

۱-۴- نمودارهای تعادلی آنتالپی - غلظت

آنالپی مایع اشباع به صورت زیر محاسبه می شود:

$$H_L = M_A C_{pA} (T_b - T_{ref}) x_A + M_B C_{pB} (T_b - T_{ref}) x_B + \Delta H_{sol}$$

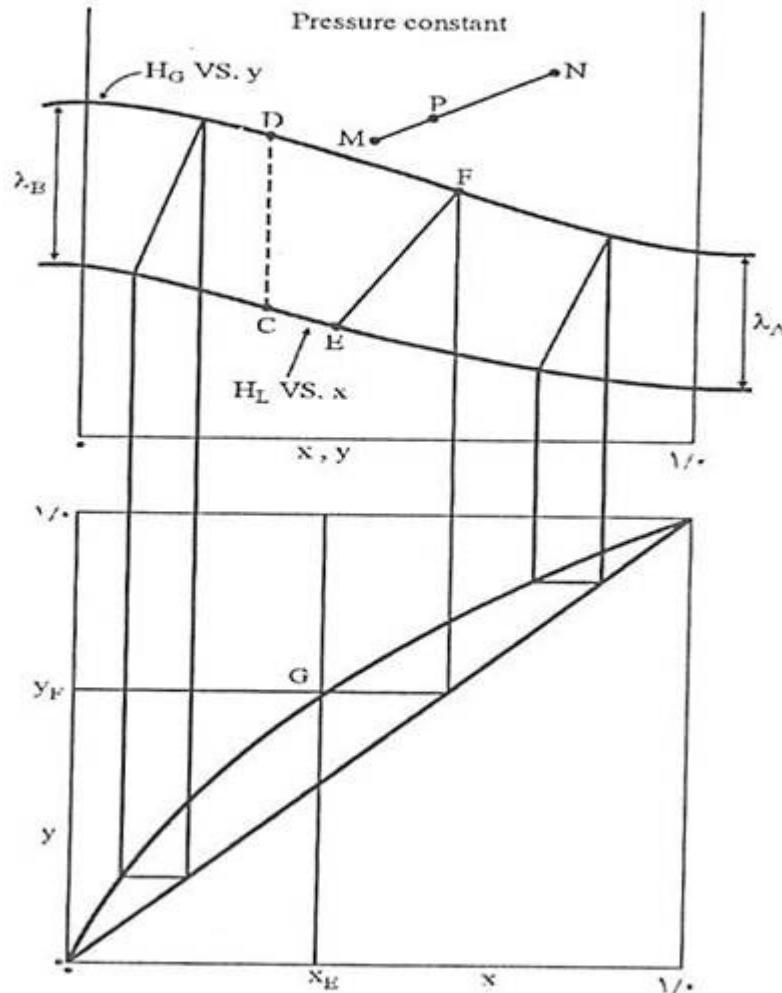
در رابطه بالا، H_L آنتالپی مولی مایع اشباع، C_{pA} و C_{pB} ظرفیت گرمایی مایعات خالص (بر حسب انرژی بر کیلوگرم بر دما)، T_b دمای نقطه حباب، T_{ref} دمای مرجع، M_A و M_B جرم مولکولی اجزاء، x_A و x_B جزء مولی اجزاء در فاز مایع و ΔH_{sol} . گرمای انحلال در دمای مرجع می باشد.

در صورتی که محلول ایدهآل باشد، گرمای انحلال برابر صفر خواهد شد.

آنالپی مولی بخار اشباع برای یک سیستم دو جزئی را نیز می توان از طریق رابطه زیر بدست آورد:

$$H_G = y_A [M_A C_{pA} (T_d - T_{ref}) + M_A \lambda_A] + y_B [M_B C_{pB} (T_d - T_{ref}) + M_B \lambda_B]$$

H_G : آنتالپی مولی بخار اشباع، C_{pA} و C_{pB} : ظرفیت گرمایی مایعات خالص (بر حسب انرژی بر کیلوگرم بر دما)، λ_A و λ_B : گرمای نهان تبخیر اجزای خالص در دمای شبینم، T_d : دمای نقطه شبینم، T_{ref} : دمای مرجع، M_A و M_B : جرم مولکولی اجزاء و y_A و y_B : کسر مولی اجزاء در فاز بخار می باشند.



شکل (۱۲-۱): نمودار آنتالپی - غلظت ($H-x-y$)

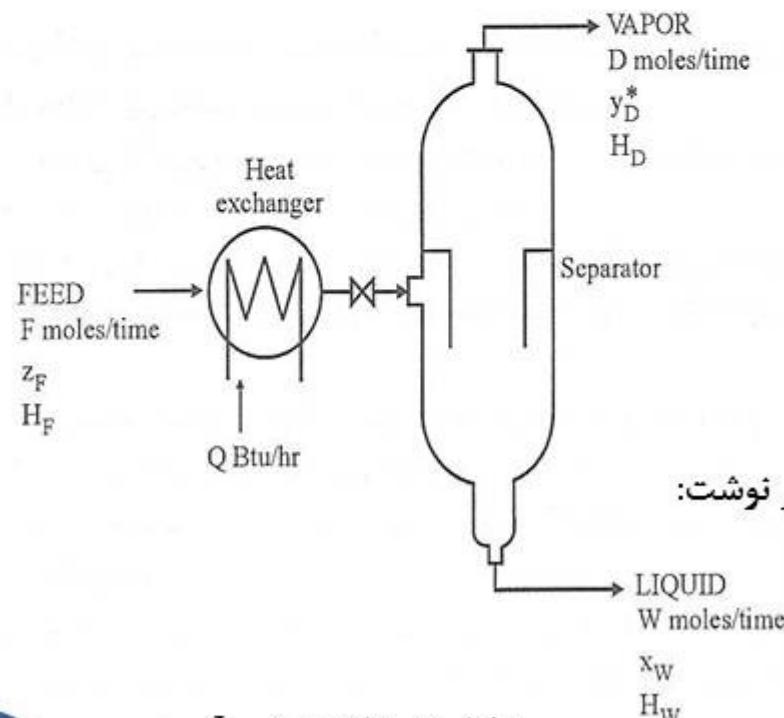
در این نمودار، H_G بر حسب y و H_L بر حسب x رسم شده است. خطوط مورب در این نمودار نشان دهندهی خطوط رابط می‌باشد که فازهای مایع و بخار در حال تعادل را به هم مرتبط می‌نماید. ناحیه زیر منحنی H_L در نمودار، حالت مخلوط به صورت مایع سرد، و در ناحیه بالای منحنی H_G ، حالت مخلوط به صورت بخار فوق‌dag (سوپرهیت) و بین دو منحنی H_G و H_L مخلوط به صورت دوفازی می‌باشد.

فاصله عمودی بین دو منحنی H_L و H_G نشانگر گرمای نهان تبخیر مخلوط در غلظت‌های مختلف سازندگان آن می‌باشد.

۱-۵- عملیات تقطیر

به طور کلی سه نوع عملیات تقطیر مطرح می‌باشد:

1. تبخیر آنی یا ناگهانی (قطیر تعادلی) (*Flash Distillation*)
2. تقطیر ساده یا دیفرانسیلی (*Differential Distillation*)
3. تقطیر مداوم یا پیوسته (*Continuous Distillation*)



شكل (۱-۱۳): تبخیر آنی

۱-۵-۱- تبخیر آنی یا ناگهانی (*Flash distillation*)

در این عملیات فرض می‌شود که بخار و مایع خروجی از جداکننده در حال تعادل با یکدیگر می‌باشند. بخار خروجی از جداکننده غنی از جزء فرار و مایع خروجی از آن غنی از جزء غیرفرار می‌باشد.

روابط موازنۀ جرم و انرژی حول کل سیستم را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$F = D + W$$

$$Fz_F = Dy_D + Wx_W$$

$$FH_F + Q = DH_D + WH_W$$

از حل همزمان سه رابطه‌ی فوق می‌توان رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

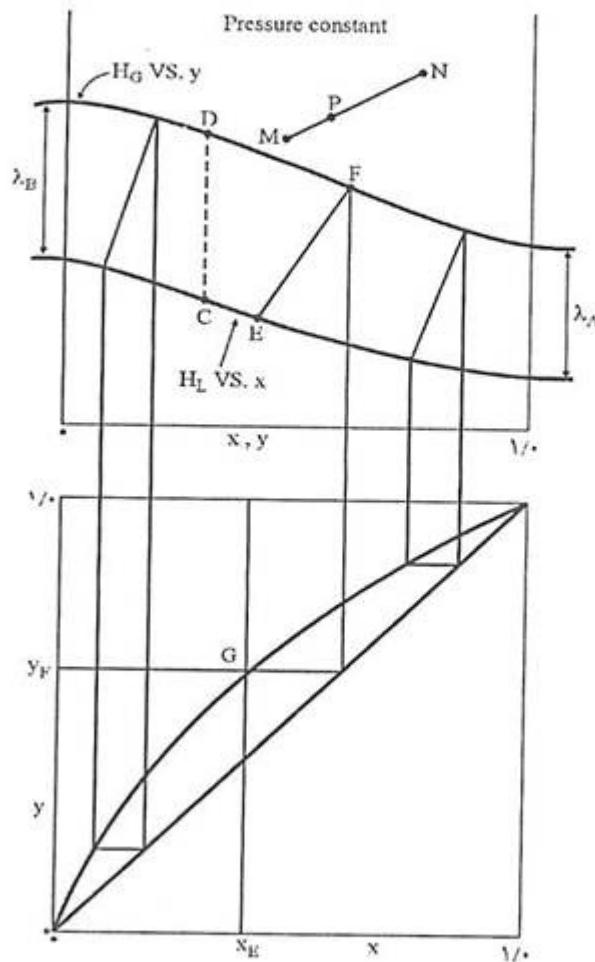
$$\frac{W}{D} = \frac{y_D - z_F}{x_W - z_F} = \frac{H_D - (H_F + \frac{Q}{F})}{H_W - (H_F + \frac{Q}{F})}$$

معادله خط عامل تبخیر آنی می‌باشد که در شکل (۱۴-۱) نشان داده شده است و به صورت خط مستقیمی است که در نمودارهای $H-x-y$ و $x-y$ از نقاط D به مختصات (y_D, H_D) و (x_W, H_W) و نقطه‌ای به مختصات $(z_F, H_F + Q/F)$ که نشانگر مشخصات خوارک خروجی از مبدل حرارتی می‌باشد، می‌گذرد.

معادله خط عامل در تبخیر آنی را می‌توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$y = -\frac{W}{D}(x - x_f) + x_f$$

نکته: محدوده‌ی دما و فشار تبخیر آنی بین دما و فشار نقطه‌ی حباب و شبنم مخلوط است.
در مسائل تبخیر آنی، معمولاً هدف مشخص نمودن جزء مولی اجزاء در جریانهای بخار و مایع خروجی یا میزان تبخیر صورت گرفته، می‌باشد.



شکل(۱۴-۱): نمودار $y-x$ - $H-y$ برای تبخیر آبی

- محل تلاقی خط عامل تبخیر آبی با منحنی تعادلی، نشان دهنده‌ی x_w می‌باشد. از روی شیب خط عامل هم می‌توان میزان تبخیر را محاسبه نمود.
- در صورتی که ضریب فراریت سیستم یا ضریب توزیع مشخص باشد، با مساوی قرار دادن معادله خط عامل در تبخیر آبی و معادله خط تعادلی، می‌توان به صورت جبری و بدون نیاز به روش ترسیمی، ترکیب درصد جزء فرار در جریانهای مایع و بخار خروجی را محاسبه نمود.
- برای رسیدن به محصولاتی با خلوص بالاتر، بر اساس اینکه جزء فرار یا غیرفار مخصوص مطلوب باشد، از سیستم‌های چند مرحله‌ای استفاده می‌شود.

مثال (۱-۷): یک مخلوط مایع شامل ۴۰ درصد مولی نرمال هپتان و ۶۰ درصد مولی نرمال اکтан در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشار یک اتمسفر به طور مداوم تحت تبخیر آنی قرار می‌گیرد. در این عمل ۶۵ درصد مولی خوراک تبخیر می‌شود. کسر مولی نرمال هپتان در مایع و بخار خروجی از محفظه جداکننده و دمای آنها را محاسبه نمایید.

حل: مبنای ۱۰۰ مول خوراک

داده‌های تعادلی برای این سیستم در پیوست (الف) آمده است.

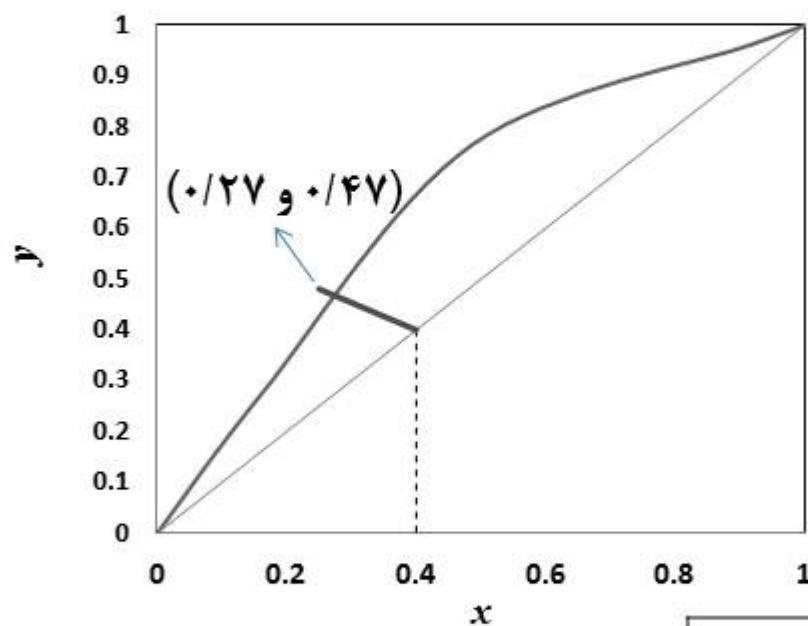
$$F = 100 \text{ mol} \Rightarrow D = 65 \text{ mol} \quad W = 35 \text{ mol}$$

شیب خط عامل برای تبخیر آنی برابر است با:

$$-\frac{W}{D} = -\frac{35}{65} = -0.54$$

از نقطه (۰/۴ و ۰/۴) روی خط قطری، خطی با شیب ۰/۵۴- رسم نموده تا منحنی تعادلی را قطع نماید.

با توجه به شکل، محل تلاقی خط عامل با منحنی تعادلی ($0/47$ و $0/27$) خواهد بود. در نتیجه کسر مولی نرمال هپتان در جریان بخار و مایع خروجی از محفظه جداکننده به ترتیب برابر با $0/47$ و $0/27$ خواهد بود.



برای محاسبه دمای جریان‌های خروجی، از داده‌های معادله آنتوان استفاده می‌شود.

$$x_H P_{H}^{sat} = y_H P_t \Rightarrow P_{H}^{sat} = \frac{0.47 \times 760}{0.27} = 1323 \text{ mmHg}$$

با استفاده از معادله آنتوان مقدار دما به دست می‌آید.

Component	A	B	C
n-Heptane	6.90253	1267.828	216.823

$$\log(1323) = 6.90253 - 1267.828/T + 216.823 \Rightarrow T = 118.5^\circ C$$

میعان ناگهانی (*Flash Condensation*)

این عملیات برای جداسازی مخلوطهای گازی استفاده می‌شود. برخلاف تبخیر آنی، از خوراک اولیه گرمای Q گرفته می‌شود تا حالت دوفازی ایجاد گردد. تمام روابط ارائه شده در قسمت قبل را می‌توان برای این عملیات به کار برد با این تفاوت که علامت Q در عملیات میعان ناگهانی منفی می‌باشد.

$$-\frac{W}{D} = \frac{y_D - z_F}{x_W - z_F} = \frac{H_D - (H_F - \frac{Q}{F})}{H_W - (H_F - \frac{Q}{F})}$$

عملیات تبخیر آنی یا ناگهانی برای مخلوطهای چندجزئی

فرض کنید مخلوط چندجزئی تحت تبخیر آنی قرار می‌گیرد، در اینصورت موازننهای جرم و انرژی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\mathbf{F} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$$

$$\mathbf{Fz}_{iF} = \mathbf{Dy}_{iD} + \mathbf{Wx}_{iW}$$

$$\mathbf{Fz}_{jF} = \mathbf{Dy}_{jD} + \mathbf{Wx}_{jW}$$

$$\mathbf{FH}_F + \mathbf{Q} = \mathbf{DH}_D + \mathbf{WH}_W$$

از حل همزمان موازنه‌های جرم و به همراه یک موازنه جزئی، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$-\frac{W}{D} = \frac{y_{jD} - z_{jF}}{x_{jw} - z_{jF}}$$

با استفاده از رابطه زیر می‌توان کسر مولی اجزاء موجود در جریان بخار خروجی از محفظه تبخیر آنی را محاسبه کرد:

$$y_{jD} = \frac{z_{jF}(1 + \frac{W}{D})}{1 + \frac{W}{D \cdot k_j}}$$

$$k_j = \frac{y_{jD}}{x_{jw}} \quad *$$

توجه: اغلب در مسائل تقطیر آنی چند جزئی، دما و یا نسبت $\frac{W}{D}$ مجهول می‌باشند، از این رو برای انجام محاسبات نیاز به حدس و خطأ خواهد بود.

مراحل حل مسائل تبخیر آنی چند جزئی:

- ۱) حدس دمای تبخیرکننده آنی (بین دمای نقطه حباب و شبنم مخلوط)
- ۲) محاسبه ضریب و خالص اجزاء اشباع بخار فشار، مرحله در حدسی دمای از استفاده با (k_i توزیع تعیین می‌شوند).
- ۳) محاسبه ترکیب درصد بخار خروجی از بالای محفظه جداکننده تبخیر آنی برای هر جزء با استفاده از معادلهی (*).
- ۴) صحت رابطه زیر بر اساس مقادیر به دست آمده برای کسر مولی اجزاء مختلف بررسی می‌شود.
اگر ترکیب درصدهای بدست آمده در این رابطه صدق کرد، از آن در محاسبه مقدار ترکیب درصد هر جزء در مایع سنگین خروجی از پایین محفظه جداکننده تبخیر آنی استفاده می‌شود. حال اگر تساوی رابطه برقرار نبود، حدس اولیه برای دما را باید تغییر داد و مراحل را دوباره تکرار نمود.

$$\sum_{i=1}^n y_{jD} = 1$$

مثال (۱-۷): ۱۰۰ مول از مخلوط مایعی شامل ۴۰ درصد بنزن، ۳۰ درصد تولوئن و ۳۰ درصد مولی اورتوزایلن در فشار یک اتمسفر و دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت تبخیر آنی قرار می‌گیرد. تعداد مول‌های محصولات بخار و مایع و غلظت آن‌ها را محاسبه نمایید.

حل: در این مساله، مقدار دما مشخص است. حل مسائل تبخیر آنی برای سیستم‌های چندجزئی بر اساس حدس و خطا می‌باشد

$$\log p_i^{sat} = A - B / (T + C)$$

فشار بر حسب میلیمتر جیوه و دما بر حسب سانتیگراد است.

<i>COMPONENT</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>Benzene</i>	6.89272	1203.531	219.888
<i>Toluene</i>	6.95802	1346.773	219.693
<i>Xylene</i>	7.00154	1476.393	213.872

COMPONENT	P_i^{sat} (at 100°C)	k_j	y_{jD} ($\frac{W}{D} = 4$)	y_{jD} ($\frac{W}{D} = 10$)	y_{jD} ($\frac{W}{D} = 20$)
Benzene	1350.11 mmHg	1.78	0.62	0.66	0.69
Toluene	556.30 mmHg	0.73	0.23	0.23	0.22
Xylene	198.49 mmHg	0.26	0.09	0.08	0.08
			$\sum = 0.94$	$\sum = 0.97$	$\sum = 0.99$

مقدار W/D برابر با ۲۰ در نظر گرفته می‌شود

$$x_B = \frac{0.69}{1.78} = 0.387$$

$$x_T = \frac{0.22}{0.73} = 0.301$$

$$x_x = \frac{0.08}{0.26} = 0.308$$

$$\Rightarrow \sum x_i \approx 1$$

تعداد مولهای بخار و مایع تولیدی برابر است با:

$$F = D + W \Rightarrow 100 = D + 20D \Rightarrow D = \frac{100}{21} = 4.76 \text{ mol}$$

$$W = 95.24 \text{ mol}$$