1 - \exp \left(- \frac{K'_{Ae} F_e}{G'_e} \right) \quad (\text{VIII-18})$$

Otrzymaliśmy w ten sposób związek między sprawnością E a lokalnym współczynnikiem przenikania masy K'_{Ae} , o postaci:

$$E = 1 - e^{-\mu_e}, \quad \text{gdzie } \mu_e = \frac{K'_{Ae} F_e}{G'_e}$$

Odnosząc, jako przybliżenie, ostatnio otrzymaną zależność do całej półki, możemy napisać:

$$E = 1 - e^{-\mu} \quad (\text{VIII-19})$$

gdzie

$$\mu = \frac{K'_A F_P}{G'_g} = \frac{K'_{Av} V_P}{G'_g}$$

przy czym F_p jest powierzchnią wymiany masy na jednej półce, G'_g - natężeniem przepływu pary przez kolumnę, k'_A (k'_{Av}) - średnim współczynnikiem przenikania masy odniesionym do jednej półki, V_p - objętością czynną cieczy na półce.

Wyznaczenie w podany sposób sprawności półki ma już pełne uzasadnienie teoretyczne, w przeciwieństwie do stosowania wzorów empirycznych.

VIII.5. METODA DYFUZYJNEJ WYMIANY MASY

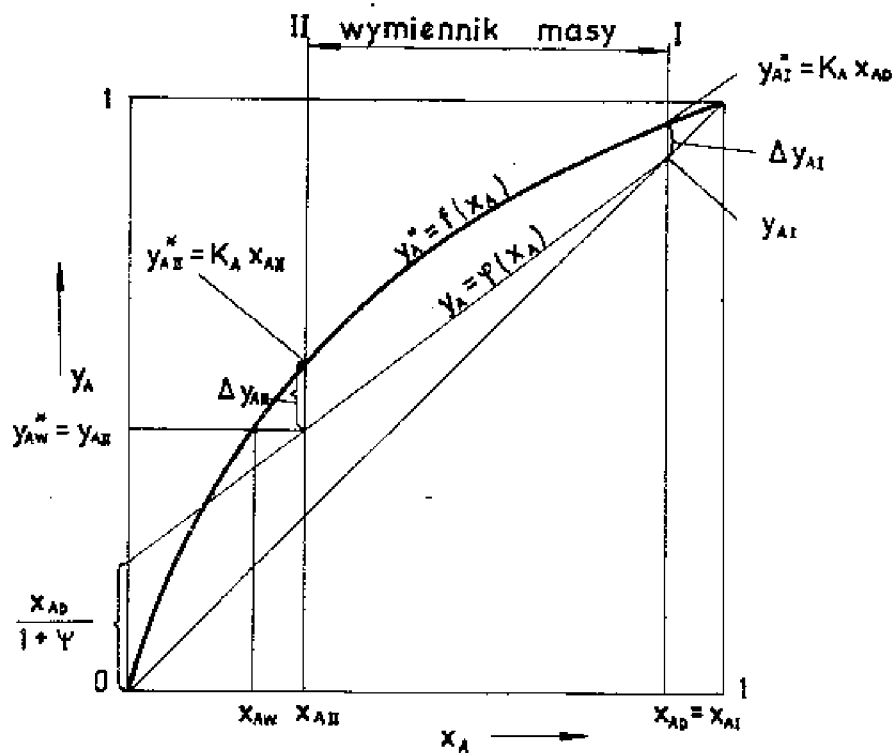
Sposób taki, tj. obliczanie kolumny półkowej z ominięciem pojęcia półki teoretycznej, byłby najbardziej bezpośredni. Traktowanie kolumny rektyfikacyjnej jako zwykłego wymiennika masy odpowiadałoby ściślej właściwej istocie procesu i omijałoby sztuczne założenia stanów równowagowych na półkach. Metoda taka pozwalałaby wyznaczać wprost liczbę półek rzeczywistych bez uciekania się do pojęcia sprawności półek. Jeżeli metoda ta, myślowa najprostsza, nie znalazła do tej pory odpowiedniego rozpowszechnienia, to można to wytłumaczyć tym, że istniejące wzory na współczynniki przenikania czy też wnikanía masy nie zostały jeszcze wystarczająco potwierdzone. Podchodzimy w niej do zagadnienia następująco¹.

Zakładamy, że wymiana masy jest ekwimolarna. Obliczenie mogliśmy prowadzić bądź na składnik lżejszy, bądź na cięższy - na wynik to oczywiście nie wpływa. Zwyczajowo jednak obieramy składnik lżejszy A jako miarodajny dla obliczeń. Ponieważ faza ciekła ten składnik traci, a gazowa zyskuje, mamy do czynienia z procesem, który możemy traktować jako desorpcję. Obliczenie kolumny będzie zatem identyczne z obliczeniem desorbera składnika A.

Punktem wyjścia jest wyznaczenie krzywej równowagi i linii operacyjnej. Ponieważ kolumna jako wymiennik masy jest tu wpleciona między skraplacz i kocioł, nie możemy natężeń przepływu dobrać dowolnie, ale wedle tych samych zasad jak w innych metodach, np. w metodzie graficznej.

Znalazłszy linię równowagi musimy, w celu określenia linii operacyjnej, wyznaczyć ψ , analogicznie jak w innych metodach. Postępowanie odmienne zaczyna się dopiero w tym momencie, gdy obie linie są już wyznaczone. Znajdziemy teraz na wykresie (rys. VIII-11) wlot i wylot obu faz z kolumny. Stężenie pary u wlotu wynosi $y_{AW}^* = K_A x_{AW}$. Znajdujemy ten punkt na linii równowagi i przenosimy na linię operacyjną jako y_{AII} . Stężenie pary u wylotu z kolumny jest równe (w przypadku całkowitej kondensacji par) stężeniu destylatu x_{AD} . Umieszczamy ten punkt na linii operacyjnej jako y_{AI} . Stężenie cieczy u wlotu wynosi x_{AD} , stężenie równowagowe y_{AD}^* znajdujemy na linii równowagi jako $y_{AI}^* = K_A x_{AD}$. Stężenie cieczy u wylotu z kolumny (stężenie cieczy spływającej z najniższej półki kolumny) odpowiada cieczy, którą para wlotowa

¹Tok obliczeń zostanie przedstawiony na przykładzie kolumny do rektyfikacji okresowej. W przypadku rektyfikacji ciągłej podobne obliczenia należy przeprowadzić odrębnie dla obu kolumn.



Rys. VIII-11. Oznaczenia do rozpatrywania kolumny rektyfikacyjnej jako wymiennika masy

spotyka; oznaczymy je przez x_{AII} . Stężeniu temu odpowiada równowagowe stężenie pary y_{AII}^* . Na wykresie możemy oznaczyć dwie linie I i II, które ograniczają wymiennik.

Bilans masowy daje:

$$G'_A = V^1 (y_{AI} - y_{AII}) \quad [\text{kmol/h}] \quad (\text{VIII-20})$$

$$(y_{AI} > y_{AII})$$

Ponieważ

$$y_{AI} = x_{AD}$$

$$y_{AII} = K_A x_{AW}$$

$$V = R + D = D(\psi + 1) \quad [\text{kmol/h}]$$

więc

$$G'_A = D(\psi + 1) (x_{AD} - K_A x_{AW}) \quad [\text{kmol/h}] \quad (\text{VIII-21})$$

¹Symbol V , właściwy dla rektyfikacji, oznacza wielkość G'_g .

czyli wartość G'_A jest łatwa do wyznaczenia. Z kolei

$$G'_A = k'_{Av} V_{całk} \varepsilon \Delta \mathcal{P}_{Am} \quad (\text{VIII-22})$$

(średni moduł napędowy wymiany masy $\Delta \mathcal{P}_{Am}$ liczymy jak dla przeciwprądu, stosując poprawkę ε uwzględniającą prąd krzyżowy).

Szukaną liczbę póltek n , przy powyższym założeniu prądu krzyżowego, otrzymamy z zależności:

$$n = \frac{V_{całk}}{V_p} = \frac{G'_A}{k'_{Av} V_p \varepsilon \Delta \mathcal{P}_{Am}} \quad (\text{VIII-23})$$

przy czym V_p jest obliczeniową objętością cieczy na jednej półce, umownie określoną przy ustaleniu wzorów na współczynniki wnikania masy.

Współczynnik przenikania masy k'_{Av} wyznaczony będzie na podstawie poprzednio omówionej korelacji (VIII-14), bądź też na podstawie znajomości współczynników wnikania masy β'_{Avg} i β'_{Avc} , odpowiednio, w fazie gazowej i ciekłej (metody obliczania tych współczynników w procesie wymiany masy przy barbotażu omówione są w pracy: T. Hobler, „Dyfuzyjny ruch masy i absorbery”) oraz nachylenia krzywej równowagi m .

Średni moduł napędowy przenikania masy ($\Delta \mathcal{P}_{Am} = \Delta y_{Am}$ ze względu na ekwimolarność procesu):

$$\Delta y_{Am} = \frac{y_{AI} - y_{AII}}{2 \int_1 \frac{dy_A}{\Delta y_A}} \quad (\text{VIII-24})$$

Ponieważ linia równowagi wykazuje na ogół znaczną krzywiznę, średnia logarymiczna nie może być zastosowana. Pozostaje zatem do wyboru jedna ze stosowanych w dyfuzyjnym ruchu masy metod wyznaczania średniej siły napędowej przenikania masy (np. całkowanie graficzne, całkowanie numeryczne, podział na stopnie). Stosując np. trójpunktową metodę Simpsona, otrzymujemy:

$$\Delta y_{Am} = \frac{6}{\frac{1}{\Delta y_{AI}} + \frac{4}{(\Delta y_A)_{x_{A\acute{s}r}}} + \frac{1}{\Delta y_{AII}}} \quad (\text{VIII-25})$$

przy czym

$$\Delta y_{AI} = y_{AI}^* - y_{AI}$$

$$\Delta y_{AII} = y_{AII}^* - y_{AII}$$

$(\Delta y_A)_{x_{A\acute{s}r}} = \Delta y_{A\acute{s}r}$ - wyznaczamy dla połowy przedziału bilansowego.

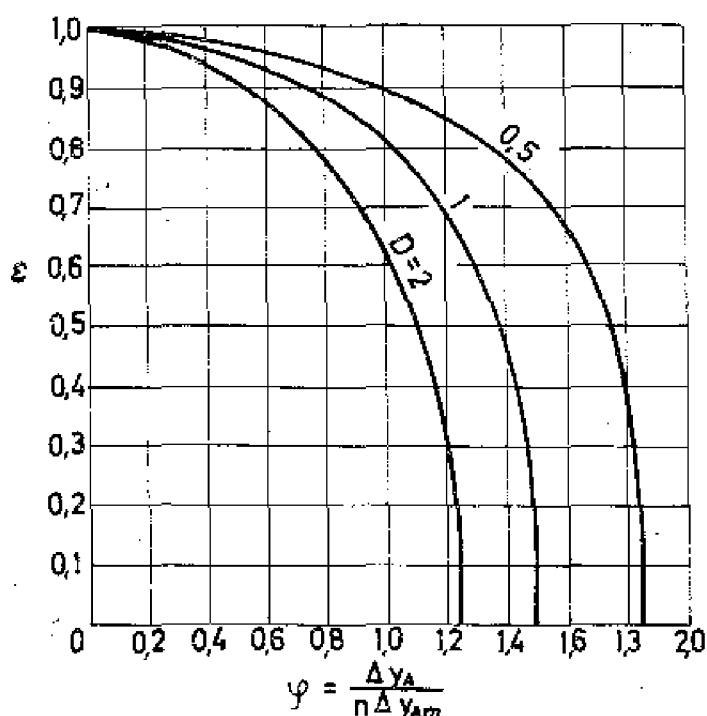
Jeżeli opór dyfuzyjny fazy ciekłej, m/β'_{Av} , jest duży w stosunku do oporu fazy gazowej, $1/\beta'_{Av}$, współczynnik przenikania masy K'_{Av} może być zbyt silnie zmienny i wtedy możemy zastosować wzór:

$$G'_A = V (K'_{Av} \Delta y_A)_m$$

przy czym

$$(K'_{Av} \Delta y_A)_m = \frac{6}{\frac{1}{(K'_{Av} \Delta y_A)_I} + \frac{L}{(K'_{Av} \Delta y_A)_{A\acute{s}r}} + \frac{1}{(K'_{Av} \Delta y_A)_{II}}} \quad (\text{VIII-26})$$

i uzyskać lepszą dokładność.



Rys. VIII-12. Poprawka na prąd mieszany $\varepsilon = f(D, \varphi)$

Poprawkę ε na prąd mieszany przy kierunku przepływu cieczy na półce przeciwnym niż na półce sąsiedniej, co jest przypadkiem najczęstszym, wyznaczamy z wykresu Hausena (rys. VIII-12). Autor ten zanalizował podobny rodzaj prądu mieszanego przy wymianie ciepła. Ponieważ równania wyjściowe mają jednakową postać, wyniki Hausena można dostosować do wymiany masy. Wykres podaje zależność:

$$\varepsilon = f(D, \varphi) \quad (\text{VIII-27})$$

gdzie

$$D = \frac{m G'_g}{G'_c}, \quad \varphi = \frac{y_{AI} - y_{AII}}{n \Delta y_{Am}}, \quad m = \frac{dy_A^*}{dx_A}$$

Symbol n oznacza wynikową liczbę póltek, założoną próbnie. Jeżeli $\varphi < 1$, to zamiast wykresu można użyć wzoru:

$$\varepsilon = 1 - D\varphi^2/6 \quad (\text{VIII-28})$$

Ponieważ wielkość n występuje zarówno po lewej stronie równania (VIII-23) jak i w wyrażeniu ε , zakłada się próbnie liczbę n w wyrazie φ , a potem się ją poprawia w zależności od wyniku uzyskanego za pomocą wzoru (VIII-23).

Uwzględnienie poprawki na prąd krzyżowy podaną metodą ma charakter przybliżony, ze względu na założenie przy jej wyprowadzeniu prostoliniowego przebiegu krzywej równowagi.

Liczba póltek n , znaleziona na podstawie założenia idealnego prądu krzyżowego, będzie praktycznie niewystarczająca, jeśli się uwzględni pewne wymieszanie cieczy na półce. Dotyczy to zwłaszcza kolumn o małej średnicy, w których ciecz może być bardzo dobrze wymieszana. Uwzględniając tę okoliczność obliczymy ostatecznie liczbę póltek z zależności:

$$n^* = n\Phi \quad (\text{VIII-29})$$

gdzie współczynnik Φ uwzględnia wpływ zmieszania cieczy na półce.

Sposób wyznaczenia wielkości Φ został rozpatrzony w pracy: T. Hobler, „Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy”.

VIII.6. KOLUMNY REKTYFIKACYJNE Z WYPEŁNIENIEM

Półki kolumn rektyfikacyjnych mogą być zastąpione warstwą wypełnienia, po którym ścieka orosienie, przy czym para płynie od dołu ku górze.

Najprostszym sposobem liczenia takiej kolumny jest traktowanie jej jako wymiennika masy, w którym desorbuje się składnik lotniejszy. Ciecz oddaje go fazie gazowej, która się w ten składnik wzbogaca ($y_A < y_A^*$). Ponieważ współczynniki przenikania masy na wypełnieniu (lub jednostkowe wysokości wymiany masy) są już nieźle zbadane, sposób ten byłby już dziś godny polecenia. Pozostaje do rozpatrzenia metoda dawniejsza, posługująca się tzw. „wysokością równoważną półce teoretycznej” (oryginalny angielski skrót HETP), którą to wielkość będziemy oznaczać skrótowo przez WRPT. Pojęcie to oznacza taką wysokość warstwy wypełnienia, która daje taki sam efekt rektyfikacyjny jak jedna półka teoretyczna. Wprowadzenie takiego pojęcia miało na celu umożliwienie przeliczenia kolumny półkowej na równoważną kolumnę wypełnioną. Ponieważ kolumny półkowe były w powszechnym użyciu, a wypełnionych kolumn rektyfikacyjnych zaczęto dopiero później używać (i do dziś nie są one zbyt rozpowszechnione), kierunek ten miał swoje usprawiedliwienie, zwłaszcza że rachunek przy użyciu póltek teoretycznych był już rozwinięty, a o współczynnikach wymiany masy posiadano niewiele informacji.

Metody dyfuzyjne oparte są niewątpliwie na mocniejszych podstawach fizykalnych niż metoda stosująca WRPT, jako że kolumna wypełniona nie ma „stopni”, jak to ma miejsce w przypadku kolumny półkowej. Niemniej jednak ta ostatnia metoda ma swoje zalety, zwłaszcza w stosunku do metody jednostkowej wysokości

wymiany masy - jest od niej niewątpliwie prostsza, wartości WRPT i h_{og} są zwykle zbliżone, a ponadto metody dyfuzyjne są trudne do zastosowania w przypadku układów wieloskładnikowych. Z tych też względów dane dla rektyfikacyjnych kolumn wypełnionych podawane są zwykle w postaci WRPT.

Doświadczalne wyznaczenie wartości WRPT pozwala obliczać kolumnę wypełnioną za pomocą pojęcia pólki teoretycznych, tak jakby to była kolumna półkowa; a następnie przeliczać ją na kolumnę wypełnioną korzystając z wzoru:

$$H = n_t \text{ WRPT} \quad (\text{VIII-30})$$

gdzie H - wysokość warstwy wypełnienia, odpowiadająca n_t półkom teoretycznym.

Literatura podaje wiele danych doświadczalnych na wielkość WRPT, z równoczesnym wyszczególnieniem wymiarów i wysokości warstwy wypełnienia, średnicy kolumny i (niekiedy) prędkości masowej cieczy lub gazu (liczonej na pustą kolumnę). Kilka przykładowych wartości WRPT uzyskanych przy użyciu pierścieni Raschiga zestawiono w tabl. VIII-3.

Tablica VIII-3

Przykładowe wartości WRPT dla układów rektyfikacyjnych

Średnica pierścieni, mm	Wysokość warstwy wypełnienia, m	Średnica kolumny, m	Układ	WRPT, m
8	0,915	0,457	etanol-woda	0,102
16	1,980	0,457	etanol-woda	0,254
16	1,980	0,762	etanol-woda	0,279
16	1,980	0,457	czterochlorek węgla- -benzen	0,223
16	1,980	0,762	czterochlorek węgla- -benzen	0,223
25	1,980	0,762	etanol-woda	0,173
35	0,915	0,457	etanol-woda	0,254
50	0,915	0,762	etanol-woda	0,305

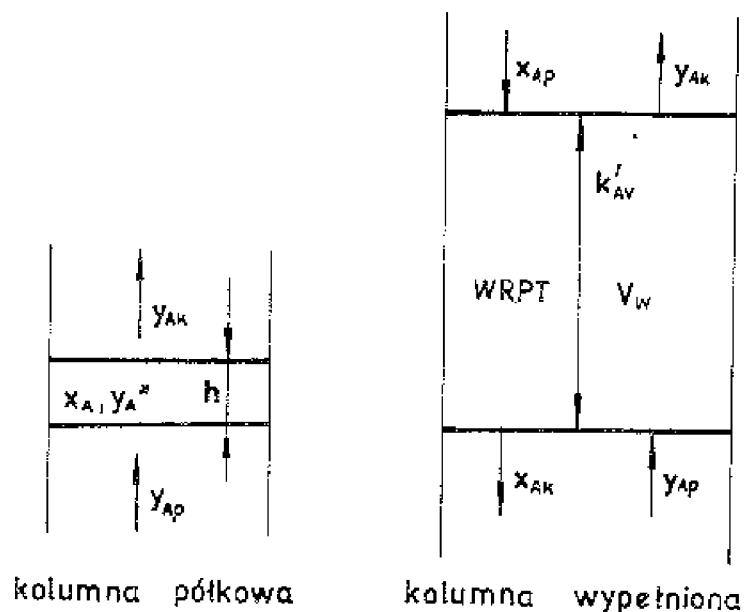
Wada większości opublikowanych danych na temat WRPT wiąże się z faktem, że dane te zostały otrzymane przy pracy kolumny z pełnym powrotem; wyniki pewnych prac wskazują na to, że wartości WRPT mogą być mniej korzystne przy skończonych wartościach powrotu.

Rozpatrzmy z kolei pojęcie WRPT. W tym celu porównajmy działanie jednej półki teoretycznej z działaniem warstwy wypełnienia o wysokości równej WRPT (rys. VIII-13). Dla obu przypadków ważne będzie równanie:

$$G'_A = G'_g (y_{Ak} - y_{Ap}) \quad (\text{VIII-31})$$

Ponadto dla kolumny wypełnionej:

$$G'_A = k'_{Av} V_w \Delta p_{Am} = k'_{Av} V_w \Delta y_{Am} \quad (\text{VIII-32})$$



Rys. VIII-13. Porównanie działania jednej półki teoretycznej i warstwy wypełnienia o wysokości równej WRPT

Ponieważ na jednej półce zmiana stężeń y_A nie jest zbyt duża, zatem i na warstwie o wysokości równej WRPT stężenia y_{Ap} i y_{Ak} nie będą się zbyt różnić. Podobnie spadki $(y_{Ap}^* - y_{Ak})$ i $(y_{Ak}^* - y_{Ap})$ nie będą zbyt różne. Nie popełnimy zatem większego błędu, licząc Δy_{Am} jako średnią arytmetyczną:

$$\Delta y_{Am} = \frac{(y_{Ak}^* - y_{Ap}) + (y_{Ap}^* - y_{Ak})}{2} = \frac{y_{Ap}^* + y_{Ak}^*}{2} - \frac{y_{Ap} + y_{Ak}}{2} = y_{A\acute{s}r}^* - y_{A\acute{s}r} = (y_A^* - y_A)_{\acute{s}r} \quad (\text{VIII-33})$$

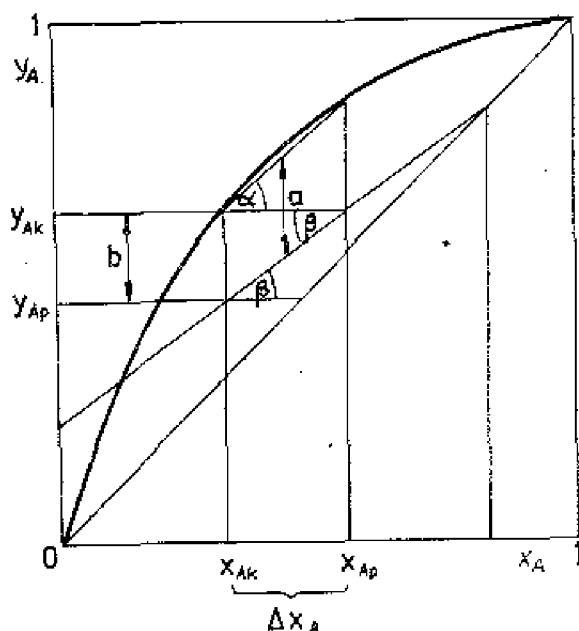
Z porównania równań (VIII-31) i (VIII-32), przy wykorzystaniu równ. (VIII-33), otrzymamy:

$$G'_g (y_{Ak} - y_{Ap}) = k'_{Av} V_w (y_A^* - y_A)_{\acute{s}r}$$

a że $V_w = f_o \text{ WRPT}$ (f_o - przekrój kolumny)

$$\text{WRPT} = \frac{G'_g (y_{Ak} - y_{Ap})}{k'_{Av} f_o (y_A^* - y_A)_{\acute{s}r}} = \frac{g'_{go}}{k'_{Av}} \cdot \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{(y_A^* - y_A)_{\acute{s}r}} \approx \frac{g'_{go}}{k'_{Av}} \cdot \frac{b}{a}$$

Ponieważ te same stężenia występują w schemacie działania półki, możemy je przedstawić graficznie. Jeżeli przybliżymy fragment krzywej równowagi do prostej, otrzymamy schemat jak na rys. VIII-14. Jak widać z wykresu:



Rys. VIII-14. Oznaczenia do rozpatrywania wielkości WRPT

$$a = \frac{\Delta x_A}{2} \operatorname{tg} \alpha + \frac{\Delta x_A}{2} \operatorname{tg} \beta$$

$$b = \Delta x_A \operatorname{tg} \beta$$

$$\text{WRPT} \approx \frac{g'_{go}}{k'_{Av}} \cdot \frac{b}{a} = \frac{g'_{go}}{k'_{Av}} \cdot \frac{2 \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}$$

gdzie: $\operatorname{tg} \alpha$ - nachylenie linii równowagi (m), $\operatorname{tg} \beta$ - nachylenie linii operacyjnej ($G'_c / G'_g = L/V$). W takim razie

$$\text{WRPT} = \frac{g'_{go}}{k'_{Av}} \cdot \frac{2L/V}{m + L/V}$$

Widzimy stąd, że jeżeli przyjmimy g'_{go} i V/L jako stałe, a k'_{Av} jako mało zmienne, na zmienność WRPT wpływać będzie głównie nachylenie linii równowagi m . Wielkość WRPT będzie stała dla wszystkich półek tylko wtedy, gdy linia równowagi ma przebieg prostoliniowy ($m = \text{const}$). Operowanie zatem wielkością średnią umożliwia obliczenie podaną metodą, obarczone jest jednak pewnym błędem.

Na zakończenie należy wspomnieć, że istnieją również wzory empiryczne, bez uzasadnienia teoretycznego, określające WRPT z pewnym przybliżeniem. Dla przykładu można tu wymienić wzór:

$$\text{WRPT} = 8,8 \cdot 10^{-4} \frac{\alpha_6}{\alpha} \cdot \frac{M \rho_{\text{co}}}{T} \quad [\text{m}] \quad (\text{VIII-34})$$

$\alpha_6 \approx 790 \text{ m}^2/\text{m}^3$ - powierzchnia jednostkowa pierścieni Raschiga o średnicy 6 mm,
 α - powierzchnia jednostkowa rozpatrywanego wypełnienia, ρ_{co} - gęstość cie-
 czy w temp. 0°C [kg/m^3], T - temperatura bezwzględna [K], M - masa molowa
 cieczy [kg/kmol].

DODATEK

1. PRĘŻNOŚCI PAR WAŻNIEJSZYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

1.1. Węglowodory

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Metan	-161,49	101,3
	-152,3	202,6
	-138,3	506,6
	-124,8	1013
	-108,5	2026
	-96,3	3040
	-86,3	4053
Acetylen	-142,9	0,1333
	-133,0	0,6666
	-128,2	1,333
	-122,8	2,666
	-116,7	5,333
	-112,8	7,999
	-107,9	13,33
	-100,3	26,66
	-92,0	53,33
-84,0	101,3	
Etylen	-103,71	101,3
	-90,8	202,6
	-71,1	506,6
	-52,8	1013
	-29,1	2026
	-14,2	3040
	-1,5	4053
	+8,9	5066
Etan	-88,63	101,3
	-75,0	202,6
	-52,8	506,6
	-32,0	1013
	-6,4	2026
	+10,0	3040
	23,6	4053

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Propylen	-47,70	101,3
	-31,4	202,6
	-4,8	506,6
	+19,5	1013
	49,5	2026
	70,0	3040
	85,0	4053
Propan	-42,07	101,3
	-25,6	202,6
	+1,4	506,6
	26,9	1013
	58,1	2026
	78,7	3040
	94,8	4053
Butan	-0,5	101,3
	+18,8	202,6
	50,0	506,6
	79,5	1013
	116,0	2026
	140,6	3040
Benzen	-36,7	0,1333
	-19,6	0,6666
	-11,5	1,333
	-2,6	2,666
	+7,6	5,333
	15,4	7,999
	26,1	13,33
	42,2	26,66
	60,6	53,33
	80,1	101,3
	103,4	202,6
	142,5	505,6
	178,8	1013
	221,5	2026
	249,5	3040
273,3	4053	
290,3	5066	
Heksan	-53,9	0,1333
	-34,5	0,6666
	-25,0	1,333
	-14,1	2,666
	-2,3	5,333
	+5,4	7,999

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Heksan	15,8	13,33
	31,6	26,66
	49,6	53,33
	68,321	101,3
	93,0	202,6
	131,7	506,6
	166,6	1013
	209,4	2026
Toluen	-26,7	0,1333
	-4,4	0,6666
	+6,4	1,333
	18,4	2,666
	31,8	5,333
	40,3	7,999
	51,9	13,33
	69,5	26,66
	89,5	53,33
	110,625	101,3
	136,5	202,6
	178,0	505,6
	215,8	1013
	262,5	2026
292,8	3040	
319,0	4053	
Etylobenzen	-9,8	0,1333
	+13,9	0,6666
	25,9	1,333
	38,6	2,666
	52,8	5,333
	61,8	7,999
	74,1	13,33
	92,7	26,66
	113,8	53,33
	136,189	101,3
	163,5	202,6
	207,5	506,6
	246,3	1013
294,5	2026	
326,5	3040	
o-Ksilen	-3,7	0,1333
	32,1	1,333
	59,6	5,333
	91,3	13,33
	121,7	53,33
	144,4	101,3

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
<i>m</i> -Ksylen	-7,2	0,1333
	+28,2	1,333
	55,3	5,333
	76,8	13,33
	116,7	53,33
	139,1	101,3
<i>p</i> -Ksylen	-8,1	0,1333
	+27,3	1,333
	54,4	5,333
	75,9	13,33
	115,9	53,33
	138,4	101,3
Naftalen	85	1,307
	90	1,666
	100	2,52
	110	3,773
	225	118,3
	230	131,7
	235	146,4
	240	162,4
	245	179,6
	250	198,2

1.2. Chlorowcopochodne

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Czterochlórerek węgla	20	12,13
	30	19,06
	40	28,77
	50	42,28
	60	60,10
	70	82,97
	76,6	101,3
	102,0	202,6
	141,7	506,6
	178,0	1013
	222,0	2026
	251,2	3040
	276,0	4053

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Chloroform	-60	0,1080
	-50	0,2746
	-40	0,6266
	-30	1,333
	-20	2,613
	-10	4,633
	0	8,133
	+10	13,40
	20	21,28
	30	32,80
	40	48,85
	50	70,13
	61,3	101,3
	83,9	202,6
	120,0	506,6
	125,3	1013
	191,8	2023
216,5	3040	
237,5	4053	
254,0	5066	
Chlorek metylu	-24	101,3
	-20	119,6
	-10	176,3
	0	253,6
	+10	353,6
	20	481,3
	30	643,4
	40	844,0
	50	1084
	60	1378
	70	1733
	80	2148
	90	2624
100	3182	
130	5390	
Chlorek etylu	-89,9	0,1333
	-73,9	0,6666
	-65,8	1,333
	-56,8	2,666
	-47,0	5,333
	-40,0	7,999
	-32,0	13,33
	-18,6	26,66
	-3,9	53,33
	+12,3	101,3

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Chlorek etylu	32,5	202,6
	64,0	506,6
	92,6	1013
	127,3	2026
	149,5	3040
	167,0	4053
	180,5	5066
Chlorobenzen	-13,0	0,1333
	+10,6	0,6666
	22,2	1,333
	35,3	2,666
	49,7	5,333
	58,3	7,999
	70,7	13,33
	89,4	26,66
	110,0	53,33
	132,2	101,3
	160,2	202,6
	205,0	506,6
	245,3	1013
	292,8	2026
	324,4	3040
349,8	4053	

1.3. Alkohole

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Metanol	-44,0	0,1333
	-16,2	1,333
	+5,0	5,333
	21,2	13,33
	48,9	53,33
	64,7	101,3
	70	123,6
	80	169,6
	90	252,7
	100	349,8
	110	475,0
	120	633,8
	130	832,2
	140	1077
	150	1375
	160	1734
	170	2162
	180	2670
	190	3266

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Metanol	200	3960
	210	4765
	220	5692
	225	6206
	230	6755
	235	7343
	240	7971
Etanol	-65	0,0028
	-60	0,006
	-55	0,0116
	-50	0,016
	-45	0,031
	-40	0,052
	-35	0,082
	-30	0,1387
	-25	0,2173
	-20	0,3333
	-15	0,4866
	-10	0,7466
	-5	1,107
	0	1,627
	+5	2,306
	10	3,146
	15	4,293
	20	5,853
	25	7,866
	30	10,51
	35	13,83
	40	18,04
	45	23,20
	50	29,62
	55	37,41
	60	47,02
	65	59,84
70	72,33	
75	88,81	
78,37	101,3	
80	108,3	
90	158,3	
100	225,8	
110	314,8	
120	429,9	
130	576,0	
140	758,5	
150	982,9	
160	1255	
170	1582	

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Etanol	180	1970
	190	2426
	200	2957
	210	3578
	220	4294
	230	5120
	240	6041
n-Propanol	0	0,4586
	5	0,6719
	10	0,9719
	15	1,373
	20	1,933
	25	2,680
	30	3,680
	35	4,986
	40	6,693
	45	8,853
	50	11,63
	55	15,15
	60	19,60
	65	24,90
	70	31,86
	75	40,13
	80	50,13
	85	62,13
	90	76,53
	95	92,93
	97,4	101,3
	100	111,5
	110	159,8
	120	223,7
	130	306,2
	140	410,9
150	541,5	
160	700,7	
170	893,4	
180	1123	
190	1393	
200	1708	
210	2073	
220	2490	
230	2965	
240	3503	
250	4109	
260	4790	

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Izopropanol	0	1,187
	5	1,613
	10	2,266
	15	3,173
	20	4,320
	25	5,866
	30	7,879
	35	10,52
	40	14,08
	45	17,71
	50	23,57
	55	30,32
	60	38,46
	65	48,41
	70	60,64
	75	74,85
	80	92,23
	82,5	101,3
	101,3	202,6
	130,2	506,6
155,7	1013	
186,0	2026	
205,0	3040	
220,2	4053	
232,0	5066	
Butanol	20	0,5733
	25	0,8533
	30	1,267
	35	1,747
	40	2,480
	45	3,320
	50	4,493
	55	5,986
	60	7,893
	65	10,36
	70	14,97
	75	17,51
	117,7	101,3
	139,8	202,6
	172,5	506,6
	203,0	1013
237,0	2026	
259,0	3040	
277,0	4053	

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Izobutanol $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{OH}$	60	13,21
	70	21,13
	80	33,18
	90	51,28
	100	77,79
	108	101,3
	127,3	202,6
	156,2	506,6
	182,0	1013
	212,5	2026
	232,0	3040
251,0	4053	
Gliceryna	125,5	0,1333
	158,3	0,6666
	167,2	1,333
	182,2	2,666
	198,0	5,333
	208,0	7,999
	220,1	10,33
	240,0	26,66
	263,0	53,33
	290	101,3
Glikol etylenowy	120	5,200
	130	8,266
	140	12,91
	150	19,72
	160	29,17
	170	42,16
	180	59,49
	190	82,11

1.4. Różne

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Formaldehyd	-91	1,333
	-70,6	5,333
	-57,3	13,33
	-33,0	26,66
	-19,5	101,3

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Chloral	-60	0,00639
	-50	0,01959
	-40	0,0520
	-30	0,135
	-20	0,296
	-10	0,6186
	0	1,244
	+10	2,386
	20	4,253
	30	7,066
	40	11,52
	50	18,00
	60	27,20
	70	40,00
	80	56,66
	90	78,93
97,83	101,3	
100	108,4	
110	144,8	
Aceton	-59,4	0,1333
	-31,1	1,333
	-9,4	5,333
	+7,7	13,33
	39,5	53,33
	56,5	101,3
	78,6	202,6
	113,0	506,6
	144,5	1013
	181,0	2026
Eter dwuetylowy	-100	0,00666
	-80	0,08
	-60	0,5466
	-40	2,533
	-30	5,013
	-10	14,97
	0	24,70
	+5	31,09
	10	38,89
	15	48,09
	20	58,96
	25	71,59

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Eter dwuetylowy	30	86,26
	34,6	101,3
	56,0	202,6
	90,0	506,6
	122,0	1013
	159,0	2026
	183,3	3040
Kwas mrówkowy	-20,0 _s	0,1333
	+2,1 _s	1,333
	24,0	5,333
	43,8	13,33
	80,3	53,33
	100,6	101,3
Kwas octowy	-30	0,0467
	-20	0,108
	-10	0,2233
	0	0,4666
	+10	0,8453
	20	1,573
	40	4,533
	60	11,77
	80	26,94
	100	55,53
	118,1	101,3
	120	106,7
	140	184,1
	160	321,2
	180	511,0
	200	777,7
220	1152	
240	1667	
260	2344	
280	3216	
300	4272	
320	5573	
Kwas propionowy	141,0	101,3
	160,0	202,6
	186,0	506,6
	203,5	1013
	220,0	2026
	228,0	3040
	233,0	4053
	238,0	5066

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Fenol	70,9	1,333
	92,8	4,000
	120,7	13,33
	160,0	53,33
	181,9	101,3
	208,0	202,6
	248,2	506,6
	283,8	1013
	328,7	2026
	358,0	3040
	381,1	4053
	400,0	5066
418,7	6079	
o-Krezol	36,8	0,1333
	74,9	1,333
	97,4	4,000
	126,5	13,33
	168	53,33
	180,0	101,3
	220	202,6
	263	506,6
	303	1013
	352	2026
m-Krezol	47,2	0,1333
	86,0	1,333
	108,7	4,000
	138,0	13,33
	179	53,33
	202,2	101,3
	232	202,6
p-Krezol	46,9	0,1333
	85,7	1,333
	108,4	4,000
	137,7	13,33
	179	53,33
	201,9	101,3
	230	202,6
	272	506,6
	315	1013
361	2026	

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Octan etyliu	-43,4	0,1333
	-20	0,8733
	-10	1,726
	0	3,240
	+10	5,693
	20	9,706
	30	15,83
	40	23,82
	50	37,62
	60	55,38
	70	79,50
	77,1	101,3
	100	201,6
	120	344,5
	140	555,3
	160	849,1
	180	1242
200	1758	
220	2432	
240	3313	
Anilina	50	0,320
	60	0,75
	70	1,413
	80	2,40
	90	3,893
	100	6,093
	110	9,226
	120	12,88
	130	19,26
	140	27,2
	184,4	101,3
	212,8	202,6
	254,8	506,6
	292,7	1013
	342,0	2026
375,5	3040	
400	4053	
422,4	5066	
Nitrobenzen	0	0,0069
	5	0,0123
	10	0,0183
	15	0,0261
	20	0,0349
	25	0,0453
30	0,0567	

Związek	Temperatura $t, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie $P \times 10^{-3}, \text{Pa}$
Nitrobenzen	35	0,0709
	40	0,0863
	45	0,1055
	50	0,1268
	51,2	0,1333
	70	0,6399
	80	0,9999
	90	1,720
	100	2,786
	110	4,333
	120	6,399
130	9,266	
Dwusiarczek węgla	-73,8	0,1333
	-54,3	0,6666
	-44,7	1,333
	-34,3	2,666
	-22,5	5,333
	-15,3	7,999
	-5,1	10,33
	+10,4	26,66
	28,0	53,33
	46,5	101,3
	69,1	202,6
	104,8	506,6
	136,3	1013
	175,5	2026
	201,5	3040
	222,8	4053
240,0	5066	
256,0	6079	

2. DANE RÓWNOWAGI MIĘDZYFAZOWEJ PARA-CIECZ WAŻNIEJSZYCH UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH

Wykaz układów

Aceton-woda	Metanol-woda
Amoniak-woda	Trójmetylopentan- <i>n</i> -oktan
Etanol-benzen	<i>n</i> -Pentan- <i>n</i> -heptan
Etanol-trójchloroetylen	Propan-izobutylen
Etanol-woda	Izopropanol-woda
Chlorek etylenu-toluen	Kwas azotowy-woda
Benzen-chlorek etylenu	Kwas solny-woda
Benzen-kwas octowy	Dwusiarczek węgla-aceton
Benzen- <i>n</i> -heptan	Woda- <i>n</i> -butanol
Benzen-toluen	Woda-kwas octowy
<i>n</i> -Heptan-toluen	Woda-furfurol
<i>n</i> -Heksan-benzen	Aceton-chloroform
Metanol-etanol	Chloroform-benzen
Metanol-benzen	Woda-fenol
Metanol-trójchloroetylen	

Ciecz, % mol. % mas.	Aceton - woda $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Amoniak - woda $P = 9,80 \cdot 10^5$ Pa				Amoniak - woda $P = 4,90 \cdot 10^5$ Pa			
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - aceton % mol. % mas.		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - amoniak % mol. % mas.		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - amoniak % mol. % mas.	
	0	100,0	0,00	0,00	0,00	99,1	0,00	0,00	151,10	0,00	0,00	0,00
1	97,6	27,9	17,4	13,2	95,3	13,2	12,6	147,90	8,3	8,5	8,5	
3	92,9	51,5	53,7	32,3	88,1	32,3	32,1	141,00	24,3	24,1	24,1	
5	88,7	63,0	64,5	47,2	81,9	47,2	148,0	134,60	36,5	36,5	36,5	
10	80,7	75,4	79,0	71,5	68,4	71,5	72,2	120,60	59,7	60,5	60,5	
15	75,0	79,4	84,6	83,8	57,1	83,8	84,4	107,70	74,7	75,3	75,3	
20	70,9	81,3	88,6	90,9	46,2	90,9	91,6	96,00	89,0	84,7	84,7	
25	67,7	82,6	90,9	95,1	36,6	95,1	95,5	85,10	90,3	90,8	90,8	
30	65,3	83,4	92,0	97,6	27,4	97,6	97,8	74,80	94,2	94,6	94,6	
35	63,95	83,8	92,6	98,8	18,3	98,8	99,0	64,50	96,6	96,8	96,8	
40	63,0	84,2	93,0	99,5	10,0	99,5	99,6	55,00	98,0	98,2	98,2	
45	62,2	84,6	93,3	99,8	1,9	99,8	99,8	45,90	99,0	99,11	99,11	
50	61,6	85,0	93,7	99,93	-5,5	99,93	99,99	38,00	99,51	99,60	99,60	
55	61,2	85,5	94,0	100,00 ¹	-12,7	100,00 ¹	100,00 ²	30,80	99,91	99,96	99,96	
60	60,9	86,3	94,3	94,3	-17,8	94,3	100,00 ²	24,80	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
65	60,55	86,9	94,5	94,5	-21,4	94,5	100,00 ²	20,00	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
70	60,2	87,5	94,7	94,7	-24,7	94,7	100,00 ²	16,10	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
75	59,85	88,2	94,8	94,8	-27,1	94,8	100,00 ²	13,00	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
80	59,55	89,8	95,0	95,0	-29,1	95,0	100,00 ²	10,30	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
85	59,1	91,5	95,1	95,1	-31,0	95,1	100,00 ²	8,00	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
90	58,5	93,5	95,81	95,81	-32,2	95,81	100,00 ²	6,10	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
95	57,7	96,2	97,24	97,24	-33,1	97,24	100,00 ²	4,80	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
97	57,55	97,55	98,04	98,04	-33,4	98,04	100,00 ²	4,10	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
99	56,65	99,13	99,22	99,22	-33,8	99,22	100,00 ²	3,60	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	
100	56,1	100,00	100,00	100,00	-34,0	100,00	100,00 ²	3,40	100,00 ³	100,00 ⁴	100,00 ⁴	

¹Skład fazy ciekłej 52% mol.

²Skład fazy ciekłej 55,5% mas.

³Skład fazy ciekłej 57% mol.

⁴Skład fazy ciekłej 55,8% mas.

Ciecz, % mol. % mas.	Etanol-benzen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Etanol-trójkchloroetylen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Etanol-woda $P = 1,33 \cdot 10^4$ Pa			
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - etanol		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - etanol		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - etanol	
	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.
0	80,09	0,00	0,00	0,00	87,20	0,00	0,00	0,00	51,35	0,00	0,00	0,00
1	77,5	5,4	5,32	12,5	78,10	12,5	9,7	9,7	50,60	5,75	5,75	5,18
3	73,9	14,3	13,48	24,1	72,92	24,1	17,1	17,1	49,20	18,3	18,3	17,1
5	71,85	20,9	18,29	29,2	71,80	29,2	20,2	20,2	48,05	28,4	28,4	27,8
10	69,25	30,0	24,15	37,4	71,22	37,4	23,8	23,8	45,70	43,9	43,9	46,2
15	68,3	34,5	26,80	42,9	71,00	42,9	25,9	25,9	43,75	51,9	51,9	57,3
20	68,0	37,2	28,45	45,7	70,93	45,7	26,9	26,9	42,15	56,0	56,0	64,3
25	68,0	48,9	29,63	47,6	70,82	47,6	27,7	27,7	40,85	58,5	58,5	69,3
30	68,0	40,3	30,89	48,9	70,80	48,9	28,2	28,2	39,75	60,4	60,4	72,9
35	68,0	41,4	32,29	49,8	70,85	49,8	29,1	29,1	38,85	62,3	62,3	75,2
40	68,0	42,6	33,89	50,6	70,92	50,6	30,4	30,4	38,10	64,1	64,1	76,8
45	68,05	43,9	35,71	51,4	71,00	51,4	31,7	31,7	37,65	65,9	65,9	78,0
50	68,25	45,4	37,66	52,2	71,15	52,2	33,4	33,4	37,25	67,7	67,7	79,1
55	68,55	47,3	39,67	53,0	71,35	53,0	35,4	35,4	36,90	69,8	69,8	80,2
60	68,95	49,3	41,89	53,92	71,63	53,92	37,8	37,8	36,60	72,1	72,1	81,3
65	69,4	51,5	44,64	55,20	72,13	55,20	41,21	41,21	36,34	74,6	74,6	82,5
70	70,05	54,0	48,05	57,00	72,63	57,00	45,23	45,23	36,00	77,3	77,3	83,8
75	70,9	57,1	52,06	59,79	73,30	59,79	51,52	51,52	35,70	80,4	80,4	85,3
80	71,8	61,2	56,77	63,42	74,01	63,42	56,68	56,68	35,40	83,6	83,6	87,1
85	72,85	66,4	62,86	68,32	74,90	68,32	65,90	65,90	35,05	86,8	86,8	89,3
90	74,25	73,1	71,35	76,34	75,98	76,34	73,40	73,40	34,70	90,78	90,78	91,2
95	76,05	83,8	83,64	86,06	77,15	86,06	83,62	83,62	34,40	95,12	95,12	95,35
97	76,9	89,7	89,77	90,53	77,66	90,53	88,82	88,82	34,32	97,02	97,02	97,05
99	77,85	96,5	96,66	96,20	78,15	96,20	95,94	95,94	34,29	98,97	98,97	99,01
100	78,4	100,00	100,00	100,00	78,40	100,00	100,00	100,00	34,25	100,00	100,00	100,00

Ciecz, % mol. % mas.	Etanol-woda $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Chlorek etylenu-toluen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Benzen-chlorek etylenu $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - etanol		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - chlorek etylenu		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		para - benzen	
	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.
0	100,00	0,00	0,00	110,60	0,00	0,00	0,00	83,70	0,00	0,00	0,00	
1	98,90	10,0	6,5	110,08	2,78	2,81	2,81	83,61	1,16	1,13	1,13	
3	96,75	24,8	20,5	109,20	7,32	7,30	7,30	83,46	3,43	3,40	3,40	
5	94,95	32,2	38,0	108,35	11,30	11,30	11,30	83,33	5,66	5,58	5,58	
10	91,45	43,7	52,0	106,57	20,0	20,1	20,1	83,01	11,17	11,13	11,13	
15	88,95	50,1	59,5	104,77	27,8	28,0	28,0	82,76	16,61	16,52	16,52	
20	87,15	53,2	64,8	102,95	35,0	35,1	35,1	82,57	21,99	21,90	21,90	
25	85,75	55,4	68,6	101,25	41,8	41,7	41,7	82,38	27,28	26,70	26,70	
30	84,65	57,5	71,4	99,93	48,4	48,2	48,2	82,20	32,38	31,21	31,21	
35	83,75	59,4	73,3	98,84	54,7	54,5	54,5	82,05	37,34	36,20	36,20	
40	83,10	61,4	74,7	97,60	60,2	60,2	60,2	81,81	42,26	42,01	42,01	
45	82,45	63,2	75,9	96,30	65,0	65,0	65,0	81,65	47,15	45,91	45,91	
50	81,90	65,2	77,1	94,90	69,4	69,4	69,4	81,52	52,01	51,82	51,82	
55	81,45	67,6	78,2	93,45	73,6	73,6	73,6	81,45	56,85	56,71	56,71	
60	81,00	70,3	79,4	92,25	77,4	77,4	77,4	81,31	61,68	61,57	61,57	
65	80,60	72,6	80,7	91,07	81,2	81,2	81,2	81,12	66,51	66,50	66,50	
70	80,20	75,4	82,2	89,88	84,6	84,6	84,6	80,97	71,31	71,21	71,21	
75	79,80	78,6	83,9	88,70	87,9	87,8	87,8	80,86	76,10	76,04	76,04	
80	79,35	82,08	85,9	87,55	90,0	90,8	90,8	80,74	80,89	80,82	80,82	
85	78,95	85,82	88,3	86,50	93,5	93,5	93,5	80,60	85,68	85,69	85,69	
90	78,50	89,84	91,3	85,52	95,8	95,8	95,8	80,42	90,47	90,33	90,33	
95	78,15	94,66	95,04	84,55	97,99	97,98	97,98	80,30	95,24	95,21	95,21	
97	78,20	96,81	96,86	84,20	98,80	98,79	98,79	80,25	97,15	97,12	97,12	
99	78,25	98,95	98,93	83,80	99,62	99,60	99,60	80,25	99,05	99,01	99,01	
100	78,30	100,00	100,00	83,65	100,00	100,00	100,00	80,20	100,00	100,00	100,00	

¹ Skład fazy ciekłej 87% mol.

Ciecz, % mol. % mas.	Benzen-kwas octowy $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Benzen- <i>n</i> -heptan $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Benzen-toluen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa		
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - benzen		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - benzen		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - benzen	
		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.
0	118,20	0,00	0,00	98,42	0,00	0,00	110,56	0,00	0,00
1	115,54	6,00	6,40	97,95	2,05	2,04	109,91	2,50	2,50
3	110,42	25,3	23,8	97,08	6,06	6,11	108,79	7,11	7,13
5	106,21	33,7	35,3	96,24	9,95	9,98	107,61	11,2	13,0
10	99,46	46,7	47,0	94,28	18,70	18,50	105,05	20,8	20,6
15	95,36	55,9	55,8	92,25	26,40	27,39	102,79	29,4	29,1
20	92,20	61,5	63,5	90,78	33,70	33,50	100,75	37,2	37,2
25	90,02	65,3	68,2	89,20	40,15	39,53	98,81	44,2	44,3
30	88,41	67,9	70,8	87,83	45,65	44,90	97,13	50,7	50,9
35	87,10	70,5	73,2	86,65	50,65	49,75	95,58	56,6	56,6
40	85,81	72,8	75,4	85,74	55,23	54,42	94,09	61,9	62,0
45	84,92	75,1	77,5	84,92	59,58	58,89	92,69	66,7	67,0
50	84,07	77,4	79,5	84,13	63,75	63,01	91,40	71,3	71,4
55	83,36	79,6	81,5	83,42	67,73	66,83	90,11	75,5	75,5
60	82,76	81,5	83,4	82,78	71,35	70,85	88,80	79,1	79,3
65	82,20	83,9	85,3	82,20	74,78	74,00	87,63	82,5	82,6
70	81,67	85,4	87,2	81,64	78,18	77,45	86,52	85,7	85,7
75	81,10	87,4	89,1	81,13	81,55	81,02	85,44	88,5	88,6
80	80,68	89,5	90,8	80,70	85,00	84,51	84,40	91,2	91,2
85	80,33	91,7	92,6	80,48	90,30	88,11	83,33	93,6	93,6
90	80,02	94,2	94,3	80,28	92,20	91,86	82,25	95,9	95,8
95	79,82	97,0	96,4	80,18	95,75	95,68	81,11	98,00	97,92
97	79,75	98,16	97,63	80,14	97,34	97,20	80,66	98,80	98,74
99	79,69	99,20	99,19	80,13	99,07	99,10	80,21	99,61	99,52
100	79,67	100,00	100,00	80,12	100,00	100,00	80,01	100,00	100,00

Ciecz, % mol. % mas.	<i>n</i> -Heptan-toluen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			<i>n</i> -Heksan-benzen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Metanol-ctanol $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa		
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para- <i>n</i> -heptan		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para- <i>n</i> -heksan		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para-metanol	
		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.
0	110,62	0,00	0,00	80,10	0,00	0,00	78,30	0,00	0,00
1	110,35	1,80	1,77	79,78	2,42	2,70	78,10	1,35	1,40
3	109,83	5,20	5,20	79,10	7,10	7,00	77,75	4,20	4,20
5	109,29	8,60	8,56	78,49	11,09	11,2	77,40	6,90	6,95
10	108,00	16,45	16,52	77,10	19,1	19,3	76,55	13,65	13,86
15	107,28	23,35	23,27	76,01	25,8	26,0	75,65	20,30	20,79
20	106,08	29,40	29,63	75,15	31,7	32,0	74,58	27,05	27,77
25	105,15	34,80	35,11	74,40	37,1	37,4	73,57	33,65	34,84
30	104,40	39,82	40,14	73,65	42,2	42,6	72,55	40,25	41,61
35	103,70	44,73	44,94	72,90	47,0	47,5	71,65	46,75	47,89
40	102,90	49,52	49,70	72,17	51,8	52,1	70,85	52,75	53,13
45	102,44	54,0	54,26	71,51	56,3	56,6	70,08	58,35	58,96
50	101,88	58,2	58,41	71,03	60,2	60,8	69,40	63,60	63,37
55	101,35	62,3	62,56	70,62	64,0	64,5	68,78	68,15	67,52
60	100,85	66,4	66,64	70,26	67,6	68,0	68,20	72,10	71,37
65	100,45	70,4	70,65	69,90	71,0	71,5	67,65	75,80	75,24
70	100,06	74,4	74,57	69,56	74,4	74,9	67,08	79,40	78,98
75	99,70	78,5	78,59	69,34	78,2	78,3	66,58	82,90	82,78
80	99,35	82,6	82,69	68,85	82,2	82,2	66,10	86,45	86,35
85	99,00	86,9	87,02	68,80	86,2	86,3	65,65	89,90	89,83
90	98,72	91,2	91,19	68,76	90,60	90,52	65,23	93,40	93,38
95	98,50	95,5	95,57	68,72	95,21	95,17	64,90	96,75	96,79
97	98,45	97,3	97,31	68,72	97,12	97,08	64,78	98,05	98,06
99	98,44	99,1	99,06	68,71	99,09	99,02	64,65	99,40	99,42
100	98,40	100,0	100,00	68,70	100,00	100,00	64,60	100,00	100,00

Ciecz, % mol. % mas.	Metanol-benzen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Metanol-trójkloroetylen $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				Metanol-woda $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			
	para - metanol		t, °C dla % mas.		para - metanol		t, °C dla % mas.		para - metanol		t, °C dla % mas.	
	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.
0	0,00	0,00	80,10	0,00	0,00	87,24	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
1	16,9	11,9	71,50	11,9	13,7	68,75	13,7	15,1	15,1	6,85	99,1	6,73
3	32,7	24,3	64,00	24,3	35,5	63,18	35,5	27,7	27,7	18,75	97,3	18,62
5	40,3	31,2	60,50	31,2	46,5	61,28	46,5	29,8	29,8	27,05	95,6	28,21
10	49,9	37,0	58,26	37,0	58,5	60,08	58,5	31,3	31,3	42,25	91,7	43,37
15	55,3	38,0	57,96	38,0	62,4	59,87	62,4	31,6	31,6	53,15	88,45	53,83
20	57,1	38,5	57,87	38,5	63,8	59,70	63,8	31,9	31,9	60,20	86,0	62,15
25	57,7	38,8	57,80	38,8	64,6	59,60	64,6	32,3	32,3	65,20	83,3	68,05
30	58,2	38,9	57,72	38,9	65,0	59,43	65,0	33,1	33,1	69,20	82,05	72,40
35	58,5	38,9	57,70	38,9	65,3	59,36	65,3	34,2	34,2	72,65	80,35	75,61
40	58,7	39,0	57,73	39,0	65,6	59,40	65,6	35,1	35,1	75,35	78,85	78,39
45	59,0	39,6	57,75	39,6	65,9	59,40	65,9	36,4	36,4	77,60	77,5	80,80
50	59,2	40,9	57,80	40,9	66,1	59,44	66,1	38,2	38,2	79,70	76,3	82,96
55	59,7	42,4	57,88	42,4	66,4	59,62	66,4	40,4	40,4	81,75	75,15	84,71
60	60,3	44,2	57,95	44,2	66,7	59,82	66,7	43,0	43,0	83,75	74,05	86,24
65	61,0	46,1	58,22	46,1	67,2	60,14	67,2	45,4	45,4	85,75	72,9	87,77
70	61,8	48,8	58,56	48,8	68,1	60,42	68,1	48,7	48,7	87,80	71,75	89,28
75	63,0	51,9	58,91	51,9	69,4	60,75	69,4	53,1	53,1	89,90	70,6	90,88
80	64,6	56,1	59,35	56,1	71,5	61,15	71,5	58,5	58,5	92,00	69,5	92,56
85	68,1	62,1	60,40	62,1	74,7	61,65	74,7	64,8	64,8	94,05	68,3	94,33
90	74,9	71,3	61,57	71,3	78,9	62,19	78,9	72,9	72,9	96,10	67,15	96,18
95	84,7	82,3	62,91	82,3	86,5	62,94	86,5	82,1	82,1	98,10	65,85	98,12
97	89,6	88,2	63,52	88,2	91,2	63,40	91,2	87,0	87,0	98,90	65,35	98,89
99	95,8	95,8	64,30	95,8	96,9	64,14	96,9	94,6	94,6	99,65	64,85	99,63
100	100,00	100,00	67,70	100,00	100,00	64,70	100,00	100,00	100,00	100,00	64,2	100,00

Ciecz, % mol, % mas.	Trójmetylopentan- <i>n</i> -oktan $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa				<i>n</i> -Pentan- <i>n</i> -heptan $P = 1,013 \cdot 10^6$ Pa				<i>n</i> -Pentan- <i>n</i> -heptan $P = 1,967 \cdot 10^6$ Pa			
	$t, ^\circ\text{C}$ dla		para - trój- metylopentan		$t, ^\circ\text{C}$ dla		para- <i>n</i> -pentan		$t, ^\circ\text{C}$ dla		para- <i>n</i> -pentan	
	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.	% mas.	% mol.
0	125,40	0,00	0,00	0,00	202,70	0,00	0,00	246,50	0,00	0,00	0,00	0,00
1	125,10	2,21	2,21	2,21	200,85	2,21	2,48	244,98	1,91	1,91	1,91	1,98
3	124,50	6,6	6,6	6,6	197,49	6,89	7,30	241,98	5,52	5,52	5,52	5,43
5	123,95	10,3	10,3	10,3	194,22	11,9	12,0	239,06	8,9	8,9	8,9	8,96
10	122,64	19,0	19,0	19,0	187,12	23,6	23,1	232,53	16,9	16,9	16,9	17,4
15	121,48	27,0	27,0	27,0	180,55	32,5	32,6	226,42	24,7	24,7	24,7	25,0
20	120,28	34,5	34,5	34,5	174,35	40,7	41,1	220,27	32,0	32,0	32,0	32,6
25	119,06	41,2	41,2	41,2	168,95	48,1	48,8	215,08	39,0	39,0	39,0	39,7
30	117,83	47,4	47,4	47,4	164,29	54,5	55,1	210,37	45,9	45,9	45,9	46,4
35	116,55	53,0	53,0	53,0	160,11	60,3	60,6	205,75	51,8	51,8	51,8	52,5
40	115,22	58,4	58,4	58,4	156,05	65,6	65,9	201,27	57,6	57,6	57,6	58,3
45	113,80	63,7	63,7	63,7	152,40	70,2	70,6	197,25	62,8	62,8	62,8	63,7
50	112,39	68,5	68,5	68,5	148,99	74,5	74,8	193,40	68,0	68,0	68,0	68,4
55	111,06	72,7	72,7	72,7	145,95	78,2	78,5	189,69	72,5	72,5	72,5	72,6
60	109,70	76,6	76,6	76,6	143,05	81,8	81,8	186,24	76,5	76,5	76,5	76,5
65	108,40	80,3	80,3	80,3	140,48	84,8	84,8	183,38	80,1	80,1	80,1	80,0
70	107,11	83,7	83,7	83,7	138,00	87,5	87,5	180,59	83,5	83,5	83,5	83,5
75	105,85	86,8	86,8	86,8	135,63	90,0	90,0	177,83	86,6	86,6	86,6	86,7
80	104,47	89,6	89,6	89,6	133,49	92,2	92,4	175,16	89,7	89,7	89,7	89,7
85	103,11	92,4	92,4	92,4	131,55	94,4	94,5	172,51	92,4	92,4	92,4	92,6
90	101,73	95,0	95,0	95,0	129,60	96,4	96,4	169,79	95,1	95,1	95,1	95,3
95	100,40	97,6	97,6	97,6	127,81	98,21	98,14	167,12	97,58	97,58	97,58	97,60
97	99,90	98,47	98,47	98,47	127,15	98,91	98,89	166,09	98,58	98,58	98,58	98,52
99	99,41	99,49	99,49	99,49	126,40	99,64	99,60	165,05	99,51	99,51	99,51	99,49
100	99,20	100,00	100,00	100,00	126,10	100,00	100,00	164,60	100,00	100,00	100,00	100,00

Ciężar % mol. % mas.	Propan-izobutylen $P = 1,279 \cdot 10^6$ Pa		Propan-izobutylen $P = 2,068 \cdot 10^6$ Pa		Izopropanol-woda $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa	
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	
	para - propan % mol.	% mas.	para - propan % mol.	% mas.	para - izopropanol % mol.	% mas.
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	2,90	2,93	2,30	2,25	15,0	22,2
2	7,86	7,71	6,40	6,30	32,5	34,8
3	12,8	12,1	10,18	10,00	43,5	46,5
10	31,7	21,5	18,7	18,2	50,1	63,2
15	39,9	29,6	26,2	26,3	52,0	72,1
20	43,39	36,9	33,7	33,6	53,3	75,4
25	43,8	43,5	40,3	40,1	54,4	76,6
30	49,7	49,3	46,2	45,9	55,7	77,5
35	55,0	54,6	51,6	51,3	56,3	78,1
40	59,9	59,6	56,6	56,3	57,2	78,6
45	56,58	64,7	61,3	61,2	58,6	79,1
50	54,60	68,8	65,9	65,7	60,2	79,7
55	52,97	73,2	70,2	70,1	62,1	80,2
60	51,41	77,1	74,2	74,1	64,2	80,7
65	49,91	80,7	78,0	77,9	66,6	81,2
70	48,41	84,0	81,6	81,5	69,35	81,9
75	46,93	87,0	85,0	84,9	72,55	82,9
80	45,31	89,7	88,2	88,0	76,5	84,4
85	43,70	92,1	91,2	91,0	81,15	86,4
90	41,90	94,80	94,10	93,99	86,7	89,2
95	40,10	97,32	96,99	96,93	92,45	93,5
97	39,8	98,40	98,16	98,17	95,3	95,7
99	38,62	99,50	99,40	99,43	98,3	98,4
100	38,30	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ciecz, % mol., % mas.	Kwas azotowy - woda $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Kwas solny - woda $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Dwusiarczek węgla - aceton $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa		
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - kwas azotowy		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - kwas solny		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - dwusiarczek węgla	
		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.
0	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	56,19	0,00	0,00
1	100,20	0,04	0,07	100,40	0,01	0,00	55,55	4,60	4,71
3	100,55	0,12	0,17	100,79	0,08	0,01	54,36	12,6	12,6
5	100,95	0,25	0,31	101,55	0,31	0,11	53,19	19,4	19,5
10	102,00	1,06	0,45	104,35	4,78	0,75	50,21	29,8	31,5
15	103,20	2,61	0,83	107,60	38,92	4,27	47,50	37,4	38,9
20	104,45	6,4	1,49	109,84	86,20	19,29	45,12	43,7	45,5
25	105,80	11,8	2,64	106,04	95,97	48,60	43,41	49,0	50,8
30	107,35	19,65	4,40	90,70	97,60	78,66	42,25	53,3	55,4
35	108,50	29,05	6,50	62,50	98,53	95,20	41,36	56,2	59,2
40	110,85	42,50	8,57	29,20	99,39	97,80	40,69	58,2	62,1
45	113,40	56,95	16,69	3,85	99,68 ¹	98,60	40,21	59,9	64,0
50	114,70	73,15	25,00	-19,75	99,90 ²	99,11	39,87	61,4	65,6
55	116,55	83,85	34,12			99,50	39,54	63,1	67,1
60	118,20	91,2	44,50			99,90	39,33	64,6	68,7
65	119,60	94,6	58,05				39,11	66,0	70,2
70	117,40	96,9	72,10				39,05	67,40	71,51
75	117,40	98,12	84,82				38,99	69,05	72,95
80	112,80	98,74	93,64				39,06	70,95	74,58
85	104,95	99,15	97,83				39,53	73,65	76,68
90	95,90	99,40	99,27				40,35	77,80	80,01
95	87,70	99,60	99,74				41,74	85,05	85,94
97	85,85	99,63	99,83				42,92	89,05	90,02
99	84,25	99,80	99,89				44,96	94,80	95,17
100	83,40	100,00	100,00				46,34	100,00	100,00

¹Skład fazy ciekłej 42,0% mol.

²Skład fazy ciekłej 44,5% mol.

Ciecz, % mol. % mas.	Woda - <i>n</i> -butanol $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Woda - kwas octowy $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa			Woda - furfural $P = 1,01 \cdot 10^5$ Pa		
	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - woda % mol.	% mas.	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - woda % mol.	% mas.	$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - woda % mol.	% mas.
	0	117,70	0,00	0,00	118,20	0,00	0,00	161,70	0,00
1	111,82	8,6	7,4	116,25	2,05	2,08	138,00	8,00	12,5
3	106,41	20,0	16,7	113,40	6,00	5,77	103,86	24,0	53,0
5	102,01	27,7	23,1	111,45	9,70	9,01	100,00	41,0	59,7
10	96,11	39,9	32,8	108,40	18,00	16,44	98,20	80,0	63,8
15	94,49	48,9	37,6	106,50	24,90	22,94	97,90	87,0	64,7
20	93,38	56,1	40,6	105,25	31,30	29,09	97,87	89,0	64,8
25	92,90	62,1	42,2	104,30	37,30	35,29	97,86	90,0	64,8
30	92,89	66,2	42,5	103,60	42,85	41,65	97,85	90,5	64,8
35	92,85	68,9	42,5	103,00	47,85	47,24	97,85	90,6	64,8
40	92,81	70,9	42,5	102,55	52,60	52,41	97,80	90,6	64,8
45	92,80	72,6	42,5	102,15	57,35	56,69	97,80	96,6	64,8
50	92,74	74,0	42,5	101,75	62,10	61,00	97,80	90,7	64,8
55	92,73	75,2	42,5	101,50	66,80	65,31	97,80	90,7	64,8
60	92,70	75,4	42,5	101,20	71,45	69,47	97,78	90,7	64,9
65	92,69	75,4	42,5	101,00	75,50	73,64	97,70	90,7	65,2
70	92,65	75,6	42,5	100,80	79,15	77,65	97,65	90,7	66,3
75	92,62	75,6	42,52	100,65	82,60	81,57	97,80	90,7	67,8
80	92,61	75,3	42,52	100,50	86,05	95,35	97,95	90,7	70,5
85	92,60	75,3	42,52	100,35	89,55	89,21	98,00	90,7	74,4
90	92,50	75,35	42,82	100,25	93,00	93,03	98,04	90,8	79,5
95	94,08	75,40	45,40	100,15	96,50	96,59	98,52	92,37	87,45
97	95,86	76,75	53,65	100,12	97,95	97,87	99,03	94,15	91,80
99	98,23	78,75	80,5	100,05	99,35	99,34	99,65	97,30	97,00
100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ciecz, % mol. % mas.	Aceton - chloroform $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$			Chloroform - benzen $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$			Woda - fenol $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$		
	para - aceton		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - chloroform		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.	para - woda		$t, ^\circ\text{C}$ dla % mas.
	% mol.	% mas.		% mol.	% mas.		% mol.	% mas.	
0	0,00	0,00	80,60	0,00	0,00	182,0	0,00	0,00	
1	0,61	0,65	80,54	1,25	1,15	124,5	54,9	50,13	
3	2,02	2,02	80,40	3,75	3,67	110,6	71,0	66,22	
5	3,45	3,57	80,29	6,30	6,20	105,6	84,0	73,69	
10	7,38	7,82	79,95	13,00	12,61	101,8	88,9	82,90	
15	11,69	13,03	79,51	20,06	19,30	101,5	91,6	85,68	
20	16,02	19,39	79,10	27,22	25,91	101,4	93,2	86,72	
25	21,21	26,23	78,68	34,27	31,89	101,35	94,4	87,34	
30	27,40	33,08	78,21	41,46	39,37	101,30	95,3	87,34	
35	33,90	39,85	77,66	48,48	46,01	101,10	96,0	87,77	
40	40,68	46,56	77,11	54,88	52,52	100,95	96,45	88,19	
45	47,50	53,24	76,55	60,52	58,70	100,68	96,75	88,19	
50	54,47	60,23	75,90	65,86	64,54	100,56	96,95	88,19	
55	61,06	65,67	75,25	71,02	69,51	100,47	97,10	88,23	
60	66,79	70,83	74,67	75,58	74,22	100,39	97,25	88,23	
65	72,64	75,47	73,86	79,66	78,68	100,33	97,35	88,32	
70	77,98	79,83	72,91	83,43	82,83	100,28	97,40	88,40	
75	82,80	84,09	71,85	87,07	86,40	100,24	97,50	88,57	
80	87,13	88,22	70,65	90,47	89,70	100,14	97,51	88,66	
85	90,91	91,66	68,89	93,29	93,09	99,85	97,51	89,09	
90	94,24	94,61	66,70	95,72	95,63	99,61	97,54	90,33	
95	97,23	97,40	64,18	97,94	97,91	99,88	97,60	92,95	
97	98,41	98,43	63,10	98,74	98,73	99,92	97,75	94,75	
99	99,53	99,50	61,96	99,61	99,51	99,97	98,58	97,59	
100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

LITERATURA

- Bagaturow S. A.: „Osnowy teorii peregonki i rektifikacji”, Chimiya, Moskwa 1974.
- Billet R.: „Industrielle Destillation”, -Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- Bretsznajder S.: „Własności gazów i cieczy”, WNT, Warszawa 1962.
- Ciborowski J.: „Inżynieria chemiczna - inżynieria procesowa”, wyd. 2, WNT, Warszawa 1973.
- Gilliland E. R.: „Elements of Fractional Distillation”, McGraw-Hill, New York 1950.
- Hengstebeck R. J.: „Distillation - Principles and Design Procedures”, Reinhold Publ. Corp., New York 1961.
- Hobler T.: „Ruch ciepła i wymienniki”, wyd. 5, WNT, Warszawa 1979.
- Hobler T.: „Dyfuzyjny ruch masy i absorbery”, wyd. 2, WNT, Warszawa 1976.
- Hoppe K., Mittelstrass M.: „Grundlagen der Dimensionierung von Kolonnenböden”, Verlag T. Steinkopff, Dresden 1967.
- Kern D. Q.: „Process Heat Transfer”, McGraw-Hill, New York - Toronto - London 1950.
- Kirschbaum E.: „Destillier - und Rektifiziertchnik”, 4 Aufl., Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York 1969.
- Kuciel E.: „Projektowanie kolumn półkowych do wymiany masy za pomocą elektronowych maszyn cyfrowych”, Prace Nauk. Inst. Inżyn. Chem. i Urz. Ciepł. Pol. Wrocł., Nr 17, Wrocław 1973.
- „Najnowsze rozwiązania konstrukcyjne w budowie aparatury chemicznej 1967/1968” (rozdz. II, oprac. R. Koch), WNT, Warszawa 1969.
- Nelson W. L.: „Petroleum Refinery Engineering”, 4-th Ed., McGraw-Hill, New York - Toronto - London 1958.
- Normy branżowe dotyczące aparatury chemicznej, Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa.
- Orlicek A. F., Pöhl F.: „Hilfsbuch für Mineralöltechniker”, Bd. I, II, Springer Verlag, Wien 1951.
- Perry J. H. (Ed.): „Chemical Engineers' Handbook”, 5-th Ed., McGraw-Hill, New York - Toronto - London 1973.
- Pohorecki R., Wroński S.: „Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej”, WNT, Warszawa 1977.
- Serwiński M.: „Zasady inżynierii chemicznej - operacje jednostkowe”, WNT, Warszawa 1971.
- Van Winkle M.: „Distillation”, McGraw-Hill, New York - Toronto - London 1967.
- Ziótkowski Z.: „Destylacja i rektifikacja w przemyśle chemicznym”, wyd. 1, WNT, Warszawa 1966; wyd. 2, WNT, Warszawa 1978.

