

BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
Politechniki Warszawskiej

379

Maszynoznawstwo Chemiczne



Rozdział 12

Inż. St. Niewiadomski

Destylacja  
i aparaty destylacyjne

BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
Politechniki Warszawskiej

660.4

Warszawa 1946

Nakładem Koła Chemików

Studentów Politechniki Warszawskiej

KOŁO CHEMIKÓW  
Studentów Politechniki Warszawskiej  
Warszawa, Koszykowa 76



967

## Od wydawców.

Książka niniejsza ukazuje się jako pierwsza z dwunastu części, z których pozostałe są w opracowaniu. Czytelników przepraszamy bardzo za wszelkie usterki techniczne, spowodowane głównie marnym papierem, no i małą praktyką wydawców

Dziękujemy wszystkim, którzy przyczynili się do wydania tego skryptu, a w szczególności Panu prof. St. Niewiadomskiemu za jego opracowanie

KOŁO CHEMIKÓW  
Stud. Pol. Warszawskiej

§ 1. Słownictwo techniczne.

Opportune technologiczne, mające na celu rozdzielanie cieczy lub mieszanin cieczy na części składowe przez odparowywanie rozkładów i następnie skraplanie powstających oparów dla otrzymania nowych rozkładów zawierających większy procent jednego ze składników niż rozkład pierwotny nazywamy destylacją. Jeżeli rozdzielanie rozkładów na części składowe powyższym sposobem posunięte jest tak daleko, że w rezultacie są otrzymywane prawie czyste cieczki wchodzące w skład rozkładów, to tego rodzaju destylację nazywamy rektifikacją.

Zgodnie z powyższymi określeniami oporowazywanie składników rozkładów alkoholi etylowego w celu otrzymania spirytusu o większej mocy jest destylacją, natomiast oporowazywanie mające na celu otrzymanie wody "destylowanej" przez odparowanie wodnych rozkładów soli niekwaśnych nazywamy destylacją wody. Odparowywanie rozkładów cukru, soli kuchennej lub innych ciał stałych w celu otrzymania siłki z wodnych rozkładów tych substancji, również nie jest destylacją lecz wyparaniem.

Choć w praktyce destylacja i rektifikacja stosowane do rozkładów zawierających dwa lub trzy składniki, w praktyce technicznej destylacja dla rozkładów zawierających trzy lub więcej składników nie jest, destylacja

zadawania... w sposób dostatecznie uszczelniający

Dwie cieczki zmieszane ze sobą mogą zachowywać się w sposób... w sposób... w sposób...

- 1/ albo wzajemnie się rozpuszczają we wszelkich stosunkach, a więc mogą tworzyć roztwory o dowolnych składach procentowych /naprzykład benzenu i toluenu, chloroformu i acetonu, alkoholu etylowego i wody/.
- 2/ albo rozpuszczają się tylko częściowo, a więc tworzą roztwory o ograniczonym składzie procentowym /naprzykład woda i olej / $C_{17}H_{35}O_2$ / /
- 3/ albo zupełnie się wzajemnie nie rozpuszczają, wobec czego nie tworzą roztworów lecz zwykłe mieszaniny /naprzykład woda i olej/.

Dla każdego z tych trzech przypadków destylacja zachodzi w sposób... Najważniejszą pod względem... temperatury i nasycenia... jest destylacja... w której cieczki rozpuszczają się wzajemnie we wszelkich stosunkach i dlatego destylacja... w roztworach... w których cieczki rozpuszczają się częściowo... w których cieczki zupełnie się wzajemnie nie rozpuszczają... które charakteryzują się... temperatury, ciśnienia, składu procentowego... w tym w tym w tym

Zgodnie z regułą faz Gibbsa ilość stopni swobody  $S$ , którą posiada układ składający się z  $n$  składnikami i  $f$  faz określa się równaniem

$$S = n - f + 2$$

Stosując to równanie do roztworu dwóch ciał, rozpuszczających się wzajemnie we wszelkich stosunkach i uwzględniając, że w układzie są dwie fazy: ciekła i gazowa /roztwór i para nad nim/, otrzymamy, że ilość stopni swobody, którą posiada taki roztwór wynosi 2. Tym więc parametrami charakteryzującym stan roztworu dwóch ciał rozpuszczających się we wszelkich stosunkach można podawać wartości dowolne, pozostałe zaś zależą od wartości nadanych parametrom niezależnym.

4

Zakładając na przykład określony skład dla roztworu benzenu  $C_6H_6$  i toluenu  $C_7H_8$  i ciśnienie, pod którym zachodzi destylacja, otrzymamy temperaturę wrzenia i skład wydzielających się oparów. Zmieniając skład roztworu lub ciśnienie otrzymamy inną temperaturę wrzenia i inny skład pary.

Skład roztworu określa się zwykle w procentach molowych, lub w stosunkowych udziałach molowych, stężenie w procentach lub w stosunkowych udziałach wagowych; temperaturę mierzy się w  $^{\circ}C$ , a ciśnienie w mm słupa rtęci /mm Hg/ lub w  $\frac{kg}{cm^2}$ .

## § 2. Temperatura wrzenia roztworu

Temperatura wrzenia roztworu dwóch ciał zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od ciśnienia pary

Wzrost temperatury wrzenia w czasie ogrzewania, który obserwujemy, jest spowodowany przez zmianę ciśnienia atmosferycznego, która w czasie ogrzewania zmienia się w sposób następujący:

Jeżeli ciśnienie atmosferyczne i temperatura wrzenia zmieniają się w ten sposób, że pod wpływem wzrostu ciśnienia temperatura wrzenia nie zmienia się, a wręcz może się zwiększyć.

Zależność temperatury wrzenia od ciśnienia atmosferycznego i od temperatury powietrza w czasie ogrzewania jest następująca: Im większe jest ciśnienie atmosferyczne, tym wyższa jest temperatura wrzenia. Wzrost temperatury wrzenia jest spowodowany przez zmianę ciśnienia atmosferycznego, która w czasie ogrzewania zmienia się w sposób następujący: Im większe jest ciśnienie atmosferyczne, tym wyższa jest temperatura wrzenia. Wzrost temperatury wrzenia jest spowodowany przez zmianę ciśnienia atmosferycznego, która w czasie ogrzewania zmienia się w sposób następujący: Im większe jest ciśnienie atmosferyczne, tym wyższa jest temperatura wrzenia.



Wzrost temperatury wrzenia w czasie ogrzewania, który obserwujemy, jest spowodowany przez zmianę ciśnienia atmosferycznego, która w czasie ogrzewania zmienia się w sposób następujący: Im większe jest ciśnienie atmosferyczne, tym wyższa jest temperatura wrzenia. Wzrost temperatury wrzenia jest spowodowany przez zmianę ciśnienia atmosferycznego, która w czasie ogrzewania zmienia się w sposób następujący: Im większe jest ciśnienie atmosferyczne, tym wyższa jest temperatura wrzenia.

w temperaturze  $80,5^{\circ}\text{C}$ , czysty toluen pod tym ciśnieniem wrze w temperaturze  $110,6^{\circ}\text{C}$ , roztwory zaś tych cieczy posiadają temperaturę wrzenia pośrednią pomiędzy temperaturami wrzenia benzenu i toluenu, przy czym zawierające dużo toluenu posiadają temperatury wrzenia wyższe od zawierających dużo benzenu. Roztwór na przykład zawierający 20% benzenu i 80% toluenu wrze, jak widać z wykresu, w temperaturze około  $105^{\circ}\text{C}$ , roztwór zaś zawierający 80% benzenu i 20% toluenu wrze w temperaturze około  $85^{\circ}\text{C}$ .

Podobne wykresy zależności temperatury wrzenia roztworu od jego składu, jak roztwory benzenu i toluenu posiadają roztwory cieczo, których własności chemiczne są podobne i cząsteczki ich nie wywierają żadnego oddziaływania na siebie, jak na przykład roztwory tlenu i azotu, amoniaku i wody, kwasu octowego i wody, a więc roztwory podlegające prawu Raoult'a.

Cieczo, których własności chemiczne bardzo się różnią, tworzą roztwory, posiadające przy pewnych zawartościach procentowych składników, temperatury wrzenia znacznie niższe lub znacznie wyższe od temperatur wrzenia obu składników roztworu.

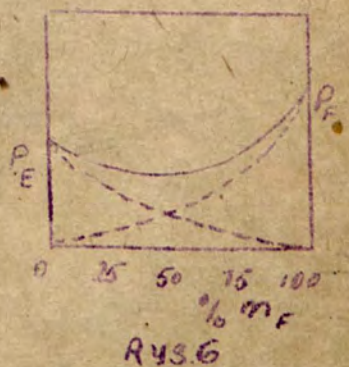
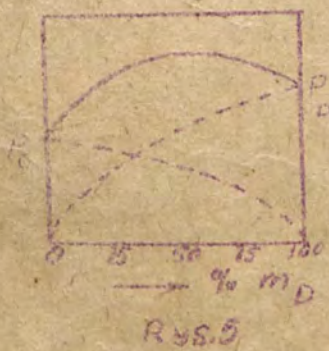
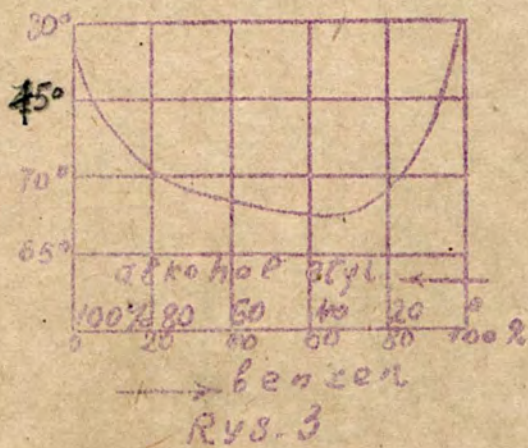
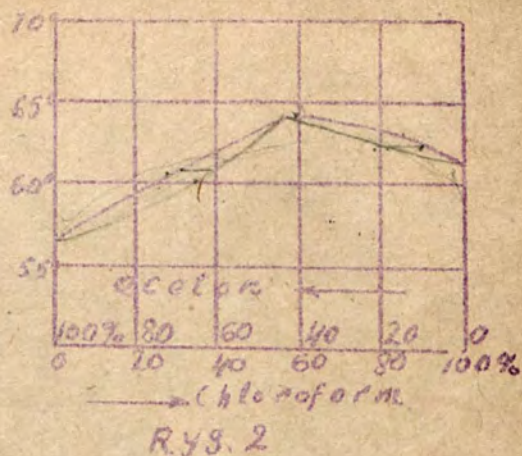
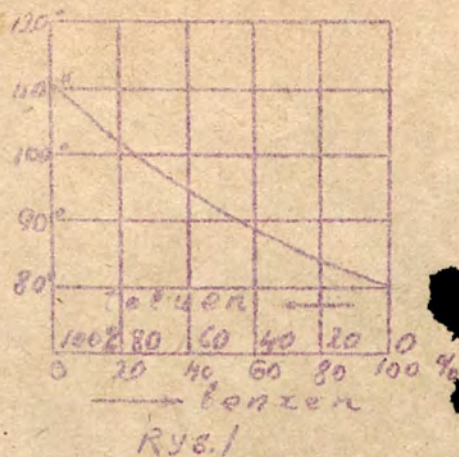
Roztwory z minimum temperatury wrzenia tworzą cieczo: woda i chlorowódz / $\text{HCl}$ /, woda i kwas azotowy / $\text{HNO}_3$ /, chloroform / $\text{CHCl}_3$ / i aceton / $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ / i inne. Roztwory z minimum temperatury wrzenia są cieczo: woda i alkohol etylowy / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /, alkohol metylowy / $\text{CH}_3\text{OH}$ / i aceton / $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ /, alkohol metylowy / $\text{CH}_3\text{OH}$ / i benzen / $\text{C}_6\text{H}_6$ / i a.



Na rysunkach 2 i 3 podane są wykresy zależności temperatur wrzenia roztworów od ich składów procentowych dla roztworów chloroformu  $(\text{CHCl}_3)$  i acetonu  $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$  /rys. 2/, benzenu  $(\text{C}_6\text{H}_6)$  i alkoholu etylowego  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  /rys. 3/ i wykresy tych układów, że roztwór chloroform-aceton /Rys. 2/ zawierający 62% chloroformu i 38% acetonu posiada maksymalną temperaturę wrzenia wynoszącą  $54,5^\circ\text{C}$ , gdy temperatura wrzenia czystego acetonu wynosi  $56,5^\circ\text{C}$ , a czystego chloroformu  $61,2^\circ\text{C}$ . Roztwór benzenu-alkohol etylowy /Rys. 3/ zawierający 68% benzenu i 32% alkoholu etylowego wrze w temperaturze najniższej, która wynosi  $67,6^\circ\text{C}$ , a więc jest znacznie niższe od temperatur wrzenia obu składników /benzen wrze w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , a alkohol etylowy w temperaturze  $78,4^\circ\text{C}$ /.

Prężność wydzielających się z roztworu wrzącego oparów równa się zgodnie z prawem Daltona sumie prężności cząstkowych par poszczególnych składników. Dla wielu roztworów istnieje liniowa zależność ciśnienia nad roztworem, wrzącym w określonej stałej temperaturze, od składu /na przykład dla roztworu benzenu i toluenu/. Są jednak roztwory dla których krzywe wykazujące zależność ciśnienia, pod którym zachodzi wrzenie roztworu w stałej temperaturze od jego składu posiadają minimum /na przykład roztwór benzenu i alkoholu etylowego/ albo maksimum /na przykład roztwór kwasu azotowego i wody/.

Na rysunku 4 przedstawiona jest prostokątna zależność ciśnienia, pod którym zachodzi wrzenie roztworu /rys. 4/ od składu roztworu. Na wykresach 5 i 6





krzywa wyrażająca zależność ciśnienia nad roztworem od jego składu posiada maksimum /dla roztworu cieczy C i D/ lub minimum /dla roztworu cieczy E i F/. Na wykresach powyższych linia przerywana wyraża ciśnienie cząstkowe, poszczególnej składowej rozpuszczonej.



Im przebieg par wydzielających się z cieczy jest wyższy, tym temperatura wrzenia cieczy jest niższa i dlatego poniższy wykresami wyrażającymi temperatury wrzenia oraz ciśnienie roztworów jako funkcja ich składu zachodzi taka zależność, że minimum temperatury wrzenia roztworu odpowiada maksimum ciśnienia, pod którym zachodzi wrzenie

§ 3. Wykresy równowagi

Jeżeli weźmiemy roztwór dwóch cieczy A i B o właściwościach chemicznych odległych od siebie, zawierający <sup>mm</sup> cieczy B wrzącej pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze  $t_B$  i (100-m) % cieczy A, dla której temperatura wrzenia pod tym ciśnieniem jest wyższą i wynosi  $t_A$  i będącym ten roztwór ogrzewać, to w pewnej określonej temperaturze  $t$  zacznie, jak było wyrażone w poprzednim § od jego składu nastąpi wrzenie roztworu. Para, która się wydźwignie z wnętrza cieczy będzie posiadać cząsteczkami obu składników roztworu, allowing ogrzewać roztwór, a przez to podnosząc jego temperaturę zwiększamy prężność par mieszanych jego składników.

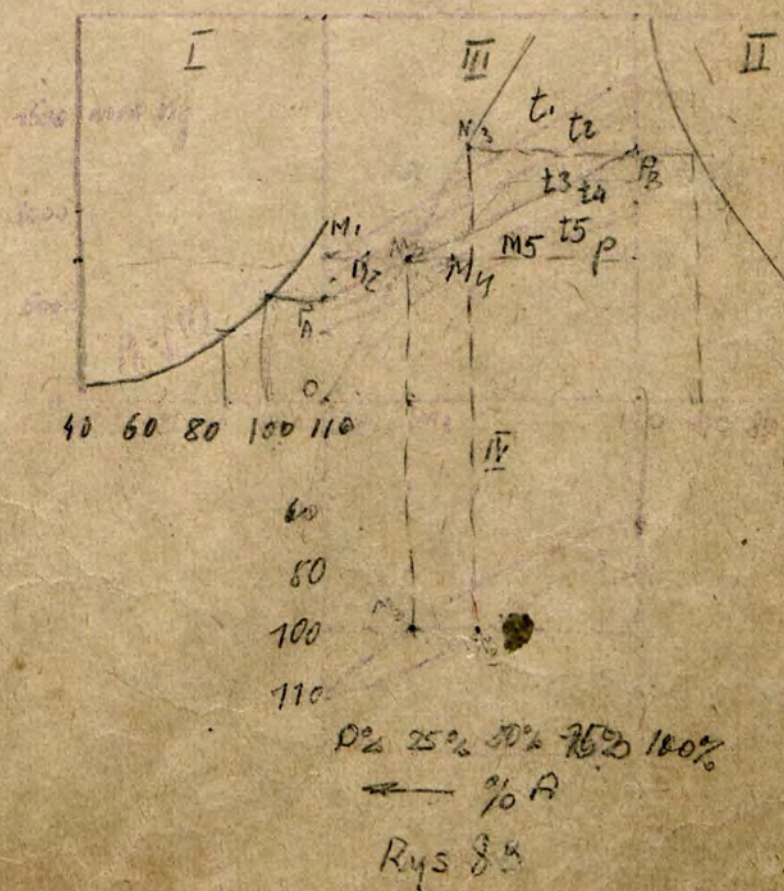
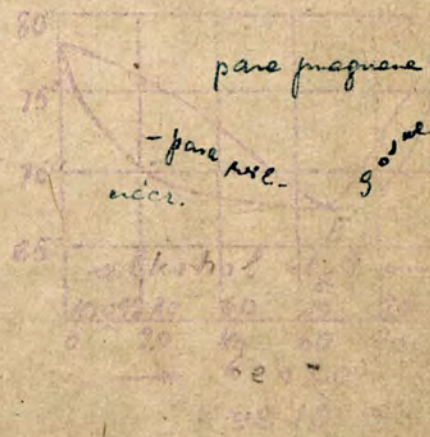
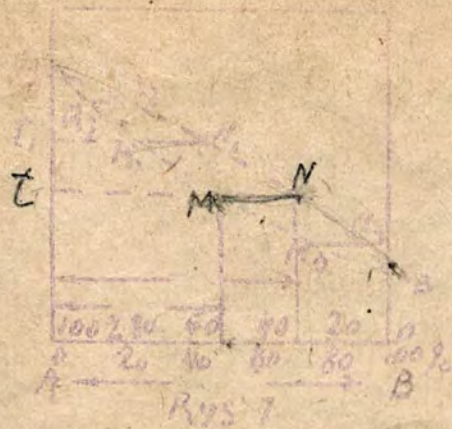


Prężność par substancji mieszanych wzrasta kuśmiej jak każda z podzieleniem się temperatury niż wyżej

Wznajęcych wskutek czego wydzielająca się para będzie zawierała większy procent składnika wrzącego w niższej temperaturze niż posiada go roztwór parujący.

Oznaczając ilość składnika B w parze przez  $n\%$  a ilość składnika A przez  $(100-n)\%$  będziemy mogli proces parowania roztworu rozpatrzyć na wykresie /rys 7/, na którym skład cieczy wrzącej w temperaturze  $t$  przedstawiany jest punktem M a skład pary wydzielającej się z powyższej cieczy punktem N. Odcinek izotermy NM wyraża stan równowagi między fazą ciekłą, a gazową. Dla każdego roztworu posiadającego w fazie ciekłej inny skład nie rozpatrywamy poprzednio otrzymanym na wykresie dane punkty /na przykład  $N_1$  i  $M_1$ ,  $N_2$  i  $M_2$ / /rys 7/, charakteryzujące skład i temperaturę pary i cieczy będących ze sobą w równowadze. Jeżeli przez punkty N,  $N_1$ ,  $N_2$ ..., oraz przez punkty M,  $M_1$ ,  $M_2$ ... poprowadzimy linie, to otrzymamy wykres równowagi między dwiema fazami polegający z jednej strony o wydzielająca się z niego para. Wykres ten nierzadko nazywamy "korka".

Na rysunku 8 podany jest wykres równowagi pomiędzy fazą ciekłą a gazową pod ciśnieniem atmosferycznym dla mieszaniny benzenu ( $C_6H_6$ ) i toluenu ( $C_7H_8$ ), a na rysunku 8a wykres równowagi pod różnymi ciśnieniami dla roztworu benzenu z metaksylenem ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ). Z tego ostatniego wykresu /rys 8a/ wynika, że wykresy równowagi pod różnymi ciśnieniami są przesunięte względem siebie oraz nie odle-





ciężko parujący krzywał wyrażającym udział pary i cieczy  
 zmienia się ze wzrostem ciśnienia, kształt zaś wykresu  
 dla różnych ciśnień jest jaśniejszy.

Podobne wykresy równowagi jak benzen i metaksylen  
 lub benzen i toluen posiadają roztwory, do których można  
 stosować prawo Raoult'a, jak roztwory: tlen i azot, amoniac  
 i woda, pentan  $CH_3(CH_2)_3CH_3$  i heksan  $CH_3(CH_2)_4CH_3$   
 i tzn.

Wykresy równowagi dla roztworów różnych cieczy  
 sporządzane bywają na podstawie danych doświadczalnych.  
 Jeżeli zaś rozstrój podlega prawu Raoult'a, wykres równo-  
 wagi można wykonać opierając się na rozważaniach teore-  
 tycznych.

Niech roztwór dwóch cieczy **A** i **B** podlega prawu  
 Raoult'a. Oznaczmy zawartość procentową składnika nizej  
 znajdującego w cieczy przez  $n$ , zawartość tego składnika w pa-  
 rze przez  $n_1$ , a przewodność par w badanej temperaturze obu  
 składników roztworu przez  $P_A$  i  $P_B$ , ich ciśnienia cząstkowe  
 nad roztworem przez  $p_A^0$  i  $p_B^0$ , ciśnienie zaś ciążarycz-  
 ne przez  $p$ . Wtedy według prawa Raoult'a  $p_A^0 = P_A \cdot \frac{n}{100}$ ,

$p_B^0 = P_B \cdot \frac{100-n}{100}$ , a drugiej strony według prawa Avogadro  
 $\frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{n}{100-n}$ , wobec czego  $\frac{n}{1} = \frac{p_A^0}{P_A} \cdot \frac{100-n}{100}$  lub  $n = \frac{p_A^0}{P_A} \cdot \frac{100-n}{100}$

Jeżeli znamy już zależności funkcjonalne pomiędzy  
 temperaturą a przewodnością pary każdego ze składników, to  
 na podstawie powyższego równania sporządzamy wykres rów-  
 nowagi pomiędzy fazą ciekłą i gazową w sposób podobny do  
 rysunku 10. Rysunek ten składa się z czterech związanych  
 ze sobą części.



Wykresy I i II przedstawiają po torach  $p_1$  to krzywe  
 przężności par składników A i B w zależności od tempera-  
 tury. Wykres III przedstawia dla różnych temperatur za-  
 leżność ciśnienia, pod którym zachodzi wrzenie roztworu  
 w zależności od jego składu. Sporządzony go w sposób na-  
 stępujący. Na lewej osi pionowej układamy ciśnienie, pod  
 którym wrze w danej temperaturze  $t$  (naprzykład  $t_3 = 100^\circ\text{C}$ )/  
 składnik A, a na prawej ciśnienie, pod którym wrze  
 wrzenie w tej samej temperaturze składnika B. Łącząc  
 otrzymane w ten sposób punkty  $p_A$  i  $p_B$  ze sobą łączymy  
 mieli izotermą  $t_3$ , wyrażającą ciśnienie, pod którym wrze  
 roztwór w temperaturze  $t$  w zależności od składu. W sposób  
 identyczny zostały narysowane i pozostałe izotermy na wy-  
 kresie III.

Przechodząc na tym wykresie izobary  $p$  otrzymamy szereg  
 punktów  $M_1, M_2, M_3, \dots$ , które wyznaczają składy pro-  
 centowe roztworów ciekłych wrzących pod ciśnieniem  $p$  w  
 temperaturach  $t_1, t_2, t_3, \dots$ . Skład procentowy pary może-  
 my wyznaczyć z równania  $n = m \frac{p}{p_1}$  albo rachunkowo, albo  
 graficznie, sposób graficzny przedstawiony jest na wykre-  
 sie III (ryc. 88).

Jeżeli chcemy wyznaczyć skład pary wydzielającej  
 się z roztworu wrzącego w temperaturze  $t$  (naprzykład  
 $100^\circ\text{C}$ ) prowadzimy przez punkt  $a$  leżący na izotermie  $t_3$   
 i początek układu współrzędnych  $O$  prostą  $OM_3$ , aż do prze-  
 cięcia się w punkcie  $N_3$  z linią poziomą odpowiadającą ciś-  
 nieniu, pod którym wrze składnik B w temperaturze  $t$ . Punkt

$H_2$  wyznacza skład pary. Reversując punkty  $M_2$  i  $N_2$  na odpowiedniej łodzi i z wykresu IV otrzymamy odciętek izotermny  $M_2$ ,  $N_2$  wyrażający stan równowagi pomiędzy parą i cieczą dla roztworu wznoszącego w tej temperaturze pod ciśnieniem  $p$ . W podobny sposób można wyznaczyć dowolną ilość punktów wykresu, a więc narysować wykres równowagi dla roztworu cieczy A i B.

Roztwory dwóch cieczy, których właściwości chemiczne wykazują znaczne różnice, a więc roztwory dla których wykresy zależności temperatury wrzenia od składu posiadają maksimum lub minimum mają wykresy równowagi pomiędzy fazą gazową i ciekłą więcej skomplikowane niż rozpatrywane poprzednio wykresy dla benzenu i toluenu lub benzenu i metakryleu. Dla przykładu na rysunku 9 podany jest wykres dla roztworu chloroformu ( $CHCl_3$ ) i acetonu ( $CH_3COCH_3$ ) posiadający maksimum temperatury wrzenia, a na rysunku 10 dla roztworu benzenu ( $C_6H_6$ ) i alkoholu etylowego ( $C_2H_5OH$ ) posiadający przy pewnym składzie minimum temperatury wrzenia.

Wykresy z maksimum i minimum temperatury wrzenia składają się, jak widać z wykresów /Rys. 9/ i /Rys. 10/ z dwóch tyków wychodzących się w punkcie charakteryzującym stan roztworu wznoszącego w temperaturze maksymalnej lub minimalnej.

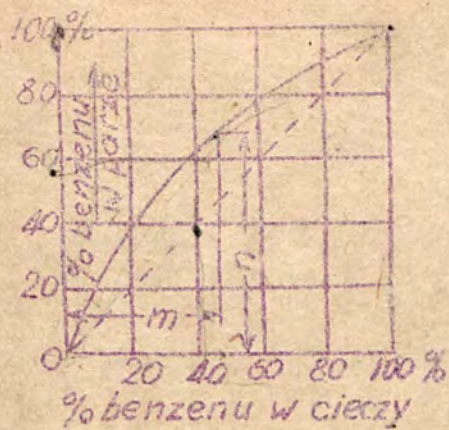
Na wszystkich wykresach równowagi pomiędzy roztworem ciekłym, a parą rozpatrywanych poprzednio /Rys. 7/ i /Rys. 8/, /Rys. 9/, /Rys. 10/ pole na wykresie pod kropką

00104 przedstawia walcik ciekły w temperaturze niskiej  
od temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym, po-  
to nad skrajną górą przedstawia parę przetrzoną, po-  
nad północny kraj, to przedstawia parę wilgotną, to jest  
parę lawirującą, kropkami ciekły.

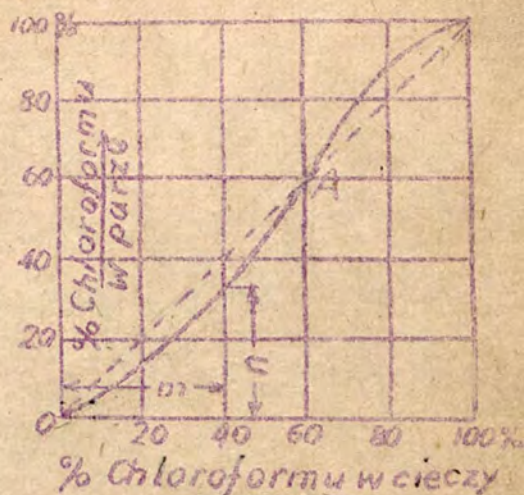
Wpróba wykresów równowagi pomiędzy fazami ciekła  
i gazową związków poprzednie sporządzone bywają dla  
wartości inna mniej wygodne dla uchwycenia procesów wy-  
kresy przedstawiane na rysunku 11, dla roztworu benzenu-  
alkohol, na rys. 12 dla roztworu octanu-alkohol i na rys.  
13 dla roztworu benzenu - alkohol etylowy.

Na wykresach tych odłożone są zawartości procento-  
we jednego ze składników /zwykle wziętego w większej tem-  
peraturze/ w roztworze ciekłym na osi poziomej, a w parze  
na osi pionowej. Na wykresach powyższych widać, że ciekły  
zawiera więcej jednego ze składników jest w równowadze z  
parą zawierającą więcej składnika.

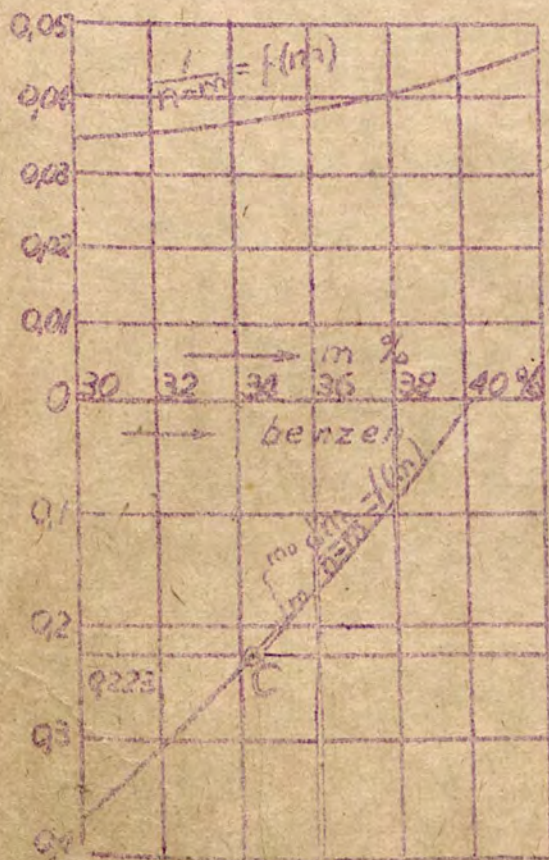
Wprowadzając wykresy równowagi pomiędzy ciekłym roz-  
tworem a parą możemy także sporządzić na podstawie wykres-  
ów powyższych. Zakładając, że roztwór ciekły zawiera  
mniej jednego ze składników, korynując bezcelem, wyznaczony  
na wykresie powyższym /Rys 8/ izoterma,  $M$  i  $N$  i do wy-  
kresy zawieszają procentowy, a także składnik w fazie gazo-  
wej. Określając zastępczo szeregi założonych wartości  $m$  na  
osi poziomej, a odmierzone z wykresu powyższego odpowia-  
dające im wartości  $n$  na osi pionowej otrzymamy wprowadzając  
te wykresy równowagi /Rys 11/.



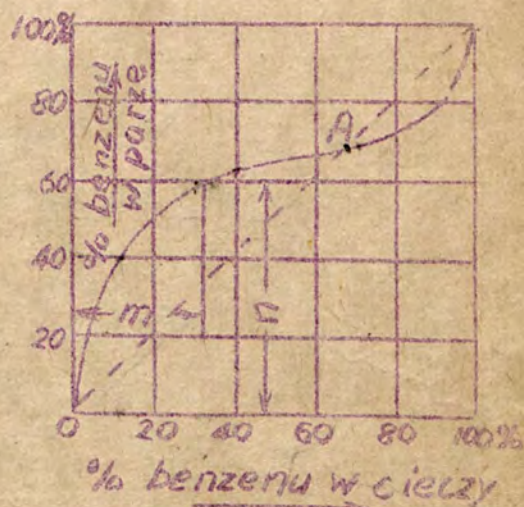
Rys 11



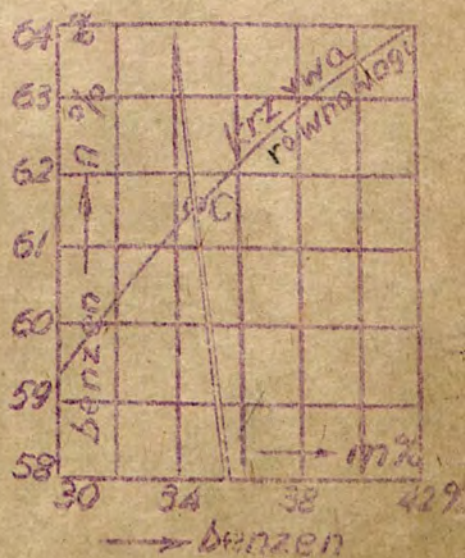
Rys 12



Rys 15



Rys 13



Rys 16



#### § 4. Roztwory azotropowe.

Rozpatrując wykresy równowagi dla układów chlorek-form-acetol /Rys. 9/ i benzen-alkohol etylowy /Rys. 10/ zachowujemy, że na obu wykresach krzywe wyrażające zależność składu pary od temperatury są styczne przy temperaturze maksymalnej dla roztworu chlorek-form-acetol, a przy minimalnej dla roztworu benzen-alkohol etylowy z krzywymi wyrażającymi skład roztworu ciekłego. Wynika z tego, że skład parów wydzielających się z roztworu wrzącego w temperaturze maksymalnej lub minimalnej jest taki sam, jak skład roztworu ciekłego.

Roztwór który posiada skład pary identyczny ze składem cieczy nosi nazwę a z e o t r o p o w e g o, skład tego roztworu - składem azotropowym, temperatura wrzenia - temperaturą azotropową, a punkt na wykresie, w którym stykają się obie krzywe /punkt A/ - punktem azotropowym.

Na uproszczonych wykresach równowagi punkt azotropowy leży na przecięciu się krzywej wyrażającej równowagę pomiędzy fazami z przelotną, narysowaną na wykresach linią przerywaną /Rysunki 12 i 13/; jest to punkt przecięcia krzywej równowagi.

Punkt azotropowy, a więc temperatura wrzenia i skład roztworu azotropowego zależą od ciśnienia, pod którym zachodzi wrzenie roztworu. Podnosząc lub obniżając ciśnienie można punkt azotropowy przesunąć na wykresie w pożądanym kierunku.

Naprztykład dla alkoholu etylowego i wody ze wzro-  
stem ciśnienia skłód anotropowy przemowa się w kierunku  
wody, a ze spadkiem w kierunku alkoholu etylowego, jak to  
widac z poniższej tabelicy.

ciężnienie	1450	1100	760	400	200	150	100 mmHg
temperatura	95,3	87,8	78,1	62,8	47,8	42,0	34,2 °C
alkohol etyl.	89,0	89,3	90,0	91,4	92,8	96,2	99,6 % mol
woda	11,0	10,7	10,0	8,6	6,2	3,8	0,4 % mol

Ażeby wyjaśnić, jaki wpływ wywiera zjawisko anetro-  
pji na destylację, rozpatrzmy najpierw przebieg destylacji  
roztworu dwóch cieczy nie posiadających punktu anotropo-  
wego, których wykres równowagi przedstawiony jest na rycin-  
ce 7.

Jeżeli będziemy ogrzewać stopniowo ciekły roztwór  
tych cieczy zawierający  $x\%$  moli składnika B, to w tem-  
peraturze  $t$  nastąpi wrzenie roztworu. Opary wydzielające  
się w chwili rozpoczęcia się wrzenia będą posiadały w tem-  
peraturze  $t$  zupełnie określony skład odpowiadający na wy-  
kresie punktowi N, a więc będą zawierały  $x\%$  moli skład-  
nika B.

Wobec tego, że opary są bogatsze w składnik B niż  
roztwór ciekły, z którego się wydzielają, w miarę tego,  
jak ciecz paruje, skład jej zmienia się, zawartość procent-  
owa składnika B w roztworze ciekłym maleje, temperatura  
wrzenia wzrasta tego rośnie, a stan równowagi podlegający  
związującym roztworu, a wydzielającą się parą przesunąć się

na wykresie /Rys.7/ w górę w miarę trwania destylacji wyrasta się po kolei izotermami  $x_1$ ,  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_2$  i t.d. Wiadomo więc, że z biegiem czasu roztwór ciekły wyczerpuje się ze składnika B, wrzącego w niższej temperaturze, a skład jego coraz więcej zbliża się do sto procentowej zawartości składnika A. Przenywając destylację w odpowiednim momencie można otrzymać roztwór ciekły lub opary o dowolnie niskiej zawartości procentowej składnika niższego. W wypadku gdy odparowujemy roztwór o składzie azeotropowym, skład wydzielającej się pary jest identyczny ze składem ciekłego roztworu, wobec czego zawartości procentowe obu składników w roztworze nie ulegają zmianie, temperatura wrzenia jest stałą i roztwór wrze w tych warunkach /w stałej temperaturze i przy stałym składzie/ tak długo, dopóki ostatnia jego kropla nie zamieni się na parę. Roztworów więc o składzie azeotropowym nie można rozdzielić na cieczce składowe przy pomocy destylacji.

Roztworów dwóch cieczy, które na wykresie równowagi posiadają punkt azeotropowy z maksymalną temperaturą wrzenia, jak chloroform i aceton /Rys.9/ nie można również rozłożyć na części składowe i w tym przypadku, gdy skład roztworu różni się od składu azeotropowego, albo - wiam, niezależnie od tego czy roztwór zawiera większy czy mniejszy procent chloroformu od roztworu azeotropowego, w miarę tego jak roztwór paruje, składy cieczy i pary coraz więcej zbliżają się do składu azeotropowego /Rys.9/, po osiągnięciu którego roztwór, jak było wyjaśnione po -



przedeń, wrze w stałej temperaturze i przy niezmiennym składzie.

Jeżeli odparowujemy roztwór dwóch cieczy, które na wykresie równowagi posiadają punkt azeotropowy z minimalną temperaturą wrzenia, jak roztwór benzenu i alkoholu etylowego, to, w miarę tego, jak roztwór paruje, składy cieczy i pary oddalają się od składu azeotropowego, jak to wynika z wykresu na rysunku 10, i zależnie od tego czy roztwór odparowywany posiada więcej benzenu niż azeotropowy czy mniej skład jego zbliża się do stuprocentowej zawartości benzenu lub alkoholu etylowego, a więc i w tym przypadku nie można rozdzielić drogą destylacji roztworu na jego części składowe.

Niezależnie od tego czy na wykresie równowagi roztwór posiada punkt azeotropowy z maksymalną czy z minimalną temperaturą wrzenia nie można przez destylację otrzytać z roztworu zawierającego mniej jednego ze składników niż roztwór azeotropowy takiego roztworu, który by był bogatszy w ten składnik od roztworu azeotropowego.

Zjawisko azeotropii, jak wynika z powyższego, znacząco komplikuje rozdzielanie roztworów na części składowe, żeby usunąć jego wpływ ujemny na przebieg destylacji starają się przesunąć punkt azeotropowy na wykresie równowagi w kierunku pożądanym, prowadząc destylację pod zwiększonym lub zmniejszonym ciśnieniem. Destylując naprzykład roztwór alkoholu etylowego i wody pod ciśnieniem 760 mm Hg

otrzymamy destylat o składzie azeotropowym zawierający 95,84% wagowych /90% molowych/ alkoholu, gdy zaś obniżymy ciśnienie do 100 mm Hg otrzymamy o składzie azeotropowym destylat będzie zawierał 99,84% wagowych /99,6% molowych/ alkoholu etylowego, a więc otrzymamy alkohol prawie pozbawiony domieszki wody.

### § 5. Destylacja frakcjonowana i destylacja w równowadze.

Destylacja może być ciągłą i periodyczną. Przy destylacji ciągłej do ogrzewanego aparatu destylacyjnego doprowadzamy przez cały czas trwania destylacji roztwór surowy /surówkę/ oraz odprowadzamy parę /destylat/ bogatszą i roztwór pozostały biedniejszy w składnik wrzący w niższej temperaturze niż surówka. Ilości doprowadzanej surówki oraz jednocześnie odprowadzanego destylatu i cieczy wyczerpanej są tak dobrane, że skład destylatu i cieczy wyczerpanej są przez cały czas destylacji stałe. Przy destylacji periodycznej roztwór surowy wprowadza się jednorazowo do kotła destylacyjnego przed rozpoczęciem destylacji, a ciecz wyczerpana odprowadzana jest po jej zakończeniu, samą zaś destylację można prowadzić kilkoma sposobami.

Pierwszy polega na tym, że opary wydzielające się z wrzącego roztworu odprowadzane są z kotła destylacyjnego bezpośrednio po ich powstaniu do skraplacza, gdzie się kondensują. Otrzymany destylat zbiera się w jednym lub kilku zbiornikach tak zwanych odbieralnikach. Wobec



ze skład oparów zmienia się w miarę wyzzerpywania  
roztworu surowego pierwazę porcje czyli frakcja de-  
stylatu zawierają więcej składnika wrzącego w niższej  
temperaturze niż następane i dlatego zbierane są oddziel-  
nie. Tęgo rodzaju destylacja nosi nazwę frakcjonowanej.

Drugi sposób prowadzenia destylacji periodycznej  
oparty jest na równowadze w temperaturze wrzenia pomię-  
dzy fazą ciekłą a gazową. Polega on na odparowywaniu  
pewnej ilości roztworu bez odprowadzania oparów z kotła  
destylacyjnego, wskutek czego opary, będąc w ciągłym kon-  
takte z cieczą, posiadają skład odpowiadający warunkom  
równowagi ich z pozostałym w kotle roztworem. Para odpro-  
wadza się z kotła destylacyjnego do skraplacza dopiero  
wtedy, gdy została odparowana oznaczona góry ilość roz-  
tworu. Tęgo rodzaju destylację niektórzy nazywają desty-  
lacją w równowadze, inni destylacją rzutową. Destylację  
tę można prowadzić i w inny sposób, a mianowicie ogrze-  
wając pod ciśnieniem roztwór ciekły prawie do temperatu-  
ry wrzenia i wprowadzając go następnie przez wentyl re-  
dukcyjny do zbiornika z niskim ciśnieniem /parownika/,  
gdzie wskutek obniżenia ciśnienia część roztworu wyparu-  
je, a wytworzona w ten sposób para posiada skład odpowia-  
dający warunkom równowagi z niewyparowanym ciekłym roz-  
tworem.

Trzeci sposób prowadzenia destylacji periodycznej  
polega na tym, że część powstających podczas parowania  
oparów po skropleniu ich wprowadzają z powrotem, jako tak

zwaną flegmą, do aparatu destylacyjnego w taki sposób, aby cieczą z góry flegma była w kontakcie z unoszącymi się do góry oparami. W ten sposób prowadzona destylacja okresowa daje możliwość utrzymywania prawie czystych składników roztworu nazywa się rektyfikacją periodyczną.

Stosując destylację periodyczną, często należy obliczać jaki skład będzie posiadał destylat i ciecz wyczerpana jeżeli z roztworu surowego o znanym składzie odparujemy określoną ilość pary lub na odwrot - jaką część roztworu surowego należy odparować, ażeby otrzymać destylat lub ciecz wyczerpaną o pożądanym składzie.

Ażeby rozwiązać powyższe zagadnienia dla wypadku destylacji frakcjonowanej przeprowadzamy następujące rozumowania.

Jeżeli w aparacie destylacyjnym mamy przed rozpoczęciem destylacji  $M_0$  moli roztworu dwóch cieczy A i B, zawierającego  $m_0\%$  niżej wrzącego składnika B, a po zakończeniu destylacji w aparacie destylacyjnym pozostało  $M_1$  moli roztworu zawierającego  $m_1\%$  składnika B, to po upływie od początku destylacji pewnego okresu czasu w aparacie destylacyjnym będzie  $M$  moli roztworu zawierającego  $m\%$  niżej wrzącego składnika B. Następnie w przeciągu określonego naszego okresu czasu wskutek odparowania  $dm$  moli, ilość roztworu w aparacie zmniejszy się do  $M - dm$  moli zawierających  $m - dm\%$  składnika B. Opary, które się wydzielili z roztworu w ilości  $dm$  moli zawierają  $dm u\%$  składnika B w niższej temperaturze.

Układając bilans dla składnika B otrzymamy następujące równanie

$$M \cdot \frac{n}{100} = (M - dm) \cdot \frac{n - dn}{100} + dm \cdot \frac{n}{100}$$

Otwierając nawiasy i upraszczając będziemy mieli

$$n \cdot dM - n \cdot dM - M \cdot dn + dM \cdot dn = 0$$

odrzucając ostatni wyraz jako nieskończenie małą wielkość drugiego rzędu i przekształcając dostaniemy

$$\frac{dM}{M} = \frac{dn}{n-n}$$

Całkując powyższe równanie w granicach od momentu rozpoczęcia destylacji aż do chwili zakończenia otrzymamy ostatecznie równanie

$$\ln \frac{M_0}{M_1} = \int_{n_1}^{n_0} \frac{dn}{n-n}$$

które znane jest pod nazwą równania Rayleigha'sa.

Z równania powyższego, jeżeli znany jest wykres równowagi dla roztworu cieczy A i B, można obliczyć albo skład destylatu i skład cieczy wyczerpanej, gdy podana jest ilość odparowanej pary  $M_0 - M_1$ , albo skład początkowy roztworu  $n_0$ , albo inne mole  $M_0 - M_1$  roztworu należy odparować ażeby otrzymać destylat o określonym składzie.

Przykład 1. Ciężkie mole roztworu benzenu i alkoholu etylowego zawierającego 40% benzenu poddano destylacji frakcjonowanej i otrzymano dwa mole destylatu. Określić skład procentowy destylatu i pozostałego roztworu.

Dla rozwiązania powyższego przykładu należy obliczyć całkę:

$$\int_{n_1}^{n_0} \frac{dn}{n-n}$$

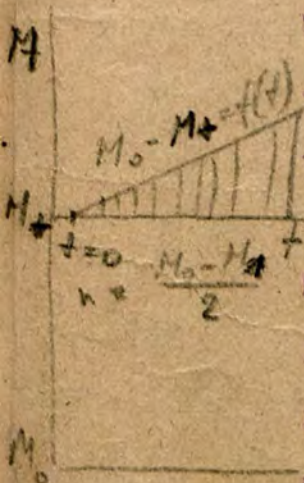
Wobec tego, że zależności pomiędzy składem pary a składem cieczy dla roztworu benzenu i alkoholu etylowego

znana jest w postaci wykresu równowagi /rys.15/, będziemy rozwiązywać powyższą całkę metodą graficzną. W tym celu, odczytując na wykresie podanym na rys.15, dla różnych wartości  $m$  odpowiadające im wartości  $n$ , obliczamy szereg wartości dla ułamka  $\frac{1}{n-m}$  i wykreślamy krzywą  $\frac{1}{n-m} = f(m)$  /rys.15/. Planimetrując następnie pole pod tą krzywą w granicach od różnych wartości  $m$  do  $m_0 = 40\%$ , mamy szereg wartości dla całki  $\int_m^{m_0} \frac{dm}{n-m}$  i wykreślamy krzywą  $\int_m^{m_0} \frac{dm}{n-m} = f(m)$  /rys.15/. Punkt przecięcia się tej krzywej z prostą równoległą do osi  $m$  przeprowadzoną w odległości od niej równej  $\ln \frac{M_0}{M_1} = \ln \frac{10}{10-2} = \ln 1,25 = 0,223$  wyznacza  $m_1$ , czyli ilość procentową benzenu w pozostałym po zakończeniu destylacji roztworze.

Z wykresu odczytujemy, że  $m_1 = 34,4\%$ , wobec czego w roztworze pozostało  $M_1 = 8 \cdot \frac{34,4}{100} = 2,752$  mola benzenu, oddestylowane zaś  $M_0 - \frac{M_1}{100} = 10 - \frac{2,752}{100} = 9,97248$  mola; destylat więc zawiera  $\frac{2,752}{9,97248} = 27,6\%$  benzenu i  $37,6\%$  alkoholu etylowego.

Przykład II. Jaka ilość roztworu benzenu i alkoholu etylowego o składzie 40% benzenu i 60% alkoholu należy odparować, aby zawartość alkoholu w pozostałym roztworze wynosiła 70%, jeżeli początkowa ilość roztworu wynosi 15 moli.

Podstawiając do równania Rayleigha'skiego zamiast  $m_0$ ,  $m_1$  i  $M_0$  odpowiednie wartości liczbowe, podane w warunkach zadania, a wiadomo, że  $m_0 = 40\%$ ,  $m_1 = 100 - 70 = 30\%$  i  $M_0 = 15$  moli otrzymamy  $\ln \frac{15}{M_1} = \int_{m_1}^{m_0} \frac{dm}{n-m}$ . Planimetrując



jęc następnie pole pod krzywą  $\frac{1}{n} = f(m)$  /Rys.15/ w granicach od  $m_1 = 3\%$  do  $m_2 = 40\%$  otrzymamy, że  $\ln \frac{15}{m_1} = 2.3 / \lg 15 - \lg m_1 / = \int_{30}^{40} \frac{32}{n^2 - m} = 0.378$ , skąd obliczamy, że  $\lg m_1 = 1.0118$ , wobec czego  $M_1 = 10.27$ , a więc należy odparować  $15 - 10.27 = 4.73$  mola.

W wypadku destylacji w równowadze roztworu dwóch cieczy A i B oznaczamy, jak poprzednio, ilość początkową roztworu surowego zawierającego  $m_0$  % składnika B przez  $M_0$ , ilość roztworu w dowolnym momencie przez  $M$ , zawartość w nim składnika B przez  $m$  % oraz zawartość procentową składnika B w parze przez  $n$  %, wtedy bilans masy wrzącej substancji B przedstawi się w postaci następującego równania

$$M_0 \cdot \frac{m_0}{100} = M \cdot \frac{m}{100} + (M_0 - M) \cdot \frac{n}{100} \quad \text{albo}$$

$$M_0 \cdot m_0 = M \cdot m + (M_0 - M) n \quad /2/$$

Z równania tego można obliczyć zawartość procentową  $m$  składnika B w roztworze wyczerpanym oraz zawartość procentową  $n$  tego składnika w destylacie, jeżeli znany jest wykres równowagi dla roztworu cieczy A i B oraz ilość początkowa roztworu surowego, jego skład i ilość otrzymanego destylatu. Gdy znany jest skład destylatu, ilość i skład surowki, można z powyższego równania obliczyć ilości destylatu i pozostałego roztworu.

Przykład III. Działając moli roztworu benzenu i alkoholu etylowego zawierającego 40% benzenu i 60% alkoholu poddano destylacji w równowadze i otrzymano dwa mole destylatu. Obliczyć skład procentowy pozostałego roztworu.

ru i wytworzonego destylatu.

Wyznaczając z równania (2) zawartość procentową benzenu w parze, otrzymamy

$$n = \frac{M_0 m_0 - M m}{M_0 - M} = \frac{10,40 - 8,5}{10 - 8} = 200 - 4m$$

Podstawiając następnie do tego wzoru dwie dowolne wartości dla  $m$ , na przykład  $m_1 = 34$  i  $m_2 = 35$  obliczamy odpowiadające im wartości dla  $n$ :  $n_1 = 64$  i  $n_2 = 60$  i rysujemy na wykresie /Rys.16/ prostą  $n = f(m)$ . Na tym samym wykresie rysujemy krzywą wyrażającą zależność dla roztworu benzen alkohol etylowy pomiędzy zawartością procentową  $n$  benzenu w parze i jego zawartością procentową w cieczy. Zależność ta podana jest w postaci wykresu na rysunku 13, na wykresie zaś przedstawionym na rys.16 potrzebna część krzywej zależności narysowana jest w innej niż na rys.13 skali.

Punkt C przecięcia się prostej  $n = f(m)$  z krzywą równowagi wyznacza skład pozostałego roztworu i otrzymanego destylatu. Jak widać z wykresu /Rys.16/ roztwór pozostały zawiera 34,6% benzenu i 65,4% alkoholu etylowego, destylat zaś zawiera 61,6% benzenu i 38,4% alkoholu etylowego.

Porównywując wyniki obliczeń wykonanych dla destylacji frakcjonowanej /przykład I/ z obliczeniami dla destylacji w równowadze /przykład III/ widzimy, że przy destylacji frakcjonowanej destylat jest bogatszy w benzen niż przy destylacji w równowadze.

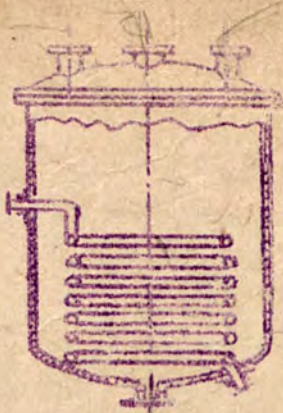


## § 6. Aparaty destylacyjne.

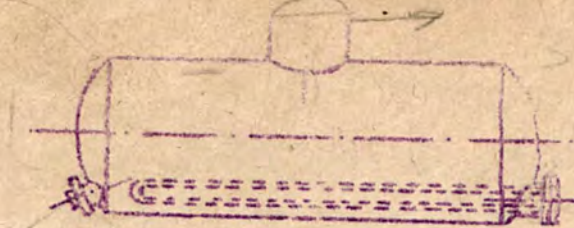
Urządzenia do destylacji roztworów dwuskładnikowych składają się zwykle z kotłów destylacyjnych i skraplaczy przepływowych. Kotły destylacyjne wykonywane bywają z żelaza, miedzi, stali, miedzi i tytanu w wyjątkowych przypadkach z innych materiałów. Są one ogrzewane parą nasyconą, gdy temperatura destylacji nie przekracza  $200^{\circ}\text{C}$  parą przegrzaną przy temperaturach do  $350^{\circ}\text{C}$  lub gazami spalinyowymi.

Kotły destylacyjne bywają pionowe lub poziome. Kotły pionowe zajmują mniej miejsca, wymagają jednak wyższych budynków, kotły poziome zaś posiadają większą swobodną powierzchnię cieczy, wskutek czego para wydzielająca się podczas destylacji z powierzchni wrzącego roztworu, posiadając mniejszą prędkość, porywa mniej kropelek cieczy, a więc jest mniej wilgotna niż przy kotłach pionowych. Aby para wytwarzana w kotle zabierała jak najmniej wilgoci należy ją odprowadzać z kotła destylacyjnego z miejsca położonego wysoko nad poziomem cieczy, w tym celu w kotły destylacyjne, jak i kotły parowe, posiadają kolektory /hełmy, dżony parowe/.

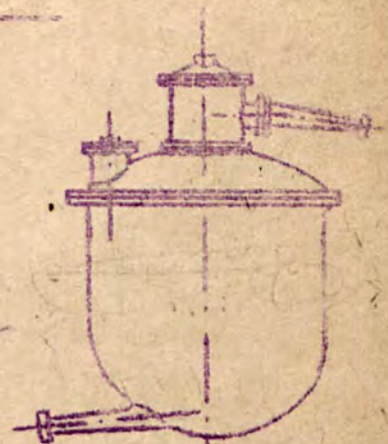
Armatura kotła destylacyjnego składa się z manometru, termometru, rurki szklanej wskazującej poziom cieczy w kotle /także wod wahałowej/, klapy bezpieczeństwa, gdy destylacja jest prowadzona pod ciśnieniem większym atmosferycznym /wentyla sprężowego i wentyla odpowietrzającego/. W przeciwieństwie do kotłów parowych stosowanie powyższych przyrządów przy kotłach destylacyjnych



Rys 17



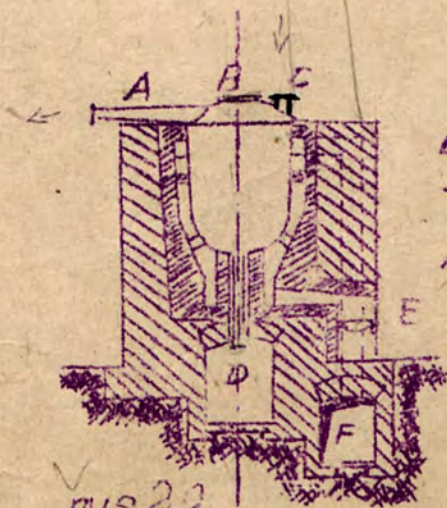
Rys 18



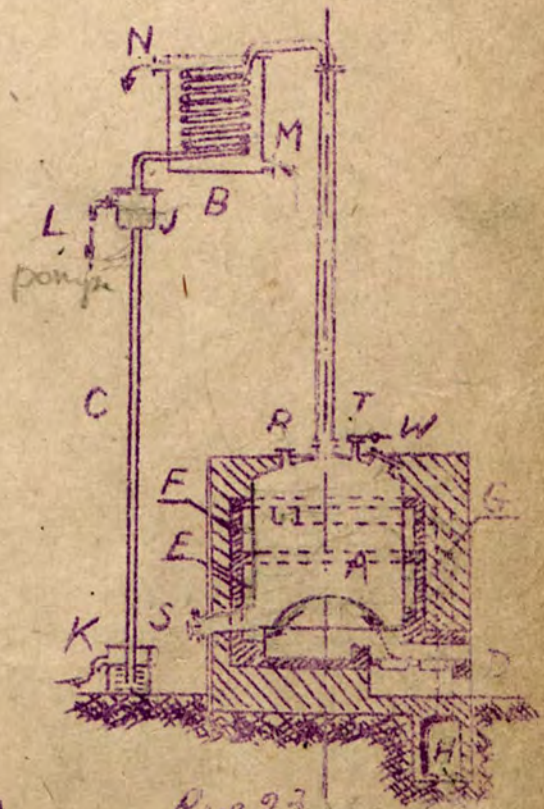
Rys 19



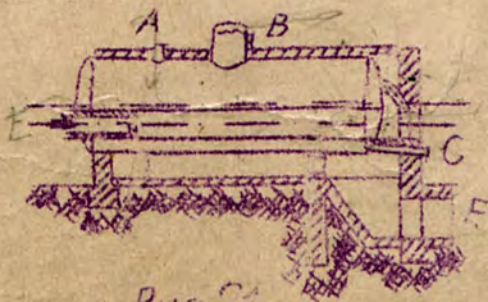
Rys 22



Rys 23



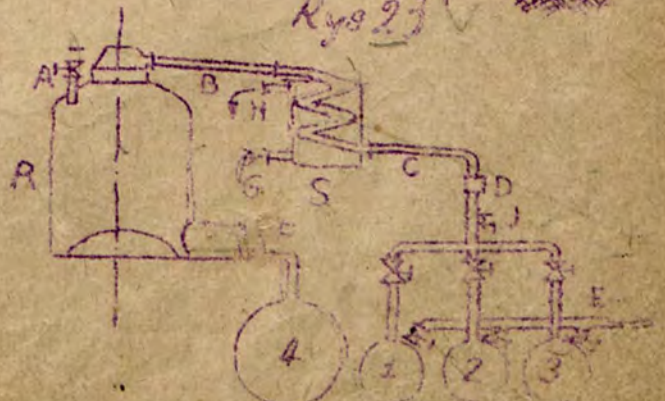
Rys 24



Rys 25



Rys 26



Rys 27



nie jest obowiązkowe i dlatego wiele urządzeń destylacyjnych posiada armaturę niekompletną.

Na rys. 17 podany jest pionowy kocioł destylacyjny z żelaza, ogrzewany parą przy pomocy węzownicy, umieszczonej wewnątrz, stosowany do destylacji cieczy wrzących w stosunkowo niskich temperaturach, jak słuch 10, olejka eteryczne i t. p. Na rys. 18 przedstawiony jest żelazny kocioł destylacyjny z żelaza ogrzewany parą przy pomocy płaskiej węzownicy umieszczonej w dolnej części kotła do destylacji niskowrzących roztworów. Na rys. 19 przedstawiony jest żelazny kocioł destylacyjny typu pionowego z kulistym dnem, stosowany do destylacji żywicy, pokaszu, olejów i t. p. substancji, wrzących w wysokich temperaturach, ogrzewany jest gazami spalinowymi lub bezpośrednio ogniem i w tym celu bywa obmurowywany ze lub nad paleniskiem w sposób podobny jak kocioł przedstawiony na rysunku następnym.

Na rysunku 20 podany jest żelazny kocioł destylacyjny używany do destylacji smoły z węgla brunatnego. Kocioł ten nie posiada kołpaka; przewód A odprowadzający opary umieszczony jest bezpośrednio w pokrywie kotła. Występ B przeznaczony jest do umieszczenia armatury /nie pokazanej na rysunku/, składającej się z wentyla bezpieczeństwa, manometru i termometru. Przez przewód C wprawiana jest do kotła smoła surowa, a przez przewód D odprowadzany smołę gotą /gotą/. Palenisko E z rurkami płaskimi umieszczone jest przed kotłem. Gazy spalinowe przy udziale swego ciepła cieczy znajdującej się w kotle...

do komina. W kotle z zaznaczonym na rysunku liniami  
przewodzącymi. Część obrotowa stykająca się z gorącymi  
gazami spalinowymi wykonana jest z materiału ognio-  
trwałego. Pojemność tego rodzaju kotłów wynosi od 3 do 5  
m<sup>3</sup>. Zużycie paliwa w kotłach żeliwnych jest dość duże,  
pojemność zaś stosunkowo mała, natomiast posiadają one  
większą odporność chemiczną niż kotły żelazne.

Znacznie większą pojemność posiadają kotły płomien-  
nicowe stosowane do destylacji ropy naftowej i smoły na-  
gazowej /rys. 21/. Kotły tego typu budowane bywają prze-  
ważnie o dwóch płomienicach, jednopłomienicowe spotykają  
się rzadziej. Obrotowane bywają w ten sam sposób, jak  
odpowiedniego typu kotły parowe. Płomienice kotłów de-  
stylacyjnych są mniejszej średnicy niż kotłów parowych  
i umieszczane bywają niżej. Paleniska w płomienicowych  
kotłach destylacyjnych są budowane na paliwo stałe i wte-  
dy są umieszczane przed kotłem /paleniska przednie/, albo  
co się zdarza częściej, stosowane są paleniska wewnątrz-  
ne na paliwo płynne, jak w kotle przedstawionym na rysun-  
ku 21. Przewód A w tym kotle służy do wprowadzania su-  
rowki, rura B do odprowadzenia z kolepaka oparów, a prze-  
wodem C jest odprowadzana ciecz wyzerpana. Armatura  
składająca się z kłapy bezpieczeństwa, manometru, termo-  
metru, szklę wodowskazu, kraników próbowych jest roz-  
mieszczona w ten sam sposób, jak w płomienicowych kotłach  
parowych. Kotły destylacyjne jedno i dwupłomienicowe po-  
siadają wiatr, nie pokazany na rysunku, przez który można

się dostać wewnątrz kotła dla oczyszczenia powierzchni ogrzewalnej od twardych skoksowanych osadów, które tworzą skorupę na powierzchni ogrzewalnej i utrudniają przewodnictwo ciepła. Gazy spalinowe z paleniska E po przejściu przez płomienice i kanały dymowe odchodzą przez kanał F do kominu. Kotły płomienicowe zużywają znacznie mniej ciepła niż inne kotły ogrzewane gazami spalinowymi i z tego powodu zaczęto je znowu stosować.

Na rysunku 22 przedstawiony jest kocioł destylacyjny /retorta/ wykonany z żelaza używany do destylacji smoły pogazowej i olejów. Pojemność tego typu kotłów wynosi od 15 do 30 m<sup>3</sup>. Ogrzewany jest gazami spalinowymi i w tym celu bywa obmurowywany w taki sam lub podobny sposób, jak obmurowany jest kocioł przedstawiony na rysunku 23. Dno tego kotła jest wklęsłe ze względu na uzyskanie większej powierzchni ogrzewalnej. Przewód A służy do doprowadzania surówki, rura E do odprowadzania z kołpaka oparów, przewód zaś C do odprowadzania cieczy wyczerpanej /paku, gęstej smoły/. Kruciec B przeznaczony jest do umieszczenia przyrządów pomiarowych /termometru, manometru lub vacuummetru/, kruciec zaś D do kłapy bezpieczeństwa.

Na rysunku 23 podany jest aparat destylacyjny przeznaczony do destylacji pod próżnią, składający się z kotła A podobnego do kotła opisanego poprzednio /rys. 22/ i skraplacza B z rurą barometryczną C. Kocioł jest ogrzewany ogniem z paleniska D umieszczonego pod nim. Gazy spalinowe po wyjściu z paleniska ogrzewają wstępu

Wysze dna kotła destylacyjnego, następnie dostają się do dolnego kanału dymowego E i, ogrzewając dolną część poziomej powierzchni kotła, dążą do górnego kanału dymowego F, skąd kanałem G płyną do kanału kominowego H. Ten sposób obmurowania stosowany powszechnie nie można z punktu widzenia teorii ciągu uznać za racjonalny, gdyż bieg gazów ogrzewających nie jest naturalny. Nadanie jednak gazom spalinowym biegu naturalnego przez wprowadzenie gorących gazów wpierw do górnego kanału F, a następnie, gdy się oziębią, do dolnego kanału E jest możliwe tylko w tym przypadku, gdy poziom cieczy wrzającej w kotle jest stale wyższy od jego linii ogniowej, a więc w przypadku destylacji ciągłej. Przy destylacji pericyklicznej poziom cieczy w kotle obniża się w miarę trwania destylacji i już wkrótce po rozpoczęciu wrzenia spada poniżej linii ogniowej, wskutek czego część powierzchni ogrzewanej kotła pomiędzy poziomem cieczy a linią ogniową nie tylko jest nieużyteczną, ale nawet szkodliwą, gdyż powoduje przegrzewanie się oparów, co powiększa zużycie wody chłodzącej w skraplaczu. Obmurowując kocioł w sposób podany na rysunku 23 zmniejszamy znacznie przegrzewanie pary, albowiem temperatura gazów ogrzewających w górnym kanale jest w tym przypadku znacznie niższa niż byłaby gdyby nadać im bieg naturalny.

Opary bezpośrednie z kotła są odprowadzane pianową warstwą do skraplacza umieszczonego wysoko. Kocioł nie posiada kółpaka, gdyż w wypadku destylacji pericyklicznej powstanie się poziom cieczy poniżej linii ogniowej para

jest osuszane przez górną część powierzchni ogrzewanej kotła.

Rektyfikat po skropleniu się w kondensatorze B dostaje się do skrzynki próżniowej J skąd wypływa rurą barometryczną C do skrzynki K. Wysokość położenie skrzynki J ponad poziomem cieczy w skrzynce barometrycznej K zależy od ciężaru właściwego rektyfikatu i od potrzebnej próżni w kotle destylacyjnym. Rura L prowadzi do pompy próżniowej i służy do usuwania nieskraplających się gazów. Przewodem M doprowadza się, a rurą N odprowadza się wodę chłodzącą skraplacz. Przewód R służy do wprowadzania roztworu sorbentowego, a przewód S do odprowadzania cieczy wyczerpanej. Kocioł posiada klapę bezpieczeństwa T oraz inną armaturę nie pokazaną na rysunku. Przez właz W można się dostać w razie potrzeby wewnątrz kotła.

Na rysunku 24 przedstawiony jest schemat instalacji stosowanej do ciągłej destylacji rzutowej /destylacji w równowadze/ ropy naftowej. Instalacja ta składa się z ogrzewacza rurowego przedstawionego na rysunku 24 w postaci węzownicy A i parownika B. Ropa przepływająca przez rurki jest ogrzewana gazami spalinyowymi powyżej temperatury wrzenia lżejszych składników. Tak przegrzana ropa dostaje się przez wentyl redukcyjny C do parownika, gdzie momentalnie odparowują wskutek obniżenia ciśnienia cięższe składniki ropy.

Rysunek 25 przedstawia schemat instalacji do perleacyjnej destylacji frakcjonowanej odwodnionej smoły po gazowej. Instalacja powyższa składa się z kotła destylacyjnego R, skraplacza S i czterech odbieralników. Smoła



Wzbawiona wody i lekkich olejów doprowadzana jest periodycznie przewodem A. Opary odpływają do skraplacza rurą B, skąd po skropleniu odprowadzane są do odbieralników. Pierwszy z nich przeznaczony jest do oleju średniego, stanowiącego pierwszą frakcję, następny do oleju ciężkiego, który odchodzi jako frakcja druga, w trzecim zaś zbiera się olej antracenyowy stanowiący frakcję ostatnią. Pozostała w kotle ciecz wyczerpana odprowadzana jest do zbieralnika czwartego przewodem F. Przewód C, którym płynie destylat ze skraplacza do odbieralników, posiada szkło wialne D i kranik próbny J. Woda chłodząca płynie do skraplacza rurą G, odpływa zaś przewodem H.

### § 7. Rektyfikacja.

Przy pomocy destylacji nie można, jak już było zaznaczone poprzednio, otrzymać czystych produktów. Destylat przedstawia sobą roztwór tych samych cieczy co i surowka tylko bogatszy w składnik wrzący w niższej temperaturze, a biedniejszy w składnik wyżej wrzący niż roztwór pierwotny. W celu dokładniejszego rozdzielania na ciecze składowe poddawany bywa dalszej destylacji w następnych aparatach. Oczywiście rozdzielanie roztworów na poszczególne składniki przez wielokrotną destylację zużywa duże ciepła, zabiera sporo czasu i wymaga wielu aparatów i miejsca, nie więc dalekiego, że w szeregu gałęzi przemysłu chemicznego zastąpiono wielokrotną destylację przez rektyfikację, która jest jej udoskonaleniem.

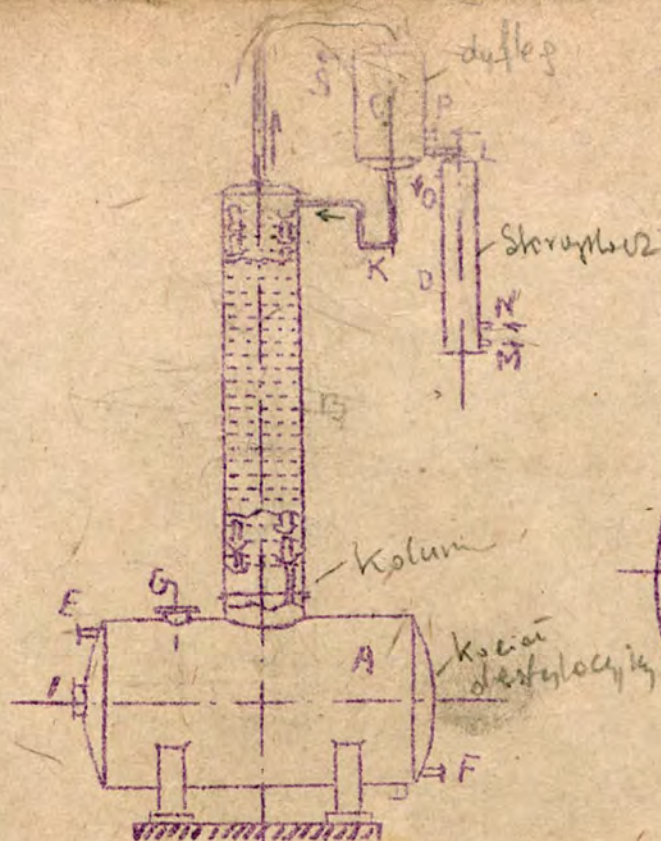
aparatu rektyfikacyjnego /Rys. 26/ składa się z pionowego lub poślonego, jak na rys. 26, kotła destylacyjnego **A**, kolumny rektyfikacyjnej **B**, deflegatora **C** i chłodnicy **D**. Opary wydzielające się w kotle z wrzącego roztworu, prowadzone są do kolumny umieszczonej bezpośrednio nad kotłem lub obok i, płynąc przez nią w kierunku z góry, dostają się do deflegatora, gdzie następuje ich ulega skraplaniu i wraca jako tak zwana flegma z powrotem do kolumny, reszta zaś stanowi rektifikat, który jest skraplany i odciążany poza deflegatorem w inny sposób.

Flegma w kolumnie rektyfikacyjnej płynąc z góry, dół w przeciwnym kierunku do pary wpływa na skład destylatu, wzbogacając ją w składnik wrzący w niższej temperaturze. Aby kontakt pary z flegmą polepszyć, kolumna albo posiada wewnątrz wypełnienie składające się z pierścieni Raschiga lub innych ciał nie reagujących ani z parą ani z flegmą, albo posiada pewną ilość poziomych prętek specjalnej konstrukcji tak zwanych półek. Jak pierścienie Raschiga tak i półki mają na celu rozwinąć duży powierzchni reakcyjną się fazy gazowej /pary/ z cieczą /flegmą/, a przez to ułatwienie wzajemnego oddziaływania obu faz na siebie.

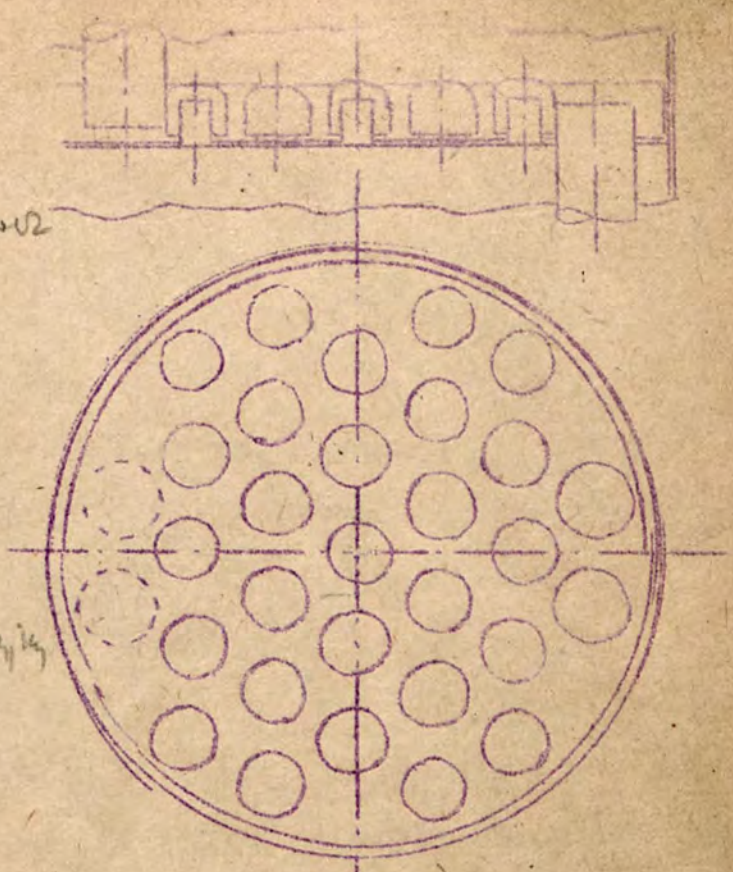
Kolumny półkowe są konstrukcją więcej racjonalną niż kolumny posiadające wypełnienie. Półki stosowane w kolumnach rektyfikacyjnych bywają dwu- i trzydrzwowe /Rys. 27/ i /Rys. 28/ oraz sitowe /Rys. 29/. Półki dwu-

... w zależności od wielkości kolumny posiadają jeden,  
tak na rys. 27, lub większą ilość /Rys. 29/ przewodów, do  
brzegów których przyspawane są przy pomocy spawania  
krótkie rurki A przykryte dzwonami B. Brzegi dzwonów po-  
siadają zwykle wycięte zęby lub szczeliny i wtedy mogą  
być ustawiane na dnie półki /Rys. 28/ rzadziej stosowa-  
ne są dzwony o brzegach gładkich, które muszą być umocno-  
wane w taki sposób, ażeby pomiędzy brzegiem dzwona, a  
dnem półki powstała szczelina przez którą mogłyby się  
przedostać opary /Rys. 30/. Na półkach znajduje się ciecz  
trzymywana na odpowiednim poziomie przez jedną lub wię-  
cej rurek przelewowych C /Rys. 27/. Górny koniec tych ru-  
rek powinien wystawać z dna półki na taką wysokość, aby  
poziom cieczy na półce był dowolnie niższy od górnej  
brzoźwi rurki A przykrytej dzwonem, dolny zaś koniec  
rurek przelewowych powinien dochodzić prawie do dna na-  
stępnej półki, ażeby stworzyć zamknięcie hydrauliczne i  
w ten sposób oddzielić parę cieczy od pary.

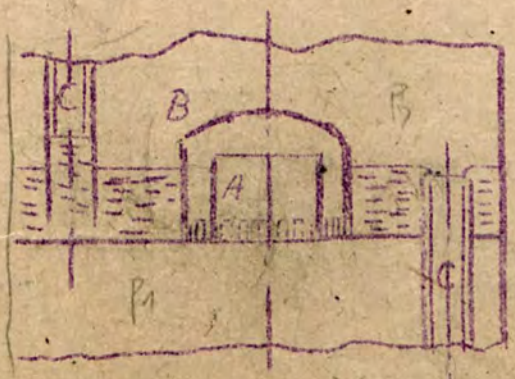
Rurkę przelewową przez którą ciekła ciecz z górnej  
półki umieszczają zwykle po przeciętej stronie niż rurkę  
odprowadzającą ciecz na dół, wskutek czego ciekła z gó-  
ry płynie z jednej strony półki na drugą, mieszając się z  
cieczą znajdującą się na niej. Czasami na półkach wskazy-  
wanych wyżej umieszczane bywają pomiędzy dzwonami  
przegrody kierujące strumień cieczy na półkach w sposób  
zapobiegający mieszaniu się ciekła z roztworem znajdującym  
się na półce.



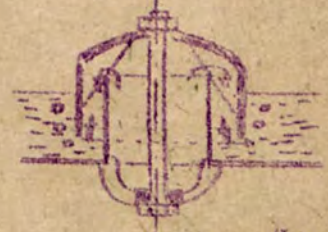
Rys. 26



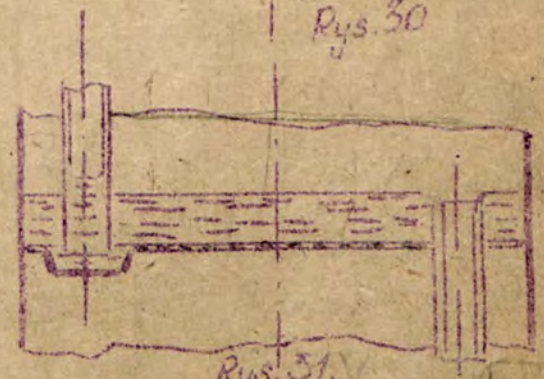
Rys. 29



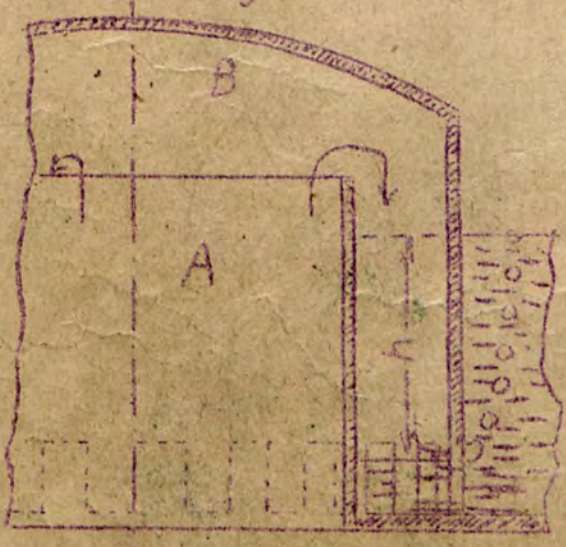
Rys. 27



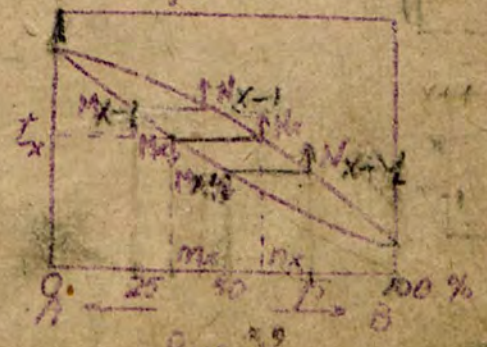
Rys. 30



Rys. 31



Rys. 28



Rys. 32



Kolumny posiadają zwykle kontakt cylindryczny, moż-  
 na jednak spotkać w przemyśle kolumny prostokątne. Dzwony  
 nawet w kolumnach cylindrycznych mogą posiadać kształt  
 wydłużonych prostokątów. Tege rodzaje dzwonów robione są  
 w celu równomierniejszego rozprowadzenia pary na półce.

Opary płynące z dołu do góry wypychają ciecz z pod-  
 dzwona /Rys.25/, gdyż ciśnienie pod półką jest większe  
 niż nad nią i przechodzi pomiędzy zębami dzwonów w po-  
 staci cienkich strumyków, które poza dzwonem rozrywają  
 się na pęcherzyki unoszące się do góry. Pęcherzyki te p-  
 siadają dużą powierzchnię na której odbywa się wzajemne  
 oddziaływanie obu faz na siebie podczas przechodzenia  
 pęcherzyków przez ciecz.

Skład cieczy i pary na każdej półce jest inny, jak  
 również inna jest temperatura. W kotle, gdzie odbywa się  
 parowanie roztworu wskutek ogrzewania, temperatura jest  
 wyższa, a ciecz uboższa w składnik niżejwrzący niż na  
 pierwszej półce od dołu; druga półka posiada roztwór bo-  
 gatszy w składnik niżej wrzący, a temperaturę niższą niż  
 pierwsza półka i t.d. Im wyżej, tym temperatura na pół-  
 ce jest niższa, a ciecz zawiera większy procent składni-  
 ka wrzącego w <sup>niższej</sup> ~~niższej~~ temperaturze. Opary wydzielające  
 się z kotła są biedniejsza w składnik niżejwrzący niż  
 para z pierwszej półki, para zaś z drugiej półki jest  
 bogatsza w ten składnik niż para z pierwszej. Wogóle im  
wyżej tym para zawiera więcej składnika niżejwrzącego  
a mniej składnika wrzącego w wyższej temperaturze, gdyż  
opary z dolnej półki, posiadając wyższą temperaturę niż

ciecz przez którą przepływają, wskutek zetknięcia się z nią obniżają swoją temperaturę wskutek odparowywania z cieczy pewnej ilości składnika niższej wrzącego i w ten sposób zmieniają swój skład.

Flegma spływająca z deflegmatora na pierwszą od góry półkę posiada temperaturę niższą niż ciecz znajdująca się na tej półce i zawiera większy procent składnika niżejwrzącego. Na półce tej zgodnie z warunkami równowagi pomiędzy fazą ciekłą i gazową /Rys. 52/ część składnika niżejwrzącego, zawartego w flegmie musi odparować, pobierając ciepło od płynącej z dołu pary; pozostała zaś część flegmy po zmieszaniu się z cieczą znajdującą się na tej półce spływa rurą przelewową na drogą od góry półkę, jako odciek. Na półce tej wskutek wyższej na niej temperatury ciecz zawiera mniej składnika niżejwrzącego niż odciek z półki górnej, wskutek czego ten ostatni, pobierając ciepło od pary płynącej z trzeciej półki od góry wydziela część składnika niżejwrzącego w postaci pary i t.d. Im niżej, tym odciek zawiera mniejszy procent składnika wrzącego w niższej temperaturze. W kolumnie więc para wzbogaca się, a odciek robi się biedniejszy w składnik niżejwrzący w miarę tego jak przez się obie te fazy przepływają.

W kolumnach z półkami sitowymi oraz w kolumnach posiadających wypełnienie, wzajemne odciężywanie na siebie pary i odcieku /flegmy/ jest zupełnie identyczne.

jak w kolumnach z półkami dławionymi. Półki sitowe 31/ posiadają większą ilość otworów o średnicy od 2 do 5 mm, przez które przepływa do góry para w postaci pędzących ryków. Wielka ilość drobnych otworów umożliwia im komiercie na półce sprężać dobrem i obniżaniem prędkości pędzenia parę przez ciecz napadającą się na niej, ciśnienie zaś pary pod półką przeskakuje spływając cieczy przez otworki sitowe półki, wskutek czego odstęp przedstawia się w półce górnych na dolne rurki przelew wymi. Gdy ciśnienie pod półką z jakiegokolwiek powodu da /na przykład gdy nastąpiła przerwa w dostarczaniu pary grzałnej do kotła rektyfikacyjnego/ ciecz z półek kalumny spływa przez otworki sitowe do kotła. Wada ta jest przyczyną znacznego rzadzenia w kolumnach półek sitowych nie dławionych.

Aparaty rektyfikacyjne mogą działać periodycznie lub w sposób ciągły. Aparaty o działaniu periodycznym posiadają kocioł o dużej pojemności, do którego jest wprowadzana jednoczasowo cała porcja przetwarzanego do rektyfikacji roztworu surowego. Ciężki wazy rektyfikacji następuje z biegiem czasu swój skład; zawartość procentowa składnika niżej wrzącego zwiększa się w nim w miarę trwania rektyfikacji. Aparaty o działaniu ciągłym dają rektyfikację o składzie stałym. Doprowadzanie surowki i odprowadzanie cieczy wyzerebowanej odbywa się w nich bez przerwy przez cały czas rektyfikacji. Roztwór surowy w aparacie o działaniu ciągłym może być doprowadzany albo do



zosta, albo za jedną z półek kolumny rektyfikacyjnej. Ciepła na półce zasilanej powinna w tym przypadku posiadać skład identyczny ze składem surowki.

### § 3. Teoria doskonałej kolumny rektyfikacyjnej.

Do obliczania ilości potrzebnych półek do dobrego rozdzielania roztworu w kolumnie rektyfikacyjnej opracowano szereg różnych rachunkowych i graficznych metod, z których na uwagę zasługują amerykańska podana przez Mc Caba i Thiele oraz europejska zaproponowana przez Savarit'a i udoskonalona przez prof. Cz. Grabowskiego.

Mc.Cabe i prof. Grabowski opracowali swoje teorie zakładając, że kolumna rektyfikacyjna pracuje w sposób doskonały bez żadnych strat i posiada półki, na których ściśle zachodzi równowaga fizykochemiczna pomiędzy oparami wydzielającymi się na półce, a cieczą sprzywającą z niej na półkę niższą. W rzeczywistości równowaga pomiędzy fazami ciekłą i gazową w kolumnach nie tylko fabrycznych, ale i laboratoryjnych, jest z różnych przyczyn nieosiągalna. Im różnica pomiędzy teoretyczną równowagą, a stanem faktycznym na półkach jest większa, tym kolumna z punktu widzenia teoretycznego jest doskonałsza.

Rozpatrzmy jedną z półek kolumny doskonałej. Jak już było wyjaśnione poprzednio, na każdej półce kolumny rektyfikacyjnej płynie strumień pary z dołu i cieczy z góry, jednocześnie z półki tej odchodzi strumień pary na półkę górną, a cieczy na dolną. Na wykresie równowagi,

„dwuch” jest zupełnie poprawnie.  
sporządzonym dla roztworu dwóch cieczy A i B (Rys. 32)  
półka rozpatrywana przedstawiona jest: izolacją  $M_x N_x$   
sąsiadna górna izolacją  $M_{x-1} N_{x-1}$ , a dolna izolacją  
 $M_{x+1} N_{x+1}$ . Ciecz znajdująca się na półce rozpatrywanej  
zawiera  $n_x$  % molowych niżejwartującego składnika B, sąsied-  
nia górna zawiera  $n_{x-1}$  % tego składnika, a dolna  $n_{x+1}$  %  
opary, wydzielająca się na rozpatrywanej półce, zawiera  
ją  $n_x$  % molowych składnika B, para zaś wydzielająca się  
z cieczy na górnej półce zawiera  $n_{x-1}$  % molowych, a  
opuszczająca sąsiadnia dolna  $n_{x+1}$  % tego składnika.

Na rozpatrywaną półkę wobec tego wchodzi opary za-  
wierające  $n_{x+1}$  % składnika B i ciecz zawierająca  $n_{x+1}$  %  
tego składnika oraz z półki tej odchodzą opary zawiera-  
jące  $n_x$  % składnika B i ciecz zawierająca  $n_x$  % tego skład-  
nika. W kolumnie doskonałej opary i ciecz opuszczające  
tę samą półkę są ze sobą w równowadze, co zostało  
uwzględnione na wykresie /Rys. 32/.

Ciecz ściekająca z górnej półki zawiera więcej,  
jak widać z wykresu, składnika niżejwartującego <sup>B</sup> niż odorek  
opuszczający rozpatrywaną półkę. Opary, płynące z dolnej  
półki na rozpatrywaną, zawierają mniejszy procent skła-  
dnika B niż para opuszczająca półkę rozpatrywaną. Wobec  
tego, że obie fazy opuszczające rozpatrywaną półkę są  
ze sobą w równowadze, ciecz i para płynące na tę półkę  
nie mogą być ze sobą w równowadze, jak to wynika z wy-  
kresem na rysunku 32. Gdy więc równowagi obu wchodzących  
na rozpatrywaną półkę faz wejść ze sobą w kontakt, to

wskutek ich wzajemnego na siebie oddziaływania, ciecze i para będą dążyć do takiego składu, który odpowiada warunkom równowagi pomiędzy tymi fazami w temperaturze  $t_x$ . Z cieczy wobec tego wyparuje taka ilość składnika B, że zawartość jego spadnie z  $w_{x-1}$  do  $w_x$ , a z oparów skropli się taka ilość składnika A, że zawartość procentowa w nich składnika niżejwrzającego B wzrośnie z  $n_{x+1}$  do  $n_x\%$ . Ciepło niezbędne na odparowanie z cieczy potrzebnej ilości składnika B wydziela się wskutek skraplania się z oparów odpowiedniej ilości składnika A. Półka więc pod względem termicznym pracuje jak wymiennik ciepła, przy czym składnik niżejwrzący B przechodzi z cieczy do pary i wskutek tego płynie do góry, jednocześnie zaś składnik wyżejwrzący A przechodzi od pary do cieczy i ścieka na dół kolumny.

Oznaczając przez  $M_x$  ilość cieczy w molach ściekającej z rozpatrywanej półki na dół, przez  $M_{x-1}$  ilość cieczy przychodzącej na tę półkę z góry, przez  $N_x$  ilość oparów w molach opuszczających rozpatrywaną półkę, a przez  $N_{x+1}$  ilość oparów przychodzących na tę półkę z dołu będziemy mogli ułożyć bilans materiałny dla rozpatrywanej półki zarówno ogólny, jak i bilans składnika B.

Ogólny bilans można napisać w postaci równania:

$$N_{x+1} + M_{x-1} = N_x + M_x \quad /3/$$

bilans zaś składnika niżejwrzającego B w postaci równania

$$N_{x+1} \cdot n_{x+1} + M_{x-1} \cdot w_{x-1} = N_x \cdot n_x + M_x \cdot w_x \quad /4/$$

Oznaczając przez  $i_x$  entalpię cieczy, a przez  $v_x$

ciepło parowania roztworu na rozpatrywanej półce i dawa  
logicznie przez  $i_{x-1}$  i  $i_{x+1}$  ( $\gamma_{x-1}$  i  $\gamma_{x+1}$ ) entalpie ciekłej i  
ciepło parowania na sąsiednich półkach, leżących bezpo-  
średnio nad i pod rozpatrywaną, będącymi ściśle ułożo-  
nymi stopni rozpatrywanego pólki w postaci równania:

$$N_{x+1} \cdot (i_{x+1} + \gamma_{x+1}) + M_{x-1} \cdot i_{x-1} = N_x \cdot (i_x + \gamma_x) + M_x \cdot i_x$$

które przekształcamy w równanie:

$$N_{x+1} \cdot i_{x+1} + M_{x-1} \cdot i_{x-1} - N_x \cdot i_x - M_x \cdot i_x = N_x \cdot \gamma_x - N_{x+1} \cdot \gamma_{x+1}$$

Zastępując w powyższym równaniu entalpie  $i_{x+1}$  oraz  
 $i_{x-1}$  przez średnią ich wartość  $i_{sr} = 0,5(i_{x+1} + i_{x-1})$ ,  
otrzymamy, że:

$$(N_{x+1} + M_{x-1}) \cdot i_{sr} - (N_x + M_x) \cdot i_x = N_x \cdot \gamma_x - N_{x+1} \cdot \gamma_{x+1}$$

Biorąc pod uwagę, że temperatury, a więc i składy  
na dwóch sąsiednich półkach małe różnią się od siebie,  
możemy bez wielkiego błędu przyjąć, że  $i_{sr} = i_x$ , uwzględ-  
niając zaś równanie /3/ otrzymamy z ostatniego równania,  
że:

$$N_x \cdot \gamma_x = N_{x+1} \cdot \gamma_{x+1}$$

Zgodnie z prawem Troutona'a stosunek molowego ciepła  
parowania do bezwzględnej temperatury wrzenia jest  
stały dla substancji podobnych pod względem charakteru ciepła  
parowania, a w takim razie ilość ciepła potrzebna do  
odparowania jednego mola substancji z jednej półki  
będzie się różnić od ilości ciepła potrzebnej na odparowanie  
tego samego mola substancji z drugiej półki tylko o  
różnicę entalpii ciekłej. Wynika z tego, że ciepła potrzebne na  
odparowanie jednego mola roztworu nie zależą od jego  
składu, a tylko od temperatury parowania. Jeżeli więc

ratury na dwóch sąsiednich półkach mało różnią się od siebie, to bez wielkiego błędu można przyjąć, że  $\gamma_x = \gamma_{x+1}$ , a w takim razie z ostatniego równania otrzymujemy, że  $N_{x+1} = N_x$  /5/

Wobec tego, że rozpatrywaliśmy dowolną półkę w kolumnie możemy otrzymane dla niej równanie /5/ rozszerzyć na wszystkie inne półki za wyjątkiem pierwszej, na którą spływa flegma, i zasilanej /w aparatach rektyfikacyjnych/ o działaniu ciągłym/ na którą wprowadzany jest roztwór surowy. Z równania /5/ więc wynika, że ilość pary w molach przypływającej na każdą półkę kolumny od dołu równa się ilości oparów odpływających z tej półki do góry. x/

Uwzględniając równanie /5/ otrzymamy z równania /3/, że

$$M_{x-1} = M_x \quad /6/$$

Z równania /6/ wyciągamy analogiczny wniosek, jak z równania /5/, to jest, że ilość moli odcieku płynącego na każdą półkę z góry równa się ilości moli cieczy spływającej z tej półki na dół. I w tym przypadku wnioskowi powyższego nie można stosować ani do półki zasilanej, ani do pierwszej od góry.

Wobec tego, że  $N_{x+1} = N_x$  i  $M_{x-1} = M_x$ , równanie /4/ można przekształcić na równanie

$$\frac{N_x - N_{x+1}}{M_{x-1} - M_x} = \frac{M}{R} \quad /7/$$

x/ Zwracać uwagę, że równanie /5/ opiera się całkowicie o założenia Classen'a /na którym oparte jest obliczenie wyparek wielodziałowych/, że jeden kg oparów z poprzedniego działu wyparki wielodziałowej odparowuje w danym działle jeden kg cieczy.

§ 9. Obliczenia metoda Mc.Cabe ilości pólak  
doskonałej kolumny rektyfikacyjnej zasilanej od dołu

Oparając się na równania wyprowadzonych w poprzednim paragrafie do McCabe i Thiele opracowali graficzny sposób wyznaczanie ilości pólak potrzebnych do rozdzielania roztworu dwóch ciał w doskonałej kolumnie rektyfikacyjnej, jak dla przypadku doprowadzania surowki do kolumny /zasilanie doinno/, tak również dla przypadku doprowadzania surowki na jedną z pólak kolumny /zasilanie środkowe/. Rozpatrzmy wpisw pierwszy przypadek.

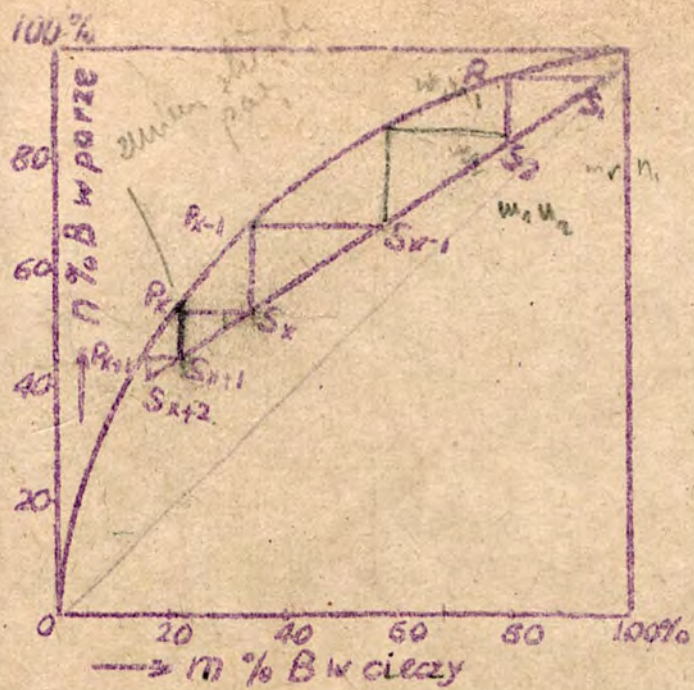
Niech krzywa na wykresie /rys.33/ przedstawia stan równowagi pomiędzy parą i cieczą dla roztworu dwóch ciał A i B. w punkt  $P_x$  oznacza pólak  $X$ , na której ciecz zawiera  $n_x\%$  składnika nielotniejszego B, a opary  $n_{x+1}\%$  składnika. Punkt ten leży na krzywej równowagi, s. owym faz cieczą i gazowa na pólkach kolumny doskonałej są ze sobą w równowadze. Punkt  $S_{x+1}$  o współrzędnych  $n_x, n_{x+1}$  ma taką zawartość procentową składnika B w strumieniach cieczy i pary pod tą pólką, a punkt  $S_x$  w strumieniach tych faz nad pólką rozpatrywaną. Zmiana w składzie pary wywołana przez pólak  $X$  podczas przejścia oparu przez ciecz łącząca na pólak i wynosząca  $n_{x+1} - n_x$  wyraża odciętych pionowy  $P_x S_{x+1}$ , zmianę zaś w składzie cieczy przepływającej przez pólak i wynosząca  $n_{x-1} - n_x$  wyraża odciętych pionowy  $P_x S_x$ .

Należy więc, że  $\frac{n_x - n_{x+1}}{n_{x-1} - n_x} = \frac{P_x S_{x+1}}{P_x S_x} = \tan \alpha$  a zos  
 gdzie  $\alpha$  oznaczamy  $\frac{1}{R} + 1$   
 gdzie  $R$  jest liczbą zwrotności od poziomu pólak  
 punktu  $S_x$  do poziomu pólak  $X$ .

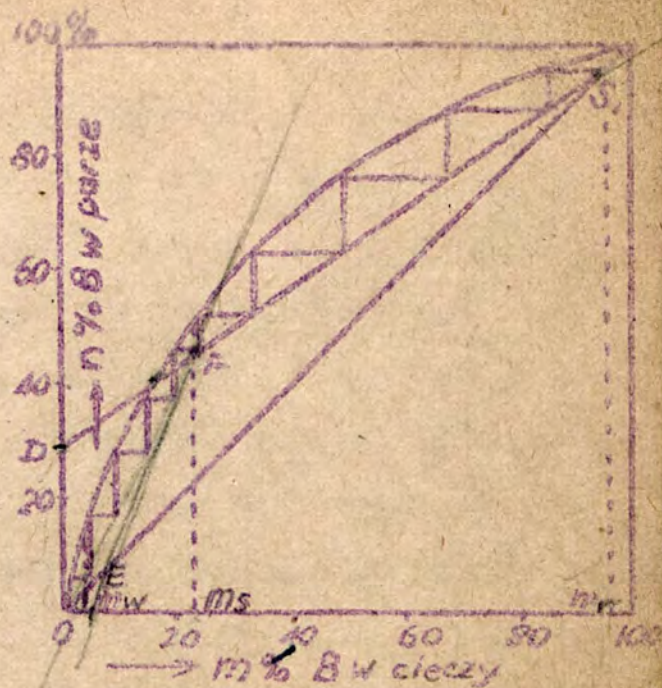
Podobne trójkąty można narysować i dla półek sąsiednich, jak górnej tak i dolnej. Ciężar na półce górnej zawiera  $m_{x-1}\%$  składnika niżej wrzającego B, wobec czego punkt  $P_{x-1}$ , wyznaczający na wykresie równowagi /Rys. 33/ powyższą półkę, leży na przecięciu się z krzywą równowagi linii pionowej przechodzącej przez punkt  $S_x$ , który na tej półce wyraża zawartość procentową składnika B w strumieniach cieczy i pary pod tą półką. Punkt  $S_{x-1}$ , wyznaczający zawartość składnika B w strumieniach cieczy i pary nad tą półką, leży na linii poziomej przechodzącej przez punkt  $P_{x-1}$ , albowiem opary nad półką  $x-1$  zawierają  $a_{x-1}\%$  molowych składnika B. Punkt ten powinien również leżeć, jak wynika z równań /8/ i /9/ na linii nachylonej do poziomu pod kątem  $\varphi$ . Z powyższego widać, że punkt  $S_{x-1}$  leży na przecięciu się prostych: poziomej przechodzącej przez punkt  $P_{x-1}$  i pochylonej /pod kątem  $\varphi$  do poziomu/ przechodzącej przez punkt  $S_x$  /Rys. 33/.

W analogiczny sposób rysujemy trójkąt  $P_{x+1} S_{x+1} S_{x+2}$  dla półki dolnej. Punkt  $P_{x+1}$  leży na przecięciu się z krzywą równowagi linii poziomej przechodzącej przez punkt  $S_{x+1}$ , punkt zaś  $S_{x+2}$  leży na przecięciu się linii pochylonej /pod kątem  $\varphi$  do poziomu/ przechodzącej przez punkt  $S_{x+1}$  z linią pionową, przechodzącą przez punkt  $P_{x+1}$ .

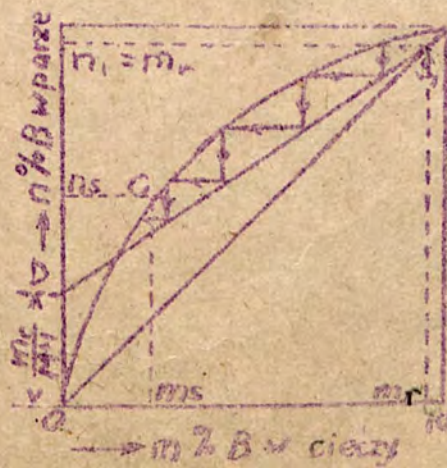
Trójkąty prostokątne narysowane na wykresie równowagi dla półek  $X - 1$ ,  $X$  i  $X + 1$  posiadają następujące cechy: 1/ wierzchołki kątów prostych tych trójkątów leżą na



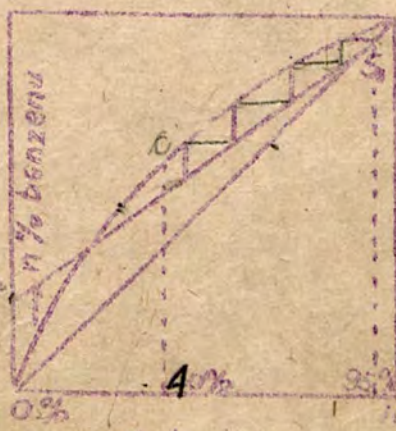
Rys. 33.



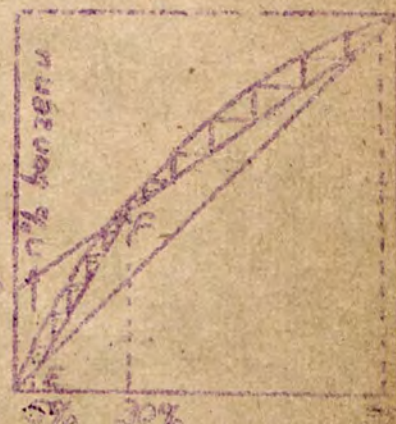
Rys. 36



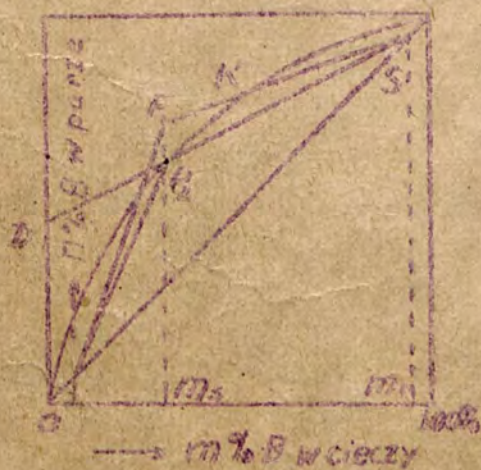
Rys. 34.



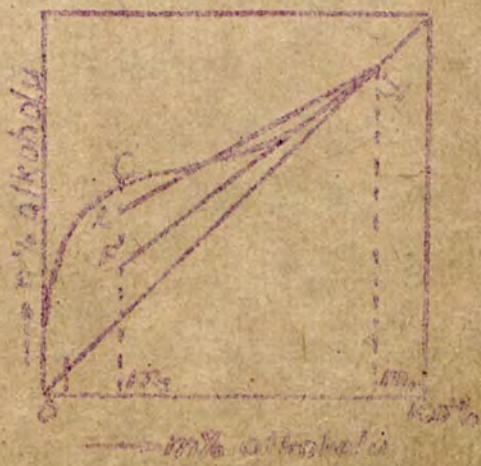
Rys. 35



Rys. 37.



Rys. 38.



Rys. 39.





krzywej równowagi, 2/ skieroboki innych kątów są wspólne z wójkami sąsiednimi, 3/ przeciwprostokątne tych trójkątów są nachylone pod kątem  $\alpha$  do poziomu. Z własności tych wynika, że przeciwprostokątne powyższych trójkątów są odcinkami jednej i tej samej prostej nachylonej pod kątem  $\alpha$  do poziomu. Wniosek ten można rozszerzyć na wszystkie półki kolumny rektyfikacyjnej, a w takim razie przeciwprostokątne trójkątów skonstruowanych w sposób analogiczny dla wszystkich półek kolumny tworzą prostą nachyloną pod kątem  $\alpha$  do poziomu.

Rozpatrzmy teraz pierwszą półkę od góry. Na półkę tę spływa flegma z deflegnatora i plyną opary z półki drugiej, odpływa zaś odciek na półkę dolną i odlatuje parę do deflegnatora. Zwykle w deflegnatorze skrapla się większa część oparów, która powraca w postaci flegmy do kolumny, mniejsza, stanowiąca rektyfikat, odchodzi z deflegnatora niaskroplona. Rozpatrzmy jednak przypadek prostszy, gdy cała ilość pary, odchodząca z pierwszej od góry półki, skrapla się w deflegnatorze, przy czym część skroplina odpływa jako rektyfikat, pozostała zaś, stanowiąca flegmę, spływa na pierwszą półkę kolumny. W tym przypadku flegma zawiera taką samą ilość procentową składnika nielotnego B jak rektyfikat i opary z pierwszej półki, a więc  $m_f = m_Y = n_1$        $m_f = m_r = M_1$

Równanie (7) dla pierwszej półki przyjmuje postać

$$\frac{z_2 - n_1}{m_1 - m_f} = \frac{m}{M} = \frac{n_2 - n_Y}{n_1 - n_Y}$$

Wierzchołki trójkąta prostokątnego  $S_2 P_1 S_1$  narysowanego na wykresie równowagi /Rys. 33/ dla pierwszej półki posiadają wobec tego następujące współrzędne  $S_2$  / $m_1, n_2$ /,  $P_1$  / $m_1, n_1$ / i  $S_1$  / $m_Y, n_Y$ /, a przeciwprostokątna jest, jak i dla innych trójkątów, nachylona pod kątem  $\alpha$ , albowiem  $\text{tg } \alpha = \frac{m}{N}$ . Zakładając, że w deflegmatorze zachodzi tylko skraplenie pary bez dodatkowego chłodzenia kondensatu otrzymamy, że temperatura flegmy spływającej z deflegmatora równą jest temperaturze oparów wydzielających się na pierwszej półce oraz temperaturze cieczy znajdującej się na niej.

Proces rektyfikacji w kolumnie z półkami można przedstawić w całości na wykresie równowagi /Rys. 34/ przy pomocy prostej przechodzącej przez punkt  $S_1$  o współrzędnych / $m_Y, n_Y$ / nachylonej do poziomu pod kątem  $\alpha$  /przy czym  $\text{tg } \alpha = \frac{m}{N}$ / i prostokątnej łamanej linii zaczynającej się w punkcie  $S_1$ . Każdy stopień /bok poziomy/ otrzymanej w ten sposób linii schodkowej /łamanej/ przedstawia oddzielną półkę kolumny doskonałej, a ilość stopni powyżej punktu C, charakteryzującego na wykresie skład surowki odpowiada ilości półek potrzebnych, ażeby otrzymać w kolumnie doskonałej rektyfikat o pożądanym składzie /zawierającym  $m_Y$  % molowych składnika B/ a surowki o składzie wyznaczonym przez punkt C.

Prosta pochyła przechodząca przez punkt  $S_1$  / $m_Y, n_Y$ / nosi nazwę linii roboczej /lub linii operacyjnej/. Jej równanie przedstawia się w sposób następujący:

$$n - n_Y = \frac{m}{N} (m - m_Y)$$

Bilans materiałowy kolumny dla jednego mola reaktantu odprowadzanego z deflegatora wyraża się równaniem  $N = M + 1$ , wobec czego równanie poprzednie przyjmie postać

$$(n - m_p)(M + 1) = M (m - m_p)$$

Przekształcając powyższe równanie otrzymamy

$$n = \frac{M}{M+1} m + \frac{m_p}{M+1} \left[ n = \left( \frac{M}{M+1} \right) m + \frac{m_p}{M+1} \right] / 10/$$

Drugi wyraz prawej części równania linii roboczej przedstawi sobą odcinek osi pionowej odcięty przez tę linię na wykresie równowagi /rys. 34/. Opierając się na tym można wykreślić linię roboczą w sposób następujący:

- 1/ Odkładamy na osi pionowej odcinek  $\frac{m_p}{M+1}$  i otrzymujemy punkt D.
- 2/ Wyznaczamy na wykresie punkt  $S_1$ , który leży na przecięciu się przekątnej z linią pionową o równaniu  $m = m_p$ .
- 3/ Prowadzimy przez punkty  $S_1$  i D linię roboczą.

Przykład. Ile póltek powinna posiadać kolumna destylacyjna, zasilana od dołu do rektyfikacji roztworu benzenu i toluenu zawierającego 40% benzenu, ażeby otrzymać rektyfikat zawierający 9% molowych benzenu, jeżeli w deflegatorze na 1 mol rektyfikatu przypada 3 moli flegmy.

Dla rozwiązanie tego zadania wykreślamy /rys. 35/ krzywą równowagi dla roztworu benzenu i toluenu. /wykres równowagi dla tego roztworu podany jest w rysunkach 8 i 11/. Odkładamy następnie na osi pionowej odcinek  $\frac{m_p}{M+1} = \frac{3 \cdot 0,4}{3+1} = 0,375$  i otrzymujemy punkt D. Dla wyznaczenia punktu  $S_1$  prowadzimy linię pionową w odległości  $m = 0,95\%$  od osi pionowej do przecięcia się z przekątną. Wykreślamy

$M$  - ilość moli flegmy  $N = M + 1$   
 $N$  - ilość moli o napływie

teraz linię roboczą prowadząc ją przez punkty D i  $S_1$ .  
Wykreślamy następnie, zaczynając od punktu  $S_1$ , prostokątną linię łamaną pomiędzy krzywą równowagi a linią roboczą. Łamaną powyższą rysujemy aż do przecięcia się jej z linią pionową nakreśloną w odległości  $x = 40\%$  od osi pionowej, a więc przechodzącą przez punkt C, charakteryzujący na wykresie skład surówki. Wobec tego, że płyty stopień od góry wykreślonej linią schodkową przecina prostą pionową przechodzącą przez punkt C, obliczana przez nas kolumna powinna posiadać więcej niż 4, a mniej niż 5 półek.

Jeżeli zrobimy 5 półek to otrzymany rektyfikat będzie zawierał więcej niż 95% benzenu, a przy 4 półkach rektyfikat będzie zawierał mniej niż 95% benzenu. Aby w kolumnie doskonałej posiadającej 4 lub 5 półek można było otrzymać rektyfikat zawierający dokładnie 95% benzenu z surówki zawierającej 40% benzenu należy odprowadzać z deflegmatora na każdy mol rektyfikatu nie 3 moli flegmy, jak podano w zadaniu, a inną jej ilość.

#### § 10. Obliczanie metoda McCabe ilości półek doskonałej kolumny rektyfikacyjnej zasilanej od środka.

W przypadku doprowadzania czystego surowego nie bezpośrednio do kotła rektyfikacyjnego lecz na jedną z półek kolumny sposób obliczania ilości półek tej kolumny jest więcej skomplikowany. Należy obliczyć w tym przypadku oddzielnie ilość półek dla górnej części kolumny posiadzący

półka zasilana, a deflegnatorom oraz ilość pólki dla danej części kolumny pomiędzy półką zasilaną a kotłem.

Ilość pólki, którą kolumna rektyfikacyjna powinna posiadać powyżej półki zasilanej wyznacza się w sposób podany w paragrafie poprzednim, dla wyznaczenia zaś ilości pólki, którą kolumna powinna posiadać poniżej półki zasilanej rozpatrzmy wstępnie warunki pracy tej półki.

Zwykle roztwór surowy wprowadzany do aparatu rektyfikacyjnego jest, ze względu na oszczędność ciepła, ogrzewany ciepłem odpadkowym prawie do temperatury wrzenia. Będziemy więc przyjmować, że surowka wchodząca na półkę zasilaną posiada nie tylko taki sam skład, ale również i taką samą temperaturę, jak ciecz na tej półce. Wtedy jeden mol oparów płynących z dołu na półkę zasilaną, oddając swoje ciepło parowania cieczy na tej półce odparowuje również jeden mol pary. Ilość odcieku odpływającego z półki zasilanej składa się wskutek tego z sumy ilości moli cieczy surowej dopływającej na półkę oraz ilości moli cieczy wpływającej na nią z półki górnej, a więc wynosi:  $M + M_g$ , gdzie  $M_g$  oznacza ilość moli surowki

W sposób podobny, jak to było zrobione w paragrafie poprzednim, dla linii roboczej kolumny rektyfikacyjnej z dolnym zasileniem, można doweść, że linia robocza dla części dolnej kolumny (pod półką zasilaną) jest pochylna pod kątem  $\alpha_1$  do poziomu, przy czym tangens tego kąta równy jest stosunkowi ilości moli cieczy wpływającej z półki do ilości moli oparów wchodzących na półkę z dołu oraz, że linia robocza przechodzi przez punkt B.

rys. 5b/ o współrzędnych  $\{m_F, m_V\}$ , gdzie  $m_V$  oznacza procentową zawartość składnika niżejwrzającego B w cieczy wyczerpanej.

Wobec tego, że  $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{M + M_S}{N}$ , równanie linii roboczej dla tej części kolumny jest następujące:

$$n - m_W = \frac{M + M_S}{N} (m - m_W)$$

lub po przekształceniu, uwzględniając, że  $N = M + 1$

$$n = \frac{(M + M_S) m - (M - 1) m_W}{M + 1}$$

Linie robocze dla górnej i dolnej części kolumny są nachylone do poziomu pod różnymi kątami  $\alpha$  i  $\alpha_1$ , wobec czego linie te przecinają się w pewnym punkcie F. Współrzędne tego punktu  $\{m_F, m_V\}$  można określić przyrównując do siebie wartości dla n wyznaczone przez równania obu linii roboczych, t.j. przez równania /10/ i /11/.

Otrzymamy wtedy

$$\frac{M \cdot m_F + m_V}{M + 1} = \frac{(M + M_S) m_F - (M - 1) m_W}{M + 1}$$

Otwierając nawiasy i skracając będziemy mieli

$$m_V = M_S \cdot m_F - M_F \cdot m_W + m_W$$

Skąd otrzymamy:

$$M_S = \frac{m_V - m_W}{m_F - m_W} \quad /12/$$

Oznaczając przez  $M_S$  ilość moli cieczy wyczerpanej można bilans przedstawić na 1 mol rektyfikatu w sposób następujący:

$$M_S = M_N + 1$$

Bilans niżejwrzającego składnika rektora B daje równanie

$$M_S \cdot m_B = M_N \cdot m_V + m_V$$

Rozwiązując układ z dwóch ostatnich równań otrzymamy

$$M_p = \frac{M_p \cdot \frac{m_p}{m_s} - M_s}{\frac{m_p}{m_s} - 1} \quad /13/$$

Porównując równania /12/ i /13/ ze sobą zobaczymy, że  $m_p = m_s$ . Wynika z tego, że obie linie robocze przecinają się w punkcie E /Rys. 36/ leżąca na prostej pionowej przechodzącej w odległości  $m = m_s$  od osi pionowej, a więc charakteryzującej skład surowki.

Teraz można przystąpić do graficznego wyznaczania ilości pólek dla dolnej części kolumny. W tym celu rysujemy na wykresie, który poprzednio zrobiliśmy dla górnej części kolumny /Rys. 36/ prostą pionową w odległości  $m = m_w$  od osi. Przez punkt E przecięcia się tej prostej z przekątną oraz przez punkt F przecięcia się linii roboczej dla górnej części kolumny z prostą pionową przechodzącą w odległości  $m = m_s$  od osi prowadzimy linię roboczą dla dolnej części kolumny. Następnie kreślimy dalszy ciąg prostokątnej linii łamanej narysowanej poprzednio dla górnej części kolumny, prowadząc jej boki pionowe od krzywej równowagi do dolnej linii roboczej. Linia łamana rysujemy aż do przecięcia się jej z prostą pionową charakteryzującą skład cieczy wyczerpanej. Ilość stopni parujących /bzdów posilonych/ linii schodkowej pomiędzy punktami E i F równa się ilości pólek w dolnej części kolumny. Ogólna zaś liczba stopni linii schodkowej równa się ilości pólek w całej kolumnie.

Przykład. Ile pólek powinna posiadać doskonała kolumna rektyfikacyjna przeznaczona do rektyfikacji roztworu benzenu i toluenu o składzie 30% benzenu i 70% toluenu



wych toluenu, a żeby rektyfikat zawierał 9% molowych benzenu i 5% toluenu, a odciek 5% benzenu i 95% molowych toluenu, jeżeli w deflegmatorze na 1 mol rektyfikatu przypada 2,5 mola H<sub>2</sub>O? Na którą półkę należy wprowadzać surowkę?

Dla rozwiązania powyższego przykładu postępujemy w sposób następujący: 1/ Wykreślamy dla roztworu benzenu i toluenu krzywą równowagi według wykresu podanego na rysunku 11 oraz dla górnej części kolumny linię roboczą i prostokątną łamaną linię /Rys. 37/. Obie linie rysujemy w ten sam sposób, jak to zostało wykonane na rysunku 35 przy rozwiązywaniu przykładu w paragrafie 9. Następnie prowadzimy obie linie pionowe jedną w odległości  $m = m_w = 5\%$ , drugą w odległości  $m = m_s = 30\%$  od osi pionowej. Przez punkt E przecięcia się pierwszej z nich z prostokątną i punkt F przecięcia się drugiej z górną linią roboczą rysujemy prostą, która będzie linią roboczą /linią operacyjną/ dla dolnej części kolumny. Teraz możemy wykreślić linię schodkową dla części kolumny poniżej półki zasilanej aż do przecięcia się jej z pionową charakteryzującą skład cieczy wyczerpanej.

Na rysunku 37 widać, że ogólna ilość półek w obliczonej kolumnie wyniesi 13, oraz że surowkę należy wprowadzać na 7 półkę od góry.

#### § 11. Stopień deflegmacji.

Z ogólnej ilości oparów opuszczających kolumnę znaczna część ich skrapla się w deflegmatorze i wraca

jako ciepla na powierzchni pólki, która zaś stanowi rektyfikator. Im więcej flegmy otrzymujemy w deflegmatorze tym więcej zużywamy ciepła na odparowanie rozbiworu w kotle, tym więcej również oparów i osadku przepływa przez kolumnę. Ilość więc flegmy przypadającej na jeden mol rektyfikatu, czyli tak zwany stopień deflegmacji, ma duży wpływ na pracę kolumny, a szczególnie na zużycie ciepła w operacji rektyfikacyjnym.

Jeżeli oznaczymy ilość moli flegmy otrzymanej w deflegmatorze przez  $M_D$ , a ilość moli rektyfikatu przez  $M_R$ , to stopień deflegmacji  $\varphi$  równa się  $\varphi = \frac{M_D}{M_R} / 14/$ .

Tangens kąta  $\alpha$  nachylenia linii roboczej do poziomu równy  $\text{tg } \alpha = \frac{M}{N}$  można wyrazić przez stopień deflegmacji  $\varphi$ , jeżeli uwzględnić, że  $N = M_D + M_R$  oraz że  $M = M_D$ . Wtedy  $\text{tg } \alpha = \frac{M_D}{M_D + M_R}$ , skąd dzieląc licznik i mianownik przez  $M_R$  otrzymamy, że

$$\text{tg } \alpha = \frac{\varphi}{\varphi + 1} \quad /15/$$

Ze wzoru tego wynika, że ze wzrostem stopnia deflegmacji  $\varphi$  kąt nachylenia linii roboczej wzrasta i gdy

$\varphi = \infty$ , to jest gdy cała ilość oparów opuszczających kolumnę skrapla się w deflegmatorze i wraca jako ciepla do kolumny,  $\text{tg } \alpha = 1$ , a kąt  $\alpha = 45^\circ$ . Linia robocza w tym przypadku pokrywa się z przekątną /dys. 33/. Ilość pólki kolumny określona w sposób podany w §§ 9 i 10 jest minimum /gdyś strome linie schodkowej są wysokie/. Wydajność jednak aparatu rektyfikacyjnego sprowadza się do zera.

Aby wydajność rektyfikacji była duża stopień de-

deflegacji powinien być mały, a więc małym również powinien być, jak wynika z równania /15/ kąt nachylenia do poziomu linii roboczej. Kąt ten jednak przy danym składowym surowki nie może być mniejszym od pewnej wartości minimalnej  $\alpha_{\min}$ , którą jest kąt nachylenia linii roboczej przecinającej krzywą równowagi /Rys. 38/ w punkcie  $P_2$ . Linia robocza, która zawsze przechodzi przez punkt  $S_1$ , nie może być nachylona do poziomu pod kątem mniejszym niż  $\alpha_{\min}$ , gdyż w tym przypadku przecięłaby krzywą równowagi w punkcie leżącym na tej krzywej wyżej niż punkt  $P_2$ , na przykład w punkcie K, jak prosta  $F S_1$  /Rys. 38/. Wtedy jednak nie można byłoby przedłużyć prostokątnej linii łamanej pomiędzy linią roboczą a krzywą równowagi poza ich punkt przecięcia się K, zresztą ażeby ten punkt osiągnąć potrzebaoby było nieskończenie wielkiej ilości pózek. Praca kolumny rektyfikacyjnej w takich warunkach nie jest teoretycznie możliwa, gdyż łamanej linii nie można w żaden sposób doprowadzić do prostej pionowej odpowiadającej składowi cieczy surowej.

Wobec tego, że linia robocza o najmniejszym kącie nachylenia przechodzi przez punkty  $S_1$  o współrzędnych  $/m_Y, n_Y/$  i  $P_2$  o współrzędnych  $/m_S, n_S/$  można napisać, że

$$\tan \alpha_{\min} = \frac{m_Y - m_S}{n_Y - n_S}$$

Oznaczając przez  $\varphi_{\min}$  stopień deflegacji odpowiadający  $\alpha_{\min}$  i uwzględniając równanie /15/ będziemy mieli  $\frac{\varphi_{\min}}{\varphi_{\min} + 1} = \frac{m_Y - m_S}{n_Y - n_S}$ , skąd po przekształceniach

otrzymamy

$$\varphi_{\min} = \frac{m_V - n_S}{n_S - m_S}$$

/16/

Choć z punktu widzenia teoretycznego praca kolony rektyfikacyjnej z minimalnym stopniem deflegnacji jest możliwa, ale praktycznie nie jest wykonalna, gdyż powyżej i poniżej półki nasilonej należałoby umieścić w kolunie nieskończenie wielką ilość półek, albowiem żeby doprowadzić daną linię schodkową do punktu  $P_2$  /Rys. 38/ potrzeba narysować nieskończenie wielką ilość stopni.

Stopień deflegnacji  $\varphi$  nie może więc być ani nieskończenie wielki, ani równy  $\varphi_{\min}$ ; powinien zaś posiadać wartość pośrednią, a linia robocza powinna przechodzić pomiędzy przekątną i prostą  $P_2 S_1$ . Im linia ta przebiega bliżej przekątnej tym ilość półek kolony jest mniejsza, a ilość zużytego ciepła większa, gdy zaś linia robocza przechodzi bliżej prostej  $P_2 S_1$  praca aparatu rektyfikacyjnego pod względem zużycia ciepła jest oszczędniejsza, kolonna natomiast posiada dużą ilość półek.

Równanie /16/ nie zawsze może być stosowane do obliczania najmniejszego stopnia deflegnacji. Gdy ciecz rozdestylowywana mogą utworzyć roztwór azeotropowy, krzywa równowagi posiada punkt przegięcia, jak na przykład krzywa równowagi roztworu alkoholu etylowego i wody /Rys. 39/. Linia robocza nie powinna przechodzić krzywej równowagi pomiędzy punktami  $O$  i  $S_1$ , charakteryzującymi ciecz surową i rektifikat, jak prosta  $O S_1$  /Rys. 39/, gdyż w

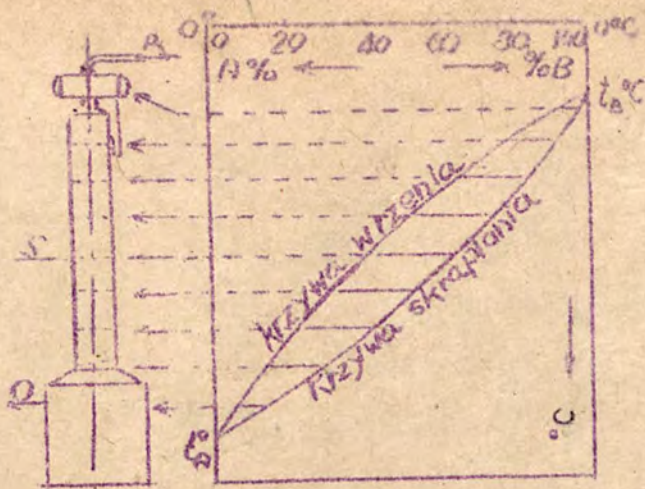
przeciwnym razie kolumna nie będzie działać. W tym przypadku linią roboczą o najmniejszym kącie nachylenia będzie styczna F S<sub>1</sub> do krzywej równowagi przechodząca przez punkt S<sub>1</sub> /Rys. 39/, a najmniejszy stopień deflegacji odpowiadający tej linii można obliczyć z równania /15/ po zmierzeniu na wykresie kąta  $\alpha_{\min}$  nachylenia stycznej do poziomu i po przekształceniu równania /15/ w równanie:

$$\varphi_{\min} = \frac{\sin \alpha_{\min}}{1 - \sin \alpha_{\min}}$$

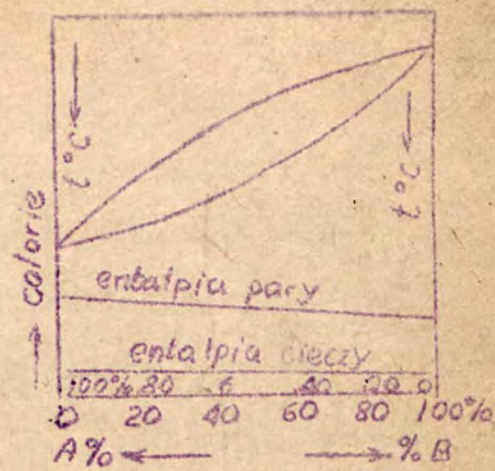
## § 12. Obliczanie ilości pólki doskonałej

### kolumny rektyfikacyjnej metoda prof. Cz. Grabowskiego

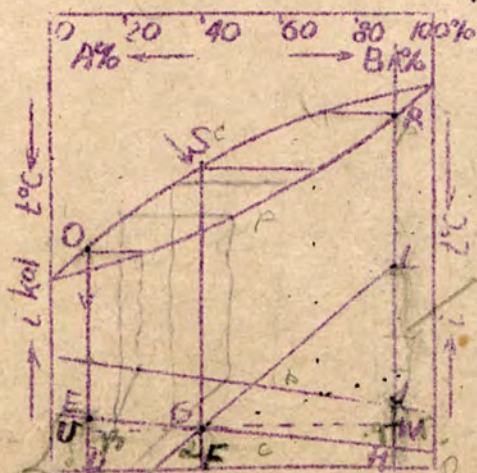
Prof. Cz. Grabowski opiera, jak Mc Cabe i Thiele, obliczanie ilości pólki doskonałej kolumny rektyfikacyjnej na jej bilansach materiałowych i cieplnym oraz na wykresie równowagi pomiędzy ciekłym roztworem i parą wydzielającą się z niego. Prof. Grabowski posługuje się petryą, a nie jak Mc Cabe i Thiele uproszczonym wykresem. Wykres równowagi rysuje on w sposób nieco inny niż normalnie, odkładając temperaturę wrzenia roztworu nie do góry, jak to zostało zrobione na rysunkach 7 - 10, lecz na dół /Rys. 40/, wskutek czego wykres ten został dostosowany do kolumny rektyfikacyjnej, albowiem temperatura w kolumnie wzrasta z góry na dół, a zawartość procentowa składnika niżej wrzącego z dołu do góry. Jak widać na rysunku 40, każdej półce kolumny odpowiada odcinek prostej charakteryzującej na wykresie równowagi temperaturę tej półki



Rys. 40.



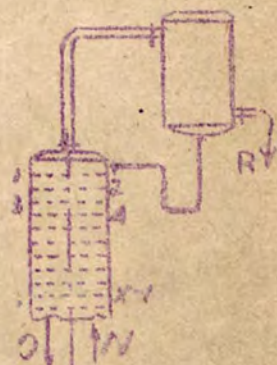
Rys. 41.



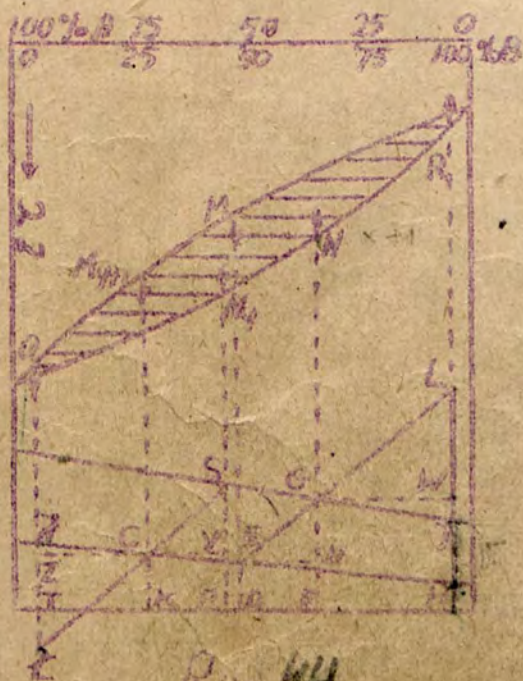
Rys. 42.

licze części w moli odadają

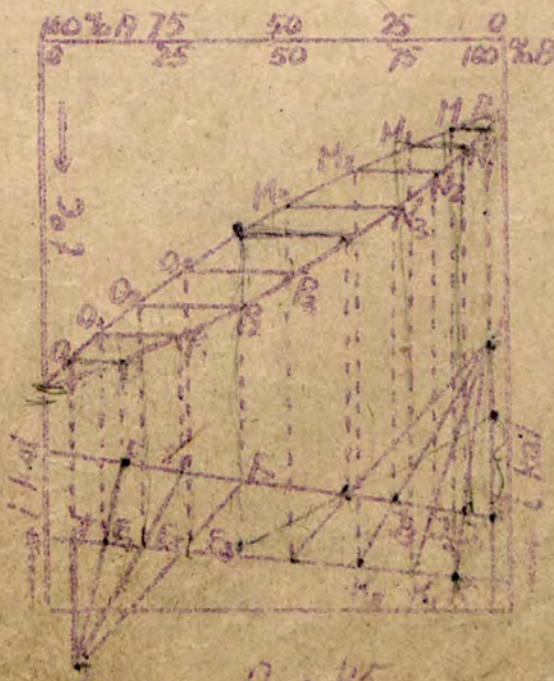
licze części w moli odadają z defektem m. m. odadają



Rys. 43.



Rys. 44.



Rys. 45.



Rys. 46.



ki. Odcinkami odpowiednich izoterm przedstawione są na tym wykresie również kocioł i deflegnator /Rys.40/, gdyż prof. Grabowski przyjmuje, że w deflegnatorze zgodnie z rzeczywistością skrapla się tylko część oparów wydzielających się na pierwszej od góry półce kolumny, pozostała zaś część pary /rektyfikat/, opuszczająca deflegnator jest w równowadze z cieczą. Deflegnator więc i kocioł na wykresie równowagi nieznacznie różnią od zwykłych półek.

Na skutek oddziaływania temperatury z góry na dół, krzywa, wyrażająca zależność temperatury wrzenia roztworu od jego składu, leży na wykresie równowagi, przedstawionym na Rys.40, nad krzywą wyrażającą zależność temperatury skraplania od składu pary, natomiast na wykresach normalnych /Rys. 7 - 10/ wzajemne położenie tych krzywych jest odwrotne.

Pod wykresem równowagi pomiędzy fazami prof. Grabowski rysuje /Rys.41/ wykres zawartości ciepłej /entalpii/ ciekłego roztworu i pary wydzielającej się z niego w zależności od składu roztworu. Ilość ciepła zawartą w 1 molu roztworu ciekłego /entalpie cieczy/ można obliczyć w zależności od jego składu i temperatury z równaniem:

$$i^r = \left( \frac{100-m}{100} C_A + \frac{m}{100} C_B \right) t \quad /17/$$

gdzie  $C_A$  i  $C_B$  są to ciepła właściwe składników A i B roztworu, a  $t$  - jego temperatura wrzenia. Ilość ciepła zawartą w 1 molu pary /entalpie pary/ wydzielającej się z wrzącego roztworu można obliczyć z równaniem:

$$i^p = i_A^p \frac{100-p}{100} + i_B^p \frac{p}{100} \quad /18/$$



36

gdzie  $i_A''$  i  $i_B''$  są to entalpie pary nasyconej składników A i B w roztworze.

Jeżeli przedstawimy na wykresie zależność entalpii roztworu ciekłego oraz zależność entalpii pary od składu, to otrzymane krzywe nie będą wiele różnić się od prostych i popełnimy bardzo mały błąd, przyjmując je za linie proste /Rys. 41/.

Znając skład cieczy surowej, rektyfikatu i cieczy wyzerpanej możemy z nich entalpie odczytać wprost z wykresu /Rys. 41/. W tym właśnie celu wykres zależności entalpii od składu narysowany jest pod wykresem równowagi.

Rozpatrzmy aparat rektyfikacyjny, do którego wchodzi w przeciągu pewnego okresu czasu S moli roztworu surowego dwóch cieczy A i B, zawierającego  $m_g$ % molowych niżejwrzającego składnika B oraz wychodzi w tym samym okresie czasu R moli rektyfikatu, zawierającego  $m_y$ % molowych tego składnika i O moli odcieku, zawierającego  $m_w$ % molowych tego składnika. W tym samym okresie czasu doprowadzamy do kotła aparatu rektyfikacyjnego  $Q_1$  kaloryj, a odprowadzamy z deflegatora  $Q_2$  kaloryj ciepła.

Bilans materiałny aparatu rektyfikacyjnego można przedstawić w postaci równania

$$S = O + R \quad /19/$$

a bilans niżejwrzającego składnika B w postaci równania

$$S \cdot m_g = O \cdot m_w + R \cdot m_y \quad /20/$$

Jeżeli oznaczymy przez  $\alpha$  ilość kaloryj zawartych w 1 moli roztworu surowego, przez  $\beta$  ilość kaloryj zawartych w 1 moli cieczy wyzerpanej, a przez  $\gamma$  ilość

kalorii zawartych w 1 molu rektyfikatu, to bilans cieplny aparatu rektyfikacyjnego przedstawia się w sposób następujący

$$S\alpha + Q_1 = O\beta + R\gamma + Q_2 \quad /21/$$

Podstawiając wartość S określona równaniem /19/ do równań /20/ i /21/, otrzymamy po przekształceniu

$$O(m_S - m_R) = R(n_T - n_S) \quad /22/$$

$$O(\alpha - \beta) + Q_1 = R(\gamma - \alpha) + Q_2 \quad /23/$$

Oznaczając ilość ciepła doprowadzonego do kotła na 1 mol odcieku przez  $q_k = \frac{Q_1}{O}$ , a ilość ciepła odprowadzonego z deflegatora na 1 mol rektyfikatu przez  $q_d = \frac{Q_2}{R}$ , będziemy mogli równanie /23/ przekształcić w równanie:

$$O(\alpha - \beta + q_k) = R(\gamma - \alpha + q_d) \quad /24/$$

Jeżeli podzielimy stronami równanie /24/ przez równanie /22/ to otrzymamy:

$$\frac{\alpha - \beta + q_k}{m_S - m_R} = \frac{\gamma - \alpha + q_d}{n_T - n_S} \quad /25/$$

Rozpatrzmy co oznaczają wyrazy powyższego równania na wykresie równowagi połączoneym z wykresem zależności entalpii od składu /Rys. 42/. Punkt S przedstawia temperaturę i skład surowki, a odcinek izotermy przechodzącej przez ten punkt - półkę łasilaną; punkt R charakteryzuje temperaturę i skład rektyfikatu, a odcinek izotermy przechodzącej przez niego - deflegator; punkt O przedstawia temperaturę i skład cieczy wyczerpanej /odciek/, a odpowiedni odcinek izotermy - kocioł. Odcinek pionowy RS przedstawia entalpie surowki  $Q_1$ , odcinek RS entalpie rektyfikatu  $Q_2$ , a odcinek OS - entalpie zapa-

tworu wyczerpanego  $\beta$  /Rys. 42/.

Jeżeli przez punkt G poprowadzimy linię poziomą, to odcinek EU przedstawi różnicę  $\alpha - \beta$ , a odcinek WJ - różnicę  $\gamma - \alpha$ . Gdy odłożymy w górę od punktu J odcinek JL przedstawiający ilość ciepła  $q_d$  odprowadzoną z deflegmatora na 1 mol rektyfikatu, to odcinek WL będzie przedstawiać na wykresie sumę  $\gamma - \alpha + q_d$ . Prowadząc przez punkty L i G prostą aż do przecięcia się jej w punkcie K a przedłużeniem linii pionowej ED, otrzymamy dwa trójkąty  $\triangle WLG$  i  $\triangle GUK$ , z podobieństwa których można napisać, że

$$\frac{KU}{UG} = \frac{WL}{GW} \quad \text{lub} \quad \frac{KU}{m_s - m_w} = \frac{\gamma - \alpha + q_d}{m_r - m_s} \quad /26/$$

gdz odcinek UG przedstawia różnicę  $m_s - m_w$ , a odcinek GW - różnicę  $m_r - m_s$ . Porównując równania /25/ i /26/ przyjdziemy do przekonania, że odcinek KU jest równy sumie  $\alpha - \beta + q_k$ , wobec czego odcinek EK przedstawia ilość ciepła  $q_k$  doprowadzoną do kotła na 1 mol odcieku.

Dla obliczenia ilości ciepła  $q_d$  odprowadzonego z deflegmatora na 1 mol rektyfikatu układamy bilans ciepłoty deflegmatora. Oznaczając przez N ilość oparów wchodzących do deflegmatora, przez M ilość flegmy, przez  $i_d''$  entalpię oparów, a przez  $i_f''$  - entalpię flegmy, bilans ten można napisać w postaci następującego równania

$$N \cdot i_d'' = M \cdot i_f'' + R \gamma + q_d$$

Uwzględniając, że  $M = \psi \cdot R$  oraz że  $N = M + R = R(\psi + 1)$  otrzymamy

$$(\psi + 1) \cdot R \cdot i_d'' = \psi \cdot R \cdot i_f'' + R \gamma + q_d$$

$$\text{lub} \quad (\psi + 1) \cdot i_d'' = \psi \cdot i_f'' + \gamma + q_d$$

$$\text{skąd} \quad q_d = \psi (i_d'' - i_f'') + i_d'' - \gamma \quad /27/$$

Wobec tego, że różnica pomiędzy entalpią oparów dopływających do deflegmatora, a entalpią pary opuszczającej deflegmator jako rektyfikat jest mała, można przyjąć, że  $i_d'' - i_p' \approx 0$ , wobec czego

$$q_d \approx \psi (i_d'' - i_p') \quad /28/$$

Z równania tego wynika, że ciepło  $q_d$  odprowadzone z deflegmatora na 1 mol rektyfikatu czyli tak zwane ciepło deflegmacji jest proporcjonalne do stopnia deflegmacji.

Z rysunku 42 i równania /25/ widać, że przy stałym składzie surowki, rektyfikatu i odcieku, ze wzrostem stopnia deflegmacji  $q_d$ , przedstawionym na rysunku odcinkiem JL, wzrasta prawie proporcjonalnie ciepło  $q_k$  dostarczane do kotła na 1 mol odcieku, przedstawione na rysunku 42 odcinkiem EK.

Zakładając stopień deflegmacji  $\psi$ , możemy obliczyć ciepło deflegmacji  $q_d$  dokładnie ze wzoru /27/ lub w sposób przybliżony ze wzoru /28/. Przyjmując, że  $i_d'' - i_p' \approx i_v'' - i_v' = r$ , to jest, że różnica pomiędzy entalpią oparów idących do deflegmatora i entalpią cieczy jest równa ciepłu parowania rektyfikatu wzór /28/ upraszczamy i otrzymujemy, że  $q_d \approx \psi \cdot r$ , to jest, że ciepło deflegmacji równa się w przybliżeniu iloczynowi ze stopnia deflegmacji i ciepła parowania rektyfikatu. /Trzeba zwrócić uwagę, że wzór  $q_d \approx \psi \cdot r$  jest wcale dokładny niż równanie /28/, albowiem błąd wynikający z założenia, że  $i_d'' - i_p' \approx r$  posiada znak przeciwny niż błąd, który dało założenie, że  $i_d'' - i_p' \approx 0$ .

Znając ciepło deflegmacji  $q_d$ , można obliczyć ciepło doprowadzone do kotła /ciepło destylacji/  $q_k$  na jeden mol cieczy wyczerpanej albo z równania /24/ albo z równania /25/. Najłatwiej jednak wyznaczyć ciepło dostarczone do kotła  $q_k$  metodą wykreślną. W tym celu na połączonych wykresach równowagi i entalpii prowadzimy przez punkty R, S i O /Rys.42/ charakteryzujące rektyfikat, surowkę i odciek, proste pionowe. Na linii pionowej przechodzącej przez punkt R odkładamy od punktu J w górę odcinek  $JL = q_d$  i prowadzimy następnie prostą LG aż do przecięcia się w punkcie K z linią pionową przechodzącą przez punkt O. Odcinek KE i jest poszukiwanym ciepłem  $q_k$ .

Dla wyznaczenia ilości pólki kolumny układamy bilanse materiałowe i cieplne oddzielnie dla górnej /nad półką zasilaną/ i dolnej /pod półką zasilaną/ części kolumny.

Wyobraźmy sobie, że odcięliśmy od kolumny rektyfikacyjnej płaszczyznę poziomą przeprowadzoną nad półką zasilaną część kolumny zawierającą  $\mathcal{L}$  pólki /Rys.43/. Do odciętej części wchodzi  $N$  moli oparów z dolnej  $\mathcal{X} + 1$  półki, zawierających  $n_{\mathcal{X}+1}$ % molowych niżejwrzającego składnika B oraz odchodzi  $R$  moli rektyfikatu zawierającego  $n_{\mathcal{R}}$ % molowych tego składnika i  $O$  moli odcieku z półki zawierającego  $m$ % molowych składnika B. Oznaczając przez  $i_{\mathcal{X}+1}$  entalpię oparów, a przez  $i_{\mathcal{O}}$  entalpię odcieku będziemy mogli napisać bilanse materiałowe ogólny i składnika B oraz bilans cieplny dla górnej części kolumny. Bilanse te przedstawiają się w postaci następujących równań:

$$N = M + R$$

$$N \cdot n_{x+1} = M \cdot n_x + R \cdot n_x$$

$$N \cdot i_{x+1}'' = M \cdot i_x'' + R \cdot \gamma + Q_2$$

Rozwiązując układ powyższych trzech równań w sposób podobny, jak zostały rozwiązane równania /19/, /20/ i /21/ otrzymamy:

$$\frac{i_{x+1}'' - i_x''}{n_{x+1} - n_x} = \frac{\gamma - i_{x+1}'' + Q_2}{n_x - n_{x+1}} \quad /29/$$

Przenieśmy poszczególne wyrazy tego równania na połączone wykresy równowagi i entalpii dla roztworu cieczy A i B /Rys. 44/, wtedy punkt N przedstawia temperaturę i skład oparów z półki  $X + 1$ , a odcinek izotermny przechodzący przez ten punkt charakteryzuje tę półkę; punkt M przedstawia temperaturę i skład odcieku z półki  $X$ , a odcinek izotermny przechodzący przez niego - półkę  $X$ ; punkt zaś R przedstawia temperaturę i skład rektyfikatu, a odcinek izotermny przechodzący przez ten punkt - do - flegmator. Odcinek FG przedstawia entalpię pary  $i_{x+1}''$ , odcinek DE - entalpię odcieku  $i_x''$ , a odcinek HJ - entalpię rektyfikatu  $\gamma$ . Jeżeli przez punkty E i G poprowadzimy prostą EG aż do przecięcia się jej w punkcie L z linią pionową charakteryzującą skład rektyfikatu oraz proste poziome GW i EU, to otrzymamy dwa trójkąty  $\triangle LGW$  i

$\triangle GEU$  z podobieństwa których można napisać, że

$$\frac{UG}{EU} = \frac{LW}{GW} \quad \text{lub} \quad \frac{i_{x+1}'' - i_x''}{n_{x+1} - n_x} = \frac{WL}{n_x - n_{x+1}} \quad /30/$$

albowiem odcinek  $UG = i_{x+1}'' - i_x''$ , odcinek  $EU = n_{x+1} - n_x$ ,

Odcinek  $GW = n_x - n_{x+1}$  /Rys.44/. Porównywując równania /26/ i /30/ otrzymamy, że  $WL = \bar{V} - i_{x+1}'' + q_d$ , wobec czego odcinek  $JL = q_d$ , bo odcinek  $JW = -(\bar{V} - i_{x+1}'')$ .

Z rysunku 44 wynika, że punkt przedstawiający na wykresie entalpię odcisku z dowolnej półki doskonałej kolony rektyfikacyjnej oraz punkt przedstawiający entalpię pary dopływającej na tę półkę od dołu leżą na prostej przecinającej linię pionową charakteryzującą skład rektyfikatu w odległości  $\bar{V} + q_d$  od osi poziomej.

Na powyższej zależności pomiędzy  $i_x''$ ,  $i_{x+1}''$ ,  $\bar{V}$  i  $q_d$  oparta jest metoda prof. Grabowskiego wyznaczania ilości pólek dla części kolony rektyfikacyjnej ponad półką zasilaną, gdy znany jest skład rektyfikatu.

Na wykresie równowagi narysowanym nad wykresem zależności entalpii od składu /Rys.45/ prowadzimy przez punkt R, przedstawiający na wykresie skład rektyfikatu, odcinek izotermny, odpowiadający stanowi równowagi w deflegmatorze. Punkt M przecięcia się tej izotermny z krzywą wrzenia wyznaczy skład flegmy. Przez punkty M i R prowadzimy linie pionowe MK i RJ, które przesną odpowiednio linie wyrażające zależność entalpii od składu w punktach K i J. Na prostej JR odkładamy od punktu J w górę odcinek JL równy ciepłu deflegmacji  $q_d$ , obliczonemu z równania /27/ lub ze wzoru  $q_d = \psi \cdot z$ . Przez punkty K i L prowadzimy prostą, która przecina w punkcie S<sub>1</sub> linię przedstawiającą zależność entalpii pary od składu. Zgodnie z rysunkiem 40 deflegmator na wykresie równowagi ni-

czem są ale jeżeli w punkcie kolmany, wobec czego punkt  
wyrażający entalpię pary płynącej do deflegmatara powi-  
nien leżeć na prostej łączącej punkt wyrażający entalpię  
odcieku /Klegn/ z punktem L.

Z tego wynika, że punkt  $J_1$  przedstawia na wykresie  
entalpię i skład pary wydzielającej się z pierwszej pół-  
ki kolmany. Prowadząc przez ten punkt linię pionową wy-  
znaczamy na wykresie równowagi izotermę  $M_1N_1$ , odpowia-  
dającą tej półce. Aby wyznaczyć drugą półkę prowadzimy  
przez punkt  $M_1$  prostą pionową do przecięcia się w punk-  
cie  $K_1$  z linią wyrażającą entalpię cieczy. Łącząc punkt  
 $K_1$  prostą z punktem L otrzymamy punkt  $J_2$ , który przed-  
stawia entalpię i skład pary wydzielającej się z półki  
drugiej.

Prowadząc przez punkt  $J_2$  linię pionową wyznaczamy  
na wykresie równowagi półkę drugą  $M_2N_2$ . Półki wrzecia i  
następne aż do półki zasilanej wyznaczamy w sposób iden-  
tyczny /Rys 45/.

Na wyznaczenie ilości półek dolnej części kolum-  
ny przeprowadzamy rozumowania analogiczne.

Wyobraźmy sobie, że odcięliśmy płaszczyzną pozi-  
mą przechodzącą pod półką zasilaną część dolną kolumny  
rektyfikacyjnej zawierającą  $y$  półek /Rys 46/. Do odcię-  
tej części kolumny spływa  $M$  moli odcieku zawierającego  
 $n_{y+1}$  % molarowy składnika niższejwrzącego B oraz odchodzi  
 $K$  moli pary zawierającej  $n_y$  % molarowy tego składnika. I  
odpływa  $O$  moli cieczy wyczerpanej zawierającej  $n_w$  % mo-  
lary składnika B.



Oznaczając przez  $i_{y+1}^I$  entalpię cieczy spływającej po płaszczyźnie z półki górnej, a przez  $i_y^II$  entalpię oparów, możemy napisać bilanse materiałowe ogólny i składkowy B oraz bilans ciepły dla dolnej części kolumny. Bilanse te przedstawiają się w postaci następujących równań

$$M = N + O$$

$$M \cdot u_{y+1} = N \cdot u_y + O \cdot u_w$$

$$M \cdot i_{y+1}^I + Q_k = N \cdot i_y^II + O \cdot \beta$$

Po rozwiązaniu układu powyższych trzech równań w sposób identyczny, jak zostały rozwiązane równania /19/, /20/ i /21/ otrzymamy

$$\frac{i_y^II - i_{y+1}^I}{u_y - u_{y+1}} = \frac{i_{y+1}^I - \beta - Q_k}{u_{y+1} - u_w} \quad /31/$$

Na połączonych wykresach równowagi i entalpii /Rys. 10/ punkt  $M_{y+1}$  przedstawia temperaturę i skład odcieku spływającego z  $y+1$  półki na odciętą część kolumny, a odcinek izotermy przechodzącej przez ten punkt oznacza  $y+1$  półkę; punkt  $N_y$  przedstawia temperaturę i skład pary wydzielającej się na półce  $y$ , a odcinek izotermy przechodzącej przez ten punkt zastępuje na wykresie tę półkę; punkt O przedstawia temperaturę i skład cieczy wyczerpanej, izoterma zaś przechodząca przez punkt O zastępuje na wykresie kocioł. Odcinek KC przedstawia entalpię odcieku  $i_{y+1}^I$ , odcinek PS - entalpię pary  $i_y^II$ , a odcinek [E] - entalpię rektyfikatu.

Jeżeli przez punkt O poprowadzimy poziomą prostą OW oraz linię prostą SC aż do przecięcia się jej w punk-

cie I z linią pionową charakteryzującą skład cieczy wyczerpanej, to otrzymamy dwa trójkąty  $\triangle SCV$  i  $\triangle CZL$  z podobieństwa których można napisać

$$\frac{SV}{CV} = \frac{ZL}{ZC} \quad \text{lub} \quad \frac{i_y'' - i_{y+1}''}{n_y - m_{y+1}} = \frac{ZL}{m_{y+1} - m_w} \quad /32/$$

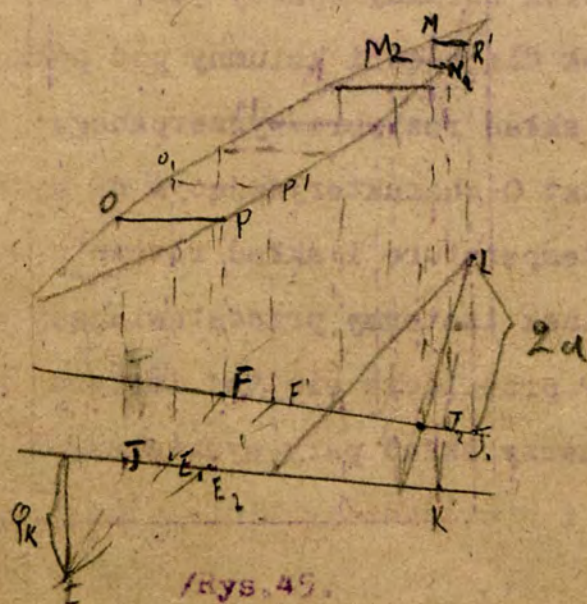
albowiem odcinek  $CV = n_y - m_{y+1}$ , a odcinek  $CZ = m_{y+1} - m_w$  /Rys. 44/. Porównując równania /31/ i /32/ przyjdziemy do przekonania, że  $ZL = i_{y+1}'' - \beta - q_k$ , wobec czego odcinek  $JL = q_k$ , bo odcinek  $JZ = -(i_{y+1}'' - \beta)$ .

Z rysunku 44 wynika, że punkty wyznaczające na wykresie entalpię odcieku spływającego na dowolną półkę  $y$  oraz entalpię pary wydzielającej się na tej półce leżą na prostej przecinającej linię pionową charakteryzującą skład cieczy wyczerpanej w odległości  $\beta - q_k$  od osi poziomej.

Na powyższej zależności pomiędzy  $i_y''$ ,  $i_{y+1}''$ ,  $\beta$  i  $q$  oraz na tym, że kocił na wykresie równowagi niczem się nie różni od półek kolumny oparty jest sposób wyznaczania ilości półek dla części kolumny pod półką zasilaną, gdy znany jest skład roztworu wyczerpanego.

Przez punkt  $O$  charakteryzującym na wykresie równowagi /Rys. 45/ temperaturę i skład roztworu wyczerpanego prowadzimy odcinek izotermy przedstawiający na wykresie kocił. Punkt  $P$  przecięcia się tej izotermy z krzywą skraplania wyznaczy skład pary wydzielającej się w kotłce. Przez punkty  $O$  i  $P$  prowadzimy linie pionowe  $OJ$  i  $PF$ , które przecinają linię wyrażającą zależność entalpii pary od składu w punktach  $J$  i  $F$ . Na przedłużeniu prostej  $OJ$

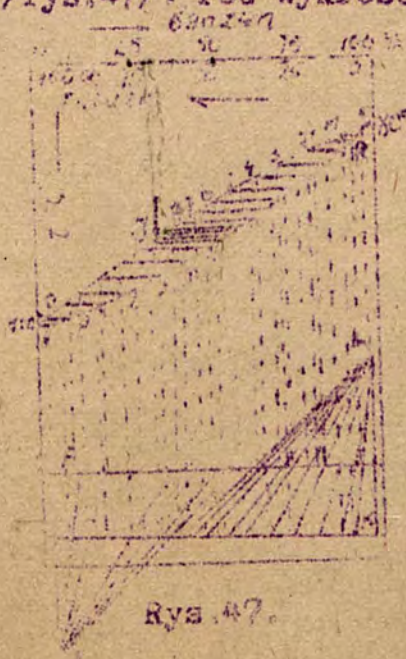
odkryty od punktu  $J$  odcinek  $JL = q_k$ . Przez punkty  $F$  i  $L$  prowadzimy prostą, która przecina w punkcie  $S_1$  linię wyrażającą zależność entalpii roztworu ciekłego od składu. Punkt  $S_1$  przedstawia entalpię i skład cieczy spływającej z pierwej od dołu półki do kotła. Prowadzimy przez punkt  $S_1$  prostą pionową i wyznaczamy pierwszą półkę  $O_1 P_1$ . Dla wyznaczenia drugiej od dołu kolumny półki rysujemy pionową linię przez punkt  $P_1$ , która przecina linię entalpii pary w punkcie  $F_1$ . Prowadząc przez punkty  $F_1$  i  $L$  proste, otrzymamy punkt  $S_2$ , który przedstawia entalpię i skład cieczy spływającej z półki drugiej. Prowadząc przez punkt  $S_2$  linię pionową wyznaczamy na wykresie drugą od dołu półkę kolumny  $O_2 P_2$ . Półki trzecią i następne aż do półki zasilanej wyznaczamy w sposób identyczny /Rys. 45/.



Przykład. Ile półek posiadać powinna doskonała kolumna rektyfikacyjna przeznaczona do rektyfikacji roztworu ben-

zenu i toluenu o składzie 30% mólowych benzenu i 70% toluenu, ażeby rektyfikat zawierał 97% benzenu i 3% toluenu, roztwór wyczerpany 2% benzenu i 98% toluenu. Stopień deflegmacji  $\psi = 2,75$ . Na którą półkę należy wprowadzać surowkę? Ile ciepła trzeba doprowadzać do kotła, jeżeli praeerób wynosi 1000 moli na godzinę? Obliczyć ciepło deflegmacji.

Dla rozwiązania powyższego zadania rysujemy wykres nowagi dla układu benzen-toluen, podany na rys.8, odkładając temperatury nie do góry, jak na rys.8, lecz na dół /rys.47/. Pod wykresem powyższym rysujemy wykres zależności



Rys. 47.

ci entalpii od składu, obliczając entalpię cieczy  $i^*$  ze wzoru /17/, a entalpię pary  $i^*$  ze wzoru /18/. Potrzebne do tych wzorów wartości liczbowe ciepła właściwego i ciepła parowania /albowiem entalpia pary  $i^*$  równa się entalpii cieczy  $i^*$  plus ciepło parowania  $r$ / w różnych temperaturach bierzemy z

tablic. Wobec tego, że linie przedstawiające zależność entalpii od składu bardzo mało różnią się od prostych, rysujemy je jako linie proste w sposób następujący. Obliczamy entalpię ciekłego toluenu i entalpię ciekłego benzenu w temperaturach wrzenia, ze wzoru  $i^* = c \cdot t$ , gdzie  $c$  - ciepło właściwe, a  $t$  - temperatura wrzenia i otrzymujemy dla toluenu  $i_1^* = 0,414 \cdot 110,6 \cdot 92,06 = 4215 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , a dla benzenu  $i_2^* =$

$0,965 \cdot 80,178,05 = 2594 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ . Następnie obliczamy entalpie pary toluenu i entalpie pary benzenu ze wzoru  $i'' = i' + r$ , gdzie  $r$  - ciepło parowania i otrzymamy dla toluenu  $i'' = 8275 + 86 \cdot 292,06 = 12151 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , a dla benzenu  $i'' = 2594 + 86 \cdot 292,05 = 10004 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ . Odkładając na lewej osi pionowej wartości entalpii cieczy i pary toluenu, a na prawej benzenu łączymy odpowiednie punkty prostymi i otrzymamy linie  $AA_1$  i  $BB_1$ , które przedstawiają zależność entalpii cieczy i entalpii pary od składu roztworu.

Wyznaczamy na wykresie równowagi punkty R, S i O, przedstawiające temperaturę i skład rektyfikatu, surówki i odcieku. Prowadząc następnie przez punkty R i O odcinki izoterm będziemy mieli na wykresie deflegmator /linia  $RR_1$ / i kocioł /linia  $OP$ /. Obliczamy ze wzoru /27/ ciepło deflegmacji  $q_d$ , które jest równe  $q = \psi (i_d'' - i_f'') + i_d'' - \gamma = 2,75(10079 - 2598,6) + 10079 - 10068 = 20305 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , albowiem entalpia rektyfikatu  $\gamma = 0,97 \cdot 10004 + 0,03 \cdot 12151 = \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , a entalpia oparów z ostatniej półki  $i_d'' = 0,965 \cdot 10004 + 0,035 \cdot 12151 = 10079$ , gdyż jak widać z wykresu /rys.47/, opary z ostatniej półki kolumny zawierają 96,5% benzenu i 3,5% toluenu.

Co się zaś tyczy entalpii flegmy  $i_f'$ , to wynosi ona  $2698,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  obliczamy ją ze wzoru /17/, przy czym skład flegmy zawierającej 91% benzenu i 9% toluenu wyznaczony przez punkt M /rys.47/ oraz jej temperaturę  $t = 82^\circ$  odczytujemy z wykresu.

Mając ciepło deflegmacji obliczamy ze wzoru /25/ ciepło doprowadzane do kotła na 1 mol cieczy wyczerpanej  $q_k$

$$q_K = (\beta - \alpha + q_D) \frac{D_F}{R_T} - \frac{D_S}{R_B} - \alpha + \beta = (10058 - 3540 + 20306) \frac{30}{87} - \frac{2}{20} - 3540 - 4140 = 11814 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$$

podstawie wzoru /17/  $\alpha = 3540$ , a  $\beta = 4140 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$ .

Teraz prowadzimy przez punkty R i O linie pionowe, na których odkładamy odpowiednio odcinki  $q_D + \beta = 20306 + 10058 = 30374 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$  oraz  $\beta - q_K = 4140 - 11814 = -7674 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$ , wyznaczając w ten sposób punkty L i L'. Rysujemy następnie prostą pionową przez punkt M, która przetnie w punkcie K linię wyrażającą zależność entalpii cieczy od składu roztworu. Łączymy punkt K z punktem L. Przez punkt przecięcia się prostej KL z linią wyrażającą zależność entalpii pary od składu roztworu prowadzimy prostą pionową i otrzymamy pierwszą półkę. W sposób identyczny zostały wyznaczone na rys. 47 następne półki kolumny aż do półki, która posiada skład cieczy odpowiadający składowi surowca /punkt S na wykresie/.

Półki dolnej części kolumny wyznaczamy w sposób podobny. Prowadzimy przez punkt P prostą pionową, która przetnie linię wyrażającą zależność entalpii pary od składu roztworu w punkcie F. Łączymy następnie punkt F z E i przez punkt przecięcia się prostej FE z linią wyrażającą zależność entalpii cieczy od składu prowadzimy pionową prostą, która wyznaczy pierwszą półkę. Następne półki rysujemy w ten sam sposób.

Z rysunku 47 wynika, że ogólna ilość półek w obliczonej kolumnie wynosi 17 oraz że rozwór surowy należy wprowadzić na 11 półkę od góry.

Ilość otrzymywanego rektyfikatu i odcieku obliczamy z równań /19/ i /20/ które po podstawieniu danych, dla

wych przyjmą postać

$$1000 = O + R$$

$$1000.30 = O.2 + R.97$$

Rozwiązując powyższy układ równań otrzymujemy, że  $R = 294,7$  mola,  $O = 705,3$  mola, zużycie zaś ciepła w kotle rektyfikacyjnym wynosi  $Q_{kr} = O \cdot q_{kr} = 705,3 \cdot 11814 = 8332400$  kcal.

§ 13. Sprawność kolumny rektyfikacyjnej.

Dotychczas; rozpatrywaliśmy kolumny doskonałe, to jest takie, na półkach których zachodzi całkowita równowaga pomiędzy cieczą, znajdującą się na półce i parą, wydzielającą się z tej cieczy.

Równowaga w kolumnach rzeczywistych między fazą ciekłą i gazową nie jest jednak z różnych powodów osiągnana i opary, wydzielające się na półkach z wrzącego roztworu, zawierają mniejszy procent niż wrzącego składnika niż potrzeba do ustalenia się równowagi pomiędzy nimi, a odciekiem spływającym z półki. Ta różnica pomiędzy teoretycznym składem oparów, niezbędnym do osiągnięcia równowagi na półkach kolumny, a rzeczywistym ich składem jest mniejsza tym sprawność kolumny  $\eta$  jest większa. z powyższego wynika, że sprawność kolumny rektyfikacyjnej zależy od sprawności jej półek.

Sprawnością zaś półki nazywamy stosunek przyrostu w oparach zawartości procentowej składnika niżej wrzącego po przejściu ich przez półkę do przyrostu zawartości procentowej tego składnika, jaki by nastąpił w oparach, gdyby na półce została osiągnięta całkowita równowaga.

sprawność półki obliczamy więc przy pomocy wzoru:

$$\eta = \frac{N_{\text{av}} - N_{\text{av}}}{N_{\text{av}} - N_{\text{av}}} \quad 1331$$

gdzie  $N_{\text{av}}$  jest zawartością procentową nizejwzrącego składnika w oparach wchodzących na półkę,  $N_{\text{a}}$  jest zawartością procentową tego składnika w oparach opuszczających półkę, a  $N_{\text{av teo}}$  jest teoretyczną zawartością procentową nizejwzrącego składnika w oparach, które by były w równowadze z cieczą saturoującą z półki.

Zwykle sprawność kolumny określonego typu ustala się w sposób doświadczalny na kolumnie specjalnie do tego celu dostosowanej przez pobieranie próbek oparów i oddestylatów z każdej półki. Sprawność całej kolumny oblicza się jako średnią arytmetyczną ze sprawności poszczególnych półek. Przy projektowaniu nowych kolumn rektyfikacyjnych tego samego typu uwzględnia się sprawność kolumny metodą następującą: metodą graficzną ilość półek kolumny doskonałej przez odwrócenie sprawności. Jeżeli do rozdestylowania pewnego roztworu doskonała kolumna rektyfikacyjna posiada 1 półkę, a sprawność kolumny rzeczywistej wynosi  $\eta$ , to projektowana kolumna powinna posiadać  $1, + \frac{1}{\eta}$  półek.

Na sprawność kolumny mają wpływ różne czynniki, a przede wszystkim powierzczenia zetknięcia się fazy ciekłej z gazową. Czas w przedziale którego trwa kontakt pomiędzy tymi fazami, prędkość i wilgotność pary wydzielającej się z półki i inne. Jeżeli pęcherzyki pary przepływającej przez ciecz są drobne, to powierzchnia zetknięcia się ich z cieczą po przeliczeniu na jednostkę objętości jest duża, wskutek czego sprawność kolumny wysoka. Czas zetknięcia



nie pary z cieczą jest tym większy, im głębiej zanurzone są kołpaczki /dzwony/ przy półkach dzwonowych lub im grubsza warstwa cieczy leży na półkach sitowych. Kolumny, posiadające takie kołpaczki z wąskimi szczelinami dostatecznie zanurzonymi, mają sprawność znacznie większą niż kolumny z dużymi bełkotkami dzwonowymi o szerokich szczelinach, które są pokryte cienką warstwą cieczy. Trzeba jednak zaznaczyć, że zbyt głębokie zanurzenie dzwonów lub zbyt gruba warstwa cieczy na półkach sitowych, wskutek zwiększenia się ciśnienia hydrostatycznego słupa cieczy na poszczególnych półkach, a więc i w całej kolumnie, może pogorszyć pracę kolumny rektyfikacyjnej, albowiem ujemny wpływ spadku ciśnienia wewnątrz kolumny będzie większy niż korzyści wynikające ze zwiększenia się sprawności.

Prędkość pary ma wpływ dwójaki: duża prędkość przepływu jej przez szczeliny kołpaczek wywołuje energiczne mieszanie fazy ciekłej, co ułatwia dojście do stanu równowagi, natomiast zbyt wielka prędkość wydziela się oparów z powierzchni roztworu na półce powiększa ich wilgotność, albowiem para porywa w tym przypadku dużo kropelek cieczy. Wilgotna para przenosi z dolnej półki na górną krople fazy ciekłej posiadającej skąd gorzej niż roztwór leżący na półce górnej lub ciecz spływająca na tę półkę rurą przelewową. Wpływa to oczywiście bardzo ujemnie na ustalenie się równowagi na półkach. Porywanie kropelek cieczy z jednej półki na drugą zależy nie tylko od prędkości pary, ale również i od takich czynników, jak gęstość cie-

czy, napięcie powierzchniowe i t.p. Kłęby zmniejszają ilość kropelek przenoszonych przez spary z dolnej półki na górną odległość pomiędzy półkami powinna być dostatecznie duża.

Ogólnie mówiąc sprawność kolumny można uważać jako wypadkową dwóch przeciwnych czynników, z których jednym jest naturalne dążenie obu faz do stanu równowagi fizykochemicznej, drugim zaś unoszenie przez parę kropełek cieczy o składzie nieodpowiednim, co przeszkadza dojściu na półkach do równowagi. Sprawność rzeczywistych kolumn rektyfikacyjnych waha się w granicach od 40 do 75%.

#### § 14. Ciepło deflegnacji.

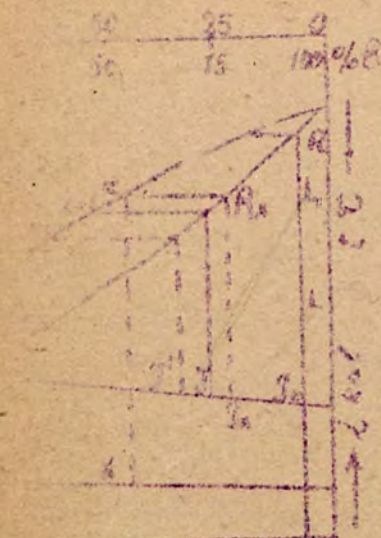
Ilość ciepła odbierana w deflegnatorze na jeden m<sup>3</sup> rektyfikatu ma wpływ na ilość półek i wymiary kolumny projektowanej oraz na zużycie ciepła i pracę kolumny istniejącej. Zapewnić zrozumiałe, że jak przy projektowaniu kolumny, tak i przy obsłudze należy sobie adwers dobrze sprawę z tego ile ciepła potrzeba odprowadzać w deflegnatorze i jaki wpływ ma zwiększenie lub zmniejszenie ciepła deflegnacji.

Od ilości ciepła deflegnacji zależy jak wynika z rysunków 44 i 45 ilość półek kolumny projektowanej, albowiem że wzrostem ciepła deflegnacji punkt L /rys. 48/ przesuw się do góry wskutek czego odległość pomiędzy półkami na wykresie równowagi powiększa się, a liczba półek zmniejsza się. Na rysunku 48 linia ciągła narysowana jest półka

gdy ciepło deflegacji jest większe i wynosi  $q_d' = J_0 L_d$ , widzimy, że w drugim przypadku odległość pomiędzy półkami 1 + 1 jest większa.

Liczba półek jest najmniejsza, gdy ciepło deflegacji jest nieukończony wielkie. W tym przypadku skład oparów wydzielających się na półce jest ściśle taki, jak

Rys. 48.



skład cieczy spływającej na tę półkę z góry, albowiem linia  $KL$  na rysunkach 45 i 48 wyznacza skład oparów, gdy opary jest skład odoleka, stają się liniami pionowymi o ile

Jak już było wyjaśnione, że wzrostem ciepła deflegacji warunki prawie proporcjonalnie do niego ciepło, które należy dostarczyć do kotła rektyfikacyjnego. Kolony posiadające bardzo małą ilość półek nie są więc ekonomiczne pod względem ciepła.

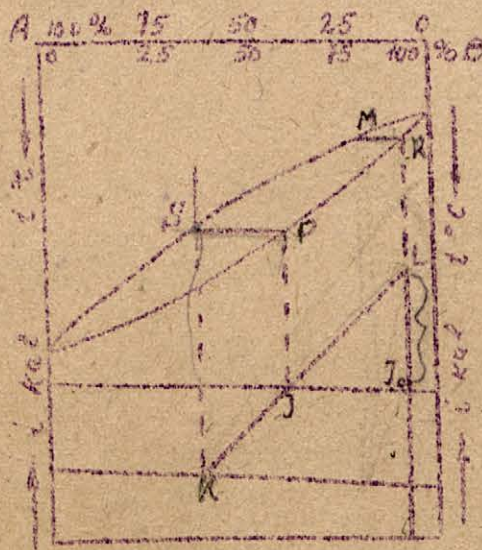
Gdy ciepło deflegacji maleje odległość pomiędzy półkami zmniejsza się /rys. 48/, zmniejsza się również różnica w składach oparów na sąsiednich półkach, a punkt  $J$  przesuwa się prostopadle z linii  $KL$  z linią wyrażającą zależność składu pary od składu, zbliża się do prostej pionowej przechodzącej przez punkt  $R_x$ , charakteryzujący skład pary na półce

Ciepło deflegacji będzie miało wartość minimalną, gdy punkt  $J$  osiągnie linię pionową przechodzącą przez punkt  $R_x$ , albowiem wtedy różnica w składzie roztworu na sąsied-

nich półkach, jak również odległości między nimi są równe zero /rys.48/.

Znając skład surówki i rektyfikatu możemy wyznaczyć minimalne ciepło deflegacji w sposób następujący. Wykreślony na połączonym wykresie równowagi i entalpii półkę zasilaną SP i deflegator MR /rys.49/. Przez punkt S, P i R prowadzimy proste pionowe. Łączymy punkt K charakteryzujący

entalpię i skład surówki z punktem J, przedstawiającym na wykresie entalpię i skład pary wydzielającej się na półce zasilonej prostą KR, którą przedłużamy do przecięcia się jej w punkcie L z linią pionową, przechodzącą przez punkt R. Odcinek J<sub>0</sub>L jest poszukiwanym najmniejszym ciepłem deflegacji.



Rys.49.

Najmniejsze ciepło de-

flegacji można ustalić również rachunkowo, opierając się na równaniach /27/ i /16/. Jeżeli zamiast równania /27/ przyjmijemy do obliczeń przybliżony, lecz jednak dający bardzo mały błąd, wzór  $q_d = \varphi \cdot x$ , to z równania /16/ otrzymamy

$$q_d \cdot \gamma = Q_d \cdot \min \varphi \cdot x = \frac{H_2 - H_1}{H_2 - H_1} \cdot x \quad (34)$$

Kolumny posiadające minimalne ciepło deflegnacji, chociaż są ekonomiczne pod względem cieplnym, nie są budowane, gdyż ilość półek w tych kolumnach powinna być bardzo duża /teoretycznie nieskończenie wielka/. Również nie budują kolumn rektyfikacyjnych, posiadających najmniejszą ilość półek, albowiem zużycie ciepła w nich jest nieskończenie wielkie.

Od wielkości ciepła deflegnacji zależy ilość flegmy płynącej z deflegmatora do kolumny, ilość odcieku spływającego z półki na półkę i ilość oparów przepływających przez kolumnę z dołu do góry.

Z tego wynika, że od ciepła deflegnacji zależy nie tylko ilość półek kolumny rektyfikacyjnej, ale również i jej wymiary.

§ 15. Obliczanie głównych wymiarów kolumny.

Srednicę kolumny obliczamy ze wzoru:

$$\frac{\pi D^2}{4} = \frac{V_{sek}}{C}$$

gdzie  $V_{sek}$  jest objętością pary w  $\frac{m^3}{sek}$  przepływającej przez kolumnę w przeciągu 1 sekundy, a  $C$  dopuszczalna prędkość pary w kolumnie w  $\frac{m}{sek}$ . Aby opary nie porwały zbyt wielkiej ilości kropelek z dolnej półki na górną, prędkość ich  $C$  powinna być mała; normalnie nie powinna przekraczać  $0,2 - 0,5 \frac{m}{sek}$  i tylko w wyjątkowych wypadkach /naprzykład w wieżach do destylacji ropy/ dochodzi do  $0,75 \frac{m}{sek}$ .

W kolumnach z półkami sitowymi prędkość pary jest zwykle większa niż z półkami dzwonowymi.

Do się zaś trezy prędkości pary przepływającej przez

szczeliny dzwońców w półkach dzwońcowych, to wynosi ona od 3 do 5  $\frac{m}{sek}$ . Prędkość cieczy w rurach przelewowych nie przekracza 0,5  $\frac{m}{sek}$ .

Odległość pomiędzy półkami zależy od prędkości pary. Gdy prędkość pary jest duża odległość pomiędzy półkami ze względu na możliwość porywania przez parę kropelek cieczy powinna być wielka i dochodzi w wieżach do destylacji ro-  
py pod ciśnieniem atmosferycznym do 60 cm, a pod próżnią nawet do 90 cm. Normalnie zaś dla prędkości pary około 0,3  $\frac{m}{sek}$  odległość pomiędzy półkami w kolumnach rektyfikacyjnych przyjmuje się równą 50 cm. Grubość warstwy cieczy h /rys. 28/ przez którą przechodzą pęcherzyki pary na półkach wynosi od 1 do 3 cm.

Gdy ilość pary przepływającej przez kolumnę jest mała /przy małym cieple deflegnacji/, posiada ona dużą liczbę póltek, ale małą średnicę. Jeżeli powiększyć nieznacznie ciepło deflegnacji, to powiększa się średnica kolumny, natomiast spada znacznie liczba póltek, wskutek czego obniża się koszt budowy kolumny. Zmniejszanie się kosztów instalacyjnych ze wzrostem ciepła deflegnacji przy pewnej jego wielkości kończy się, a przy dalszym wzroście ciepła deflegnacji koszt budowy kolumny powiększa się.

Przy projektowaniu kolumny rektyfikacyjnej należy brać pod uwagę nie tylko koszt budowy, ale również koszt eksploatacji. Na koszt eksploatacyjny składają się: koszty związane z ogrzewaniem roztworu w kotłach i chłodzeniem oparów w deflegmatorze, oprocentowanie kapitału oraz koszt

remontów i napraw. Gdy koszt ogrzewania i chłodzenia jest proporcjonalny do ciepła deflegmacji, koszt oprocentowania kapitału zależy od kosztu budowy kolumny i wobec tego przy pewnej wartości ciepła deflegmacji osiąga wartość minimalną.

Oczywiście przy projektowaniu kolumny trzeba wybrać takie ciepło deflegmacji, ażeby ogólne koszty eksploatacyjne były minimalne. Jak stwierdzono na podstawie danych praktycznych ciepło deflegmacji stosowane w dobrze pracujących instalacjach rektyfikacyjnych jest od 1,4 do 5 razy większe od teoretycznie możliwego, lecz praktycznie nie osiągalnego minimalnego ciepła deflegmacji  $q_{d \text{ min}} / \text{rys. 49/}$

#### § 16. Kolumny rektyfikacyjne bez półtek.

Kolumny rektyfikacyjne bez półtek używane są rzadko. Stosuje je albo ze względu na małe koszty związane z ich budową, szczególnie gdy kolumna pracuje z dużymi prędkościami, albo ze względu na to, że łatwo je można wykonać z materiałów odpornych na chemiczne działanie kwasów.

Zamiast półtek sitowych lub dzwonkowych kolumny **te** posiadają wypełnienie, które ma na celu rozwiniecie dużej powierzchni zetknięcia się fazy ciekłej, spływającej z góry kolumny z oparami płynącymi zwykle w kierunku przeciwnym, to jest z dołu do góry.

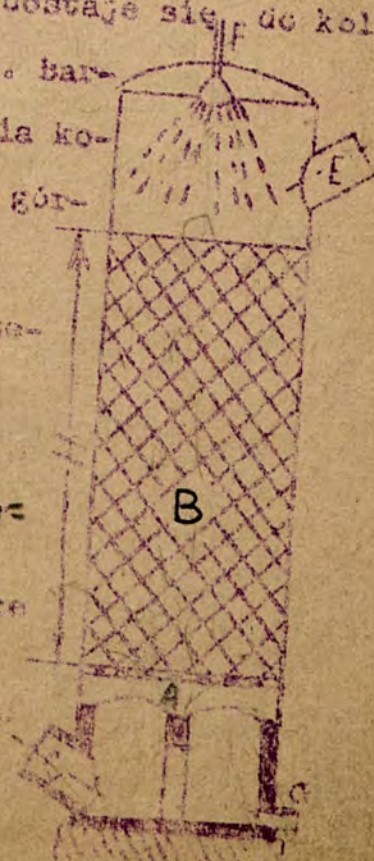
Wypełnienie kolumny rektyfikacyjnej nie powinno reagować chemicznie ani z roztworem, który w kolumnie jest destylowany, ani z produktami destylacji. Powinno ono posiadać być lekkie, rozwijać dużą powierzchnię, wypełniać ko-

luną w sposób równomierny i stawiać mały opór, tak spływającej z góry cieczy, jak również płynącym do góry oparom.

Jako wypełnienie stosowane cywają w kolumnach rektyfikacyjnych kulki szklane i porcelanowe, tłuszczyki szklane oraz inne materiały. Szczególnie wygodnymi okazały się pierścienie Raschig'a, średnica których jest równa wysokości. Narzucone do kolumny w sposób chaotyczny tworzą one szereg dróg, którymi płyną w przeciwnym kierunku ciecz i opary, stykając się ze sobą na rozwinętej w ten sposób dużej powierzchni. Przy pierścieniach Raschiga jest małe prawdopodobieństwo powstawania oddzielnych kanałów dla cieczy i oparów. Obie fazy płyną w tym przypadku równomiernie przez cały przekrój kolumny.

Na rys. 49a podany jest schemat kolumny rektyfikacyjnej z wypełnieniem. Na półce sitowej podpartej rusztem A spoczywa wypełnienie B. Opary z kotła destylacyjnego płyną pod ruszt przewodem C, rektyfikant zaś odpływa z górnej części kolumny do deflagatora rurą E. Flegma dostaje się do kolumny przewodem F, a odciek odpływa rurą G. Bardzo ważne jest dla prawidłowego działania kolumny, aby flegma równomiernie kruszała górne warstwy wypełnienia, albowiem wtedy ciecz spływa równomiernie przez cały przekrój kolumny.

Obliczenie wysokości wypełnienia B oparte jest na założeniu, że wewnątrz kolumny ustala się stan równowagi pomiędzy fazą ciekłą i gazową oraz, że jednej półce teoretycznej kolumny półkowej równoważną jest pewna zastępcza wysokość wypełnienia, którą należy dla danego rodzaju



Rys. 49a



wypełnienia oraz dla danego roztworu ustalić w sposób doświadczalny.

Petersen prowadząc w roku 1922 badania nad kolumnami rektyfikacyjnymi w Ameryce, wypełnionymi pierścieniami Raschiga doszedł do przekonania, że zastępcza wysokość wypełnienia równoważna jednej teoretycznej płycie jest proporcjonalna do wymiarów pierścienia i wynosi dla pierścieni Raschiga średnicy 25 mm około 1000 mm. Z tego wynika, że dla pierścieni drobniejszych, które rozwijają na 1 m<sup>2</sup> wypełnienia znacznie większą powierzchnię, zastępcza wysokość wypełnienia jest mniejsza i na przykład dla pierścieni o średnicy 10 mm powinna wynosić tylko 400 mm. Trzeba jednak przy wyborze wymiarów pierścieni Raschiga pamiętać, że zbyt drobne wypełnienie stawia duży opór przepływającemu z dołu do góry oparom.

Dla kolumn rektyfikacyjnych posiadających inne niż pierścienie Raschiga wypełnienie nie mamy nawet tak skąpych danych, jak wyżej przytoczone. Prawdopodobnie i w tym przypadku ta kolumna wypełniona jest drobniejszym materiałem, tym zastępcza wysokość wypełnienia jest mniejsza.

Zając dla danego wypełnienia zastępczą wysokość, obliczamy ogólną wysokość wypełnienia  $H$  jako iloczyn z zastępczej wysokości  $h$  teoretycznej ilości póltek, ustalonej w sposób graficzny przy pomocy jednej z poprzednio podanych metod.

5-2-2+3

## § 16. Destylacja roztworów wieloskładnikowych.

Jak już wspomnieliśmy w § 1 destylacja roztworów wieloskładnikowych nie została opracowana teoretycznie w sposób zadowolniający. Stosując metody graficzne podane poprzednio dla układów dwuskładnikowych do roztworów trójskładnikowych, musimy posługiwać się współrzędnymi trójkątnymi i budować wykresy przestrzenne.

Współrzędne trójkątne Gibbsa oparte są na twierdzeniu, że suma prostopadłych opuszczonych z dowolnego punktu wewnątrz trójkąta równobocznego na jego boki jest wielkością stałą równą wysokości trójkąta. Aby dowieść powyższe twierdzenie, opuśćmy z dowolnego punktu D trójkąta równobocznego /Rys. 50/ na jego boki prostopadłe  $h_1, h_2$  i  $h_3$  oraz



Rys. 50.

połączmy punkt D z wierzchołkami trójkąta, wtedy otrzymamy trzy małe trójkąty

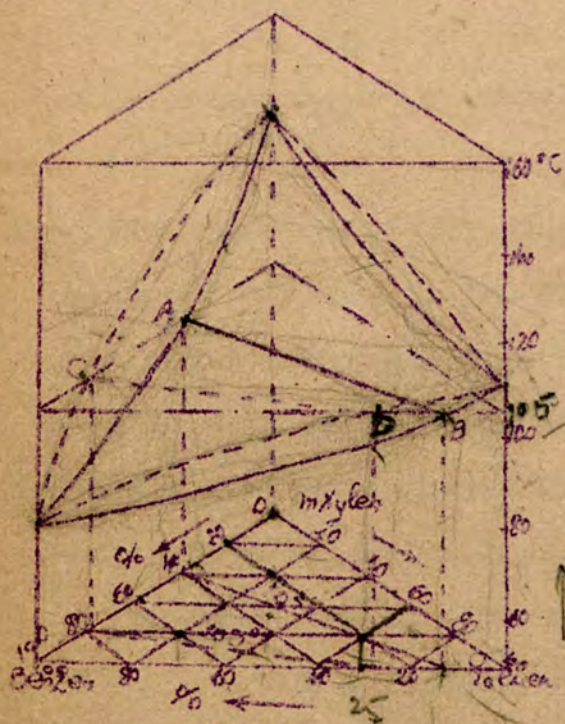
$$\triangle ABD, \triangle BDC \text{ i } \triangle ADC,$$

Suma pól tych trójkątów równa się polu trójkąta ABC, wobec czego  $a \cdot \frac{h_1}{2} + a \cdot \frac{h_2}{2} + a \cdot \frac{h_3}{2} =$

$$= a \cdot \frac{H}{2} \text{ skąd } h_1 + h_2 + h_3 = H.$$

Dla przykładu rozpatrzmy roztwór benzenu, toluenu i metakсылenu  $/C_6H_4(CH_3)_2/$ . Na bokach trójkąta równobocznego odkładamy w procentach molowych skład roztworu dwuskładnikowego /Rys. 51/. Każdemu punktowi powierzchni trójkąta odpowiada pewien skład roztworu trójskładnikowego, przy czym wzajemny stosunek składników przedstawiają długości prostopadłych opuszczonych z danego punktu na boki trójkąta.

Wykresy przedstawiające zależność temperatury wrzenia każdego z trzech dwuskładnikowych roztworów od jego składu narysowane są na ścianach prostopadłościanu i stykają się ze sobą na jego krawędziach przy temperaturach wrzenia czystych składników. Skład pary wydzielającej się z wrzącego



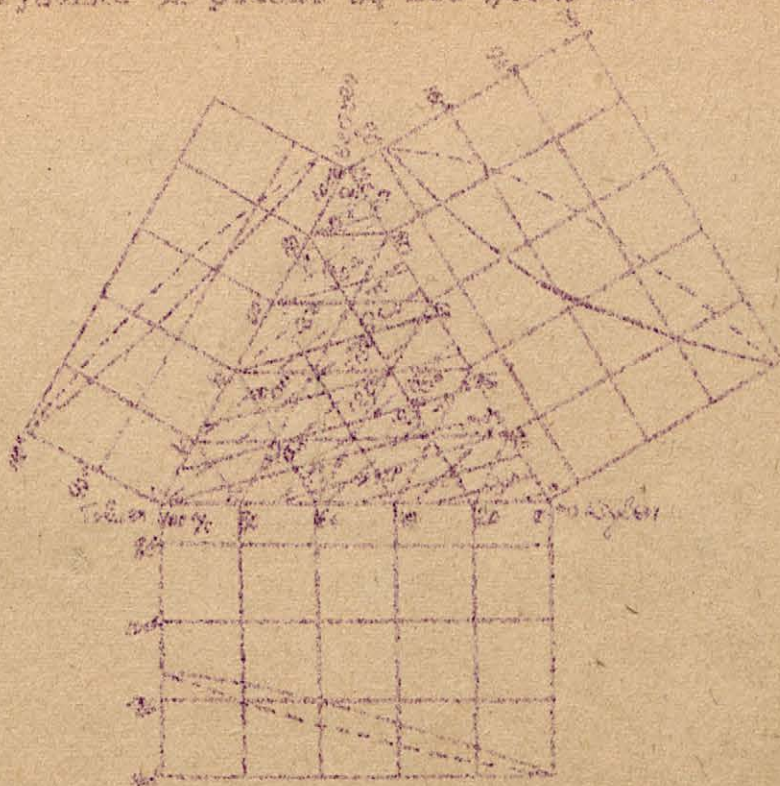
Rys. 51.

roztworu trójskładnikowego gdy znany jest skład cieczy, można określić w sposób następujący. Krzywe wrzenia wyrysowane na ścianach prostopadłościanu liniami ciągłymi ograniczają wklęsłą powierzchnię przedstawiającą temperatury wrzenia roztworów powyższych trzech skład-

*gramierystyja*

ników o wszystkich możliwych składach. Krzywe skraplania narysowane liniami przerywanymi ograniczają powierzchnię przedstawiającą zależność temperatury skraplania oparów od ich składu. Jeżeli poprowadzimy płaszczyznę równoległą do podstawy prostopadłościanu /płaszczyzna równoległa do podstawy jest powierzchnią izotermiczną/ w odległości na przykład  $105^{\circ}\text{C}$ , to przetnie ona powierzchnię wyrażającą zależność temperatury wrzenia roztworu od jego składu wzdłuż krzywej AB, a powierzchnię wyrażającą zależność temperatury skraplania pary od jej składu wzdłuż krzywej CD. Rzuty tych izoterm przedstawione są na rysunkach 51 i 52, przy

czym na rysunku 52 podane są nie jedna lecz szereg par



Rys. 52.

izoterm. Aby wyznaczyć dla dowolnego składu roztworu odpowiadający mu skład pary, trzeba uwzględnić jeszcze prężności par poszczególnych składników w temperaturze wrzenia roztworu.

Z powyższego przykładu widać, że graficzne ujęcie destylacji roztworu o trzech składnikach jest skomplikowane, nie więc dziwnego, że destylację roztworów o większej liczbie składników opierają na badaniach laboratoryjnych i doświadczeniach z praktyki fabrycznej.

Jeżeli ogrzewać roztwór wieloskładnikowy pod stałym ciśnieniem, to w pewnej temperaturze, zależnej od składu, zaczyna się jego destylacja. Wydzielające się opary będą zawierać duży procent składnika wrzącego w najniższej temperaturze i mały procent składnika wrzącego w temperaturze

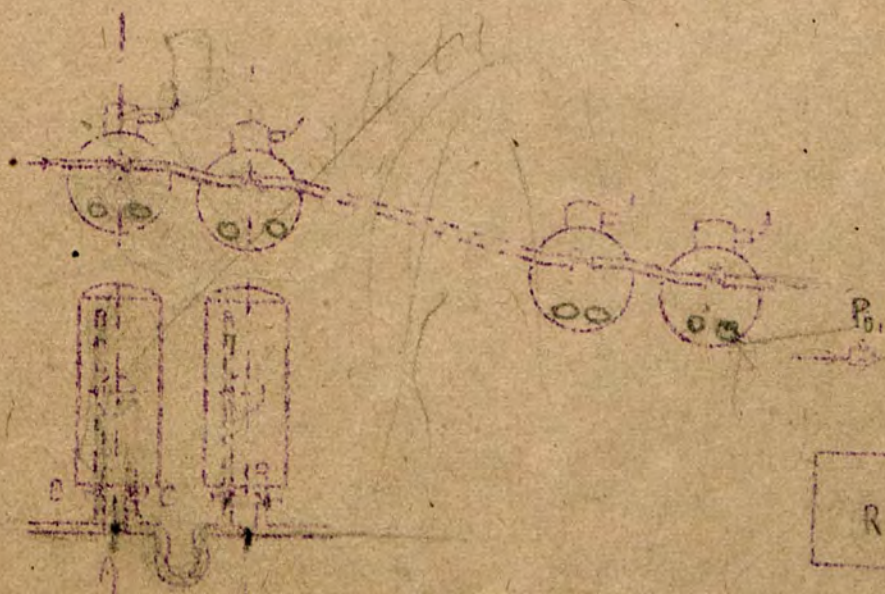
najwyższej zawartość procentowa innych składników w parze będzie tym większa im dany składnik wrze w niższej temperaturze. W miarę trwania destylacji temperatura wrzenia podnosi się, roztwór ciekły robi się ubogi w składnik wrzący w najniższej temperaturze, wskutek czego ilość jego w oparach zmniejsza się, natomiast powiększa się zawartość procentowa następujących z kolei składników roztworu. Pierwsza więc frakcja otrzymana przy destylacji roztworu wieloskładnikowego posiada niską temperaturę wrzenia i zawiera duży procent składnika wrzącego w najniższej temperaturze, ostatnia zaś posiada wysoką temperaturę wrzenia i duży procent składnika wrzącego w temperaturze najwyższej. Schemat aparatury do destylacji periodycznej roztworu wieloskładnikowego podany jest na rys. 25, opis zaś w § 6.

Roztwory wieloskładnikowe można destylować i w sposób ciągły. Do tego celu stosowana jest aparatura składająca się z baterii kotłów destylacyjnych lub kolumny rektyfikacyjnej. W tym ostatnim przypadku składniki wrzące w niższych temperaturach zbierają się na wyższych półkach kolumny, składniki wrzące w temperaturach wysokich na półkach niższych.

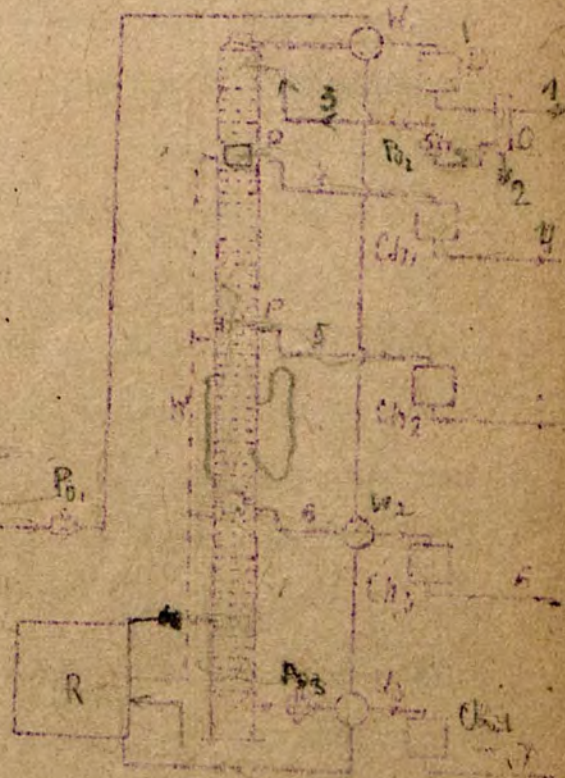
Jako przykład destylacji roztworów wieloskładnikowych rozpatrzmy destylację ropy naftowej. Ropa surowa jest to roztwór wielkiej liczby składników, wzajemna rozpuszczalność których jest w większości wypadków nieograniczona, a temperatury wrzenia są rozłożone od składnika wrzącego w temperaturze najwyższej w pewnych stosunkowo niewielkich

odstępach. Otrzymanie składników ropy naftowej w stanie czystym wymaga wielu zachodów, w większości jednak przypadków ropyek zadowalnia się produktami o czystości technicznej. Istniejące w handlu produkty destylacji ropy naftowej pod nazwą benzyny, nafty, oleju gazowego, oleju parafinowego i t.d. są roztworami wieloskładnikowymi, przy czym jedne z nich zawierają duży procent składników niskowrzących /benzyna/, inne natomiast jak olej parafinowy i cylindrowy zawierają dużo składników wrzących w temperaturach wysokich.

Destylacja ropy naftowej prowadzi się obecnie albo w baterii kotłów destylacyjnych /Rys. 53/ albo w wieżach /Rys. 54/. Bateria destylacyjna /Rys. 53/ składa się z kilku lub



Rys. 53.



Rys. 54.

kilkunasto kotłów płonionerowych /Rys. 21/ opisanych poprzednio, umieszczonych kaskadowo coraz niżej, jeden od drugiego i po-

łączonych rurami w ten sposób, że ciecz przepływa kolejno przez wszystkie kotły nie wyłączone z baterii. Poszczególne kotły można wyłączyć z baterii, odwierając zawór przeletowy A, oraz zamykając zawory wlotowy B i wylotowy C.

Ropa surowa wchodzi do kotła pierwszego, gdzie destylują w niskiej temperaturze składniki lotniejsze. Destylat odchodzi przewodem umieszczonym w kotłaku do skraplacza, a ciecz pozbawiona składników wrzących w najniższych temperaturach spływa wskutek różnicy poziomów do drugiego kotła, gdzie panuje temperatura wyższa tak, że oddestylowują w nim frakcje cięższe niż w pierwszym. Z kotła drugiego spływa pozostały roztwór do trzeciego i t.d., aż z ostatniego odplywa ciecz wyczerpana składająca się z ciężkich składników, wrzących w temperaturach wysokich, którą poddają destylacji w osobnej baterii destylacyjnej pracującej pod próżnią.

W destylacji wieżowej ogrzewanie roztworu do temperatury, w której ma nastąpić jego destylacja zachodzi w specjalnym piecu rurowym umieszczonym u podstawy wieży destylacyjnej, która jest niczem innym tylko kolumną destylacyjną specjalnej konstrukcji. Rozdziela dwóch czynności ogrzewania i odparowywania, oraz to, że parowanie odbywa się momentalnie /destylacja rantowa/, a nie stopniowo, jak w kotle jest charakterystyczny dla destylacji wieżowej.

Na rysunku 54 podany jest schemat aparatury do destylacji wieżowej. Pompa P, tłoczy ropę przez wymienniki ciepła W do pieca rurowego R, skąd, po ogrzaniu, się roży do temperatury wyższej od temperatury wrzenia lotniejszych skład-

87

ników, dostaje się ona przez wentyl redukcyjny na półkę zasilaną wieży destylacyjnej, gdzie następuje momentalne prawie odparowanie niżejwrzających składników /destylacja w równowadze/. Opary płynąc z dołu do góry wzbogacają się w składniki niżejwrzące i jako destylat mogą być odprowadzane z różnych półek kolumny. Frakcja najlżejsza /benzyna lekka/ wrząca w najniższej temperaturze odprowadzana jest przez deflegmator D do oddzielnacza wody O, skąd benzyna odchodzi przewodem 1, woda przewodem 2, a flegma przewodem 3 do pompy  $P_{o2}$ , która ją tłoczy na pierwszą od góry półkę kolumny. Frakcja druga /benzyna ciężka/ odchodzi z odpowiedniej półki górnej części kolumny do chłodnicy  $Ch_1$ , gdzie się skrapla i przewodem 4 odpływa do odbieralnika. Trzecia frakcja /nafta/ odprowadzana jest ze środkowej części kolumny przewodem 5 przez chłodnicę  $Ch_2$  do odbieralnika. Olej gazowy, jako czwarta frakcja jest odprowadzany z odpowiedniej półki wieży destylacyjnej położonej nad półką zasilaną i po przejściu przez wymiennik ciepła  $W_2$  i chłodnicę  $Ch_3$  gdzie się skrapla, płynie przewodem 6 do właściwego odbieralnika. Roztwór pozostały zabiera pompa  $P_{o3}$  i tłoczy przez wymiennik ciepła  $W_3$  i chłodnicę  $Ch_4$  przewodem 7 do zbiornika. Roztwór ten rozdestylowuje się na podobnej /lub na tej samej/ wieży pracującej pod próżnią na następujące frakcje: a/ olej wrzecionowy /przewód 1/, b/ olej lekki /przewód 4/, c/ olej średni /przewód 5/, d/ olej ciężki /przewód 6/ i e/ asfalt /przewód 7/.

Piec rurowy, w którym jest podgrzewana ropa pod ciśnieniem, składa się z wielkiej ilości rur stalowych o dużej powierzchni ogrzewalnej, znajdujących się w komorze.

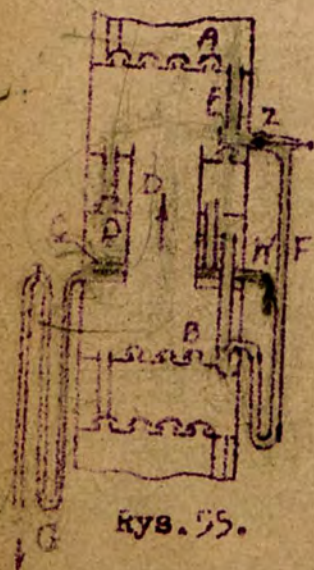


włoczonej cegłą ogniotrwałą. Wewnątrz rurek płynie ropa, a wewnątrz zaś gorące gazy spalinowe, powstałe ze spalania w palenisku odpowiedniej konstrukcji paliwa gazowego lub ciekłego.

Wieża zbudowana jest w ten sam sposób, jak kolumna destylacyjna. Odprowadzanie jednak bocznych frakcji wywołuje silne zaburzenia w stanie równowagi na jej półkach, tym większe im półka leży bliżej tej, z której boczna frakcja jest odprowadzana.

Ażeby pozbyć frakcje, odprowadzane ze środka kolumny, domieszki niskowrzących /lekkich/ składników wieża posiada specjalne urządzenia, tak zwane przeparniki P, w których boczne frakcje przed odprowadzeniem do chłodnicy są przedmuchiwane przegrzaną parą wodną, wskutek czego cięższe składniki energicznie parują. /O destylacji z parą wodną będzie mowa w następnym §/.

Schemat przeparnika podany jest na rysunku 55. Pomiędzy



rys. 55.

ędzy półkami A i B umieszczony jest przeparnik P, do którego wprowadzana jest przegrzana para wodna przez kotłok C. Opary z półki leżącej pod przeparnikiem przepływają przez przeparnik wewnętrzną rurą D na półkę leżącą nad nim, nie sty-

kając się z roztworem znajdującym się w przeparniku, odciek

zad z górnej półki spływa do przeparnika jedną lub kilkana rurami przelewowymi E. W razie potrzeby cały odciek lub jego część można skierować przy pomocy zaworu Z i rury P z półki położonej nad przeparnikiem bezpośrednio na półkę pod nią z pominięciem samego przeparnika. Ilość odcieku, którą dopuszczą się do przeparnika, jest tym mniejsza, im węższe mają być granice wrzenia odbieranej frakcji. Wskazniki frakcji bocznych są więc zależne, o ile chodzi o temperaturę wrzenia lub zapłonu, od działania przeparnika. Frakcja boczna odprowadza się do chłodnicy i odbieralnika rurą G.

Para wodna przegrzewa się w piecu rurowym /Rys. 54/ do temperatury 300 lub 350° i wprowadza się do przeparników przewodem W.

Destylacja wiertowa ropy naftowej posiada dużo zalet technologicznych w porównaniu z destylacją kotłową i dlatego do raz więcej jest stosowana pomimo wielkich kosztów inwestycyjnych, które związane są z jej wprowadzeniem.

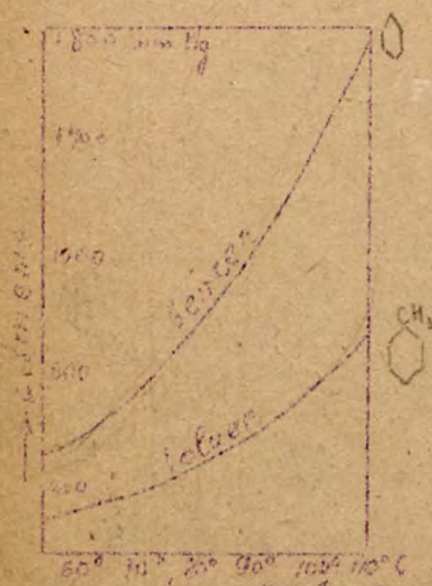
## § 16. Destylacja pod próżnią i destylacja

### z parą wodną.

Destylacja pod próżnią oraz destylacja z parą wodną lub gazem obojętnym ma zastosowanie w tych przypadkach, gdy temperatura wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym jest zbyt wysoka, lub gdy jest obawa, że może nastąpić rozkład ciałki destylowanych przy ogrzewaniu roztworu do temperatury wrzenia pod tym ciśnieniem.

Destylacja z parą wodną można stosować tylko w tym przypadku, gdy składniki roztworu albo zupełnie nie są rozpuszczalne w wodzie, albo rozpuszczalność ich jest bardzo mała. W przeciwnych przypadkach należy stosować destylację pod próżnią.

Destylacja pod próżnią oparta jest na tym, że temperatura wrzenia fazy cieńszej obniża się ze spadkiem ciśnienia. Zależność temperatury wrzenia od ciśnienia jest funkcją krzywoliniową, o ogólnym charakterze podanym na rysunku 56.



Rys. 56.

z którego wynika, że aby mieć znaczne obniżenie temperatury wrzenia należy stosować wysoką próżnię, albowiem mały spadek ciśnienia wpływa nieznacznie na obniżenie temperatury.

Przy destylacji pod próżnią, opary z aparatu destylacyjnego są odprowadzane do skraplacza /ochłodnicy/, gdzie ulegają skropleniu, towarzyszące zaś im gazy nieskraplające się usuwane są poprzez próżniową na zewnątrz. Przykład aparatu przeznaczzonego do destylacji pod próżnią olejów podany jest na rysunku 23, a opis w § 6.

Destylacja z parą wodną ma zastosowanie do takich substancyj, które, jak nitrobenzen / $C_6H_5NO_2$ / anilina / $C_6H_5NH_2$ / i inne posiadają tak wysoką temperaturę wrzenia, że do ich

destylacji z parą wodną ma zastosowanie do takich substancyj, które, jak nitrobenzen / $C_6H_5NO_2$ / anilina / $C_6H_5NH_2$ / i inne posiadają tak wysoką temperaturę wrzenia, że do ich

destylacji należałoby stosować parę o stosunkowo dużym ciśnieniu, lub do takich substancyj, jak kwasy tłuszczowe, które ulegają rozkładowi w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym.

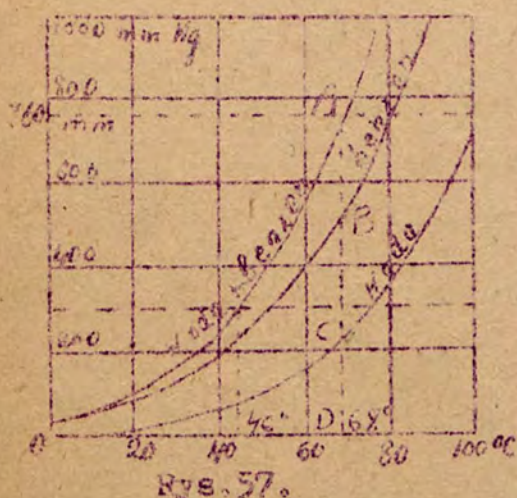
Poza tym destylacja z parą wodną ma zastosowanie do takich substancyj, jak terpentyna, ogrzewania których jest niebezpieczne lub pogarsza jakość destylatu.

Para wodna wprowadzana jest do kotła destylacyjnego przy pomocy bełkotki w postaci drobnych pęcherzyków, które przechodząc przez ciecz tworzą dużą powierzchnię, na której ciecz paruje. Parowanie zachodzi albo kosztem ciepła zawartego w cieczy, albo kosztem ciepła wprowadzonego pary wodnej, albo wreszcie kosztem ciepła dostarczonego zewnątrz przez powierzchnię ogrzewalną. Pęcherzyki par, wskutek tego rosną, nasycając się stopniowo parą cieczy destylującej. Z tego powodu wewnątrz pęcherzyka stężenie pary wodnej stopniowo maleje, a stężenie substancji destylującej wzrasta, wobec czego ciśnienie cząstkowe pary wodnej  $P_w$  ciągle maleje, a ciśnienie cząstkowe destylatu wznosi się, suma zaś tych ciśnień stopniowo zbliża się do ciśnienia  $P$  na powierzchni roztworu.

$$P_w + P_d = P$$

Jeżeli destylujemy z parą wodną ciecz dwu lub wielu składnikową, to  $P_d = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$ , gdzie  $P_1, P_2, \dots$  są to ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników roztworu. Równanie /35/ dla roztworu dwuskładnikowego naprzykład dla roztworu benzenu i toluenu przyjmie postać

Rozpatrzmy wpięrow destylację z parą wodną cieczy jednocządnikowej, na przykład benzenu. Destylacja, jak wynika z równania /35/, rozpoczyna się wtedy, gdy suma prężności par benzenu i wody osiągnie ciśnienie panujące w kotle destylacyjnym. Odpowiednią dla tego ciśnienia temperaturę można odczytać z wykresu na rysunku 57. Na wykresie



Rys. 57.

krzywej wyrażającej sumę prężności par benzenu i wody z linią odpowiadającą ciśnieniu 760 mm Hg wyznacza temperaturę destylacji /68°C/. Prowadząc przez punkt A linię pionową otrzymamy odcinki AB i BD, z których pierwszy EA lub równy mu DC wyraża ciśnienie cząstkowe pary wodnej  $p_w$ , a drugi DB ciśnienie cząstkowe pary benzenu  $p_b$ .

Korzystając z tego wykresu i stosując prawo Avogadry  $P_w : P_b = N_w : N_b$ , gdzie  $N_w$  - ilość moli pary wodnej, a  $N_b$  ilość moli destylatu /benzenu/, obliczymy ilość G kg substancji, która destyluje z 1 kg pary wodnej

$$G = \frac{p_b}{p_w} \cdot \frac{M_b}{18}$$

$$N_w = \frac{G_w}{M_w} \quad G_w = 1 \text{ kg}$$

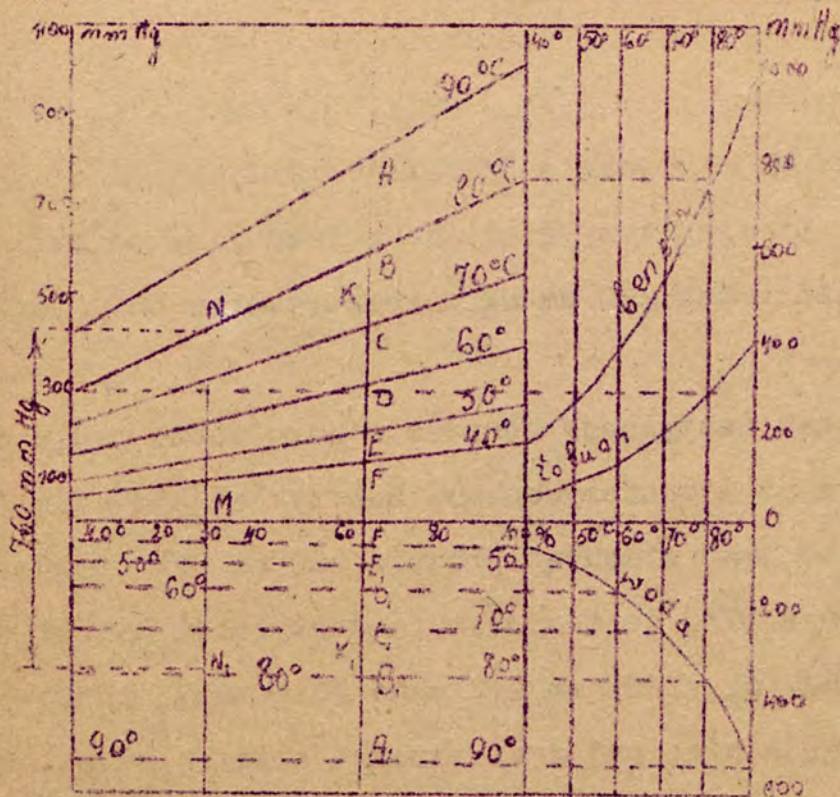
gdzie  $M_b$  - jest ciężarem molowym destylatu.

Stosując powyższe równanie do destylacji benzenu odczytamy z wykresu /Rys.57/, że  $p_w = 226$  mm Hg,  $p_b = 534$  mm Hg, wobec czego z równania /37/ dostaniemy  $G_b = \frac{534}{226} \cdot \frac{78}{18} = 10,24$  kg. Otrzymaliśmy więc, że z 1 kg pary wodnej destyluje pod ciśnieniem 760 mm Hg w temperaturze  $68^\circ\text{C}$  10,24 kg benzenu.

Prowadząc destylację benzenu z parą wodną pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, na przykład pod ciśnieniem 300 mm Hg /to jest stosując próżnię 460 mm Hg/ otrzymamy z wykresu /Rys.57/, że temperatura destylacji wynosi  $46^\circ\text{C}$ ,  $p_w = 75$  mm Hg,  $p_b = 225$  mm Hg, skąd obliczamy, że  $G = \frac{225}{75} \cdot \frac{78}{18} = 13$  kg, a więc pod zmniejszonym ciśnieniem z 1 kg pary destyluje więcej benzenu niż pod ciśnieniem atmosferycznym.

Wniosku powyższego nie należy jednak uogólniać, albowiem przy destylacji z parą wodną innych substancyj może się zdarzyć, że z obniżeniem ciśnienia wydajność destylacji zmniejsza się, gdyż jest ona funkcją stosunku  $p_b : p_w$ , który zależy od kształtu krzywych prężności par destylatu i wody.

Wyznaczenie temperatury destylacji z parą wodną roztworu dwuskładnikowego jest więcej skomplikowane. Dla przykładu rozpatrzmy destylację z parą wodną roztworu benzenu i toluenu. Będziemy się posługiwać wykresem podanym na rysunku 58. Wykres ten składa się z dwóch części, prawej i lewej. Na osi poziomej prawej części odkładamy temperatury w  $^\circ\text{C}$ , na pionowej zaś do góry prężności par benzenu i toluenu, a na dół prężność pary wodnej i w ten sposób otrzy-



Rys. 58.

mujemy krzywe prężności par tych substancyj w zależności od temperatury. Na osi poziomej lewej części wykresu odkładamy od lewej strony ku prawej zawartości benzenu w roztworze ciekłym w % molowych, a od prawej ku lewej zawartości procentowe toluenu, w kierunku zaś pionowym od osi poziomej do góry odkładamy dla różnych temperatur sumę prężności par obu składników roztworu. W ten sposób otrzymujemy szereg izoterm wyrażających zależność prężności par wydzielających się z wrzącego roztworu od jego składu. Izotermy powyższe dla układu benzen-toluen są liniami prostymi, jak to było zaznaczone w § 2 /Rys. 4/, wskutek czego łatwo je narysować w sposób podany na rysunku 58 dla izotermy  $t = 80^{\circ}\text{C}$ . Pod osią poziomą lewej części wykresu

nrysujemy szereg linii poziomych /na wykresie 58 linie przerwane/ odpowiadających prężnościom pary wodnej w różnych temperaturach.

Znając skład roztworu ciekłego można wyznaczyć na podstawie równania /36/ posługując się wykresem powyższym /rys. 58/, jak temperaturę destylacji pod dowolnym ciśnieniem, tak również skład oparów. Ażeby wyjaśnić jak należy w tym celu postępować, przeprowadźmy następujące rozumowania:

Narysujmy na wykresie /Rys. 58/ linię pionową przez punkt charakteryzujący skład roztworu ciekłego. Przetnie ona izotermy w punktach  $A, B, C, \dots$ , oraz proste odpowiadające prężnościom pary wodnej w różnych temperaturach w punktach  $A_1, B_1, C_1, \dots$ . Zgodnie z równaniem /36/ odcinek  $A_1A$  równy jest ciśnieniu, pod którym zachodzi destylacja powyższego roztworu z parą wodną w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ , odcinek  $B_1B$  równy jest ciśnieniu, pod którym destyluje ten roztwór w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , a odcinek  $C_1C$  - ciśnieniu destylacji w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  i t.d. A więc, gdy znana jest temperatura destylacji, ciśnienie, pod którym ona zachodzi wyznaczyć łatwo. Nie trudno również znaleźć temperaturę destylacji, gdy znane jest ciśnienie. W tym celu umieszczamy odcinek  $K_1K$  równy ciśnieniu, pod którym roztwór destyluje na prostej pionowej charakteryzującej, jego skład w taki sposób, ażeby końce tego odcinka  $K$  i  $K_1$  leżały na jednoczesnych /czyli tych samych/ izotermach, które są właśnie izotermami poszukiwanej temperatury destylacji.

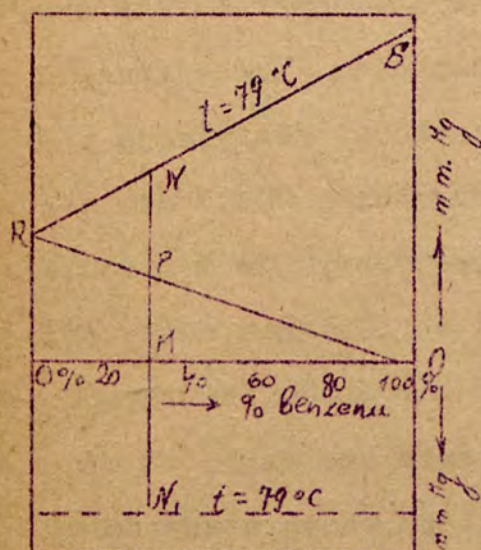
Przykład. Roztwór benzenu toluenu zawierający 30% molarowych benzenu i 70% toluenu poddany jest destylacji z parą



wodną pod ciśnieniem jednej atmosfery. Ustalić temperaturę destylacji oraz skład destylatu.

Przeprowadzamy na wykresie /Rys. 58/ linię pionową  $NN_1$  przez punkt  $M$  odpowiadający zawartości benzenu / $m = 30\%$ / w roztworze destylowanym. Na prostej powyższej od-  
kładamy odcinek  $N_1N = 760$  mm Hg w taki sposób, ażeby je-  
go końce wskazywały jednakowe izotermy, wtedy odczytamy z  
wykresu /Rys. 58/, że temperatura, w której destyluje powyż-  
szy roztwór pod ciśnieniem jednej atmosfery wynosi  $t = 79^\circ\text{C}$ .

Ażeby wyznaczyć skład destylatu łączymy punkt  $R$ , od-  
powiadający na wykresie prężności pary czystego toluenu w  
temperaturze  $t = 79^\circ\text{C}$ , z punktem  $O$  wykresu /Rys. 59/<sup>x/</sup>. wtedy



Rys. 59.

linia  $RO$  będzie przedsta-  
wiać wykres prężności  
cząstkowej par toluenu w  
zależności od składu, a  
odcinki prostych pionowych  
pomiędzy liniami  $RO$  i  $RS$   
prężności cząstkowe par  
benzenu. Dla roztworu, za-  
wierającego 30% benzenu,  
prężność cząstkowa pary

tego składnika wyraża się odcinkiem  $NP$ , prężność cząstkowa  
toluenu odcinkiem  $PM$ , a prężność cząstkowa pary wodnej od-

x/ Aby nie zaciemniać rysunku 58, układ destylatu wyznacza-  
my na rysunku 59, który jest częścią rysunku poprzednie-  
go w innej skali.

ciśnieniem  $p_h$ , wobec czego odczytujemy z wykresu, że  $p_b = 219$  mm Hg,  $p_t = 203$  mm Hg, a  $p_w = 338$  mm Hg.

Stosując prawo Avogadry obliczamy, że otrzymany destylat zawiera

$$n_b = \frac{p_b}{p_b + p_t} \cdot 100 = \frac{219}{219 + 203} \cdot 100 = 51,9\% \text{ benzenu}$$

oraz 
$$n_t = \frac{p_t}{p_b + p_t} \cdot 100 = \frac{203}{219 + 203} \cdot 100 = 48,1\% \text{ toluenu}$$

Ilość kg destylatu, którą otrzymujemy na 1 kg wprowadzonej pary wodnej obliczamy, opierając się na wzorze /37/ z równania

$$G_d = G_b + G_t = \frac{p_b}{p_w} \cdot \frac{M_b}{18} + \frac{p_t}{p_w} \cdot \frac{M_t}{18} = \frac{219}{338} \cdot \frac{78}{18} +$$

$$+ \frac{203}{338} \cdot \frac{92}{18} = 2,51 + 3,07 = 5,58 \text{ kg}$$

Przy destylacji z parą wodną głównym źródłem ciepła jest wprowadzana przez bełkotkę para. Z tego powodu stosowana jest przeważnie para przegrzana. Ciepło dostarczane z parą, szczególnie jeżeli jest ona przegrzana, najzupełniej wystarcza przy destylacji takich substancyj, jak nitrobenzen  $/C_6H_5NO_2/$ , nitrotoluen  $/C_7H_8NO_2/$ , naftyloamina  $/C_{10}H_7NH_2/$  to jest substancyj, których para posiada stosunkowo niską prężność, natomiast cieczy organiczne o niższym ciężarze cząsteczkowym i wysokiej prężności pary, jak benzen, toluen, ksylen  $/C_6H_4(CH_3)_2/$  wymagają dodatkowego podgrzewania.

Ażeby ustalić czy potrzebne jest podczas destylacji z parą wodną doprowadzanie dodatkowego ciepła i ile należy tego ciepła doprowadzić układamy bilans cieplny.

Przychód:

Ciepło zawarte w roztworze surowym  $Q_0$

Ciepło wprowadzone z parą wodną  $Q_p$

Ciepło dodatkowego ogrzewania  $Q_d$

Różnica:

1/ Ciepło zawarte w odprowadzanych oparach  $Q_o$

2/ Ciepło zawarte w odcieku wyczerpanym  $Q_w$

3/ Straty ciepła przez promieniowanie  $Q_s$

Z bilansu powyższego obliczamy ciepło, które należy dostarczyć przez dodatkowe ogrzewanie

$$Q_d = Q_0 + Q_p + Q_s - Q_o - Q_w$$

Jeżeli, po wykonaniu obliczeń, otrzymamy dla  $Q_d$  wartość ujemną, to wyciągamy wniosek, że dodatkowe ogrzewanie nie jest potrzebne, albowiem z parą wodną zostało wprowadzone ciepło w nadmiarze.

Zamiast pary wodnej, w razie potrzeby, można użyć do destylacji jakikolwiek gaz, który nie reaguje chemicznie z substancjami destylowanymi. Destylację z gazem obojętnym obliczamy zupełnie w ten sam sposób, jak z parą wodną.

Otrzymane przy destylacji z parą wodną opary są odprowadzane do kondensatora /chłodnicy/, gdzie ulegają skraplaniu. Kondensat spływa następnie do odbieralnika, w którym destylat oddziela się od wody przez dekantację, wobec czego można odprowadzać z odbieralnika obie te cieczki oddzielnie od siebie. Z tego właśnie powodu nadają się do destylacji z parą wodną tylko takie substancje, które z wodą nie tworzą roztworów.

## § 17. Deflegatory.

Para wytworzona na górnej płaszczyźnie kolumny rektyfikacyjnej wprowadzana jest do deflegatora, w którym następuje częściowe jej skroplenie. Aby flegma mogła swobodnie pod wpływem własnego ciężaru spływać na powierzchnię od górnej płaszczyzny deflegatora zwykle umieszczony jest wyżej, niż kolumna rektyfikacyjna. Skropliny, wydzielające się na powierzchni chłodzonej deflegatora, posiadają skład inny niż para. Są one zgodne z wykresem równowagi podległej fazom ciekłej i gazowej, podanyemu w N 3, bliźniaczej w składnikach niż parę z której się wydzieliły. A więc deflegator nie tylko skrapla część oparów z kolumny rektyfikacyjnej, ale również wpływa dodatnio na skład rektyfikatu, podwyższając w nim stężenie składnika wrzącego w niższej temperaturze.

Ze względu na sposób chłodzenia deflegatory można podzielić na przeciwnieprądowe i współprądowe. Ciężar, który chłodzi deflegator, posiada zwykle kierunek naturalny: dopływa do deflegatora z dołu, a odpływa z góry. Opary zaś w deflegatorach przeciwnieprądowych płyną z góry na dół, a w deflegatorach współprądowych z dołu do góry. Flegma w obu tak działających siły ciężkości zawsze spływa z góry na dół, a więc w deflegatorach przeciwnieprądowych płynięcie współprądowe w parę, a we współprądowych w przeciwnieprądowe.

Pod względem konstrukcyjnym deflegatory są wykonywane albo w postaci wężownicy albo w postaci aparatu rurkowego, wewnątrz rur lub szczelnie przylutowane para na zewnątrz **zawieszają** **zawieszają** ciecz chłodzącą. Deflegatory przedstawione

skierunkowość na rysunkach 60, 62 i 63 są przeciwnieprądowe, a na rysunkach 61, 64, 65 i 66 współprądowe. Deflegmatory podane na rysunkach 64 i 65 różnią się od innych tym, że wewnątrz rurek płynie woda chłodząca przesuwająca zaś para.

Z punktu widzenia wymiany cieplnej deflegmatory przeciwnieprądowe są więcej racjonalne, niż współprądowe, natomiast, jeżeli brać pod uwagę ich działanie frakcjonujące, właściwie wręcz przeciwnie.

W górnej części deflegmatorów przeciwnieprądowych temperatura jest wyższa, wobec tego flegma, która się wydziela z pary na skutek ochłodzenia, jest biedniejsza w składnik niskowrzący niż flegma powstająca na dole deflegmatora, gdzie panuje niższa temperatura. Pod wpływem siły ciężkości spływa flegma na dół i tam dostosowuje swój skład do warunków równowagi z parą w niższej temperaturze przez odparowanie części składnika wyżejwrzącego, pogarsza skład oparów, a więc wpływa ujemnie na skład rektyfikatu. W deflegmatorach współprądowych, faza gazowa posiada wyższą temperaturę w części dolnej, a niższą w górnej części deflegmatora. Skropliny wydzielające się z pary w górze deflegmatora są bogatsze w składnik niskowrzący niż flegma na dole, wobec czego skropliny spływające w dół dostosowują swój skład do warunków równowagi z parą na dole przez odparowanie części składnika wrzącego w niższej temperaturze. Pogarsza to skład oparów, a więc wpływa dodatnio na skład rektyfikatu.

Widzimy więc, że deflegmatory, w których opary płyną w górę na dół, działają frakcjonująco mniej intensywnie niż

4637  
114



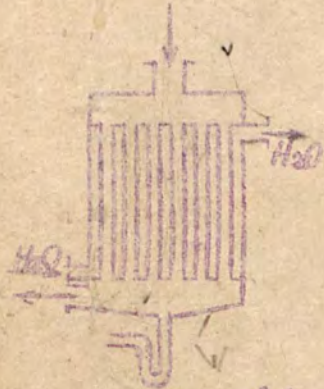
Rys. 60.



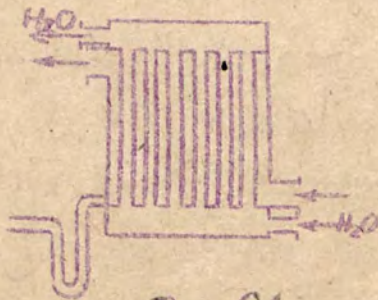
Rys. 61.



Rys. 62.



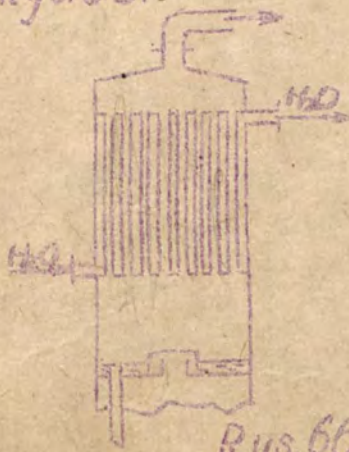
Rys. 63.



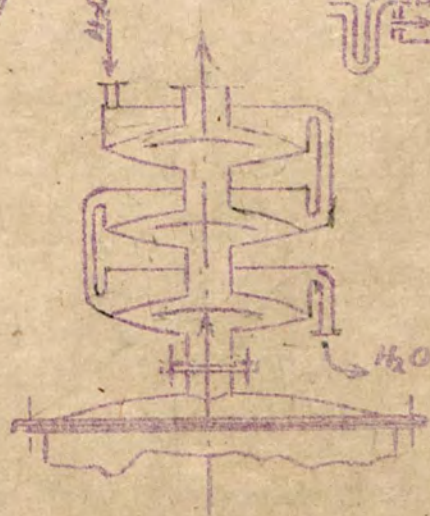
Rys. 64.



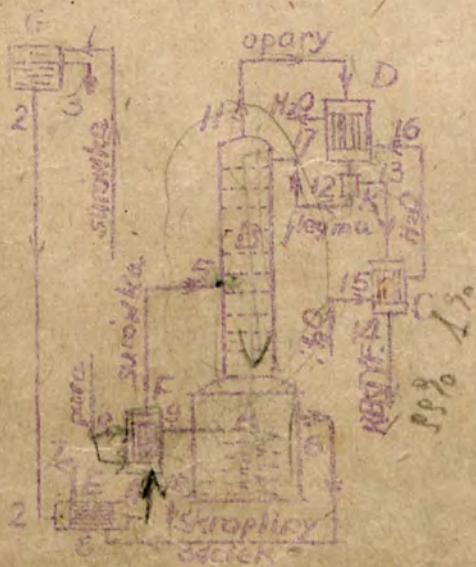
Rys. 65.



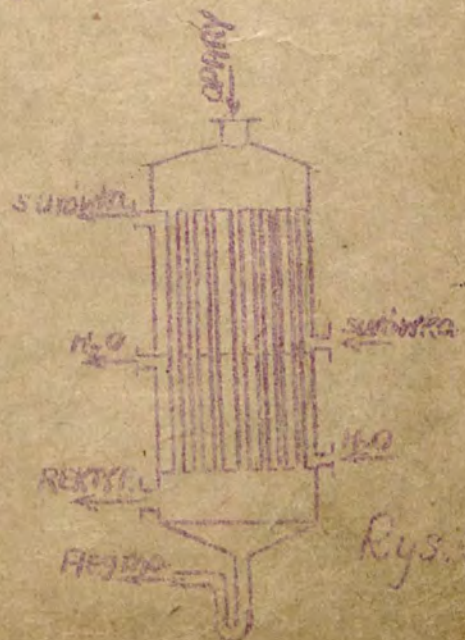
Rys. 66.



Rys. 67.



Rys. 68.



Rys. 69.



deflegatory, w których para płynie z dołu do góry.

Każdy deflegator, w którym para płynie z góry na dół, a więc w przeciwnym kierunku, powinien posiadać konstrukcję umożliwiającą do oddzielenia flegmy od rektyfikatu /Rys. 52/. Konstrukcja ta jest niezmiernie ważna, jak zapadłem krople flegmy, unoszących przez parę rektyfikatu.

Deflegatory w niektórych przypadkach stanowią jedną całość z kolumną rektyfikacyjną /Rys. 56/ naogół zaś oznaczane są jako aparaty oddzielne.

Jeżeli przy pomocy destylacji należy oczyścić ciecz nierzadką od rozpuszczonej w niej niewielkiej ilości cieczy wysoko wrzącej, to kolumnę rektyfikacyjną można zastąpić deflegatorem. Deflegator w tym przypadku umieszcza się bezpośrednio nad kotłem. Najprostszym deflegatorem przeznaczonym do tego celu jest deflegator Pistoriusa pokazany na rys. 67. Składa się on z kilku naczyń o kształcie dwuwypukłej soczewki. Przestrzeń wewnętrzną każdego naczynia przebiega jest przegroda na dwie części, wskutek czego opary, płynące z dołu do góry, posiadają krótką drogę. Górna ścianka naczyń soczewkowych obłożona jest wodą płynącą z góry na dół, która zaś tylko powietrzem zewnętrznym.

Przegrody wewnętrzne, zwikłone kłębnie, sprzyjają z jednej strony nasycając, powiększają powierzchnię zetknięcia się fazy ciekłej z gazem płynącym w przeciwnym kierunku, dzięki czemu opary, w miarę podnoszenia się do góry, wznoszące się w składnik nierzadki, a flegma w miarę spływania do dołu w składnik zwyczajny, a temperatura wyższe. Wynika z tego



z deflektorem Pistoriusa dzięki jakiejś kołnistej rektyfikacyjnej. Ze względu na małą pojemność obrotową, deflektor powyższego można go stosować tylko w tym przypadku, gdy ilość oparów destylatu jest mała.

### § 18. Rozmieszczenie aparatów i wyzyskanie ciepła.

Ażby skład produktu otrzymywanego z aparatu rektyfikacyjnego o działaniu ciągłym był stały, należy doprowadzać do niego w sposób ciągły i równomierny surowkę o niezmiennym składzie, parę o stałym ciśnieniu i temperaturze oraz doprowadzać równomiernie roztwór wyczerpany.

Ciągłe i równomierne zasilanie cieczą surową jest osiągnięte przy pomocy zbiornika zasilającego G /rys. 68/, zamieszczonym nad aparatem rektyfikacyjnym. Jeżeli poziom surowki w tym zbiorniku utrzymywać na niezmiennym poziomie, to wskutek stałego ciśnienia hydrostatycznego u wylotu rurki zasilającej G, prędkość dopływu cieczy surowej będzie stała.

Ilość wydzielających się w aparacie rektyfikacyjnym oparów jest zależna od ilości dostarczonego ciepła, ażby więc roztwór o stałym składzie równomiernie parował, to ma duże znaczenie dla prawidłowego funkcjonowania aparatu rektyfikacyjnego o działaniu ciągłym, należy doprowadzać w jednakowych okresach czasu parę ogrzewającą w jednakowych ilościach o stałym ciśnieniu, temperaturze i wilgotności. Kiedy parowa wytwarza jednak parę o ciśnieniu stałym, wobec czego na przewodzie zasilającym powinien

być umieszczony prawidłowo działający wentyl redukcyjny. Poza tym większość aparatów posiada do regulacji ilości doprowadzanej pary, samoczynnie działający, regulator, który zwykle znajduje się na przewodzie zasilającym przez samą aparację rektyfikacyjną. Para ogrzewająca oddaje ciepło w kotle destylacyjnym albo za pośrednictwem powierzchni ogrzewalnej, którą najczęściej tworzy wężownica, albo bezpośrednio, gdy jest wprowadzana do cieczy przez bełkotkę.

Dostarczając do aparatu w sposób równomierny surowiec o stałym składzie i temperaturze oraz parę o jednostajnym ciśnieniu, temperaturze i wilgotności, należy zabezpieczyć równomierny dopływ do aparatu flegmy o niezmiennym składzie i temperaturze, albowiem w przeciwnym wypadku aparat rektyfikacyjny będzie pracował w sposób niejednostajny, skład zaś cieczy i pary na półkach nie będzie stały. Z tego wynika, że deflegmator powinien pracować także w sposób równomierny i jednostajny. Prawidłowe i równomierne działanie deflegmatora będzie osiągnięte, gdy ilość i temperatura doprowadzanej do niego cieczy chłodzącej będą stałe. Wtedy deflegmator, strzymując w kolumny opary o stałym składzie i w równomiernej ilości, będzie oddawał również flegmę i rektyfikat o niezmiennym składzie i jednakowej w równych okresach czasu ilości.

Jako ciecz chłodząca deflegmator ma zastosowanie woda. Ciepło zawarte w wodzie opuszczającej deflegmator, szczególnie gdy jej temperatura jest wysoka bywa wykorzystywane do celów użytecznych w dobrze pod względem gospodarki cieplnej

prowadzonych zakładach. Gdy z jakiegokolwiek powodu nie można wyzyskać użytecznie tego ciepła, należy deflegmator chłodzić surówką, przez co ogrzewa się ona do pewnej temperatury i zmniejsza się wskutek tego rozchód pary na ogrzewanie roztworu surowego w aparacie. W ten sam sposób jest wyzyskiwane ciepło zawarte w cieczy wyczerpanej opuszczającej aparat. Przy pomocy ciepła odpadkowego można ogrzać surówką prawie do temperatury wrzenia. Chłodnica, w której się skrapla i dochładza rektyfikat może być również chłodzona roztworem surowym.

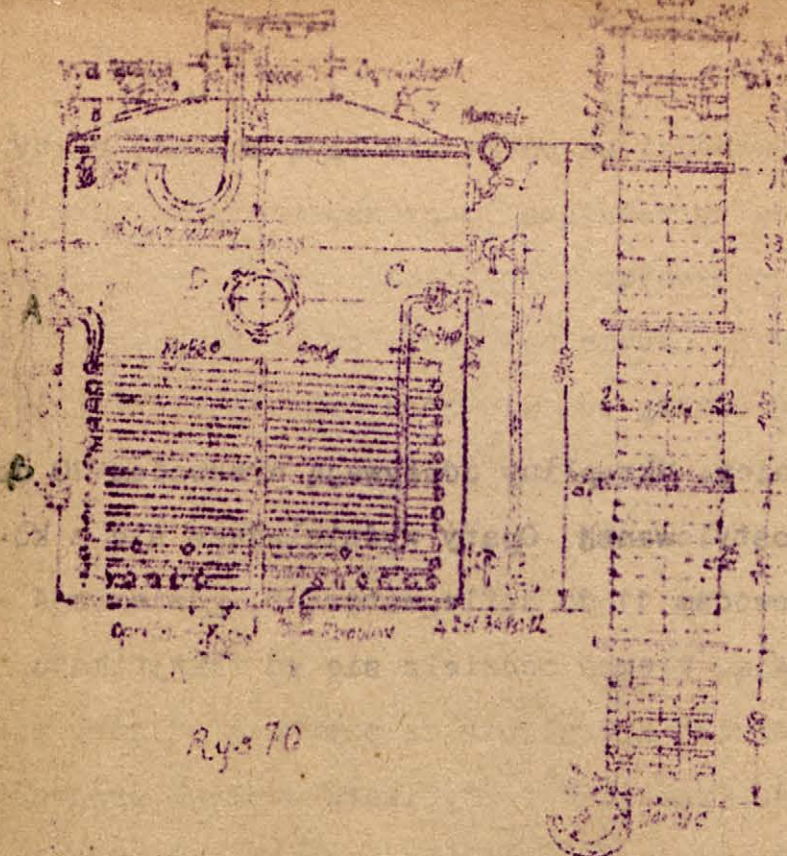
Jeżeli ilość ciepła odprowadzana z deflegmatora jest bardzo duża w porównaniu z ilością ciepła potrzebną do ogrzania surówki do temperatury wrzenia, deflegmator bywa chłodzony i wodą i cieczą surową. Posiada on w tym przypadku przedzieloną na dwie części komorę chłodzącą /Rys. 69/, przy czym górna zwykle jest chłodzona surówką, dolna zaś wodą.

Dla przykładu na rys. 68 podane jest rozmieszczenie aparatów w jednej z prostszych instalacji rektyfikacyjnych. Ciecz surową tłoczy pompa, nie zaznaczona na rysunku, do skrzynki zasilającej G, skąd odpływa ona przewodem 2 do wymiennika ciepła E, gdzie odbiera ciepło od cieczy wyczerpanej. Stały poziom w skrzynce zasilającej jest utrzymywany przy pomocy rurki przelewowej 3, która odprowadza nadmiar dostarczanej przez pompę surówki z powrotem do zbiornika, z którego pompa zasysa roztwór surowy. Po przejściu przez wymiennik ciepła E surówka przewodem 4 dostaje się do zagrzewacza F, gdzie podgrzewa się do tempe -

105

ratury wrzenia i wchodzi na półkę zasilaną kolumny rektyfikacyjnej B. Para ogrzewająca, doprowadzana przewodem 8 do podgrzewacza, zużywając tylko nieznaczne ilości ciepła na ogrzanie surówki, płynie następnie do kotła A, w którym oddaje ciepło cieczy destylowanej przez powierzchnię ogrzewalną węzownicy. Skropliny odpływają przewodem 10 do zbiornika wody destylowanej. Opary wydzielające się z kolumny, płyną przewodem 11 do deflegmatora D, gdzie częściowo się skraplają. Flegma oddziela się od rektyfikatu w komorze rozdzielczej K i płynie na pierwszą od góry półkę kolumny rurą 12, para zaś rektyfikatu odpływa przewodem 13 do chłodnicy C, gdzie się skrapla i dochładza. Ciekły rektyfikat odprowadzany jest przewodem 14 do odbieralnika. Woda chłodząca, doprowadzana do chłodnicy przewodem 15, płynie następnie do deflegmatora rurą 16. Po przejściu przez deflegmator wypływa ona przewodem 17 i, jeżeli posiada dostatecznie wysoką temperaturę, może być użyta do celów grzejnych w różnych miejscach fabryki.

Dla przykładu na zakończenie podany jest rysunek szczegółowy aparatu rektyfikacyjnego, składającego się z kotła i kolumny /rys.70/. Kocioł, posiadający pojemność około  $25 \text{ m}^3$ , wykonany jest ze stali grubości 7 mm. Ogrzewany jest przeponowo przy pomocy węzownicy średnicy 80 mm, długości około 120 m i powierzchni ogrzewalnej około  $30 \text{ m}^2$ . Węzownica ze względu na swoją długość zasilana jest parą w dwóch miejscach A i B. W razie potrzeby przewidziane jest ogrzewanie bezprzeponowe przy pomocy bełkotki zasilanej parą przez przewód C. Przebieg odparowywania w kotle można



Rys 70

obserwować przez wizer-  
 nik D. Kolumna miedziana  
 o średnicy 1000 mm,  
 wysokości około 7 m po-  
 siada 40 półek sitowych  
 Wykonana jest ona z bl-  
 chy miedzianej grubości  
 2,5 mm w dolnej i 3 mm  
 górnej części i składa  
 się z pięciu pierścieni  
 połączonych ze sobą  
 przy pomocy kołnierzy

Opary odchodzą z kolumny do deflegatora rurą K o średnicy  
 200 mm, ślepną powraca z deflegatora przewodem N o śred-  
 nicy 80 mm, a odciek spływa do kotła rurą G średnicy 200 mm  
 zagiętej w kształcie litery "u" ze względu na warunki  
 hydrauliczne.

Kocioł posiada armaturę, składającą się ze szkiełko-  
 wskazowego H, manometru J i odpowietrznika J oraz wentyli  
 spustowy K, wentyl zasilaający /nie pokazany na rysunku/  
 wentyl parowy L i inne.

BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
 Politechniki Warszawskiej



967