In Name of God

Unit Operation I

Lecture 1

سر فصل مطالب

۱. تقطیر

الف) تعادل

(تعادل بخار /مایع، دیاگرام های مربوط به فشار، دما، غلظت، فراریت نسبی، محلولهای ایده ال، انحراف از محلولهای ایده ال، تشکیل آزوتروپ، روشهای تعیین تعادل، تعادل مایع/مایع، تعادل مایع / بخار، روشهای پیش بینی میزان تبخیر، تغییرات منحنی تبخیر در اثر فشار، روشهای ساده برای محاسبه ی نقاط جوش و شبنم، استفاده از نمودار های مختلف.)

ب) دیاگرام ها

دیاگرام های آنتالپی، غلظت، مخلوط های چند گانه، عملیات یک مرحله ای تقطیرآنی، تقطیر جزئی در مورد محلولهای دو و چند جزئی، محاسبات مربوط به برجهای تقطیر سینی دار، روش مک کیب و روش پانچون،

انواع جوش آورها، کاربرد بخار مستقیم درعمل تبخیر، محاسبه تعداد سینی ها، برجهای تقطیریک خوراکه و دو خوراکه، جریانهای جانبی (محصولات میان تقطیر) انواع کندانسور ها، تقطیرمخلوط های دو جزئی اشاره به چند جزئی، محاسبات سینی به سینی، کلیاتی درمورد تقطیر آزوتروپیک، تقطیراستخراجی، تقطیر در فشار کم

۲. استخراج

استخراج یک مرحله ای و چند مرحله ای، دیاگرام های مختلف و انواع آن، بررسی سیستم های موازی هم سو و غیر هم سو و متقاطع، میزان حلال مصرفی و خواص سیال، معرفی دستگاههای استخراج شامل برجهای پر شده، سینی دار پاششی و.....

تعریف عملیات واحد

مواد در حالت مخلوط ناخالص محسوب می شوند و ارزش اقتصادی چندانی ندارند. بشر برای استفاده ی خود، مواد نا خالص را با استفاده از عملیات ابتدایی که روی آنها انجام می داد به مواد مورد نظر که خلوص مورد نیاز را فراهم می کرد، دست پیدا کرد. مجموعه کارهایی که برای خالص سازی لازم بود صورت گیرد موجب پیدایش فرآیندی (عملیات) گردید. تفکیک و تخلیص اجزای یک مخلوط است که با روشهای عمدتا فیزیکی صورت می گیرد .

تقطیر :

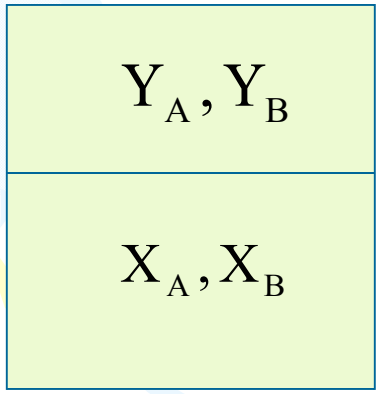
یک سری تبخیر و تبرید متوالی است که در نتیجه این عمل جزء در فاز بخار تخلیص می شود. هر چه این سلسله عملیات گسترده تر باشد، تخلیص ما خالص تر خواهد بود.
تقطیر به دو صورت دو جزئی و چند جزئی می باشد.
هنگامی که دو جزء را بخواهیم ازهم جدا سازی، به علت اینکه اجزاء تاثیرچندانی روی یکدیگرندارند، فرآیند تقطیر به سادگی انجام می گیرد ولی درمورد تقطیرهای چند جزئی به علت اثر متقابل اجزا روی یکدیگر جدا سازی کار ساده ای نیست و احتیاج به پکیج های خالص می باشد.

تقطیر را از دو منظر می توان مورد بررسی قرار داد:

۱) **تقطیر مداوم** : که در آن تغییر پارامتر ها را نسبت به زمان نداریم.

۲: تقطیرغیر مداوم مداوم batch

که در آن تغییر پارامتر ها را نسبت به زمان داریم.
در تقطیر غیر مداوم زمان نقش دارد ولی در تقطیر مداوم زمان نقش ندارد .
در سیستم های غیر مداوم هدف ما خلوص بیشتر است ودر سیستم های مداوم هدف خلوص کمتر.



اگر سیستم با بخارات مجاور خود به تعادل برسد ،
در فاز بخار جزء فرارتر بیشتر از جزء غیر فرار
خواهد بود.

کسرمولی درفازمایع را با x کسر مولی در فاز بخار را با y نشان میدهیم.

وقتی صحبت از تعادل می شود منظور این است که سیستم به تعادل ترمودینامیکی رسیده باشد . تا زمانی که دما و فشار ثابت باشد. در چنین سیستمی به ازای هر $\mathbf{x}_i$ فقط یک $\mathbf{y}_i$ وجود دارد.

نسبت تعادل (equilibrium ratio)

نسبت تعادل، بیان کننده نسبت یک جزء خالص در فاز گاز به همان جزء در فاز مایع می باشد.

$$k_i = \frac{\mathbf{y}_i}{\mathbf{x}_i}$$

فراریت نسبی (relative volatality)

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B}$$

$$\alpha_{AB} \neq \alpha_{BA}$$

$$y_A + y_B = 1$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$\Rightarrow \quad \alpha_{AB} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{1 - y_A}{1 - x_A}} = \frac{y_A (1 - x_A)}{x_A (1 - y_A)}$$

$$\Rightarrow \quad \alpha\, x_A \left(1 - y_A\right) = \left(1 - x_A\right) y_A$$

$$\alpha\, x_A - \alpha\, x_A\, y_A = y_A - x_A\, y_A$$

$$\Rightarrow \quad \alpha\, x_A = y_A \left(1 + x_A \left(\alpha - 1\right)\right)$$

$$y_A = \frac{\alpha\, x_A}{1 + x_A \left(\alpha - 1\right)}$$

$\alpha_{AB} \succ 1$ تقطیر امکان پذیر

$\alpha_{AB} = 1$ تقطیر امکان نا پذیر

$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha}{n}$

$\frac{\alpha_{max} - \bar{\alpha}}{\alpha_{max}} \times 100$ انحراف از حد بالا

$\frac{\bar{\alpha} - \alpha_{min}}{\alpha_{min}} \times 100$ انحراف از حد پایین

$p_A = y_A p$ قانون دالتون

$p_A = x_A p_{vA}$ قانون رائولت

$$p_A = p_A \Rightarrow y_A p = x_A p_{vA} \Rightarrow \frac{y_A}{x_A} = \frac{p_{vA}}{p} = k_A$$

$$, \frac{y_B}{x_B} = \frac{p_{vB}}{p} = k_B$$

$$\alpha = \frac{k_A}{k_B} = \frac{p_{vA}/p}{p_{vB}/p} = \frac{p_{vA}}{p_{vB}}$$

$$p_A = py_A \gamma_A^v$$

$\gamma_A^l =$ ضریب فعالیت در فاز مایع

$\gamma_A^v =$ ضریب فعالیت در فاز گاز

برای محلولهای خالص

$$\gamma_A = 1$$

$$p_A = p_{vA} x_A \gamma_A^l$$ رائولت

$$p_A = py_A \gamma_A^v$$ دالتون

$\gamma_A \succ 1$ انحراف مثبت

$\gamma_A \prec 1$ انحراف منفی

مثال : یک مخلوط در T و P قرار دارد، حالت آن را تعیین کنید؟

تعیین نمودن حالت مخلوط: ابتدا ازرابطه $\sum y_i = \sum k_i x_i$

این مجموع را تعیین می کنیم اگر حاصل بزرگتراز یک باشد

معنی آن این است که از نقطه حباب (جوش) بالاتر است

یعنی اینکه سیستم به حالت بخار است و یا به حالت دو فازی.

مجددا رابطه $\sum x_i = \sum \frac{y_i}{k_i}$ را تشکیل می دهیم، اگر

بزرگتر ازیک شد دوفازی و اگر مساوی یک شد شبنم است.

$$\sum k_i x_i \begin{cases} 1 & \text{نقطه حباب} \\ \succ 1 & \\ \prec 1 & \end{cases} \qquad \sum \frac{y_i}{x_i} = \begin{cases} 1 & \text{نقطه شبنم} \\ \succ 1 & \text{دو فازی} \end{cases}$$

منحنی T_xy

در شکل زیر دیده می شود که منحنی بالایی تغییرات غلظت تعادلی فازبخار را با درجه حرارت در مختصات T_Y و منحنی زیرین تغییرات غلظت تعادلی فاز مایع را با درجه حرارت در مختصات T_X نشان می دهد. خط DF دو آمیزه F و D را که اولی بصورت بخار و دومی بصورت مایع با یکدیگر در حالت تعادل می باشند، را نشان میدهد. خط DF به نام خط بست نامیده می شود. نقطه ی را که بر منحنی زیرین واقع شده است، بیان کننده مایع اشباع و نقطه ی را که بر منحنی بالایی واقع شده است، بیان کننده بخار اشباع و نقاط بین آن دو مشخص کننده مخلوط هایی متشکل از دو فاز مایع و بخار است. مثلا نقطه ی مخلوطی را نشان میدهد که شامل فاز مایع با غلظت نقطه ی و فاز بخاری با غلظت نقطه ی میباشد. مقدار نسبی هر یک از فاز ها بستگی به موضع نقطه ی در روی

E

D

F

E

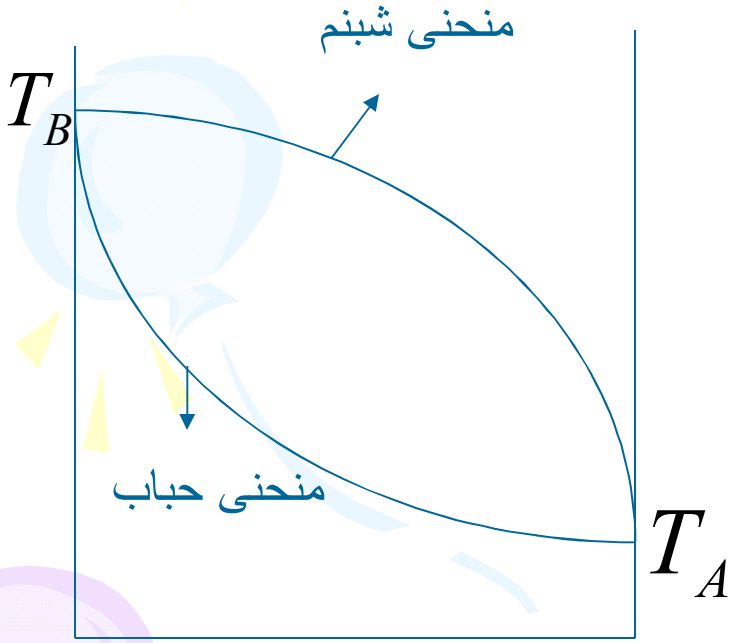
خط DF دارد که با استفاده از خط بست می توان نسبت مولی را به شکل زیر نوشت.

$$\frac{\text{مول } D}{\text{مول } F} = \frac{\text{طول خط } EF}{\text{طول خط } DF}$$

نقطه حباب

اگر در فشار ثابت مخلوط را حرارت دهیم تا حباب کوچک که در حال تعادل با مایع است ایجاد شود دمای که این پدیده اتفاق می افتد را دمای حباب گویند.

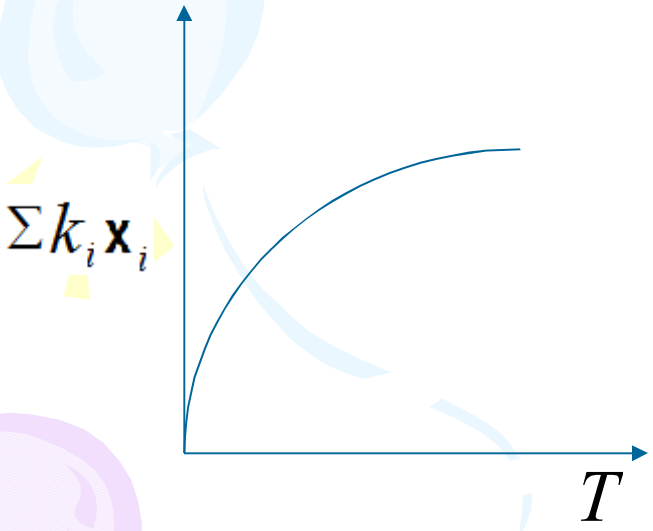
در یک مخلوط که در یک فاز است و از چند جزء تشکیل شده است حبابی که تشکیل می شود از همه اجزاء در آن یافت می شود و برای چنین مخلوطی می توان نوشت:



$$\begin{cases} \sum y_i = 1 \\ y_A + y_B + y_C + \ldots\ldots = 1 \end{cases}$$

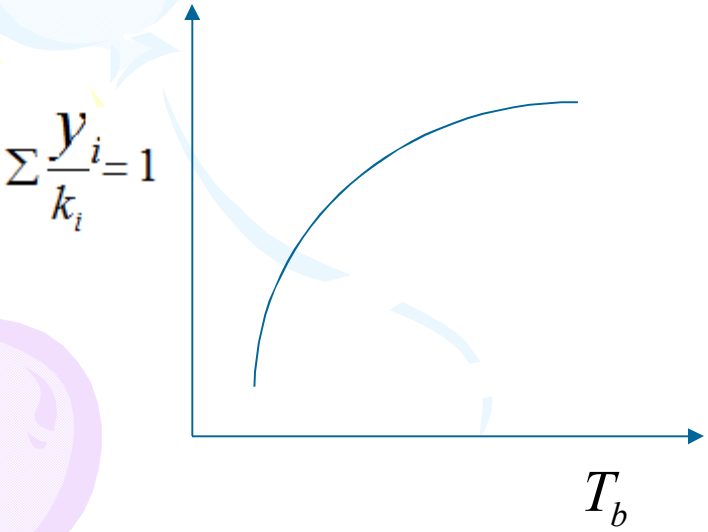
$$\begin{cases} y_i = k_i x_i \\ \sum y_i = k_A x_A + k_B x_B + \ldots\ldots = 1 \end{cases}$$

برای اینگونه مسائل مقدار $\mathbf{x}_i$ ها در دسترس می باشد ولی مقدار k_i ها به علت اینکه تابعی از دما می باشد ، مشخص نیست لذا ضروری است که دمایی را حدس بزنیم و بر اساس دمای حدس زده شده مقادیر k_i را از جدول مربوطه بخوانیم اگر $\sum \mathbf{y}_i = 1$ شد حدس ما درست است وگرنه این حدس را اینقدر ادامه می دهیم تا رابطه درست شود



نقطه شبنم : (dew point)

دمائیکه در آن اولین قطره مایع در حال تعادل با بخار تشکیل می شود را دمای نقطه شبنم گویند. در این گونه مسائل y_i ها برای ما مشخص است ولی مقدار k_i به لحاظ اینکه تابعی از دما می باشد مشخص نیست.

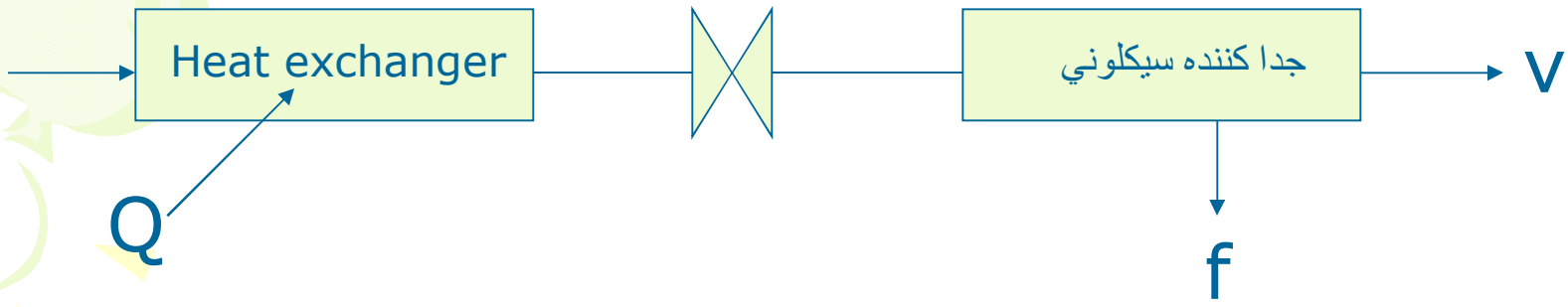


تبخیر آنی تعادلی :

(E.F.V) Equilibrium Flash Vaporazition

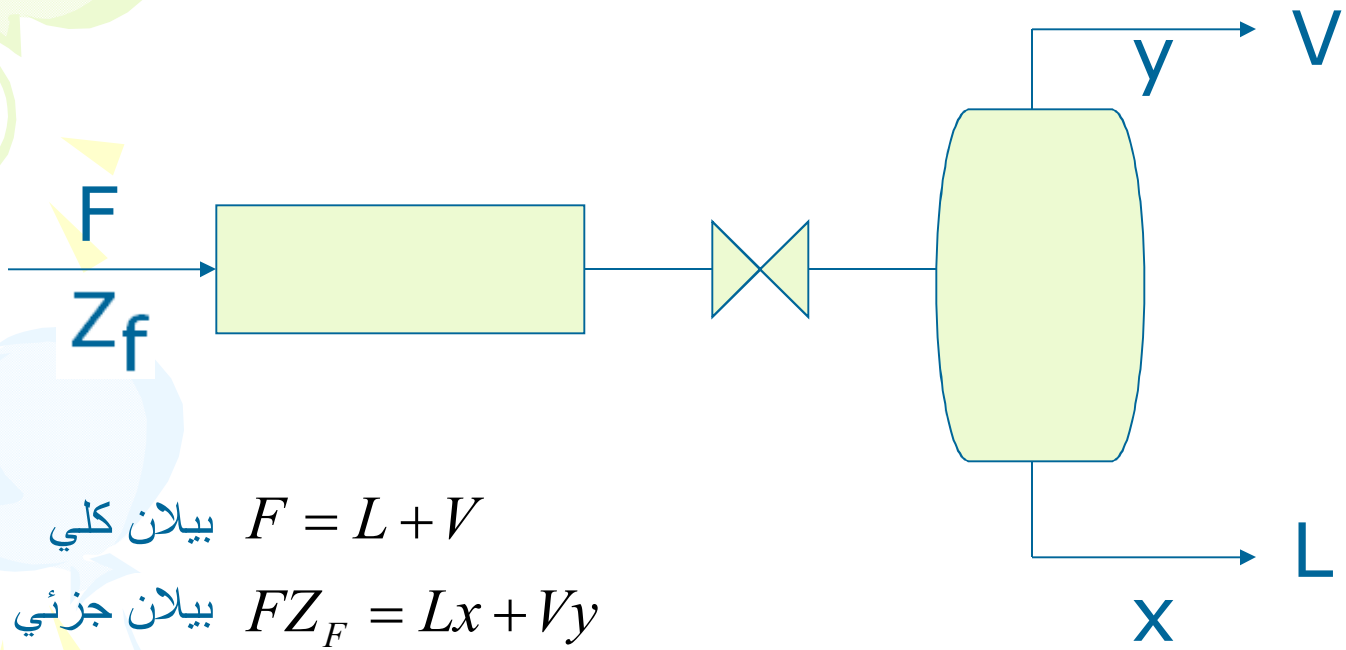
در این نوع تبخیر که بطور ناگهانی صورت می پذیرد، فرض می کنیم که بخار و مایع با هم در تعادل باشند. تبخیر آنی ممکن است یک مرحله ای یا چند مرحله ای باشد. از این تبخیر ممکن است برای محلولهای دو جزئی و یا چند جزئی نیز استفاده شود.

در این تبخیر چون آنی است باید حتما خوراک بصورت مایع باشد. در تبخیر همیشه جزء فرارتر زودترتبخیر می شود، اصولا از این عمل موقعی استفاده می شود که نقاط جوش اجزاء با هم فاصله داشته وفراریت نسبی خوبی بین آنها برقرار باشد.



افت فشار ناشی از شیر فشار شکن باعث تبخیر بعضی از اجزا می شود.
جریان خروجی از شیر فشار شکن دو جزئی خواهد بود که از قسمت بالایی جدا کننده سیکلونی، بخار و از قسمت انتهایی آن مایع خارج می شود.
در جدا کننده سیکلونی به واسطه نیروی گریز از مرکز قطرات مایع روی دیواره چسبیده و به طرف پایین سرازیرمی شوند و بخار واسطه آن به محل خروج حرکت خواهد کرد. معمولا افت فشار با کاهش دما همراه است لذا باید فشار و کاهش آن در شیر فشار شکن متناسب با نوع خوراک باشد

برای این گونه سیستم ها می توان بیلان یا موازنه جرم به صورت زیر نوشت:

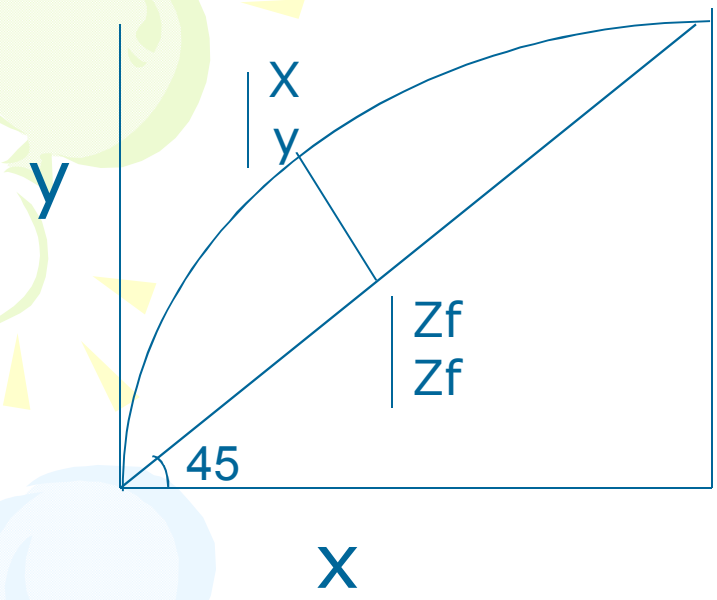


بیلان کلي $F = L + V$

بیلان جزئي $FZ_F = Lx + Vy$

$$(L+V)Z_F = Lx + Vy \Rightarrow L(Z_F - x) = V(y - Z_F)$$

$$-\frac{L}{V} = \frac{Z_F - y}{Z_F - x}$$



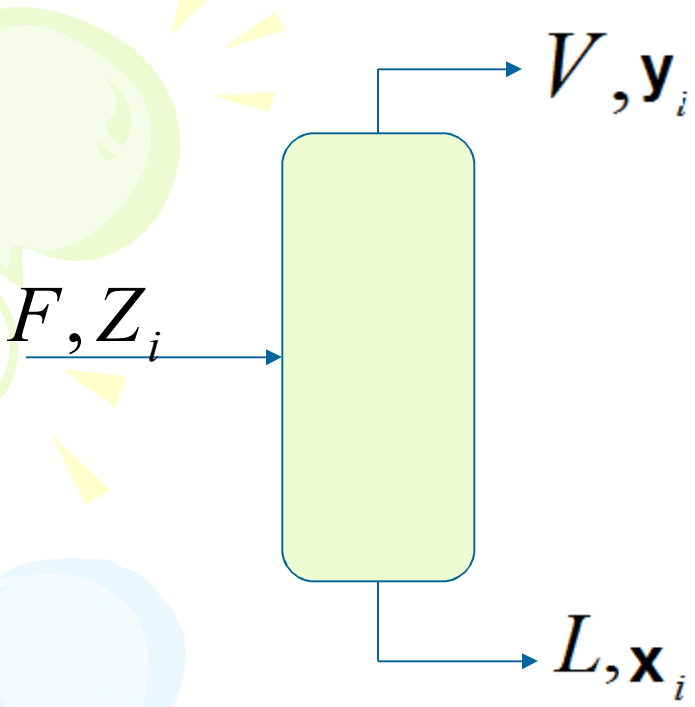
اطلاعات تعادلی روی منحنی مشخص است .

اگر نقطه ای به مختصات (x, y) را به نقطه ای به مختصات (Z_F, Z_F) روی خط ۴۵ درجه وصل نماییم شیب خط مربوطه برابر با $-\frac{L}{V}$ خواهد شد. از آنجاییکه مقادیر L و V هر دو مثبت می باشد پس شیب همیشه منفی خواهد بود.

اگر خوراک را داشته باشیم با رسم خط به شیب $-\frac{L}{V}$ ، خلوص جریانهای خروجی را بدست می آوریم. گاهی اوقات ممکن است EFV در چند مرحله انجام شود که در هر مرحله مایع خروجی از مرحله قبل از داخل یک شیر فشار شکن عبور کرده و جریان دو فازی به داخل درام هدایت می شود و این کار تکرار خواهد شد تا بتوان به خلوص مورد نظر رسید.

مثال : مخلوطی از هیدرو کربنهای زیر در یک ستون تبخیر تحت شرایط 50Kpa و 250 F تحت عمل flash distillation قرار می گیرد. ترکیب بخار و مایع خروجی را بدست آورید.

COMP	Kg/hr	k	Mw	kgmol/hr	Zi(کسر مولی)
C3	7505	12	44	170.57	.15
C4	16505	8.6	58	284.57	.25
C6	4890	1.42	86	56.86	.05
C8	34150	.68	100	341.5	.3
C9	32400	.39	114	284.21	.25
				1147.71	1.00



$$F = V + L$$

$$F.Z_i = V.\mathbf{y}_i + L.\mathbf{x}_i$$

$$\mathbf{y}_i = k_i.\mathbf{x}_i$$

$$(V - L).Z_i = \mathbf{x}_i\,(V.k_i + L)$$

$$\mathbf{x}_i = \frac{(V+L)Z_i}{V k_i + L} = \frac{(1 + L/V)Z_i}{k_i + L/V}$$

L/V=1

$$x_1 = .023$$
$$x_2 = .052$$
$$x_3 = .041$$
$$x_4 = .357$$
$$x_5 = .36$$

$$\sum x_i = .833 \prec 1$$

L/V=.5

$$x_1 = .018$$
$$x_2 = .04$$
$$x_3 = .034$$
$$x_4 = .381$$
$$x_5 = .421$$

$$\sum x_i = .901 \prec 1$$

L/V=.25

$x_1 = .015$

$x_2 = .035$

$x_3 = .037$

$x_4 = .403$

$x_5 = .488$

$\sum x_i = .979 \prec 1$

L/V=.2

$x_1 = .015$

$x_2 = .034$

$x_3 = .037$

$x_4 = .4$

$x_5 = .505$

$\sum x_i = 1.0003$

$$F = 1 \Rightarrow L + V = 1$$

$$L/V = .2 \Rightarrow L = .2V \Rightarrow \begin{pmatrix} V = .83 lbmol \\ l = .17 lbmol \end{pmatrix}$$

$$L/V = .2 \Rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 = .18 \\ \mathbf{y}_2 = .292 \\ \mathbf{y}_3 = .053 \\ \mathbf{y}_4 = .272 \\ \mathbf{y}_5 = .198 \end{pmatrix}$$

$$\sum \mathbf{y}_i = 1.001$$