

Prace Naukowe Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

8

Seria:
Monografie

8

Lechosław J. Królikowski

Rejony wykonalnych rozdziałów homogenicznych mieszanin trójskładnikowych



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 2010

Recenzenci

Krzysztof T. ALEJSKI

Andrzej GÓRAK

Opracowanie redakcyjne

Alina KACZAK

Korekta

Hanna JUREK

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISSN 1896-4532

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam nr 1241/2010.

Spis treści

Wykaz oznaczeń	6
1. Wstęp	9
2. Granice destylacyjne	12
2.1. Granica destylacji prostej	12
2.2. Granica całkowitego powrotu	14
2.3. Diagramy trójskładnikowej równowagi para–ciecz	19
3. Składy produktów kolumny rektyfikacyjnej	23
3.1. Wykonalne rozdziały	23
3.2. Cel pracy i przyjęte założenia	39
4. Obszary destylacyjne	41
4.1. Krzywe punktów pinchu	41
4.2. Granica destylacyjna pitchfork	45
4.3. Zachowanie się profili składu roztworu wzdłuż kolumny	48
4.4. Zależności pomiędzy granicami destylacyjnymi	50
4.5. Mieszanki z wieloma azeotropami	50
4.6. Reguły obszarów destylacyjnych	54
4.7. Algorytm wyznaczania podstawowych obszarów destylacyjnych	56
5. Kształt linii destylacyjnych	63
6. Struktura zbioru składu produktów	71
6.1. Zbiory składu produktów	71
6.2. Struktura zbioru ustalonego podziału	78
7. Geometryczna reprezentacja stanu ustalonego kolumny rektyfikacyjnej	83
8. Konstrukcja rejonów wykonalnych rozdziałów	90
8.1. Rejon wykonalnych rozdziałów w przypadku linii destylacyjnych o kształcie C	90
8.1.1. Brzeg zbioru ustalonego podziału	91
8.1.2. Transformacje zbioru składów produktów	99
8.1.3. Uogólniony limit destylacyjny	111
8.1.4. Przypadki szczególne	121
8.2. Rejon wykonalnych rozdziałów w przypadku linii destylacyjnych o kształcie S	128
8.3. Rejon wykonalnych rozdziałów w przypadku linii destylacyjnych o kształcie U	136
9. Algorytm wyznaczania rejonów wykonalnych rozdziałów	138
10. Możliwości zastosowań praktycznych	160
11. Wnioski	164
12. Dodatki	166
12.1. Klasyfikacja punktów osobliwych na płaszczyźnie	166
12.2. Wybrane definicje z teorii grafów	167
12.3. Wybrane definicje i fakty z topologii	168
Literatura	169
Streszczenie w języku angielskim	175

Contents

Notations	6
1. Introduction	9
2. Distillation boundary	12
2.1. Simple distillation boundary	12
2.2. Total reflux boundary	14
2.3. Ternary vapor – liquid equilibrium diagrams	19
3. Product compositions of distillation column	23
3.1. Feasible separations	23
3.2. Work aim and assumptions	39
4. Distillation regions	41
4.1. Pinch point curves	41
4.2. Pitchfork distillation boundary	45
4.3. Behavior of composition profiles along the column	48
4.4. Relationships between distillation boundaries	50
4.5. Mixtures with multiple azeotropes	50
4.6. Rules for distillation regions	54
4.7. Algorithm to determine the primary distillation regions	56
5. Distillation line shapes	63
6. Structure of product composition set	71
6.1. Product composition sets	71
6.2. Structure of fixed distribution set	78
7. Geometric representation of steady state of distillation column	83
8. Construction of feasible separation region	90
8.1. Feasible separation region for C-shaped distillation lines	90
8.1.1. A border of fixed distribution set	91
8.1.2. Transformation of product composition set	99
8.1.3. A generalized distillation limit	111
8.1.4. Special cases	121
8.2. Feasible separation region for S-shaped distillation lines	128
8.3. Feasible separation region for U-shaped distillation lines	136
9. Algorithm to determine feasible separation region	138
10. Possibility of practical applications	160
11. Conclusions	164
12. Appendix	166
12.1. Classification of singular point on the plain	166
12.2. Selected definitions from graph theory	167
12.3. Selected definitions and facts from topology	168
References	169
Summary in English	175

*granica destylacyjna, krzywe pozostałości,
linie destylacyjne, rektyfikacja, azeotrop,
kolumna półkowa, kolumna wypełniona*

Lechosław J. KRÓLIKOWSKI*

REJONY WYKONALNYCH ROZDZIAŁÓW HOMOGENICZNYCH MIESZANIN TRÓJSKŁADNIKOWYCH

W procesie syntezy sekwencji kolumn rektyfikacyjnych niezbędne jest narzędzie do szybkiej identyfikacji rejonów wykonalnych rozdzielów, tzn. zbiorów reprezentujących skład możliwych do uzyskania produktów dla zadanego surowca. Rejony wykonalnych rozdzielów mieszanin azeotropowych były rozważane w wielu pracach (ich wyniki omówiono w monografii), lecz kompletne rozwiązanie w przypadku trójskładnikowej, homogenicznej mieszaniny azeotropowej zawierającej granice destylacyjne nie zostało do tej pory znalezione. W monografii podano nowy, ogólny sposób konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielów dla wszystkich podstawowych kształtów linii destylacyjnych. Rozważania oparte są na zależnościach pomiędzy różnymi rodzajami zbiorów składu produktów oraz na szczegółowej analizie brzegu jednego z nich, który jest kluczowym elementem w konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielów. Na tej podstawie, stosując model geometryczny kolumny rektyfikacyjnej pracującej w stanie ustalonym, określono związki pomiędzy wartościami parametrów operacyjnych i parametrów kolumny oraz poszczególnymi elementami tworzącymi brzeg rejonu wykonalnych rozdzielów. Dokonano identyfikacji poszczególnych elementów tego brzegu oraz uogólniono pojęcie limitu destylacyjnego (podano matematyczne zależności opisujące go oraz sformułowano algorytm jego wyznaczenia), które zapewnia poprawność konstrukcji dla różnego rodzaju skraplaczy i wyparek oraz różnych stanów termodynamicznych surowca. Opierając się na otrzymanej konstrukcji, sformułowano algorytm wyznaczenia rejonów wykonalnych rozdzielów dla mieszanin azeotropowych i zeotropowych, uwzględniający nakładanie się obszarów destylacyjnych oraz możliwość przekraczania granic destylacyjnych.

* Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: lechoslaw.krolikowski@pwr.wroc.pl

Wykaz oznaczeń

B	– molowe natężenie przepływu cieczy wyczerpanej [kmol/s]
B	– zbiór punktów składu cieczy wyczerpanej (rzut obrazu Ψ na przestrzeń Z_B)
B_{mn}^N	– zbiór punktów składu cieczy wyczerpanej (rzut obrazu ustalonego podziału na przestrzeń Z_B)
d	– względny przepływ destylatu, $d = D/F$
D	– molowe natężenie przepływu destylatu [kmol/s]
D	– zbiór punktów składu destylatu (rzut obrazu Ψ na przestrzeń Z_D)
D_{mn}^N	– zbiór punktów składu destylatu (rzut obrazu ustalonego podziału na przestrzeń Z_D)
dim	– wymiar przestrzeni
F	– molowe natężenie przepływu surowca [kmol/s]
f_{eq}	– funkcja równowagowego składu pary dla danego składu cieczy
f_{eq}^{-1}	– funkcja równowagowego składu cieczy dla danego składu pary
h	– bezwymiarowa wysokość wypełnienia w sekcji kolumny
K_l	– współczynnik równowagi l -tego składnika, $K_l = y_l/x_l$
L	– molowe natężenie przepływu cieczy w kolumnie [kmol/s]
m	– azeotrop o minimalnej temperaturze wrzenia
m	– liczba stopni teoretycznych w sekcji wzmacniającej
M	– azeotrop o maksymalnej temperaturze wrzenia
M_N	– zbiór wszystkich możliwych podziałów $m n$ kolumny o N stopniach teoretycznych, $M_N = \{0 N, 1 (N-1), \dots, N 0\}$
$m n$	– podział stopni teoretycznych pomiędzy sekcje kolumny
n_c	– liczba składników
n	– liczba stopni teoretycznych w sekcji odpędowej
N	– liczba stopni teoretycznych kolumny
r	– względny stosunek orosienia, $r = R/(R+1) = L_r/V_r$
R	– stosunek orosienia
q	– stan termodynamiczny surowca
q_L	– udział molowy fazy ciekłej w surowcu
s	– względny stosunek odparowania, $s = S/(S+1) = V_s/L_s$
S	– stosunek odparowania
V	– molowe natężenie przepływu pary w kolumnie [kmol/s]
x	– wektor udziałów molowych w fazie ciekłej o wymiarze $(n_c - 1) \times 1$
$x_B(r, s)$	– skład cieczy wyczerpanej w funkcji parametrów procesowych r oraz s o wymiarze $(n_c - 1) \times 1$
$x_D(r, s)$	– skład destylatu w funkcji parametrów procesowych r oraz s o wymiarze $(n_c - 1) \times 1$
y	– wektor udziałów molowych w fazie parowej o wymiarze $(n_c - 1) \times 1$
Y	– macierz Jacobiego $(\partial y_k / \partial x_i)$ o wymiarze $(n_c - 1) \times (n_c - 1)$ odwzorowania równowagi para–ciecz
	$y = y(x)$

- \mathbf{z} – wektor udziałów molowych w surowcu lub produkcie o wymiarze $(n_c-1) \times 1$
 \mathbf{Z} – przestrzeń składu reprezentująca nałożone na siebie przestrzenie \mathbf{Z}_B , \mathbf{Z}_D oraz \mathbf{Z}_F , $\dim(\mathbf{Z}) = n_c-1$
 \mathbf{Z}_B – przestrzeń składu cieczy wyczerpanej, $\dim(\mathbf{Z}) = n_c-1$
 \mathbf{Z}_D – przestrzeń składu destylatu, $\dim(\mathbf{Z}) = n_c-1$
 \mathbf{Z}_F – przestrzeń składu surowca, $\dim(\mathbf{Z}) = n_c-1$

Litery greckie i inne symbole

- α_{kl} – współczynnik lotności względnej, $\alpha_{kl} = K_k/K_l$
 δ – funkcja opisująca proces rektyfikacji
 δ_B – złożenie funkcji χ_B oraz δ ; wartością złożenia jest skład cieczy wyczerpanej
 δ_D – złożenie funkcji χ_D oraz δ ; wartością złożenia jest skład destylatu
 Γ – suma obrazów zbioru z dziedziny Ω przez funkcję δ_D oraz δ_B
 $\Gamma_{m/n}^N$ – zbiór ustalonego podziału w przestrzeni \mathbf{Z}
 Γ^N – zbiór kolumny w przestrzeni \mathbf{Z}
 Γ^Σ – zbiór całkowity w przestrzeni \mathbf{Z} (rejon wykonalnych rozdziałów)
 λ – wartość własna jakobianu $\mathbf{Y} = (\partial y_k / \partial x_1)$
 π_B – rzut przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$ na przestrzeń \mathbf{Z}_B
 π_D – rzut przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$ na przestrzeń \mathbf{Z}_D
 τ – parametr równy $-r$ albo $s + 1$
 Ω – dziedzina funkcji δ , δ_B oraz δ_D
 ξ – nieliniowy, bezwymiarowy czas odparowania
 Ψ – obraz zbioru z dziedziny Ω przez funkcję δ
 Ψ_d – izolinie destylatu
 Ψ_r – izolinie orosienia
 Ψ_s – izolinie odparowania
 Ψ^N – obraz kolumny
 $\Psi_{m/n}^N$ – obraz ustalonego podziału
 Ψ^Σ – obraz całkowity (rejon wykonalnych rozdziałów w przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$)
 $\mathbf{0}$ – wektor zerowy
 \times – iloczyn kartezjański
 $|\cdot|$ – długość wektora, $|\mathbf{x}| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$
 $(\cdot_1, \cdot_2, \cdot_3)$ – odcinek, którego końcami są punkty pierwszy i trzeci, zawierający punkt drugi, np. $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$
– odcinek o końcach \mathbf{x}_1 i \mathbf{x}_3 zawierający punkt \mathbf{x}_2
 \subset – relacja zawierania zbiorów
 \in – relacja należenia elementu do zbioru

Indeksy dolne

- B – ciecz wyczerpana
 D – destylat
 F – surowiec
 i – początkowy
 i – numer składnika

- j – numer półki kolumny rektyfikacyjnej
- j – numer składnika
- k – numer składnika
- l – numer składnika
- p – pinch
- P – produkt
- r – sekcja wzmacniająca
- s – sekcja odpędowa
- ir – i -ta półka w sekcji wzmacniającej
- js – j -ta półka w sekcji odpędowej

Akronimy

- CMO – równomolowość przepływów
- DB – granica destylacyjna
- DL – linia destylacyjna
- GDL – uogólniony limit destylacyjny
- FDL – linia destylacyjna surowca
- FPDL – linia destylacyjna faz surowca
- PDB – granica destylacyjna pitchfork
- PPC – krzywa punktów pinchu
- PS – rozwiązanie pitchfork, bifurkacja pitchfork
- S – siodło
- SDB – granica destylacji prostej
- SN – węzeł stabilny
- TL – linia przejścia
- TRB – granica całkowitego powrotu
- UN – węzeł niestabilny
- VLE – równowaga fazowa para–ciecz

1. Wstęp

Proces rektyfikacji jest często stosowany w przemyśle do rozdziału mieszanin azeotropowych. Może wymagać on zastosowania różnych wartości ciśnienia w poszczególnych kolumnach rektyfikacyjnych, dodania czynnika rozdzielającego lub recyrkulacji strumieni. Takie złożone procesy są trudne do zaprojektowania i wymagają nowych metod projektowania i syntezy. Na syntezę sekwencji kolumn rektyfikacyjnych składają się kolejno: wybór czynnika rozdzielającego, dobór struktury systemu (tj. połączeń kolumn rektyfikacyjnych za pomocą strumieni pośrednich), zaprojektowanie poszczególnych kolumn i dobór odpowiednich parametrów ruchowych. W procesie syntezy niezbędne jest narzędzie do szybkiej identyfikacji rejonów wykonalnych rozdziałów, tzn. zbiorów reprezentujących skład możliwych do uzyskania produktów zadanego surowca. Rejony wykonalnych rozdziałów były tematem prac wielu autorów (badali je np. Serafimov i inni [87], Petlyuk i Serafimov [71], Koehler i inni, [47]; Laroche i inni, [60]; Stichlmair i Herguijuela, [95]; Wahnschafft i inni [104], Fidkowski i inni, [21]; Pollemann i Blass [72]; Jobson i inni [38]), lecz kompletnego rozwiązania dla trójskładnikowej, homogenicznej mieszaniny azeotropowej zawierającej granice destylacyjne nie znaleziono.

Jednym z powodów były kłopoty z określeniem zakresu przekraczania granic destylacyjnych. Dyskusje o przekraczaniu granic destylacyjnych w rektyfikacji okresowej rozpoczęli Ewall i Welch [20]. Rev [75] pokazał, że doliny i grzbiety na powierzchni temperatury wrzenia nie są granicami obszarów destylacyjnych. Jobson i inni [38] wykazali, że granice destylacyjne są zależne od zastosowanej aparatury. Davydian i inni [16] znaleźli brakującą granicę destylacyjną. Castillo i Towler [13], Taylor i inni [97], Baur i inni [3] badali wpływ przenikania masy na granice destylacyjne. Właściwości granic destylacyjnych i ich związek z typem kolumny rektyfikacyjnej opisał Królikowski [55].

Obecna wiedza nie jest wystarczająca do budowy rejonów wykonalnych rozdziałów. Przeszkodą jest brak ogólnego ujęcia zagadnienia. Dla skończonego powrotu (z jakim mamy do czynienia w praktyce) sposób konstrukcji rejonu wykonalnych rozdziałów został opracowany tylko dla roztworu idealnego (mającego linie destylacyjne kształtu C), rozdzielanego w kolumnie wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową, która zasilana jest surowcem w stanie cieczy wrzącej. Konstrukcja ta zawodzi

w innych sytuacjach. Niniejsza praca jest próbą rozwiązania tych problemów i jej celem jest podanie ogólnego sposobu konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielców dla homogenicznych mieszanin trójskładnikowych.

W rozdziale 2 omówiono właściwości niektórych prostych, równowagowych przemian fazowych, a mianowicie krzywych pozostałości i linii destylacyjnych, oraz ich związki z procesem rektyfikacji. Przedstawiono także strukturę tych odwzorowań oraz ich elementy składowe – komórki elementarne.

W rozdziale 3 przedstawiono wyniki badań nad rejonami wykonalnych rozdzielców dla procesu rektyfikacji zapoczątkowanych w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku do chwili obecnej. Zademonstrowano także ich niekompletność i ograniczenie do szczególnych przypadków. Ponadto sformułowano cel pracy i przyjęte w monografii założenia.

Rozdział 4 dotyczy zachowania się profili składu roztworu wzdłuż kolumny rektyfikacyjnej dla roztworów azeotropowych zawierających w nim granice destylacyjne. Podano właściwości różnych granic destylacyjnych oraz określono części wspólne obszarów destylacyjnych. Na tej podstawie sformułowano algorytm wyznaczania obszarów destylacyjnych zarówno dla kolumn półkowych, jak i wypełnionych oraz pokazano na przykładach jego działanie.

Rozdział 5 zawiera opis (na podstawie literatury) kształtów linii destylacyjnych w odniesieniu do komórek elementarnych w zakresie niezbędnym w dalszej części pracy.

W rozdziale 6 opisano strukturę różnych rodzajów zbiorów składów produktów możliwych do uzyskania w procesie rektyfikacji dla określonych wartości parametrów operacyjnych i parametrów kolumny oraz przedstawiono zależności pomiędzy tymi zbiorami. Szczegółowej analizie poddano zbiór ustalonego podziału, który jest kluczowym elementem w konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielców.

Geometryczny model kolumny rektyfikacyjnej, pracującej w stanie ustalonym, który stosowany jest podczas konstrukcji rejonów wykonalnych rozdzielców omówiono w rozdziale 7.

Konstrukcję rejonu wykonalnych rozdzielców dla wszystkich podstawowych kształtów linii destylacyjnych przedstawiono w rozdziale 8. Określono związki między wartościami parametrów operacyjnych i parametrów kolumny oraz poszczególnymi elementami tworzącymi brzeg rejonu wykonalnych rozdzielców. Wykonano następnie identyfikację poszczególnych elementów tego brzegu oraz uogólniono pojęcie limitu destylacyjnego, które zapewnia poprawność rozważanej konstrukcji dla kolumn wyposażonych w skraplacze i wyparki różnych rodzajów oraz zasilanych surowcem w różnych stanach termodynamicznych. Wyprowadzono matematyczne zależności opisujące uogólniony limit destylacyjny oraz sformułowano algorytm jego wyznaczania.

Opis algorytmu wyznaczania rejonów wykonalnych rozdzielców dla mieszanin azeotropowych i zeotropowych, oparty na metodzie konstrukcji podanej w poprzednim rozdziale, uwzględniający nakładanie się obszarów destylacyjnych oraz możli-

wość przekraczania granic destylacyjnych zawiera rozdział 9. Działanie algorytmu zilustrowano na przykładach.

W rozdziale 10 podano przykład zastosowania rejonów wykonalnych rozdziałów opracowanej metodą do otrzymywania alternatywnego rozwiązania procesowego.

Definicje i podstawowe fakty z teorii różniczkowych równań zwyczajnych, teorii grafów i topologii w zakresie, w jakim są wykorzystywane w tej monografii, podano w rozdziale 12.

Jestem szczególnie wdzięczny Prof. Valeremu Kivie z Instytutu Chemii Fizycznej im. Karpowa w Moskwie za uzyskaną pomoc merytoryczną. Jego odpowiedzi były wyczerpujące i błyskotliwe oraz sprawiały mi wiele przyjemności. Jako przykład pozwolę sobie przytoczyć fragment listu: „*The possibility of this phenomenon is very small. Molecules did not read Dostoevsky; they are more logical.*”

Pięknie dziękuję Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Górakowi z Uniwersytetu Dortmundzkiego oraz dr. hab. inż. Krzysztofowi Alejskiemu z Politechniki Poznańskiej za ich wnikliwe recenzje oraz krytyczne uwagi dotyczące różnych aspektów monografii. Przyczyniły się one do jej istotnego ulepszenia.

Dziękuję także Prof. Andriejowi Timoshenko z Moskiewskiej Państwowej Akademii Technologii Chemicznej Wysokowartościowych Chemikaliów im. Łomonosowa za przesłanie wielu interesujących artykułów niedostępnych w Polsce.

Składam serdeczne podziękowania Teresie i Eugeniuszowi Kucielom oraz Jadwidze i Januszowi Kuźniarom za ich życzliwość, serdeczność oraz wsparcie w chwilach trudnych, które czasami zdarzały się podczas mojej pracy.

And last but not least I express my gratitude to my wife for her understanding and support.

Lechosław J. Królikowski

2. Granice destylacyjne

2.1. Granica destylacji prostej

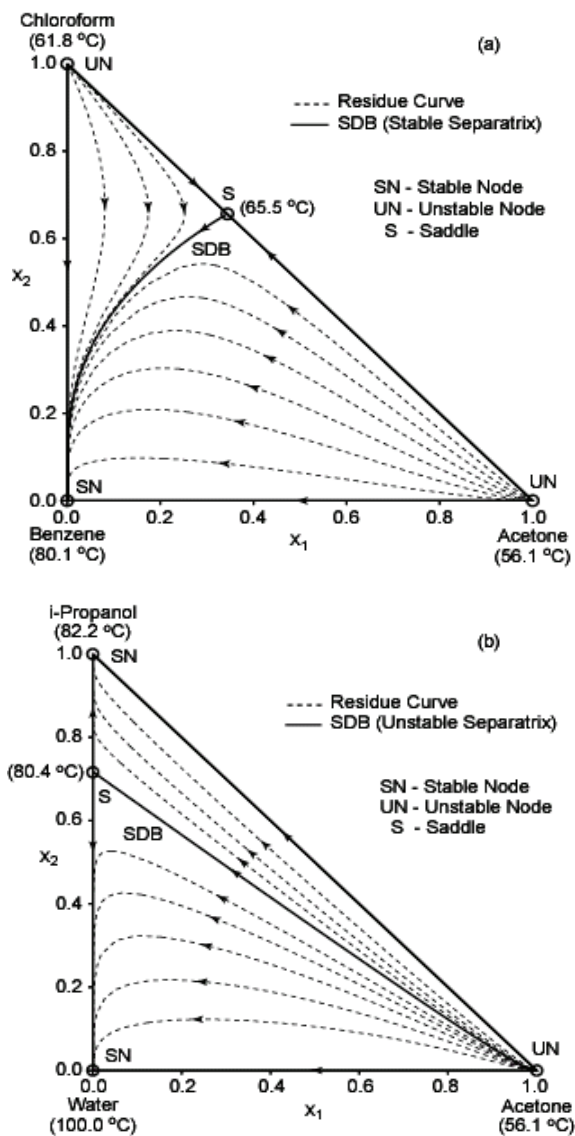
W procesie destylacji prostej ciecz wieloskładnikowa wrze w otwartym naczyniu, a będąca z nią w równowadze para jest usuwana, gdy tylko powstanie. Proces ten jest reprezentowany przez krzywe składu cieczy w przestrzeni składów zwane *krzywymi pozostałości*. Zmiany składu fazy ciekłej opisane są przez układ $n_c - 1$ różniczkowych równań zwyczajnych

$$\frac{dx}{d\xi} = x - y(x) \quad (2.1)$$

gdzie: x – wektor składu molowego cieczy w kotle, y – wektor składu molowego pary będącej w równowadze z cieczą, ξ – nieliniowy, bezwymiarowy czas odparowania, n_c – liczba składników.

Równanie (2.1) ma punkty osobliwe – punkty azeotropowe i wierzchołki przestrzeni składu reprezentujące czyste składniki. Gurikov [32], Zharov [110–112] oraz Doherty i Perkins [17–18] pokazali, że te punkty osobliwe mogą być tylko węzłami (stabilnymi i niestabilnymi) albo siodłami. Na ogół krzywe pozostałości zaczynają i kończą się w węzłach. Jednak w przypadku mieszaniny zawierającej azeotrop typu siodło istnieje krzywa pozostałości zachowująca się anormalnie w porównaniu z sąsiednimi krzywymi (rys. 2.1), łącząca ten azeotrop z punktem osobliwym typu węzeł (azeotropem lub czystym składnikiem). Taka krzywa dzieląca przestrzeń składu na dwie różne części nazywana jest w inżynierii chemicznej *granicą destylacji prostej* i oznaczana skrótem SDB (*Simple Distillation Boundary*) lub *separatryszą* w matematyce. Krzywe pozostałości nie mogą przechodzić z jednej części przestrzeni składu do drugiej. Ponadto krzywe z tego samego obszaru łączą te same dwa węzły (niestabilny ze stabilnym). Podprzestrzeń przestrzeni składu wyznaczoną przez rodzinę krzywych pozostałości łączących te same węzły nazywa się *obszarem krzywych pozostałości*. Separatrysa jest *stabilna* (*niestabilna*), gdy łączy siodło z węzłem stabilnym (niestabilnym). Dokładny sposób wyznaczania granic destylacji prostej układów trójskładnikowych zaproponowali Lucia i Taylor [63, 64]. Podali oni geometryczną charakter-

stykę tych granic oraz sformułowali zagadnienie programowania nieliniowego, którego rozwiązaniami są poszukiwane granice. Metodę tę na układy czteroskładnikowe rozszerzyli Bellows i Lucia [8].



Rys. 2.1. Krzywe pozostałości i granica destylacji prostej (strzałki oznaczają kierunek wzrostu temperatury wrzenia): (a) separatorysa stabilna, (b) separatorysa niestabilna

Fig. 2.1. Residue curves and simple distillation boundary (arrows indicate the direction of increasing boiling temperature): (a) stable separatrix, (b) unstable separatrix

Acrivos i Amundson [1] przedstawili prosty model procesu rektyfikacji ciągłej w kolumnie wypełnionej. Równania różniczkowe tego modelu w sytuacji zupełnego powrotu stają się identyczne z równaniami krzywych pozostałości w przypadku destylacji prostej, co pokazali Laroche i inni [60]. Granica destylacji prostej jest zatem związana z procesem rektyfikacji ciągłej, prowadzonym w kolumnie wypełnionej. Empiryczne dowody wskazują, że jeśli granica destylacji prostej jest linią krzywą, to profile składu kolumny wypełnionej pracującej w stanie ustalonym (dla skończonego powrotu lub stopnia odparowania) mogą przekraczać granicę SDB tylko od strony wypukłej, gdzie znajduje się skład produktu (Levy i inni [62]). Przez *profile składu* rozumiemy w tej pracy profile składu roztworu wzdłuż kolumny. Jeżeli granica destylacji prostej jest liniowa, profil składu nie może przekroczyć granicy z żadnej strony. Przykład liniowej granicy (mieszaniny aceton–metanol–dichlorometan) podał Kogan [48]. Z drugiej strony Laroche i inni [61] twierdzą, że granice liniowe nie występują w fizycznych układach. Wyczerpujący przegląd prostych, równowagowych przemian fazowych (tj. procesów, w których skład jednej fazy zmienia się zgodnie z jego równowagą fazową, natomiast druga faza jest w sposób ciągły usuwana) podali Kiva i inni [43].

Przekraczanie granic destylacji prostej z jej wypukłej strony przez profile składu kolumn półkowych skłoniło Fidkowskiego i innych [21] do zaproponowania przybliżonego rozwiązania zagadnienia konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielów w przypadku mieszanin azeotropowych. Nie potrafili oni określić obszaru (będącego podzbiorem przestrzeni składu), z którego granica mogła być przekroczona. Brakujący brzeg tego obszaru został później zdefiniowany przez Davydiana i innych [16], natomiast właściwości tego obszaru zostały opisane przez autora [52, 55].

2.2. Granica całkowitego powrotu

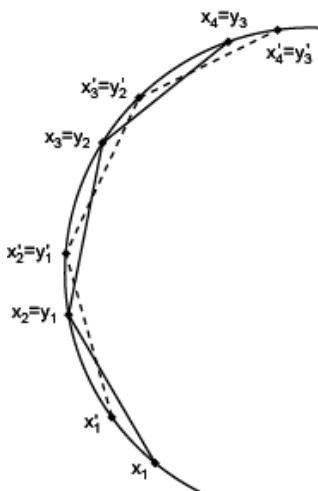
Do kolumny rektyfikacyjnej pracującej w warunkach całkowitego powrotu nie doprowadza się surowca ani nie odbiera z niej produktów. Równania bilansu masowego dla kolumny półkowej upraszczają się wtedy do równości pomiędzy składem fazy ciekłej \mathbf{x}_{j+1} , spływającej z półki o numerze $j + 1$ znajdującej się powyżej, oraz składem fazy parowej \mathbf{y}_j wypływającej z półki numer j znajdującej się poniżej rozważanego przekroju kolumny:

$$\mathbf{x}_{j+1} = \mathbf{y}_j \quad (2.2)$$

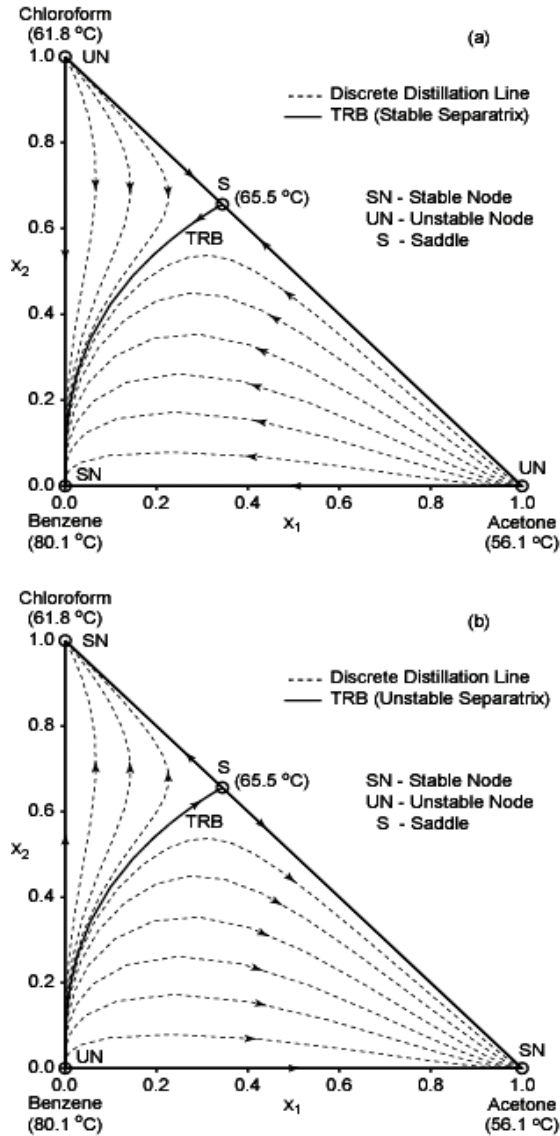
Zakładając równowagę pomiędzy ciecżą i parą na każdej półce:

$$\mathbf{y}_j = f_{eq}(\mathbf{x}_j) \quad (2.3)$$

równania (2.2) i (2.3) mogą być rozwiązane, zaczynając od pewnego początkowego punktu składu, w kierunku do góry lub dołu kolumny (dla skończonej lub nieskończonej liczby stopni), przez wykonanie tylko obliczeń punktów wrzenia lub skraplania. Otrzymana trajektoria nazywa się *dyskretną linią destylacyjną*. Chociaż linie destylacyjne przedstawiają dyskretne punkty składu, wygodnie jest połączyć sąsiednie punkty odcinkami, pamiętając, że tylko punkty wierzchołkowe mają fizyczne znaczenie, tj. pozostałe punkty krzywej łamanej nie reprezentują stężeń w żadnym przekroju kolumny. Same odcinki natomiast są rzutami wektorów równowagi para–ciecz na przestrzeń składu. Linie destylacyjne, wyznaczone w obu kierunkach dla nieskończonej liczby stopni, łączą punkty będące czystymi składnikami lub azeotropami. Zharov [112] wprowadził pojęcie ciągłych linii destylacyjnych, co umożliwiło zastosowanie do ich analizy jakościowej teorii równań różniczkowych. Przez *ciągłą linię destylacyjną* rozumiemy linię gładką przechodzącą przez wszystkie punkty odpowiadającej jej dyskretnej linii destylacyjnej w taki sposób, że wektor równowagi para–ciecz dla dowolnego punktu linii jest jej cięciwą (rys. 2.2). Istnieje nieskończenie wiele dyskretnych linii destylacyjnych, które leżą na tej samej ciągłej linii destylacyjnej. Ciągła linia destylacyjna jest więc krzywą niezmienniczą według terminologii teorii dyskretnych systemów dynamicznych (Julka i Doherty [36]). *Krzywa niezmiennicza* jest to krzywa analityczna w przestrzeni stanu mająca taką właściwość, że przekształcenie dowolnego jej punktu (wzory (2.2) oraz (2.3)) również leży na tej krzywej. Dla mieszanin homogenicznych ciągłe linie destylacyjne nie przecinają się. Można zatem powiedzieć, że dyskretne linie destylacyjne *nie przecinają się*, jeżeli odpowiadające im krzywe niezmiennicze są różne.



Rys. 2.2. Dyskretne i ciągłe linie destylacyjne
Fig. 2.2. Discrete and continuous distillation lines

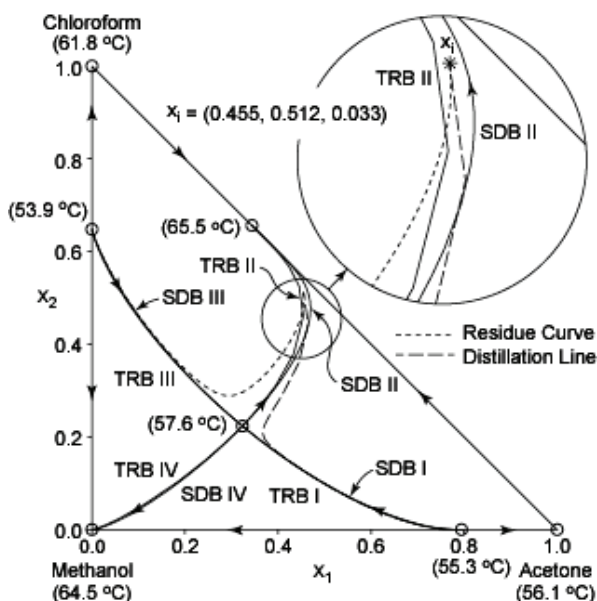


Rys. 2.3. Dyskretne linie destylacyjne i granica całkowitego powrotu:
 (a) z kierunkiem wzrostu temperatury wrzenia, (b) z kierunkiem spadku temperatury wrzenia

Fig. 2.3. Discrete distillation lines and total reflux boundary:
 (a) with the direction of increasing boiling temperature,
 (b) with the direction of decreasing boiling temperature

Liniom destylacyjnym (dyskretnym lub ciągłym) można przypisać kierunek wzrostu albo spadku temperatury wrzenia (rys. 2.3). Podobnie do odwzorowania krzywych

pozostałości, odwzorowanie dyskretnych linii destylacyjnych może mieć krzywą niezmienniczą, która łączy azeotrop typu siodło z węzłem (analogicznie do separatrysty dla systemów ciągłych). Taka krzywa nazywa się *granicą całkowitego powrotu* (lub *separatrystą* w matematyce) i oznaczana jest skrótem TRB (*Total Reflux Boundary*). Na rysunkach zamieszczonych w pracy granice TRB są aproksymowane odcinkami łączącymi punkty dyskretnej trajektorii leżącej na danej granicy. Stabilność granicy całkowitego powrotu zależy od kierunku przypisanego liniom destylacyjnym. Ponieważ w dalszej części pracy przyjęto, że jest to kierunek wzrostu temperatury wrzenia, więc granice SDB i TRB będą miały identyczną stabilność (rys. 2.1a i 2.3a). Podprzestrzeń przestrzeni składu wyznaczoną przez rodzinę linii destylacyjnych łączących te same węzły nazywa się *obszarem destylacyjnym*. Nie wprowadzono rozróżnienia pomiędzy obszarami destylacyjnymi dla dyskretnych i ciągłych linii destylacyjnych, gdyż na podstawie definicji TRB są one identyczne.

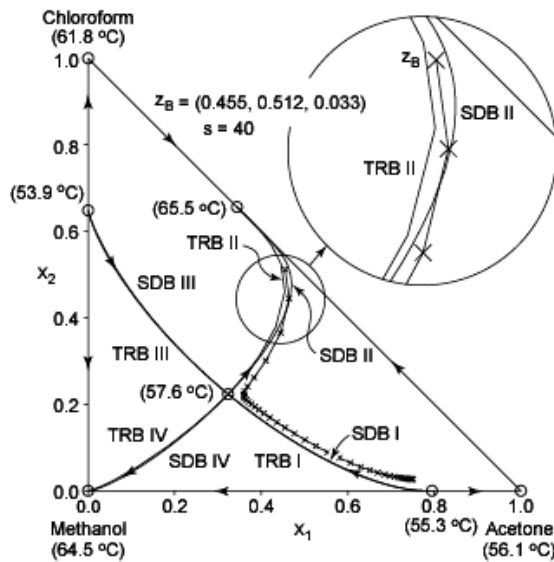


Rys. 2.4. Krzywe pozostałości i dyskretne linie destylacyjne: $x_i = (0,455, 0,512, 0,033)$

Fig. 2.4. Residue curve and discrete distillation line: $x_i = (0,455, 0,512, 0,033)$

Przyjmuje się (np. Van Dongen i Doherty [100], Wahnschafft i inni [104]), że krzywe pozostałości i linie destylacyjne, mające ten sam punkt początkowy, łączą te same węzły reprezentujące czyste składniki lub azeotropy oraz że różnice między tymi dwoma rodzajami krzywych nie są istotne. Jednak jak pokazał autor [52, 55, 59] nie zawsze tak jest. Na przykład na rysunku 2.4 (roztwór aceton–chloroform–metanol) krzywe pozostałości i linie destylacyjne mające wspólny punkt x_i zaczynają się w różnych węzłach. Punkt składu x_i , z którego rozpoczęto obliczenia znajduje się pomiędzy

granicami TRB II oraz SDB II, przy czym granica całkowitego powrotu jest położona po wklęsłej stronie granicy destylacji prostej (względne położenie granic dla prostych, równowagowych przemian fazowych podali Kiva i inni [43]). Odległość między granicą TRB II i SDB II jest stosunkowo duża, natomiast dla pozostałych par odpowiadających sobie granic jest mała. Granica TRB dla kolumny półkowej ma właściwości podobne do granicy SDB dla kolumny wypełnionej. Z obserwacji wynika, że granica TRB może być przekraczana przez profil składu kolumny półkowej pracującej w stanie ustalonym (przy skończonym powrocie lub stosunku odparowania) tylko od wypukłej strony, gdzie znajduje się skład produktu (Kondratev i inni [49]). Podobnie profil składu kolumny wypełnionej może przekroczyć granicę SDB tylko z jej wypukłej strony. Granica całkowitego powrotu i granica destylacji prostej często są położone blisko siebie. W związku z tym granicę SDB stosuje się jako wygodną aproksymację granicy TRB. Należy jednak zachować ostrożność podczas wyznaczania obszarów destylacyjnych. Granica SDB może bowiem być czasami przekraczana z obydwu stron przez profile składu kolumny półkowej, co zostało pokazane przez autora [52, 55]).



Rys. 2.5. Przekraczanie granicy destylacji prostej od jej wklęsłej strony przez profil składu półkowej kolumny odpędowej: $z_B = (0,455, 0,512, 0,033)$, $S = 40,0$

Fig. 2.5. Crossing simple distillation boundary from its concave side by composition profile of staged stripper $z_B = (0,455, 0,512, 0,033)$, $S = 40,0$

Profil składu kolumny odpędowej (wychodzący z punktu składu cieczy wyczerpanej z_B), który przekracza granicę destylacji prostej od jej wklęsłej strony pokazano na rys. 2.5. Taki wynik otrzymuje się, gdy TRB znajduje się po wklęsłej stronie SDB i skład cieczy wyczerpanej leży między tymi granicami.

2.3. Diagramy trójskładnikowej równowagi para–ciecz

Przez *strukturę* odwzorowania prostej równowagowej przemiany fazowej rozumie się graficzną reprezentację tego odwzorowania w przestrzeni składu zawierającą punkty osobliwe oraz separatrysy (Kiva i inni [43]). Struktury są określone przez kształt powierzchni temperatury wrzenia roztworu i mogą służyć do klasyfikacji mieszanin. W dalszym opisie ograniczono się do struktur odwzorowania krzywych pozostałości roztworów trójskładnikowych. Struktury są uważane za realne, gdy spełniają regułę azeotropii, regułę Schreinemakera oraz warunek domkniętości zbiorów trajektorii odwzorowania.

Gurikov [32], stosując teorię Poincarego, opisującą właściwości topologiczne powierzchni ciągłych, pokazał, że dla mieszanin trójskładnikowych kombinacja punktów osobliwych różnych typów odwzorowania krzywych pozostałości zawsze spełnia następujący związek:

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2S_3 + S_2 + 2 \quad (2.4)$$

gdzie N_3 i S_3 – odpowiednio liczba węzłów i siodła trójskładnikowych, N_2 i S_2 – liczba węzłów i siodła binarnych, N_1 – liczba węzłów reprezentujących czyste składniki. Relacja ta nazywana jest regułą azeotropii i została później rozszerzona na n_c składników przez Zharova.

Warunek domkniętości zbiorów trajektorii odwzorowania krzywych pozostałości oznacza, że krzywe te mogą zaczynać się i kończyć tylko w punktach osobliwych, które reprezentują czyste składniki albo azeotropy. Reguła azeotropii i warunek domkniętości zapewniają topologiczną poprawność rozważanych struktur.

Reguły Schreinemakera gwarantujące termodynamiczną poprawność rozważanych struktur stanowią, że:

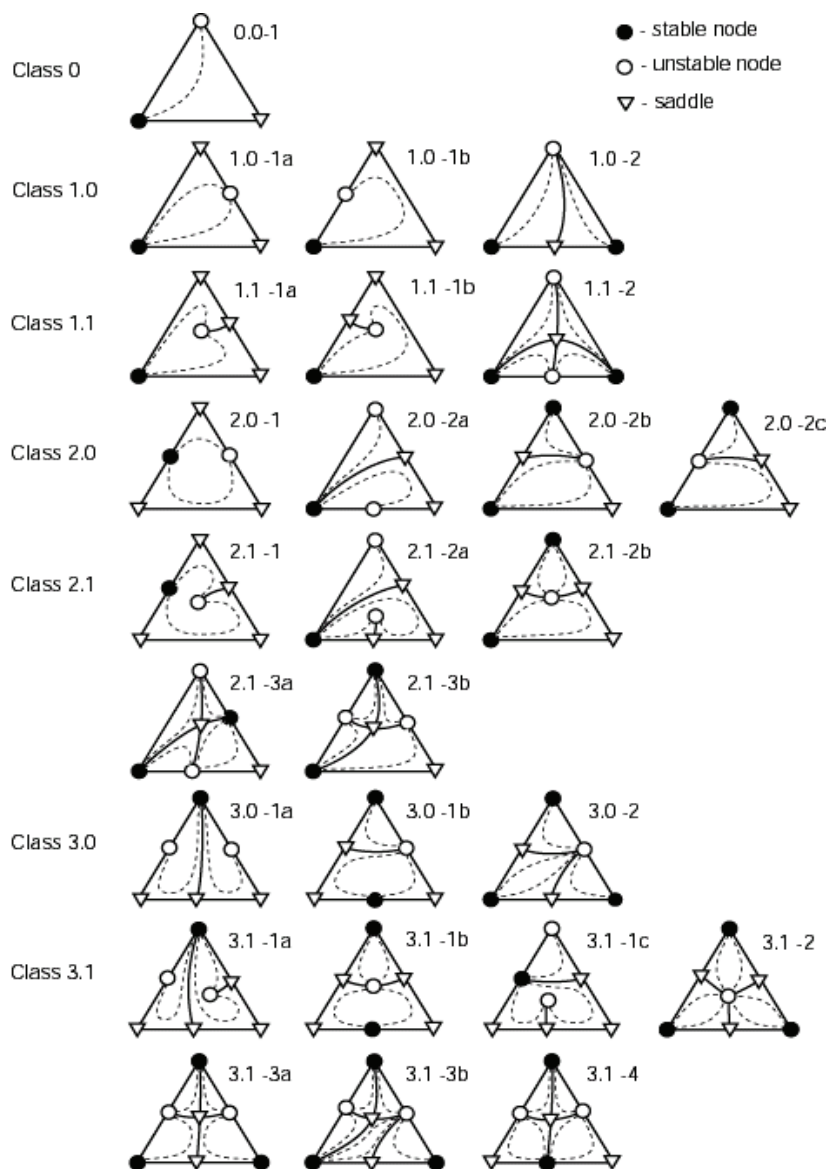
- Krzywe pozostałości zawsze biegną wzdłuż powierzchni wzrastającej temperatury wrzenia w kierunku wzrostu temperatury i nie mogą przecinać powtórnie tej samej izotermy cieczy.

- Krzywe pozostałości nie mogą się przecinać.

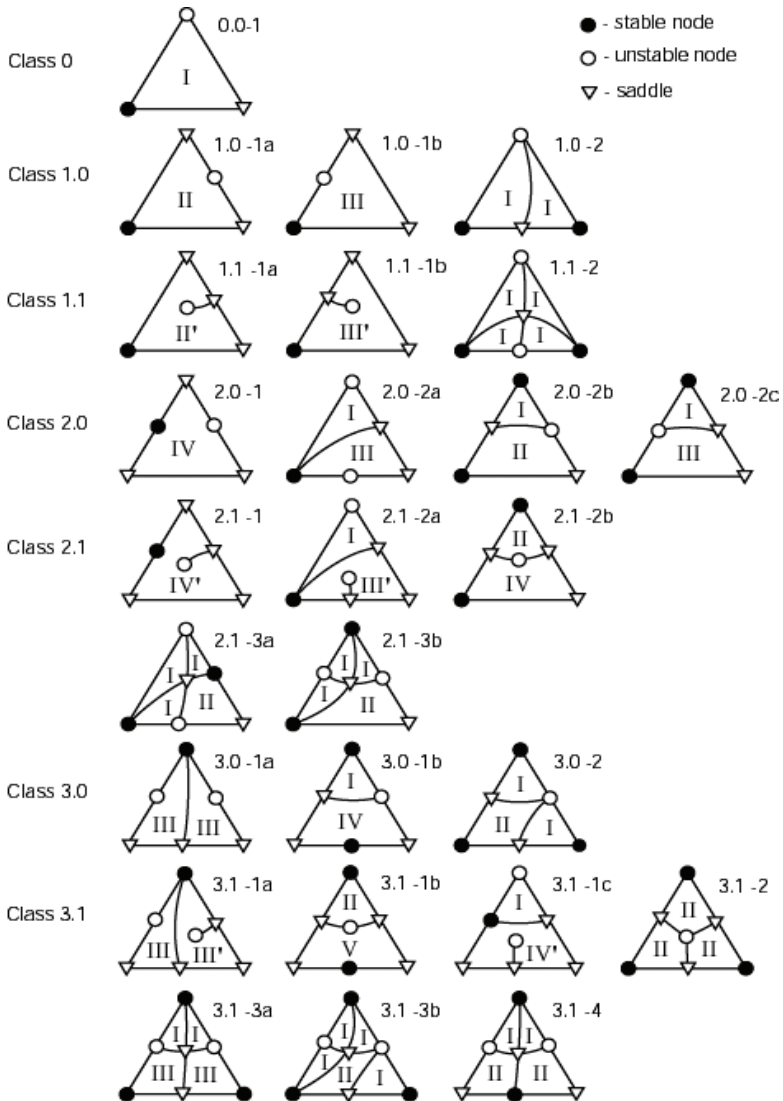
Dodatkowo zakłada się, że w roztworze nie może wystąpić więcej niż jeden azeotrop binarny dla każdej pary czystych składników oraz nie może wystąpić więcej niż jeden azeotrop trójskładnikowy, tzn. ze struktur wyklucza się biazotropy. Nie bierze się także pod uwagę nieelementarnych punktów osobliwych.

Znane są cztery różne klasyfikacje struktur: Gurikova [32], Serafimova [86, 87], Zharova i Serafimova [114] oraz Matsuyamy i Nishimury [65] (analizę ich zalet i wad przeprowadził Kiva i inni [43]). Do dalszych rozważań wybrano klasyfikację Serafimova (rys. 2.6). Klasyfikacja ta nie rozróżnia struktur przeciwnych, które są tworzone przez zamianę węzłów stabilnych na niestabilne i odwrotnie, oraz zmianę kierunku krzywych pozostałości. Zmodyfikowana klasyfikacja Zharova i Serafimova uwzględ-

niająca struktury przeciwne, jak i klasyfikacja Matsuyamy i Nishimury rozróżniająca położenie punktów azeotropowych na krawędziach przestrzeni składu w stosunku do lotności (temperatury wrzenia) czystych składników, niepotrzebnie zwiększałyby liczbę rozpatrywanych struktur w dalszych rozważaniach.



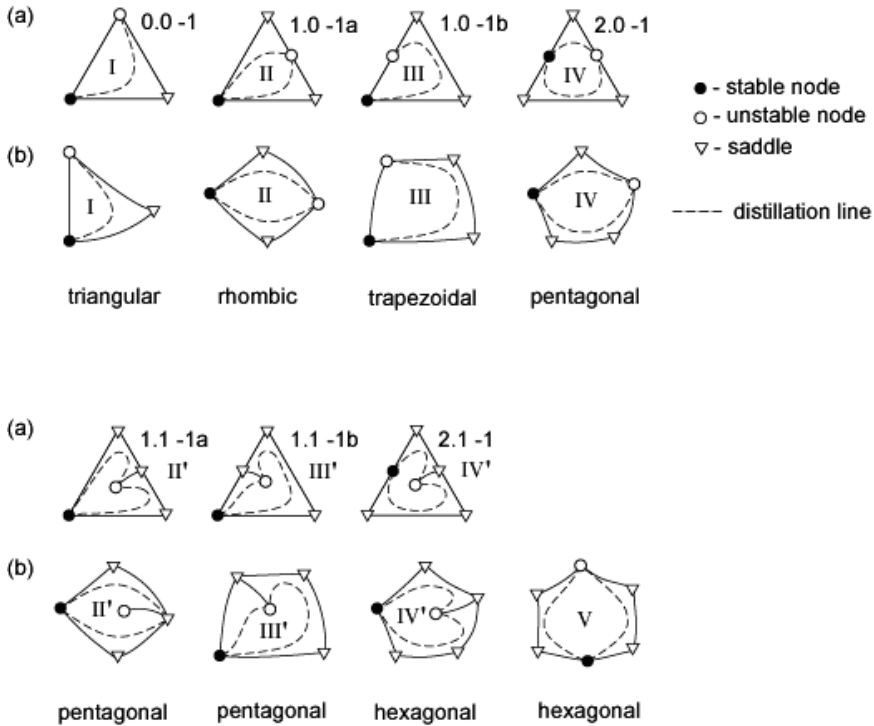
Rys. 2.6. Struktury klasyfikacji Serafimova diagramów VLE
 Fig. 2.6. Serafimov's classification of structures of VLE diagrams



Rys. 2.7. Komórki elementarne w strukturach Serafimova
 Fig. 2.7. Elementary cells within Serafimov's structures

Poszczególne struktury Serafimova składają się z jednego lub więcej obszarów wyznaczonych przez rodziny (wiązki) krzywych pozostałości łączących te same węzły: niestabilny ze stabilnym. Aby zmniejszyć liczbę struktur poddawanych analizie, Hilmen i inni [34] wyróżnili osiem obszarów krzywych pozostałości, które po dołączeniu ich granic nazwali *komórkami elementarnymi*. Oznaczono je symbolami I, II, III, IV, II', III', IV' oraz V. Można z nich zbudować wszystkie struktury Serafimova,

co pokazano na rys. 2.7. Widać że, z wyjątkiem komórki V, pozostałe komórki mogą występować samodzielnie, obejmując całą przestrzeń składu. Każda komórka ma jeden węzeł stabilny, jeden węzeł niestabilny oraz punkty siodłowe. Liczba i wzajemne położenie punktów osobliwych, połączonych odcinkami brzegu przestrzeni składu lub separatrysami, charakteryzuje komórki. Dotychczas nie znaleziono istniejących fizycznie roztworów, których struktury zawierałyby komórki II', III', IV' albo V. Strukturę komórek, stanowiących zarówno całą przestrzeń składu, jak i będących jej częścią, pokazano wraz z ich nazwami na rys. 2.8.



Rys. 2.8. Struktura komórek elementarnych obejmujących: (a) całą oraz (b) część przestrzeni składu
Fig. 2.8. Structure of elementary cells which include: (a) whole and (b) part of composition space

W pracy potrzebna jest znajomość nie tylko struktur odwzorowania krzywych pozostałości, ale także linii destylacyjnych. Przyjęty w rozdziale 2.2 kierunek linii destylacyjnych (zgodny ze wzrostem temperatury wrzenia) zapewnia, że te dwa rodzaje struktur są izomorficzne, tj. mają taką samą formę (Kiva i inni [43]). Klasyfikacja struktur oraz ich podział na komórki elementarne są w obydwu przypadkach takie same. Nie oznacza to, że kształty (geometria) linii destylacyjnych i krzywych pozostałości w odpowiadających sobie strukturach są identyczne.

3. Składy produktów kolumny rektyfikacyjnej

3.1. Wykonalne rozdziały

Rektyfikacja jest procesem powszechnie stosowanym w przemyśle chemicznym do rozdzielania ciekłych mieszanin. W procesie rektyfikacji składniki występujące w surowcu mogą być w różny sposób podzielone pomiędzy destylat i ciecz wyczerpaną. Zależy to od właściwości roztworu, parametrów konstrukcyjnych kolumny oraz parametrów operacyjnych procesu. Dla mieszaniny idealnej oraz mieszaniny nieidealnej, w której nie występują linie jednostkowej lotności (tzn. linie, dla których współczynnik lotności względnej składnika k w odniesieniu do składnika l $\alpha_{kl} = 1$), rozdziały mogą być określone tylko na podstawie uszeregowania temperatury wrzenia poszczególnych składników roztworu. Rozdział mieszaniny na wiele produktów wymaga wielu etapów (kroków) rektyfikacji. Wybór jakiegoś rozdziału w danym kroku, spośród wykonalnych rozdzielów dla danego surowca, określa skład surowca w kroku następnym. Powtarzając tę procedurę aż do uzyskania wszystkich wymaganych produktów, otrzymuje się jedną z możliwych sekwencji separacyjnych. Wszystkie kombinacje wykonalnych rozdzielów w poszczególnych krokach dają zbiór wszystkich możliwych sekwencji separacyjnych. Określenie wykonalnych rozdzielów jest kluczowym zadaniem podczas syntezy systemu separacyjnego. Dla danego składu surowca i jego stanu termodynamicznego rozdziały wykonalne opisuje się przez podanie zbioru możliwych do uzyskania składów destylatu i cieczy wyczerpanej (dla określonych wartości albo przedziałów wartości niezależnych parametrów operacyjnych i parametrów kolumn). Taki zbiór nazywa się *zbiorem składów produktów*. Gdy zawiera on wszystkie możliwe do uzyskania składy produktów (dla dowolnych parametrów operacyjnych i parametrów kolumn), wówczas nazywamy go *rejonem wykonalnych rozdzielów*.

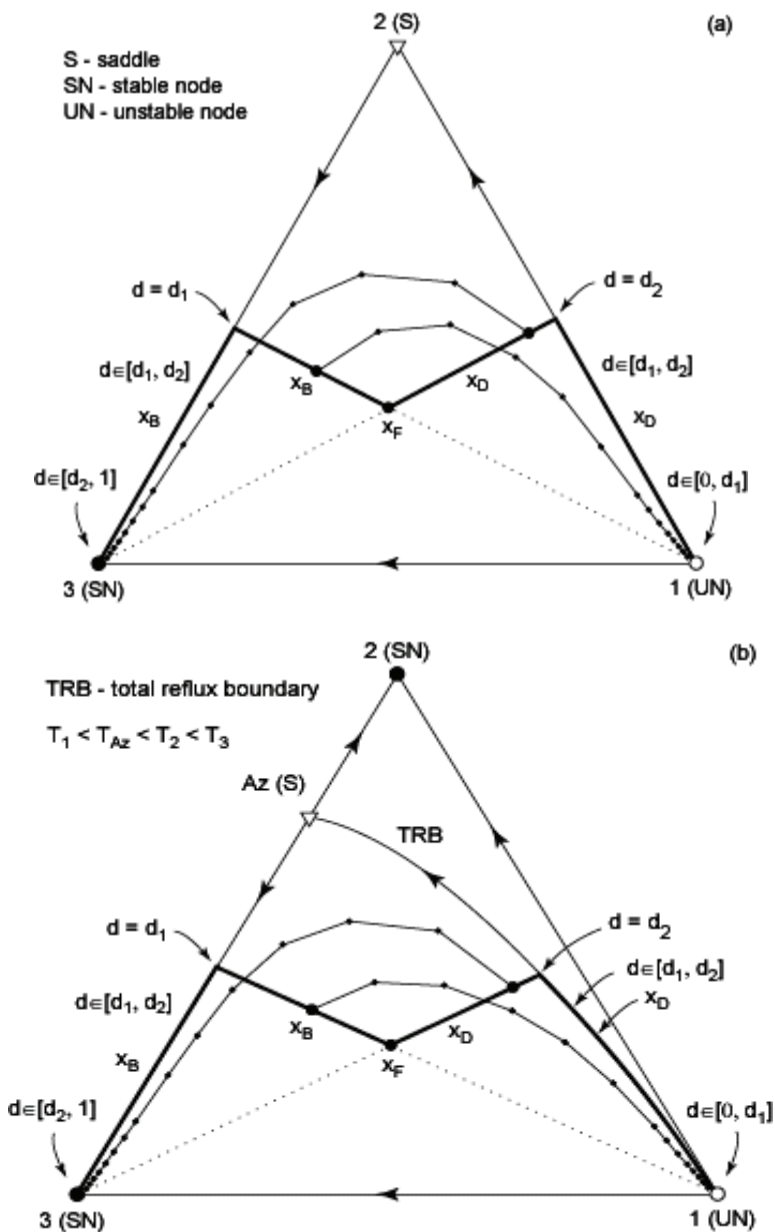
Kombinatoryczna procedura określania wykonalnych rozdzielów nie daje jednak żadnych informacji o parametrach konstrukcyjnych kolumn oraz parametrach operacyjnych wymaganych do przeprowadzenia wybranych rozdzielów. Nie może także być stosowana, gdy uporządkowanie składników według ich lotności zależy od składu mieszaniny, co występuje w przypadku roztworów zeotropowych mających linie jednostkowych lotności oraz mieszanin azeotropowych.

Określaniu wykonalnych rozdzielów dla roztworów nieidealnych i azeotropowych poświęcono wiele prac, których przegląd przedstawili Widagdo i Seider [108]. Prace te próbują powiązać wykonalne rozdziały z równowagą para–ciecz reprezentowaną przez trajektorie prostych, równowagowych przemian fazowych (krzywe pozostałości, krzywe kondensacji czy linie destylacyjne). Taki sposób przedstawienia równowagi para–ciecz oparty jest na pracach Schreienmackersa [77–79] i Gurikova [32]. Jego podstawy termodynamiczne podali oraz rozwinęli Serafimov [81–86, 89], Zharov [110–112], Doherty i Perkins [17–18] oraz inni.

Punktem wyjściowym zastosowania odwzorowań prostych przemian fazowych do przewidywania wykonalnych rozdzielów było spostrzeżenie, że profile składu kolumny rektyfikacyjnej pracującej w warunkach całkowitego powrotu są częściami trajektorii prostych przemian fazowych. Serafimov [81] oraz van Dogen i Doherty [100] pokazali, że dla kolumny wypełnionej, pracującej w warunkach całkowitego powrotu profil składu fazy ciekłej pokrywa się z częścią krzywej pozostałości. Przypadek wymiany masy w modelu kolumny wypełnionej rozważali Serafimov i inni [88]. Wykazali oni, że jeżeli opór wymiany masy jest skupiony po stronie fazy parowej, profil składu fazy ciekłej nadal jest częścią krzywej pozostałości. Gdy natomiast opór transportu masy skupiony jest po stronie fazy ciekłej, profil składu fazy ciekłej pokrywa się z częścią *krzywej kondensacji*, tj. częścią krzywej składu pary w procesie kondensacji prostej. W sytuacji pośredniej, gdy opór wymiany masy jest rozłożony pomiędzy obie fazy, profil składu znajduje się pomiędzy krzywą pozostałości i krzywą kondensacji. Kolumnę półkową ze stopniami teoretycznymi badali Zharov [111, 113] i Stichlmair [92–94]. Pokazali oni, że w warunkach całkowitego powrotu profil składu kolumny pokrywa się z częścią dyskretnej (albo ciągłej) linii destylacyjnej.

Początkowo związek pomiędzy wykonalnymi rozdzielami w procesie rektyfikacji ciągłej i równowagą para–ciecz rozważano dla *nieskończenie efektywnej rektyfikacji*. Pojęcie to oznacza rektyfikację prowadzoną dla nieskończonego stosunku orosienia ($R = \infty$) w kolumnach wypełnionych o nieskończonej wysokości albo kolumnach półkowych z nieskończoną liczbą stopni równowagowych ($N = \infty$). Zagadnienie to analizowali Serafimov i inni [87], Petlyuk i Avetyan [69], Petlyuk i inni [70], Petlyuk i Serafimov [71], van Dogen i Doherty [100] oraz Doherty i Caldarola [19].

W procesie nieskończenie efektywnej rektyfikacji stan ustalony kolumny jest scharakteryzowany przez linię bilansu masy łączącej punkt składu surowca z punktami składów destylatu i cieczy wyczerpanej oraz profil składu również łączący punkty składu produktów. Profil ten składa się z nieskończenie wielu połączonych ze sobą wektorów równowagi para–ciecz (ściślej rzecz biorąc tylko z ich początków i końców) oraz stanowi część linii destylacyjnej. Jedynym parametrem operacyjnym, gdy $R = \infty$ oraz $N = \infty$, jest *względny przepływ destylatu* $d = D/F$, gdzie F jest molowym natężeniem przepływu surowca, a D – molowym natężeniem przepływu destylatu.



Rys. 3.1. Rozmaitości składu produktu ($R = \infty$ oraz $N = \infty$) określone dla odwzorowania linii destylacyjnych (strzałki oznaczają kierunek wzrostu temperatury wrzenia):

(a) roztwór zeotropowy, (b) roztwór azeotropowy

Fig. 3.1. Product composition multitude ($R = \infty$ and $N = \infty$) based on the distillation line map (arrows indicate the direction of increasing boiling temperature):

(a) zeotropic mixture, (b) azeotropic mixture

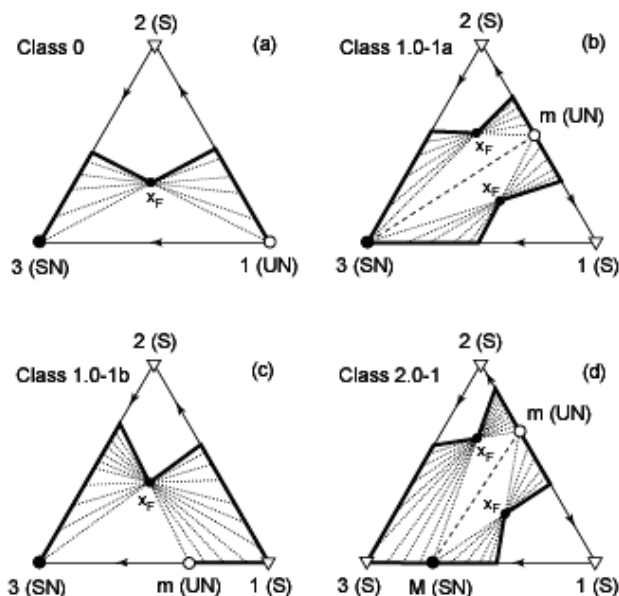
Zbiór wszystkich możliwych do otrzymania składów produktów dla danego składu surowca, gdy $R = \infty$ i $N = \infty$ nazywany jest *rozmaitością składu produktu*. Sposób wyznaczenia rozmaitości składu produktu w przypadku trójskładnikowego roztworu zeotropowego oraz azeotropowego przedstawiono na rys. 3.1a–b, przy czym składniki ponumerowane są zgodnie ze wzrostem temperatury wrzenia. Jeśli $d = 0$, skład cieczy wyczerpanej pokrywa się ze składem surowca $\mathbf{x}_B = \mathbf{x}_F$, skład destylatu zaś jest punktem końcowym łańcucha połączonych wektorów równowagi para–ciecz wychodzącego z punktu składu surowca. Innymi słowy, punkt składu destylatu jest węzłem niestabilnym (tzn. punktem o najmniejszej temperaturze wrzenia) obszaru destylacyjnego zawierającego punkt składu surowca. Gdy wartość d rośnie od 0 do pewnej wartości d_1 , skład destylatu nie zmienia się. Punkt składu cieczy wyczerpanej przesuwa się natomiast wzdłuż odcinka położonego na prostej przechodzącej przez punkty UN oraz \mathbf{x}_F (wychodząc z punktu \mathbf{x}_F i oddalając się od punktu UN) tak długo, jak linie destylacyjne opuszczające punkt \mathbf{x}_B mogą dojść do punktu $\mathbf{x}_D = \text{UN}$.

Jeżeli $d = 1$, skład destylatu pokrywa się ze składem surowca $\mathbf{x}_D = \mathbf{x}_F$, skład zaś cieczy wyczerpanej jest punktem początkowym łańcucha połączonych wektorów równowagi para–ciecz przychodzącego do punktu składu surowca. Inaczej mówiąc, punkt składu cieczy wyczerpanej jest węzłem stabilnym (punktem o najwyższej temperaturze wrzenia) obszaru destylacyjnego zawierającego punkt składu surowca. Gdy wartość d maleje od 1 do pewnej wartości d_2 , skład cieczy wyczerpanej nie zmienia się. Punkt składu destylatu natomiast przesuwa się wzdłuż odcinka położonego na prostej przechodzącej przez punkty SN oraz \mathbf{x}_F (wychodząc z punktu \mathbf{x}_F i oddalając się od punktu SN) tak długo, jak linie destylacyjne opuszczające punkt $\mathbf{x}_B = \text{SN}$ mogą dojść do punktu \mathbf{x}_D .

Punkty krańcowe \mathbf{x}_B dla d_1 oraz \mathbf{x}_D dla d_2 są punktami przecięcia się odpowiednich prostych z brzegiem przestrzeni składu albo granicą obszaru destylacyjnego, który zawiera punkt składu surowca. Punkty \mathbf{x}_D i \mathbf{x}_B odpowiadające wartościom $d \in [d_1, d_2]$ znajdują się na brzegu obszaru destylacyjnego i są połączone łańcuchem wektorów równowagi para–ciecz (o nieskończonej liczbie elementów) biegnącym wzdłuż brzegu obszaru destylacyjnego od \mathbf{x}_B do \mathbf{x}_D .

Rozmaitość składu produktu ($R = \infty$ i $N = \infty$) dla dowolnego roztworu można określić wyłącznie na podstawie topologii odwzorowania linii destylacyjnych oraz położenia punktu składu surowca. Takie konstrukcje zostały zrobione przez Serafimova i innych [87] dla wszystkich typów roztworów trójskładnikowych. Ich przykłady przedstawiono na rys. 3.2. Początkowo zakładano [81, 87], że sektor utworzony przez linie bilansu masy dla *rozdziałów prostego* (tj. takiego, dla którego składnik o najniższej temperaturze wrzenia jest odbierany jako destylat, a pozostałe jako ciecz wyczerpana) i *odwrotnego* (gdzie składnik o najwyższej temperaturze wrzenia jest odbierany jako ciecz wyczerpana, natomiast pozostałe jako destylat) jest rejonem wykonalnych rozdzielów, który zawiera składy produktów wszystkich możliwych rozdzielów dla skończonego stosunku orosienia i skończonej liczby stopni. To założenie wyrażało

intuicyjny pogląd, że rozdziały możliwe do uzyskania dla skończonych wartości parametrów muszą być gorsze od rozdziałów otrzymanych dla $R = \infty$ i $N = \infty$. Zaproponowano także rozważanie *rejonów rektyfikacyjnych* będących zbiorami składów surowca, które dają jakościowo podobne zbiory produktów. Jest oczywiste, że dla roztworów zeotropowych (rys. 3.2a) wszystkie składy surowca dają jakościowo podobne zbiory produktów i cała przestrzeń składu jest pojedynczym rejonem rektyfikacyjnym. W przypadku rombowego obszaru krzywych pozostałości jest on podzielony przez odcinek $m3$ (łączy węzły niestabilny i stabilny) na dwa trójkątne rejonu rektyfikacyjne (rys. 3.2b). W jednym rejonie możemy otrzymać rozdziały $m/13$, $m1/13$ i $m1/3$, natomiast w drugim rozdziały $m/23$, $m2/23$ i $m2/3$. Komórkę pentagonalną krzywych pozostałości (rys. 3.2d) odcinek mM dzieli na dwa rejonu rektyfikacyjne: trójkątny $m-1-M$ i trapezoidalny $m-2-3-M$.

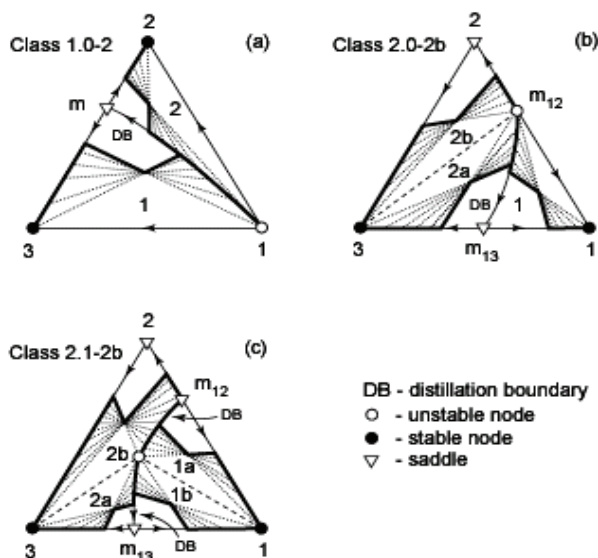


Rys. 3.2. Rozmaitości składu produktu ($R = \infty$ oraz $N = \infty$) dla roztworów z jednym obszarem krzywych pozostałości

Fig. 3.2. Product composition multitude ($R = \infty$ and $N = \infty$) for mixtures with one residue curve region

Rozmaitości składu produktu ($R = \infty$ i $N = \infty$) dla najczęściej spotykanych klas mieszanin z dwoma obszarami krzywych pozostałości oraz ich podział na rejonu rektyfikacyjne według Serafimova i innych [87] pokazano na rys. 3.3. Ponieważ profile składu kolumny pracującej w warunkach całkowitego powrotu nie mogą przekraczać granicy destylacji prostej, więc przez pewien czas przyjmowano (patrz np. [19, 87, 91, 94]), że linie bilansu masy również nie mogą przekraczać tej granicy i muszą należeć

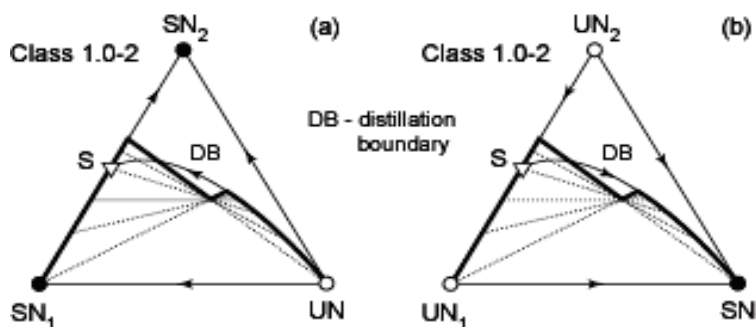
do tego samego obszaru krzywych pozostałości co punkt składu surowca. Zgodnie z tym przestrzeń składu jest dzielona na rejony rektyfikacyjne przez granice destylacyjne oraz odcinki łączące węzły niestabilny ze stabilnym wewnątrz romboidalnych oraz pentagonalnych obszarów krzywych pozostałości. Roztwór klasy 1.0-2 (rys. 3.3a) zawiera dwa trójkątne rejony rektyfikacyjne (1 i 2), które pokrywają cały obszar krzywych pozostałości. Z kolei roztwór klasy 2.0-2b (rys. 3.3b) składa się z trójkątnego rejonu rektyfikacyjnego będącego obszarem krzywych pozostałości oraz dwóch trójkątnych rejonów rektyfikacyjnych otrzymanych z romboidalnego obszaru krzywych pozostałości. Natomiast w skład roztworu klasy 2.1-2b (rys. 3.3c) wchodzi dwa trójkątne rejony rektyfikacyjne (1a i 1b) pochodzące z romboidalnej komórki krzywych pozostałości oraz rejony rektyfikacyjne – trójkątny (2a) i trapezoidalny (2b) otrzymane z komórki pentagonalnej. Podział na rejony rektyfikacyjne opisano także dla roztworów innych klas.



Rys. 3.3. Rozmaitości składu produktu ($R = \infty$ oraz $N = \infty$) i podział przestrzeni składu na rejony rektyfikacyjne dla roztworów z dwoma obszarami krzywych pozostałości
 Fig. 3.3. Product composition multitude ($R = \infty$ and $N = \infty$) and splitting composition space into rectification regions for mixtures with two residue curve regions

Każda trójskładnikowa mieszanina azeotropowa może być zatem uważana za kombinację niezależnych trójkątnych i/lub trapezoidalnych rejonów rektyfikacyjnych, w których wykonalne rozdziały mogą być określone na podstawie rozdzałów prostego i odwrotnego oraz rozdzałów pośrednich pomiędzy nimi. Takie uproszczenie odbiega zbyt od rzeczywistości, gdyż w większości przypadków rejon wykonalnych rozdzałów nie pasuje do strefy utworzonej przez linie bilansu masy rozdzałów pro-

stego i odwrotnego oraz brzeg obszaru krzywych pozostałości zawierającej punkt składu surowca. Balashov i inni [2] pokazali, że linie bilansu masy dla przypadku $R = \infty$ i $N = \infty$ mogą przecinać zakrzywioną granicę obszaru krzywych pozostałości, jeżeli punkt składu surowca znajduje się blisko tej granicy z jej wklęsłej strony. Wtedy linia bilansu masy może być cięciwą krzywych pozostałości należących do dwóch różnych obszarów, mimo że same krzywe pozostałości nie mogą przekraczać ich granicy. Petlyuk i inni [69, 70] udowodnili, że analogiczna sytuacja zachodzi dla kolumn półkowych dla $R = \infty$ i $N = \infty$ oraz zakrzywionej granicy obszaru destylacyjnego (obszaru linii destylacyjnych). To samo pokazali Wahnschafft i inni [104], Stichlmair i Herguijuela [95] oraz Westerberg i Wahnschafft [107]. Przykłady takiej sytuacji przedstawiono na rys. 3.4. Dla przypadku azeotropu minimum wrzącego (rys. 3.4a), podczas zmiany parametru d , skład cieczy wyczerpanej kiejpskiego rozdziału prostego (rozdział *kiejpski* to taki, dla którego przynajmniej skład jednego z produktów leży wewnątrz przestrzeni składu) przekracza granicę destylacyjną i następnie osiąga brzeg sąsiedniej komórki (w tym przypadku brzeg przestrzeni składu, gdzie rozdział staje się ostry). Potem przesuwa się po brzegu tej komórki w kierunku punktu siodłowego (tutaj azeotropu binarnego), przechodzi przez niego i porusza się dalej wzdłuż brzegu komórki zawierającej punkt składu surowca do jej węzła stabilnego. Sytuacja dla azeotropu maksimum wrzącego jest analogiczna (rys. 3.4b), przy czym przez granicę przechodzi punkt składu destylatu kiejpskiego rozdziału odwrotnego dochodzący na końcu drogi do węzła niestabilnego komórki zawierającej punkt składu surowca. Poprawka ta jednak nie zmienia zasady i sposobu określania rozmaitości składu produktu dla $R = \infty$ i $N = \infty$. Jednocześnie wskazuje, że próby opisu tej sytuacji za pomocą koncepcji transformacji Vogelpohla [103] byłyby skazane na niepowodzenie (podczas transformacji każda granica destylacyjna jest przekształcana na odcinek łączący te same co ona punkty).



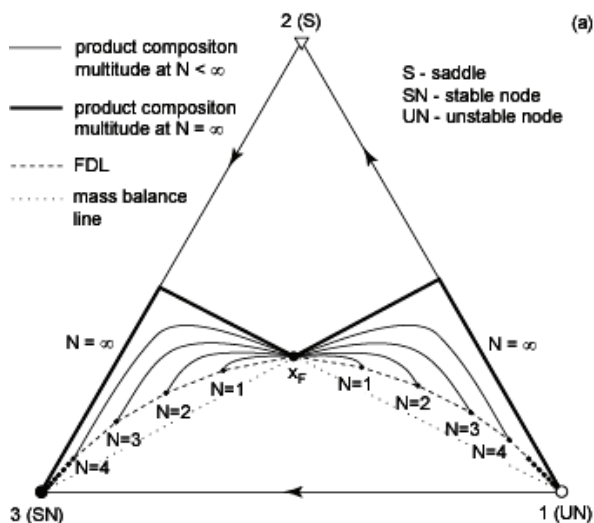
Rys. 3.4. Rozmaitości składu produktu ($R = \infty$ oraz $N = \infty$):
 (a) azeotrop minimum wrzący, (b) azeotrop maksimum wrzący
 Fig. 3.4. Product composition multitudes ($R = \infty$ and $N = \infty$):
 (a) minimum boiling azeotrope, (b) maximum boiling azeotrope

Sektor utworzony przez linie bilansu masy dla rozdziałów prostego i odwrotnego oraz brzeg obszaru krzywych pozostałości nie może być rejonem wykonalnych rozdziałów także z innego powodu. Kondratev [49], van Dogen i Doherty [100] oraz Levy i inni [62] pokazali, że profil składu kolumny pracującej w warunkach skończonego powrotu (a więc i linia bilansu masy) może przekraczać zakrzywioną granicę obszaru krzywych pozostałości. Niemniej jednak określenie podziału przestrzeni składu roztworu trójskładnikowego na rejony rektyfikacyjne dla $R = \infty$ i $N = \infty$ jest ważne samo w sobie. Przede wszystkim różnorodność składu produktu dla $R = \infty$ i $N = \infty$ jest elementem zbiorów składów produktów dla innych rozważanych parametrów. Poza tym jest prostym i użytecznym narzędziem do wstępnej analizy procesu rektyfikacji. W szczególności umożliwiło ono odkrycie oraz zbadanie wielości rozwiązań procesu rozdziału dla mieszanin z obszarami o krzywych pozostałości w kształcie U (Balashov i inni [2], Petlyuk i Avetyan [70], Bekiaris i inni [5–7], Guttinger i inni [33], Kiva i Alukhanova [42]).

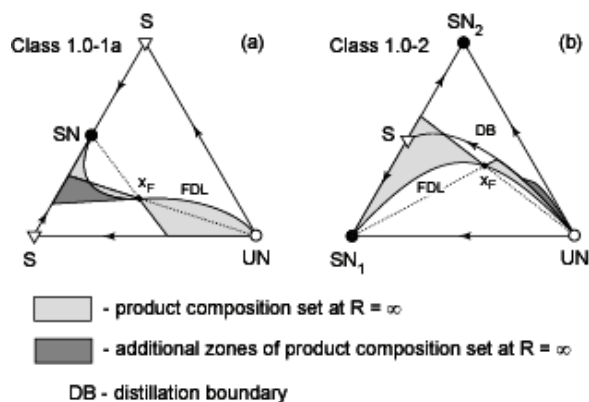
Innym podejściem do rejonu wykonalnych rozdziałów w procesie rektyfikacji ciągłej jest określenie go dla warunków całkowitego powrotu, ściślej rzecz ujmując dla $R = \infty$ i zmiennej sprawności kolumny, tzn. dla $N \in [0, \infty]$ (Petlyuk i Avetyan [69], Petlyuk i inni [70], Petlyuk i Serafimov [71], Stichlmair i inni [94], Stichlmair [91], Stichlmair i Herguijuela [95], Stichlmair [92], Stichlmair i Fair [93], Wahnschafft i inni [104], Westerberg i Wahnschafft [107]). Taki zbiór składu produktów jest ograniczony przez dwa elementy. Jednym z nich jest różnorodność składu produktu dla $R = \infty$ i $N = \infty$, drugim linia destylacyjna surowca, tj. nieskończony łańcuch połączonych wektorów równowagi para–ciecz przechodzący przez punkt składu surowca oraz łączący węzły stabilny z niestabilnym. Linie destylacyjną surowca będziemy oznaczać skrótem FDL (*Feed Distillation Line*). Petlyuk i Avetyan [69] pokazali, że część FDL położona pomiędzy składem surowca i węzłem niestabilnym jest miejscem składów destylatu dla $d = 0$ oraz $N \in [0, \infty]$, część natomiast ograniczona punktem składu surowca i węzłem stabilnym jest miejscem składów cieczy wyczerpanej dla $d = 1$ i $N \in [0, \infty]$. Struktura tego zbioru dla mieszaniny zeotropowej z liniami destylacyjnymi kształtu C pokazana jest na rys. 3.5. Zwykle przedstawia się go jako obszar ograniczony gładką linią destylacyjną surowca. W rzeczywistości dla kolumny półkowej składa się on z rodziny różnorodności składu produktu dla kolumn z różną liczbą półek pracujących w warunkach całkowitego powrotu. Dla danej liczby stopni N różnorodność składu produktu jest parą krzywych (różnorodności składu destylatu i różnorodności składu cieczy wyczerpanej) takich, że dla każdej wartości d odpowiadające sobie punkty składu produktów są połączone linią bilansu masy i łańcuchem N wektorów równowagi para–ciecz.

Petlyuk i Serafimov [71] pokazali, że jeżeli linie destylacyjne są kształtu S lub skład surowca znajduje się pomiędzy odcinkiem węzeł–siodło i zakrzywioną granicą linii destylacyjnych (obszaru destylacyjnego), to różnorodności składu produktu dla skończonej liczby stopni teoretycznych mogą częściowo leżeć poza obszarem wyzna-

czonym przez różnicę składu produktu dla $R = \infty$ i $N = \infty$ oraz linię destylacyjną surowca. Zbiór składu produktów dla całkowitego powrotu ma zatem pewne dodatkowe strefy pokazane na rys. 3.6. Pochodzenie i konstrukcję tych dodatkowych stref opisali szczegółowo Wahnschafft i inni [104] oraz Westerberg i Wahnschafft [107].



Rys. 3.5. Zbiór składu produktów dla całkowitego powrotu ($R = \infty$ oraz $N \in [0, \infty)$) dla roztworu z liniami destylacyjnymi kształtu C
 Fig. 3.5. Product composition set at total reflux ($R = \infty$ and $N \in [0, \infty)$) for mixture with C-shaped distillation lines



Rys. 3.6. Zbiór składu produktów dla całkowitego powrotu ($R = \infty$) oraz ich dodatkowe strefy (według Petlyuka i Serafimova [71])
 Fig. 3.6. Product composition sets at total reflux ($R = \infty$) and their additional zones (according to Petlyuk and Serafimov [71])

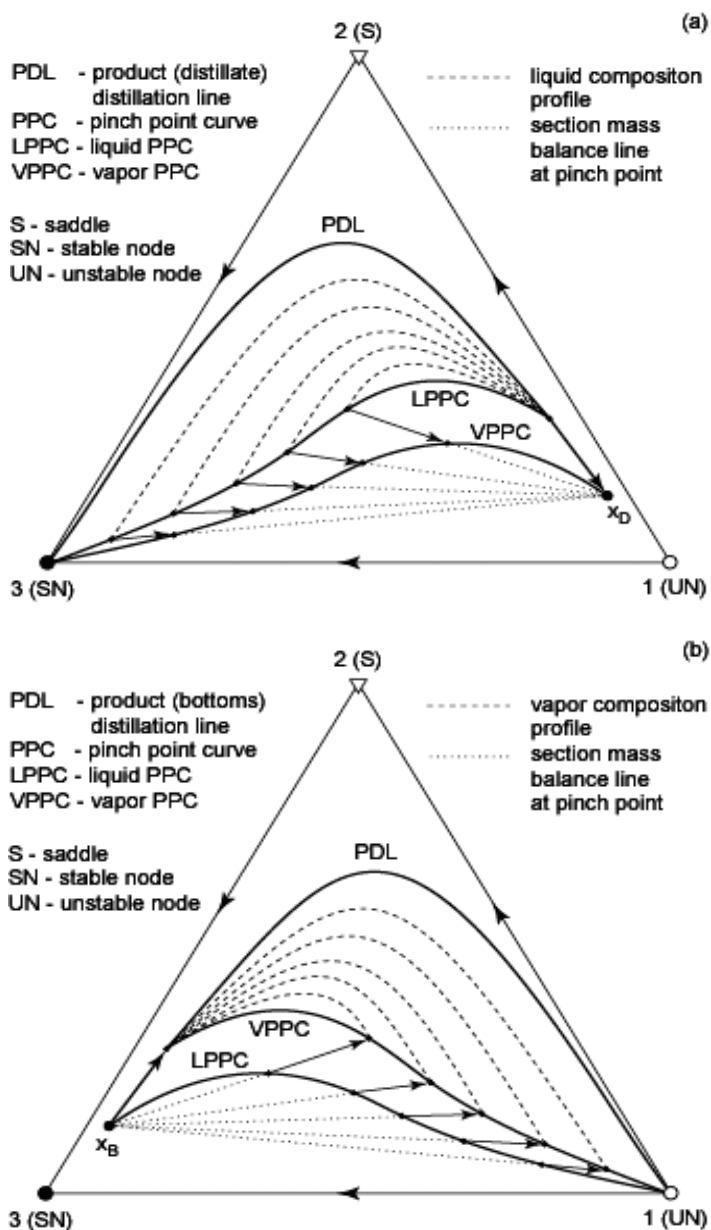
W przeciwieństwie do zbioru składu produktów dla $R = \infty$ i $N = \infty$ konstrukcja zbioru składu produktów dla nieskończonego powrotu uwzględnia nie tylko topologię odwzorowania linii destylacyjnych, ale również jego geometrię (kształt linii). Jednak zbiór składu produktów dla całkowitego powrotu nie jest według definicji rejonem wykonalnych rozdziałów. Różni się on niewiele od rejonu wykonalnych rozdziałów dla szczególnego przypadku mieszaniny trójskładnikowej bez linii jednostkowej lotności. Niestety różnice mogą być znaczne dla roztworów z bardziej złożonymi odwzorowaniami linii destylacyjnych. W przypadku roztworów czteroskładnikowych zbiór składu produktów dla całkowitego powrotu nie zgadza się z rejonem wykonalnych rozdziałów nawet dla mieszanin idealnych.

Bardziej zaawansowane podejście do wyznaczenia pełnego rejonu wykonalnych rozdziałów (dla skończonych i nieskończonych wartości stosunku orosienia oraz liczby póltek) polega na analizie wykonalnych rozdziałów dla ustalonego składu jednego z produktów (Wahnschafft i inni [104], Westerberg i Wahnschafft [107], Fidkowski i inni [21]). U jego podstawy leży założenie, że sekcja wzmacniająca odpowiada za składy destylatu, a sekcja odpędowa za składy cieczy wyczerpanej. Jeżeli sekcja wzmacniająca wytwarza destylat o pewnym składzie, to profil składu sekcji zaczyna się w punkcie składu destylatu, zawiera kolejno punkty składów dla wszystkich póltek i kończy się w punkcie granicznym, który jest osiągalny tylko dla nieskończonej liczby póltek. Ten punkt graniczny nazywany jest *punktem pinchu*. Analogiczną sytuację mamy dla profilu składu sekcji odpędowej. W punkcie pinchu wektor równowagi para–ciecz jest współliniowy z linią bilansu masy sekcji. Istnieje ponadto pewien związek pomiędzy długością wektora równowagi i długością linii bilansu masy odpowiadający danej wartości stosunku orosienia albo odparowania. Dla zadanego składu produktu sekcji (destylatu albo cieczy wyczerpanej) punkty pinchu dla wszystkich wartości stosunku orosienia albo odpowiednio odparowania tworzą *krzywą pinchu*. Krzywa pinchu jest miejscem geometrycznym punktów składu, dla których wektor równowagi para–ciecz jest skierowany na punkt składu produktu.

Dla każdej sekcji można rozważać zbiór zawierający wszystkie profile składu, które kończą się w zadanym punkcie składu produktu. Zbiór ten nazywany jest *liściami operacyjnymi sekcji*. Liść ten ograniczony jest przez linię destylacyjną produktu (profil składu sekcji dla nieskończonego stosunku orosienia albo odparowania przechodzący przez punkt składu produktu) oraz krzywą pinchu produktu. Prace nad wyznaczeniem i zastosowaniem liści operacyjnych sekcji prowadzili Kiva i Serafimov [46], Nikolaev i inni [66], Kiva i inni [45]) oraz Castillo i inni [14, 15].

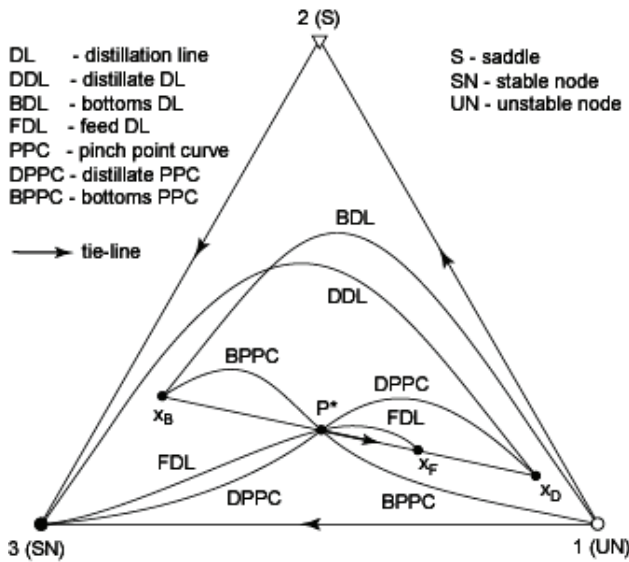
Strukturę liścia operacyjnego dla sekcji wzmacniającej, wytwarzającej destylat o składzie x_D dla mieszaniny zeotropowej z liniami destylacyjnymi o kształcie C , pokazano na rys. 3.7a. Strukturę liścia operacyjnego sekcji odpędowej wytwarzającej ciecz wyczerpaną o składzie x_B przedstawiono na rys. 3.7b. Gdy dla kolumny rektyfikacyjnej złożonej z dwóch sekcji punkt składu jednego z produktów jest ustalony, wówczas skład drugiego produktu musi spełniać równanie bilansu masy oraz profile

składu obu sekcji muszą mieć punkt wspólny. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy liście operacyjne sekcji wzmacniającej i odpędowej nakładają się.



Rys. 3.7. Liść operacyjny dla sekcji: (a) wzmacniającej, (b) odpędowej
 Fig. 3.7. Operation leaf for: (a) rectifying section, (b) stripping section

Wahnschafft i inni [104] rozważali sytuację, w której krzywa pinchu dla danego składu destylatu x_D oraz krzywa pinchu punktu będącego kandydatem na skład cieczy wyczerpanej przecinają się w punkcie P^* na linii bilansu masy (rys. 3.8). Punkt P^* jest jednocześnie punktem pinchu dla obu sekcji oraz punktem pinchu surowca, gdy x_F traktowany jest jako produkt pewnej sekcji wzmacniającej. Wykazali oni, że skład cieczy wyczerpanej poniżej punktu P^* można otrzymać dla danego surowca, ale nie można otrzymać składu cieczy wyczerpanej położonej pomiędzy punktami x_F oraz P^* . Powtarzając to rozumowanie dla produktów leżących na liniach bilansu masy o różnych nachyleniach, wyciągnęli wniosek, że możliwe do otrzymania składy cieczy wyczerpanej są ograniczone przez krzywą pinchu surowca

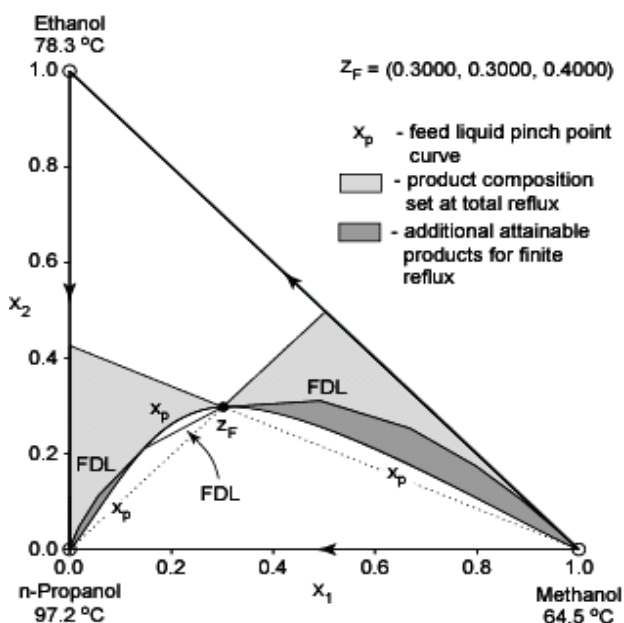


Rys. 3.8. Wyznaczenie wykonalnych składów cieczy wyczerpanej dla danego składu destylatu.

Fig. 3.8. Determination of feasible bottoms compositions for fixed distillate composition.

(tj. miejsce geometryczne punktów początkowych wektorów równowagi para–ciecz skierowanych na punkt składu surowca). Podobnie, możliwe do uzyskania dla danego składu surowca, składy destylatu są ograniczone przez krzywą pinchu surowca (rozważając surowiec jako ciecz wyczerpaną pewnej sekcji odpędowej), tj. miejsce geometryczne punktów końcowych wektorów równowagi para–ciecz wskazujących na punkt składu surowca. Ostatecznie ustalili, że rejon wykonalnych rozdzielów jest ograniczony przez rozmaitość składu produktu dla $R = \infty$ i $N = \infty$ oraz krzywą pinchu surowca wychodzącą z punktu x_F w obydwu kierunkach. Należy podkreślić, że Wahnschafft i inni [104] oraz Westerberg i Wahnschafft [107] zdefiniowali krzywą pinchu surowca jako krzywą pinchu dla fazy ciekłej. Według nich rejon wykonalnych rozdzielów składa się ze zbioru składu produktów dla całkowitego oroszenia

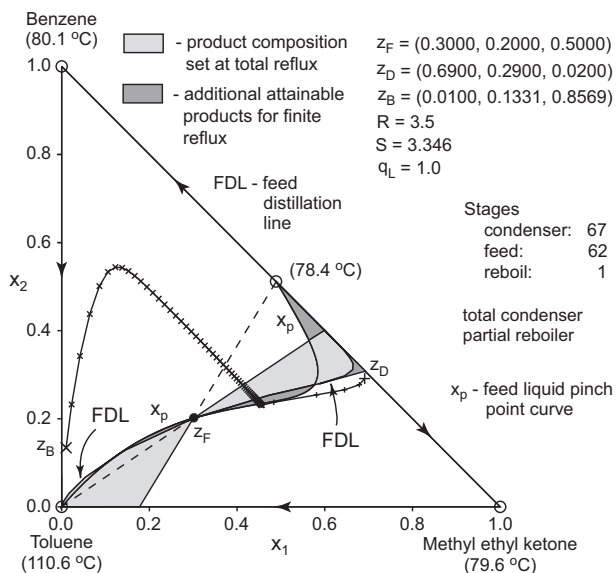
oraz jego rozszerzenia o składy produktów możliwych do uzyskania w warunkach skończonego orosienia. Rejon wykonalnych rozdzielów według ich koncepcji dla trójskładnikowego roztworu zeotropowego z liniami destylacyjnymi o kształcie C pokazano na rys. 3.9. Należy zaznaczyć, że na rysunku ciągłą linię destylacyjną surowca, którą stosowali autorzy omawianej pracy, ze względów praktycznych przybliżono dyskretną linię destylacyjną.



Rys. 3.9. Rejon wykonalnych rozdzielów dla mieszaniny zeotropowej z liniami destylacyjnymi kształtu C wykonany według reguł Wahnschaffta i innych [104]

Fig. 3.9. Feasible separation region for zeotropic mixture with C-shaped distillation line determined according to rules of Wahnschafft at al. [104]

Wyznaczanie rejonu wykonalnych rozdzielów za pomocą krzywej pinchu surowca i zbioru składu produktów dla całkowitego powrotu może być zastosowane także do roztworów nieidealnych i azeotropowych. Jednak istnienie linii destylacyjnych kształtu S i ich zakrzywionych separatrys czyni konstrukcję rejonu wykonalnych rozdzielów znacznie trudniejszą. Westerberg i Wahnschafft [105, 107] podjęli taką próbę dla mieszaniny klasy 1.0-1a (komórka rombowa), ale ich rozwiązanie jest niepełne. Na rysunku 3.10 przedstawiono rejon wykonalnych rozdzielów skonstruowany zgodnie z ich zasadami oraz przykład profilu składu kolumny półkowej dla wykonalnego rozdzielu, którego składy produktów znajdują się daleko poza wyznaczonym rejonem. Podobnie jak na poprzednim rysunku ciągłą linię destylacyjną surowca przybliżono dyskretną linię destylacyjną.



Rys. 3.10. Rejon wykonalnych rozdzielń mieszaniny azeotropowej klasy 1.0-1a z liniami destylacyjnymi kształtu S wykonany według reguł Wahnschaffta i innych [104]

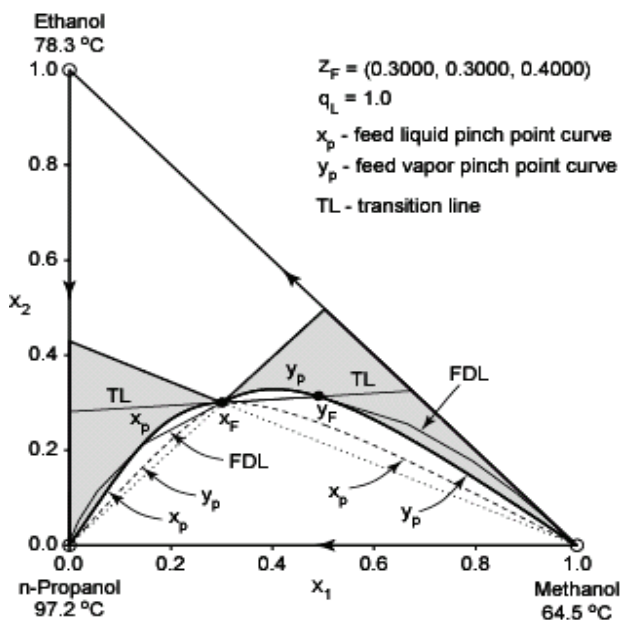
Fig. 3.10. Feasible separation region for azeotropic mixture of class 1.0-1a with S-shaped distillation line determined according to rules of Wahnschafft at al. [104]

Inne podejście do wyznaczenia rejonu wykonalnych rozdzielń zastosowali Fidkowski i inni [21]. Ich praca oparta jest na analizie profili składu sekcji odpędowej i wzmacniającej oraz ich połączenia dla różnych rozdzielń. Rozważali oni profile składu rozdzielń brzegowych mieszaniny zeotropowej z liniami destylacyjnymi kształtu C, prowadzonych w sekcjach o nieskończonej liczbie półek i pracujących przy minimalnym stosunku orosienia. Na tej podstawie zaproponowali rozróżnienie pomiędzy *geometrią prostą*, dla której profil składu sekcji odpędowej w warunkach minimalnego orosienia ma punkt pinchu bezpośrednio poniżej miejsca zasilania oraz *geometrią odwrotną*, gdzie profil składu sekcji wzmacniającej dla minimalnego orosienia ma punkt pinchu bezpośrednio ponad miejscem połączenia sekcji. Podkreślili, że istnieje wyjątkowa *linia przejścia*, która oddziela geometrię prostą od geometrii odwrotnej. Rozdział wzdłuż linii przejścia nazwali *rozdzielciem przejściowym*. Dla rozdzielcia przejściowego punkty pinchu profili składu obu sekcji pokrywają się z punktem składu surowca. Linia przejścia jest przedłużeniem wektora równowagi para–ciecz surowca, tzn. przechodzi ona przez punkty x_F oraz y_F .

Koncepcja linii przejścia wyraża w inny sposób wyniki otrzymane przez Underwooda [99] dla mieszanin idealnych. Definicja Fidkowskiego i innych [21] może być nieodpowiednia dla roztworów nieidealnych. Specjalny rozdział wzdłuż przedłużenia wektora równowagi para–ciecz surowca oczywiście istnieje, ale niekoniecznie pełni rolę przejścia pomiędzy geometrią prostą i odwrotną, jak zauważyli to sami autorzy.

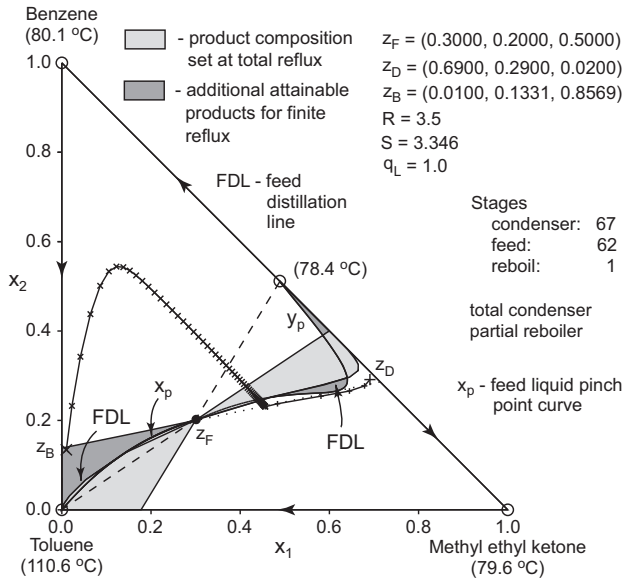
Zasadniczą właściwością rozdźiału przejściowego jest takie połączenie sekcji, dla którego istnieje podwójny punkt pinchu pokrywający się ze składem surowca. Rozdział ten zgodnie z definicją podaną przez Shirasa [90] jest rozdźiałem pierwszej klasy.

Fidkowski i inni [21] badali wykonalne rozdźiały dla surowca w stanie cieczy wrzającej podawanego do kolumny półkowej wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową. Pokazali oni, że rozdźiały te są ograniczone przez dwie linie nazwane przez nich *limitem destylacyjnym*. Limit destylacyjny tworzą krzywa pinchu surowca dla fazy parowej ograniczająca składy destylatu oraz krzywa pinchu surowca dla fazy ciekłej ograniczająca składy cieczy wyczerpanej. Rejon wykonalnych rozdźiałów wyznaczają według nich rozmaitość składu produktów dla $R = \infty$ i $N = \infty$ oraz limit destylacyjny razem z linią bilansu masy rozdźiału przejściowego. Rejon wykonalnych rozdźiałów dla trójskładnikowego roztworu zeotropowego z liniami destylacyjnymi kształtu C według tej koncepcji pokazano na rys. 3.11. W tym przypadku linia przejścia, z wyjątkiem odcinka o końcach x_F i y_F , leży wewnątrz rejonu wykonalnych rozdźiałów i wyznacza zmianę geometrii prostej na odwrotną. Zastosowanie konstrukcji Fidkowskiego i innych [21] do mieszaniny azeotropowej klasy 1.0-1a (komórka rombowa) przedstawiono na rys. 3.12. Na rysunku pokazano również przykład profilu składu kolumny półkowej dla wykonalnego rozdźiału, w którym skład destylatu znajduje się poza wyznaczonym rejonem.



Rys. 3.11. Rejon wykonalnych rozdźiałów mieszaniny zeotropowej z liniami destylacyjnymi kształtu C wykonany wg reguł Fidkowskiego i innych [21]

Fig. 3.11. Feasible separation region for zeotropic mixture with C-shaped distillation line determined according to rules of Fidkowski et al. [21]



Rys. 3.12. Rejon wykonalnych rozdzielń mieszaniny azeotropowej klasy 1.0-1a z liniami destylacyjnymi kształtu S wykonany wg reguł Fidkowskiego i innych [21]

Fig. 3.12. Feasible separation region for azeotropic mixture of class 1.0-1a with S-shaped distillation line determined according to rules of Fidkowski et al. [21]

Fidkowski i inni [21] zastosowali również ich sposób konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielń do mieszaniny klasy 1.0-2 z dwiema trójkątnymi komórkami elementarnymi (jedna z liniami destylacyjnymi kształtu C oraz druga z liniami kształtu S) rozdzielonymi krzywoliniową granicą destylacyjną. Pokazali oni, że granica destylacji prostej może być przekroczona przez linię bilansu masy i profile składu dla kolumny półkowej, ale nie potrafili określić możliwego zasięgu tego przekroczenia. Problemy związane z przekraczaniem granic destylacyjnych omówiono w rozdziale 4.

Rejony wykonalnych rozdzielń mieszanin idealnych wg Fidkowskiego oraz Wahnschaffta różnią się możliwymi do uzyskania składami destylatu. W pierwszym przypadku składy destylatu ogranicza krzywa punktów pinchu surowca dla pary y_p , w drugim – krzywa punktów pinchu surowca dla cieczy x_p (patrz rys. 3.9 i 3.11). Zbiór składów destylatu wg Wahnschaffta zawiera w sobie zbiór składów destylatu wg Fidkowskiego. Należy podkreślić, że Wahnschafft i inni nie podali założeń, jakie przyjęli dla stanu termodynamicznego surowca oraz wyposażenia kolumny. Wykonując obliczenia symulacyjne kolumny rektyfikacyjnej, wyposażonej w skraplacz zupełny oraz zasilanej surowcem w stanie cieczy wrzącej (założenia Fidkowskiego i innych), nie otrzyma się destylatu o składzie położonym między krzywymi pinchu x_p i y_p surowca. Gdy zastosuje się skraplacz częściowy (na podstawie rysunków zamieszczonych w artykule Wahnschaffta i innych [104]), również nie dostanie się destylatu

o składzie położonym pomiędzy krzywymi x_p i y_p . Rejon wykonalnych rozdzielów wg Wahnschaffta w przypadku roztworów idealnych zawiera podzbiór składów destylatu, których nie można otrzymać w procesie rektyfikacji (dla rozpatrywanych założeń). Obliczenia symulacyjne potwierdzają, że rejon wykonalnych rozdzielów wg Fidkowskiego dla mieszanin idealnych jest opisany dokładnie. Różnice pomiędzy tymi dwoma opisami rejonów wykonalnych rozdzielów stają się jeszcze bardziej istotne w przypadku roztworów nieidealnych. Na rysunkach 3.10 oraz 3.12 przedstawiono rejony wykonalnych rozdzielów dla mieszaniny klasy 1.0-1a z liniami destylacyjnymi kształtu S. Łatwo zauważyć różnice nie tylko dla składów destylatu, ale również składów cieczy wyczerpanej. Należy także podkreślić, że zarówno metoda Fidkowskiego, jak i Wahnschaffta nie uwzględniają zmiany stanu termodynamicznego surowca oraz typu wyposażenia kolumny.

Interesującą metodę wyznaczania minimalnego powrotu zwaną *metodą ciała rektyfikacji (Rectification Body Method)* zaproponowali Bausa i inni [4]. Uogólnili ją Watzdorf i inni [106] oraz Brüggemann i Marquardt [12]. Umożliwia ona sprawdzenie czy dla danego składu surowca i jego stanu termodynamicznego, znanego względnego przepływu destylatu $d = D/F$ oraz danego składu produktów, rozdział jest wykonalny. Jednak ze względu na listę koniecznych specyfikacji nie można jej w efektywny sposób zastosować do konstrukcji rejonu wykonalnych rozdzielów.

3.2. Cel pracy i przyjęte założenia

Zasadniczym celem niniejszej pracy jest:

- (1) Opracowanie metody konstrukcji rejonów wykonalnych rozdzielów dla homogenicznych mieszanin trójskładnikowych (z liniami destylacyjnymi różnego kształtu) uwzględniającej stan termodynamiczny surowca oraz typy skraplacza i wyparki.
- (2) Uwzględnienie w konstrukcji rejonów wykonalnych rozdzielów możliwości przekraczania granic destylacyjnych. Wymaga to dodatkowo badań właściwości granic destylacyjnych i związków pomiędzy nimi.
- (3) Podanie algorytmu wyznaczania rejonów wykonalnych rozdzielów dla dowolnych homogenicznych mieszanin trójskładnikowych.

W tej pracy proces rektyfikacji ciągłej w kolumnach półkowych jest modelowany za pomocą stopni teoretycznych. Strumień surowca będącego cieczą wrzącą, parą nasyconą albo mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi jest wprowadzany pomiędzy półki. Zakłada się równomolowość przepływów (CMO) w każdej sekcji kolumny, stałe ciśnienie wzdłuż kolumny oraz produkty w stanie cieczy wrzącej albo pary nasyconej. Kolumna wyposażona jest w skraplacz częściowy i wyparkę częściową (skraplacz zupełny zaś i wyparka zupełna są rozpatrywane jako przypadki szcze-

gólne otrzymanego rozwiązania), z wyjątkiem rozdziału 4, gdzie rozważa się kolumnę ze skraplaczem zupełnym. We wszystkich obliczeniach przyjęto doskonałość fazy parowej oraz model współczynników aktywności (równanie Wilsona) dla fazy ciekłej. Odnośniki literaturowe dla danych równowagi para–ciecz użytych we wszystkich przykładach podano w tabeli 3.1. Obliczenia wykonano za pomocą programów Matlab

Tabela 3.1. Dane źródłowe parametrów równowagi para–ciecz

Roztwór składniki 1 – 2 – 3	Składniki		
	1 – 2	1 – 3	2 – 3
Acetone–chloroform–benzene	I/3+4, s. 127–128	I/3+4, s. 209	I/7, s. 72
Acetone– <i>i</i> -propanol–water	I/2b, s. 44	I/1b, s. 153	I/1a, s. 251
Acetone–chloroform–methanol	I/3+4, s. 127–128	I/2e, s. 74–75	I/2e, s. 17
Acetone–methyl acetate–methanol	I/3+4, s. 163	I/2e, s. 74–75	I/2c, s. 86
Methyl ethyl ketone–benzene–toluene	I/3+4, s. 295	I/3+4, s. 308	I/7, s. 301
Methanol–ethanol– <i>n</i> -propanol	I/2e, s. 50	I/2c, s. 96	I/2a, s. 340
Acetone–benzene–heptane	I/3+4, s. 209	I/3+4, s. 243	I/6b, s. 158
Acetone–benzene–cyclohexane	I/3+4, s. 209	I/3+4, s. 217	I/6a, s. 240–241

Tom, część i numery stron odnoszą się do danych zebranych przez Gmehlinga i innych [22–31].

oraz Aspen Plus. Spośród ośmiu wybranych roztworów trójskładnikowych jeden z nich, mianowicie metanol–etanol–*n*-propanol jest roztworem idealnym, pozostałe zaś stanowią roztwory azeotropowe. Zostały one tak dobrane, aby można zbadać przekraczanie granic destylacyjnych przez profile składu, oddziaływania między granicami destylacyjnymi oraz aby występowały w nich wszystkie podstawowe kształty linii destylacyjnych C, S i U wpływające na kształt rejonów wykonalnych rozdziałów.

4. Obszary destylacyjne

4.1. Krzywe punktów pinchu

W projektowaniu kolumn rektyfikacyjnych metodą wartości skończonych (Van Dongen i Doherty [100]; Julka i Doherty, [37]) profile składu dla skończonego powrotu lub stopnia odparowania są obliczane począwszy od składów produktów i kończą się w punktach pinchu. Rozdział jest wykonalny, gdy profile składu przecinają się. W przypadku minimalnego stosunku orosienia punkt pinchu jednego z profili składu leży na drugim profilu składu. W punkcie pinchu skład cieczy na dwóch sąsiednich stopniach jest stały, tzn. $\mathbf{x}_j = \mathbf{x}_{j+1}$. Dla kolumn wypełnionych skład cieczy w punkcie pinchu nie zmienia się wraz z wysokością kolumny, tj. $d\mathbf{x}_j/dh = 0$. Teoretyczna kolumna, która pracuje w punkcie pinchu (rozważana jako nieosiągalny graniczny przypadek) ma nieskończoną liczbę stopni lub nieskończenie duże wypełnienie. Skład cieczy w punkcie pinchu dla kolumny półkowej (Julka i Doherty [36]) i wypełnionej (Levy i inni [62]) jest określony równaniem

$$-\mathbf{y}(\mathbf{x}) + \frac{r}{r+1}\mathbf{x} + \frac{1}{r+1}\mathbf{z}_D = \mathbf{0} \quad (4.1)$$

dla profilu składu kolumny wzmacniającej oraz

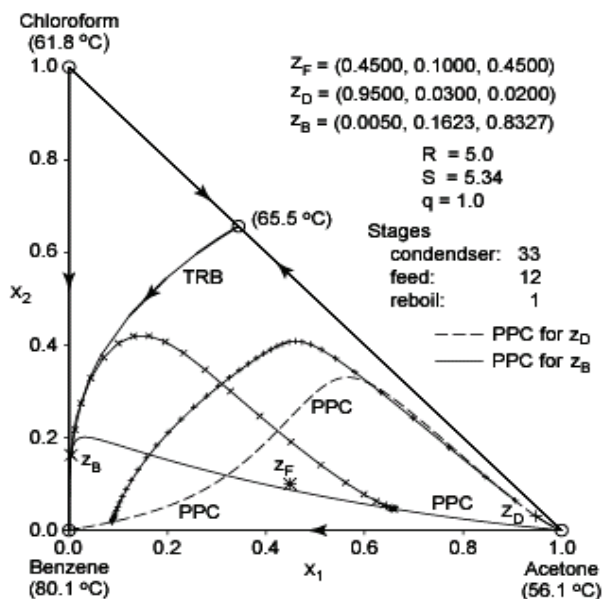
$$\mathbf{y}(\mathbf{x}) - \frac{s+1}{s}\mathbf{x} + \frac{1}{s}\mathbf{z}_B = \mathbf{0} \quad (4.2)$$

dla profilu składu kolumny odpędowej.

Podane równania wyprowadzono z równań bilansu masy oraz zależności równowagowych po założeniu: rozdziału izobarycznego, równomolowości przepływów, produktów będących w stanie cieczy wrzącej oraz stopni teoretycznych dla kolumny półkowej. Wygodnie jest zapisać podane dwa równania w następującej ogólnej postaci:

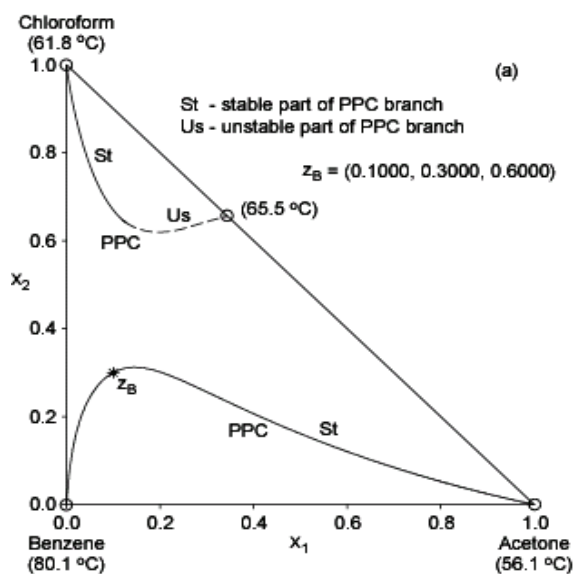
$$\tau\mathbf{x} + (1-\tau)\mathbf{y}(\mathbf{x}) = \mathbf{z}_p \quad (4.3)$$

gdzie $\tau = -r$ oraz $z_P = z_D$ dla profilu składu kolumny wzmacniającej albo $\tau = s + 1$ oraz $z_P = z_B$ dla profilu składu kolumny odpędowej. Gdy wartość τ zmienia się od $-\infty$ do $+\infty$, otrzymujemy zbiór rozwiązań równania (4.3), który nazywamy *krzywą pinchu* i oznaczamy skrótem PPC (*Pinch-Point Curve*). Przykładowe krzywe pinchu dla kolumny rektyfikacyjnej oraz profile składu pokazane są na rys. 4.1 (tylko części profili składu położone pomiędzy składem produktu i punktem przecięcia profili składu mają fizyczne znaczenie). Obydwie krzywe pinchu łączą wierzchołki acetonu i benzenu. Jedna z krzywych pinchu zawiera (dla $\tau = 1$) punkt składu cieczy wyczerpanej z_B , podczas gdy druga zawiera punkt składu destylatu z_D . Dla $\tau > 1$ punkty (położone na prawo od punktu z_P) odpowiadają punktom pinchu profilu składu kolumny odpędowej i jeżeli wartość τ rośnie, punkt pinchu przesuwają się bliżej wierzchołka acetonu. Punkty dla $\tau < 1$ (położone na lewo od z_P) odpowiadają punktom pinchu profilu składu kolumny wzmacniającej i gdy wartość τ maleje, punkt pinchu przesuwają się bliżej wierzchołka benzenu. Równanie (4.3) ma więcej rozwiązań dla mieszanin z azeotropami siodłowymi i rozwiązania te mogą być jakościowo różne dla różnych punktów składu produktu (patrz rys. 4.2a–c). Skład produktu z_P znajduje się tylko na jednej z krzywych pinchu, będących rozwiązaniami równania (4.3), którą nazywa się *gałęzią produktu*. Gałąź produktu łączy węzły czystych składników lub azeotropów (wierzchołki benzenu i acetonu na rys. 4.2a) i punkty na tej gałęzi przedstawiają rozwiązania stabilne.

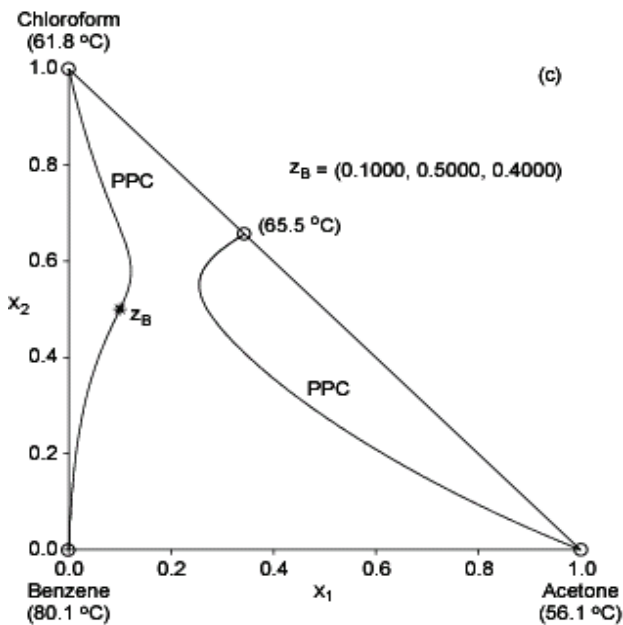
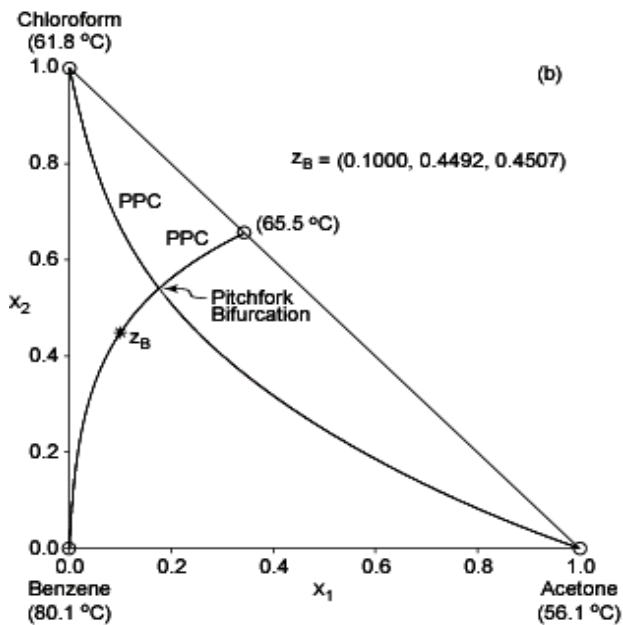


Rys. 4.1. Profile składu oraz gałęzie produktów krzywych pinchu kolumny rektyfikacyjnej
 Fig. 4.1. Composition profiles and product branches of pinch-point curves for distillation column

Jeżeli krzywa pinchu nie zawiera składu produktu, to jest nazywana *gałęzią dodatkową*. Gałąź ta łączy węzeł reprezentujący czysty składnik albo azeotrop z siodłem reprezentującym azeotrop (wierzchołek chloroformu z azeotropem aceton – chloroform typu siodło na rys. 4.2a), przy czym punkty w pobliżu węzła przedstawiają rozwiązania stabilne, podczas gdy punkty bliższe siodła odnoszą się do rozwiązań niestabilnych. Ta stabilna i ta niestabilna część gałęzi spotykają się w punkcie, w którym jedna z wartości własnych macierzy Jacobiego $Y = (\partial y_k / \partial x_i)$ odwzorowania równowagi para–ciecz $y = y(x)$ spełnia relację $\lambda = \tau / (\tau - 1)$ (patrz Davydian i inni [16]). Parametr τ przyjmuje wartość ekstremalną w tym punkcie i nie zmienia znaku na całej gałęzi. Dlatego istnieją dwa punkty pinchu dla każdej wartości $\tau > \tau_{\min} > 0$ na tej gałęzi. Jeden z nich jest położony bliżej wierzchołka chloroformu, a drugi bliżej punktu azeotropowego. Gdy wartość τ rośnie, punkty pinchu przesuwają się w stronę odpowiednich punktów osobliwych. W wyjątkowym przypadku (patrz rys. 4.2b) gałąź produktu łączy węzeł z azeotropem siodłowym, przecinając gałąź dodatkową, która łączy dwa węzły. Krzywa pinchu jest również interpretowana jako profil składu cieczy w hipotetycznym procesie destylacji odwracalnej prowadzonym w nieskończenie długiej kolumnie z ciągłym odbiorem ciepła wzdłuż jej długości. Taka kolumna w każdym jej przekroju pracuje w punkcie pinchu (więcej informacji na ten temat oraz odnośniki literaturowe podaje Pratt [73]). Próby zdefiniowania brakującej granicy destylacyjnej za pomocą rektyfikacji odwracalnej podejmowali Petlyuk [67], Koehler i inni [47], Wahnschafft i inni [104] oraz Poellmann i Blass [72].



Rys. 4.2. Krzywe pinchu dla różnych składów produktu: (a) $z_B = (0,1000, 0,3000, 0,6000)$
 Fig. 4.2. Pinch-point curves for various product compositions: (a) $z_B = (0,1000, 0,3000, 0,6000)$



Rys. 4.2. Krzywe pinchu dla różnych składów produktu: (b) $z_B = (0,1000, 0,4492, 0,4507)$,

(c) $z_B = (0,1000, 0,5000, 0,4000)$

Fig. 4.2. Pinch-point curves for various product compositions: (b) $z_B = (0.1000, 0.4492, 0.4507)$,

(c) $z_B = (0.1000, 0.5000, 0.4000)$

4.2. Granica destylacyjna pitchfork

Kiedy gałąź produktu PPC przecina gałąź dodatkową PPC (jak na rys. 4.2b), punkt przecięcia jest nazywany *rozwiązaniem pitchfork* lub *bifurkacją pitchfork* i oznaczamy skrótem PS (*Pitchfork Solution*). W tym przypadku prawie każda dowolnie mała zmiana składu produktu powoduje gwałtowną zmianę krzywych pinchu. Po tej zmianie krzywe pinchu przyjmują kształt, taki jak na rys. 4.2c i wszystkie profile składu kończą się na gałęzi produktu albo krzywe pinchu mają kształt jak na rys. 4.2a i profile składu kończą się zwykle na gałęzi produktu lub czasami na gałęzi dodatkowej. Jak pokazał autor [52, 55], w przypadku bifurkacji, wszystkie profile składu kończą się albo na gałęzi produktu pomiędzy punktem bifurkacji pitchfork oraz węzłem czystego składnika (benzenu), albo na gałęzi dodatkowej pomiędzy punktem bifurkacji oraz węzłem innego czystego składnika (chloroformu), który znajduje się po wypukłej stronie gałęzi produktu (patrz rys. 4.3a,b). Jeżeli wartość stosunku odparowania rośnie, punkt pinchu przechodzi gładko z gałęzi produktu na gałąź dodatkową. Każdy z tych profili składu jest położony w całości powyżej gałęzi produktu.

Zbiór punktów bifurkacji pitchfork otrzymuje się zmieniając wartości parametru τ , z następującej zależności (patrz Davydzian i inni [16]):

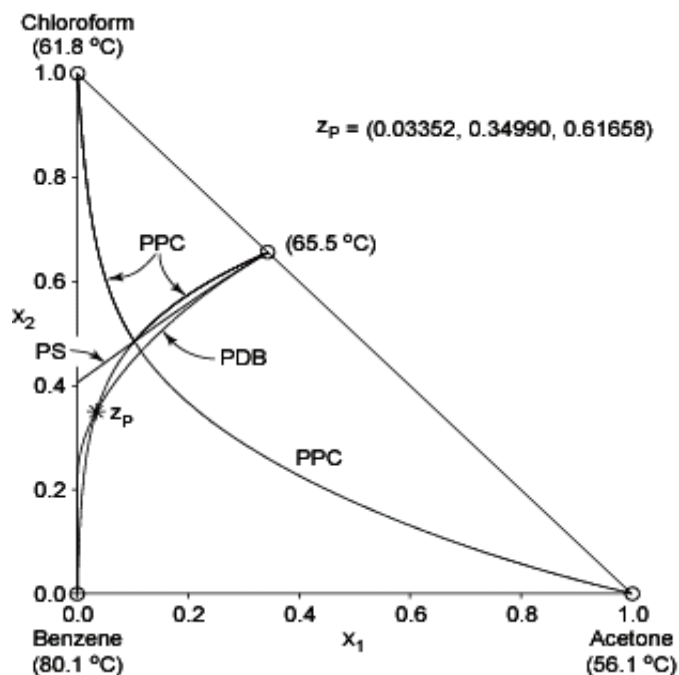
$$\tau(\mathbf{x} - \mathbf{y}) + (1 - \tau)\det(\mathbf{Y})\mathbf{Y}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = 0 \quad (4.4)$$

gdzie: \mathbf{x} – punkt bifurkacji, $\mathbf{Y} = (\partial y_k / \partial x_i)$ – macierz Jacobiego odwzorowania równowagi para–ciecz $\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x})$.

Zbiór punktów bifurkacji tworzy krzywą PS pokazaną na rys. 4.4 (macierz \mathbf{Y} obliczono numerycznie). Dla każdego punktu bifurkacji można obliczyć, korzystając z równania (4.3), odpowiadający mu skład produktu z_p . Te wyjątkowe punkty składu, dla których gałęzie produktu i dodatkowa przecinają się (bifurkują), wyznaczają nową granicę destylacyjną nazywaną *granicą destylacyjną pitchfork* i oznaczaną skrótem PDB (*Pitchfork Distillation Boundary*). Pojęcie granicy destylacyjnej pitchfork wprowadzili Davydzian i inni [16]. Granica PDB dla roztworu aceton–chloroform–benzen jest pokazana na rys. 4.4. Autor [52, 55] zauważył, że PDB stosuje się zarówno do kolumny półkowej, jak i wypełnionej, gdyż ich równania pinchu (4.1) są identyczne. Ponieważ granice całkowitego powrotu oraz destylacji prostej są związane z typem kolumny, więc mamy dwie pary granic destylacyjnych: TRB i PDB dla kolumny półkowej oraz SDB i PDB dla kolumny wypełnionej.

Zanim przystąpi się do numerycznego rozwiązania równania (4.4), trzeba określić punkt początkowy obliczeń. Wzdłuż krzywej punktów bifurkacji pitchfork wektory $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ są wektorami własnymi macierzy $\mathbf{Y} = (\partial y_k / \partial x_i)$ z wartościami własnymi:

W punkcie osobliwym, gdzie $\mathbf{x} = \mathbf{y}(\mathbf{x})$ równanie (4.4) jest spełnione dla każdej skończonej wartości τ . Punkt startowy powinien być zatem wybrany blisko azeotropu siodłowego w kierunku zgodnym z wektorem własnym macierzy \mathbf{Y} dla tego punktu azeotropowego (w przypadku azeotropu trójskładnikowego rozpatrujemy również kierunki przeciwne do kierunków wektorów własnych). Gdy azeotrop znajduje się na krawędzi przestrzeni składu, wybrany wektor własny nie może być równoległy do tej krawędzi. Natomiast parametr τ jako funkcja odpowiedniej wartości własnej powinien być obliczony dla punktu startowego z równania (4.5) albo (4.6). Jeżeli wektorowi własnemu odpowiada $\lambda > 1$, to parametr τ musi być dodatni.



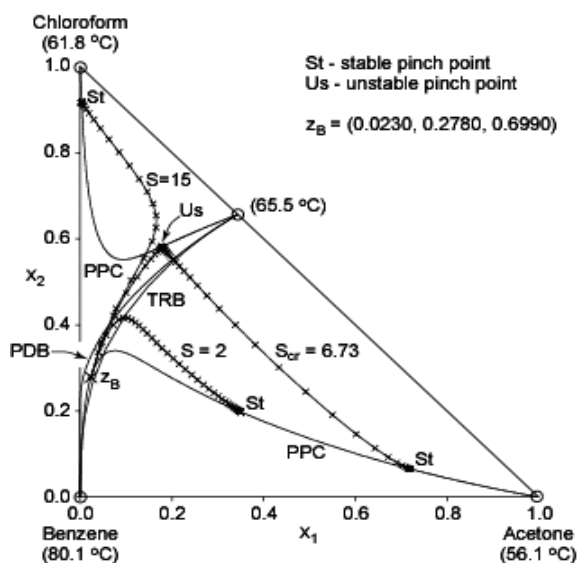
Rys. 4.4. Krzywa punktów bifurkacji (PS) i granica destylacyjna pitchfork (PDB)

Fig. 4.4. Pitchfork solution (PS) and pitchfork distillation boundary (PDB)

Gałęzie dodatkowe PPC (w przypadku gdy jest ich więcej) także mogą się przecinać. Również w tej sytuacji prawie każda dowolnie mała zmiana składu produktu powoduje gwałtowną zmianę przebiegu krzywych pinchu. Jednak, profile składu zawsze kończą się wtedy na gałęzi produktu PPC [51]. W konsekwencji punkty składu odpowiadające takim punktom bifurkacji tworzą wirtualne granice PDB, które nie mają wpływu na kształt i rozmiar obszarów destylacyjnych.

4.3. Zachowanie się profili składu roztworu wzdłuż kolumny

Można szczegółowo omówić zachowanie się profili składu kolumn półkowych, które jest związane z rejonami definiowanymi przez granice PDB i TRB. Ogólne rozważania będą ilustrowane na przykładzie tej samej, co poprzednio mieszaniny acetonu, chloroformu i benzenu. Kształt krzywych PPC dla tej mieszaniny zależy od położenia punktu składu produktu, jak pokazano poprzednio. Jeżeli skład produktu znajduje się pomiędzy granicami całkowitego powrotu i pitchfork, to zachowanie się profili składu jest najbardziej skomplikowane i zależy od typu separatory. Dla rozważanego roztworu TRB jest separatory stabilną. Profile składu kolumny wzmacniającej wychodzące z punktu produktu zawsze kończą się na gałęzi produktu i wszystkie w całości położone są pomiędzy granicami TRB i PDB dla dowolnej wartości stosunku orosienia.

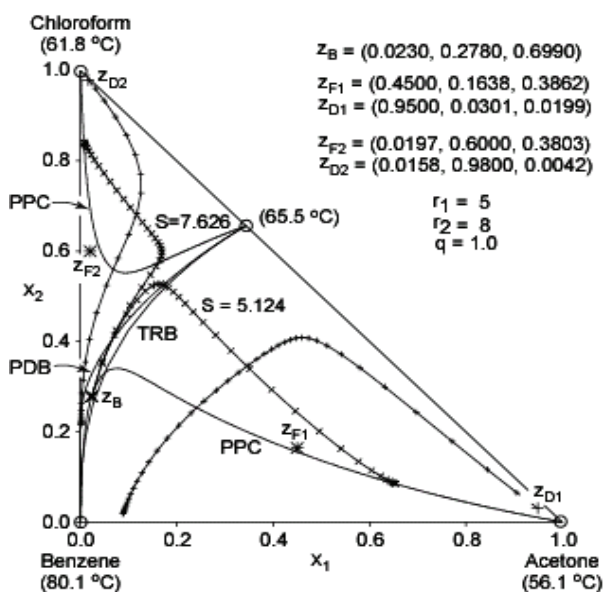


Rys. 4.5. Zachowanie się profili składu półkowej kolumny odpędowej, gdy z_B leży pomiędzy TRB i PDB

Fig. 4.5. Behavior of composition profiles for staged stripper, when z_B lies between TRB and PDB

Profile składu kolumny odpędowej zachowują się w odmienny sposób. Dla pewnej krytycznej wartości stosunku orosienia S_{cr} profil składu tej kolumny ma drugi punkt pinchu (patrz rys. 4.5), który jest położony na niestabilnej części gałęzi dodatkowej PPC. Jeżeli stosunek orosienia zostanie zwiększony o nieskończenie małą wartość,

profil składu kolumny odpędowej nagle zmieni swój kształt i jego koniec znajdzie się na gałęzi dodatkowej w punkcie stabilnym. Profil składu kolumny dla $S < S_{cr}$ kończy się na gałęzi produktu PPC, podczas gdy dla $S > S_{cr}$ kończy się na gałęzi dodatkowej PPC. Można powiedzieć, że profil składu kolumny odpędowej wykonuje *skok* z gałęzi produktu na gałąź dodatkową albo z jednego obszaru destylacyjnego do drugiego. Oznacza to, że skład destylatu może znajdować się z wklęsłej strony granicy TRB albo po wypukłej stronie granicy PDB (rys. 4.6). Jeżeli separatorysa jest niestabilna (jak dla roztworu aceton–*i*-propanol–woda), tylko profil składu kolumny wzmacniającej może wykonać skok z jednej gałęzi PPC na drugą. Jeżeli skład destylatu znajduje się pomiędzy granicami TRB i PDB, skład cieczy wyczerpanej może leżeć po wklęsłej stronie granicy TRB albo po wypukłej stronie granicy PDB. Wartości krytyczne stosunków orosienia i odparowania mogą być określone przez badania parametryczne. Metoda estymacji tych wartości została zaproponowana przez Wahnschaffta i innych [104]. Krytyczna wartość stosunku orosienia albo odparowania zmniejsza się, gdy punkt składu produktu przesuwa się od TRB w kierunku do PDB.



Rys. 4.6. Profile składu o wspólnym składzie produktu z_B i dwóch składach destylatu z_D znajdujących się w różnych obszarach destylacyjnych

Fig. 4.6. Composition profiles for common bottoms composition z_B and two distillate compositions located in different separation regions

Jeżeli skład destylatu albo cieczy wyczerpanej jest położony z wklęsłej strony TRB (rys. 4.1), profile składu zaczynające się w tym punkcie w całości znajdują się po tej samej stronie granicy i kończą się na gałęzi produktu PPC. Dla wykonalnego roz-

działu drugi produkt kolumny rektyfikacyjnej musi zatem leżeć po tej samej stronie TRB co pierwszy. Gdy skład produktu występuje po wypukłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork, kształt krzywej pinchu zmienia się, ale profil składu pozostaje w całości po tej samej stronie granicy i kończy się na gałęzi produktu, która łączy różne węzły. W takim przypadku skład drugiego produktu musi leżeć po tej samej stronie PDB co skład pierwszego.

4.4. Zależności pomiędzy granicami destylacyjnymi

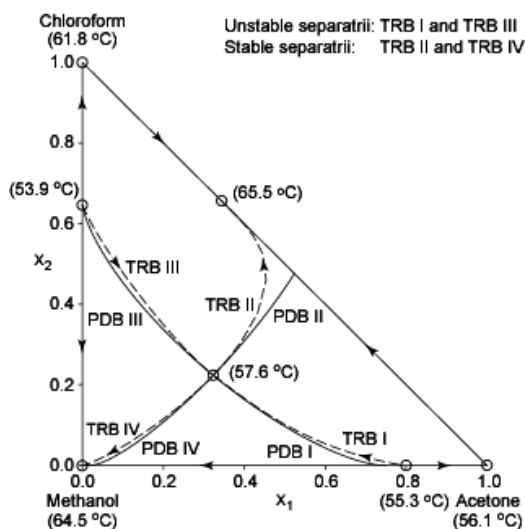
Dla kolumny półkowej granice TRB oraz PDB zaczynające się w tym samym azeotropie siodłowym wyznaczają dwa obszary destylacyjne, które się nakładają. Jeden z obszarów leży po wklęsłej stronie PDB, a drugi po wypukłej stronie TRB. Rejon pomiędzy TRB i PDB jest wspólną częścią dwóch obszarów. W przypadku separatory stabilnej (TRB), jeśli skład cieczy wyczerpanej znajduje się pomiędzy TRB i PDB, skład destylatu może się znajdować po wklęsłej stronie TRB albo po wypukłej stronie PDB (patrz rys. 4.6). Oczywiście nie wszystkie punkty składu destylatu są osiągalne dla wybranego składu cieczy wyczerpanej. Przypadek separatory niestabilnej i profilu składu dla kolumny wzmacniającej jest podobny.

Dla kolumny wypełnionej granice destylacyjne prosta i pitchfork, zaczynające się w tym samym azeotropie siodłowym, tworzą dwa podobne obszary destylacyjne. Ponieważ PDB dla kolumny półkowej i wypełnionej są identyczne oraz granice całkowitego powrotu i destylacji prostej znajdują się po wklęsłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork, naturalne jest pytać o związki pomiędzy nimi. Dla separatory stabilnych granica destylacji prostej jest położona pomiędzy granicą całkowitego powrotu i granicą destylacyjną pitchfork oraz może być z każdej strony przekroczona przez profil składu półkowej kolumny odpędowej. W przypadku separatory niestabilnych granica całkowitego powrotu leży pomiędzy granicą destylacyjną pitchfork i granicą destylacji prostej oraz może być z każdej strony przekroczona przez profil składu wypełnionej kolumny wzmacniającej [52, 55].

4.5. Mieszaniny z wieloma azeotropami

Efekty związane z nakładaniem się obszarów destylacyjnych w roztworach z wieloma azeotropami opisał Królikowski [51, 52, 55]. Przedstawimy je dla kolumny półkowej, gdyż sytuacja dla kolumny wypełnionej z odnoszącą się do niej granicą destylacji prostej jest podobna. Dla przypadku trójskładnikowego azeotropu siodłowego (patrz rys. 4.7) cztery granice całkowitego powrotu łączą siodło z węzłami. Granice całkowitego

powrotu i pitchfork wyznaczają cztery nakładające się obszary destylacyjne. Profile składu mogą wykonywać skok tylko wtedy, gdy skład produktu jest położony pomiędzy odpowiednią parą granic destylacyjnych (np. TRB I oraz PDB I). Potrzebne są jednak dodatkowe informacje, aby określić, które z profili składu mogą to zrobić. Dla stabilnej separatrasy (TRB II i TRB IV) skok wykonuje profil składu kolumny odpędowej, tzn. skład destylatu może znajdować się w obszarze po wklęsłej stronie granicy całkowitego powrotu albo w obszarze po wypukłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork. W przypadku separatrasy niestabilnej (TRB I oraz TRB III) skok wykonuje profil składu kolumny wzmacniającej. Na rysunku 4.7 granice TRB I oraz TRB III zostały zniekształcone, w celu poprawienia przejrzystości wykresu (w rzeczywistości znajdują się one blisko PDB I i PDB III odpowiednio). Dwa obszary odpowiadające za skoki profili składu kolumny odpędowej rozciągają się po przeciwnych stronach trójskładnikowego siódła, podobnie jak dwa obszary dla skoków profili składu kolumny wzmacniającej.

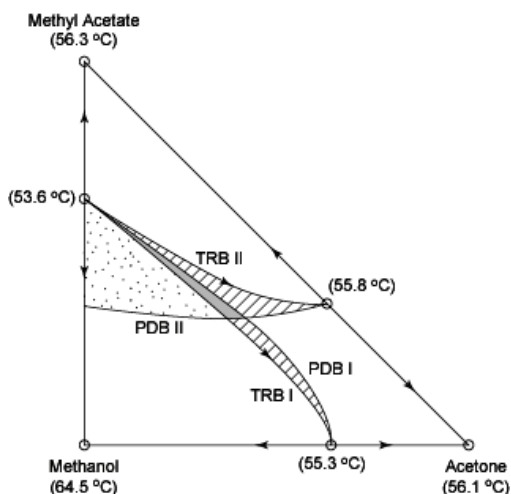


Rys. 4.7. Granice destylacyjne dla trójskładnikowego azeotropu siódłowego
(TRB I i TRB II zostały zniekształcone)

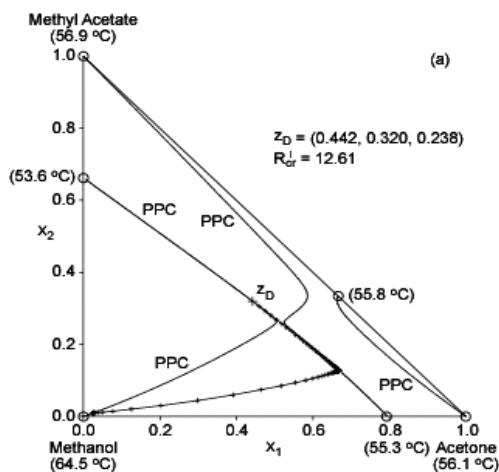
Fig. 4.7. Distillation boundaries for ternary saddle azeotrope
(TRB I and TRB II have been distorted)

Czasami rejony pomiędzy różnymi parami granic TRB i PDB nakładają się. Wtedy granice oddziałują pomiędzy sobą na dwa możliwe sposoby. Te oddziaływania pokazane zostaną dla mieszaniny aceton–octan metylu–metanol. Dla tego roztworu granice całkowitego powrotu są separatrasami niestabilnymi i w rezultacie występują dwa obszary odpowiedzialne za skoki profili składu kolumny wzmacniającej. Jeden z nich rozciąga się pomiędzy granicami TRB I i PDB I, a drugi pomiędzy TRB II i PDB II (rys. 4.8 – rysunek został zniekształcony w celu poprawy przejrzystości). Pierwszy rodzaj oddziaływania

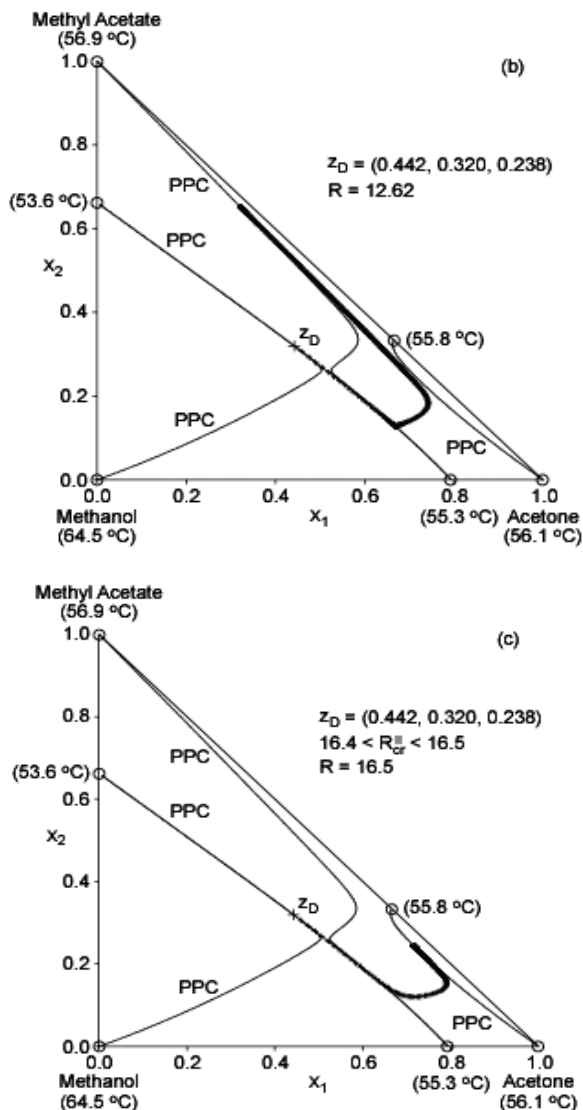
występuje wówczas, gdy przez rejon pomiędzy granicą całkowitego powrotu i odpowiadającą jej granicą destylacyjną pitchfork przechodzi inna granica całkowitego powrotu. Na przykład TRB I przechodzi przez rejon położony pomiędzy granicami TRB II i PDB II. Normalnie dla dowolnego składu destylatu z całego rejonu pomiędzy TRB II i PDB II profil składu kolumny wzmacniającej powinien wykonać skok, lecz nie robi tego dla składu destylatu położonego na polu ograniczonym przez TRB I, PDB II oraz krawędź octan metylu–metanol przestrzeni składu (pole kropkowane na rys. 4.8).



Rys. 4.8. Oddziaływania pomiędzy granicami (rysunek został zniekształcony)
Fig. 4.8. Interactions of boundaries (the Figure has been distorted)



Rys. 4.9. Profile składu kolumny wzmacniającej dla roztworu aceton–octan metylu–metanol: (a) $R = 12,61$
Fig. 4.9. Rectifying composition profiles for acetone–methyl acetate–methanol mixture: (a) $R = 12,61$



Rys. 4.9. Profile składu kolumny wzmacniającej dla roztworu aceton-octan metylu-metanol:

(b) $R = 12.62$, (c) $R = 16,5$

Fig. 4.9. Rectifying composition profiles for acetone-methyl acetate-methanol mixture:

(b) $R = 12.62$, (c) $R = 16.5$

Drugi rodzaj oddziaływania występuje we wspólnej części trzech obszarów destylacyjnych. Ta wspólna część jest ograniczona przez TRB I, PDB I oraz PDB II (szare pole na rys. 4.8). Jeżeli skład destylatu, np. $z_D = (0,442, 0,320, 0,238)$ znajduje się na tym polu, to profil składu kolumny wzmacniającej będzie wykonywał skok dwukrot-

nie dla dwóch różnych wartości stosunku orosienia, jak pokazano to na rys. 4.9a–c. Dla wartości krytycznej stosunku orosienia $R_{cr}^I = 12,61$, profil składu kolumny wzmacniającej wykonuje skok z gałęzi produktu PCC na jedną z gałęzi dodatkowych, która łączy wierzchołek czystego octanu metylu z azeotropem binarnym aceton–metanol. Następnie dla R_{cr}^{II} ($16,4 < R_{cr}^{II} < 16,5$) profil składu kolumny wzmacniającej wykonuje skok z gałęzi dodatkowej na inną gałąź dodatkową, która łączy wierzchołek czystego acetonu z azeotropem aceton–octan metylu.

4.6. Reguły obszarów destylacyjnych

Na podstawie omówionych obserwacji zostały sformułowane przez autora [52, 53, 55] następujące reguły określania obszarów destylacyjnych:

- Obszary destylacyjne są określone przez granice destylacyjne całkowitego powrotu i pitchfork dla kolumn półkowych oraz granice destylacji prostej i pitchfork dla kolumny wypełnionej. Obszary destylacyjne nie są rozłączne, lecz nakładają się.
- Wszystkie granice destylacyjne (TRB, SDB i PDB) mają swój początek w tym samym azeotropie siodłowym. Granice całkowitego powrotu i destylacji prostej zawsze kończą się w tym samym węźle. Natomiast granica destylacyjna pitchfork może kończyć się w tym samym węźle co pozostałe granice albo przecinać brzeg obszaru destylacyjnego lub brzeg przestrzeni składu.
- Gdy granica destylacyjna pitchfork kończy się w tym samym węźle co granice destylacji prostej i całkowitego powrotu, wtedy odległości pomiędzy granicami są małe. W przeciwnym razie odległości pomiędzy granicami pitchfork oraz całkowitego powrotu lub destylacji prostej mogą być duże.
- Dla stabilnych separatrys granica destylacji prostej leży pomiędzy granicami całkowitego powrotu i pitchfork. Dla niestabilnych separatrys granica całkowitego powrotu leży pomiędzy granicami destylacji prostej i pitchfork.

Podane niżej reguły odnoszą się do kolumn półkowych. Dla kolumn wypełnionych należy zastąpić granicę całkowitego powrotu przez granicę destylacji prostej. Jeżeli mieszanina ma tylko jeden azeotrop binarny typu siódło, to mamy dwie możliwości:

- Jeżeli skład cieczy wyczerpanej jest położony pomiędzy granicami destylacyjnymi całkowitego powrotu i pitchfork oraz TRB jest stabilną separatryszą, to skład destylatu może znajdować się po wklęsłej stronie granicy całkowitego powrotu albo po wypukłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork. Jeśli skład cieczy wyczerpanej jest umieszczony po wklęsłej stronie granicy całkowitego powrotu albo po wypukłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork, to skład de-

stylatu musi się znajdować po tej samej stronie odpowiedniej granicy destylacyjnej (w tym samym obszarze destylacyjnym).

- Jeżeli skład destylatu jest położony pomiędzy granicami destylacyjnymi całkowitego powrotu i pitchfork oraz TRB jest niestabilną separatryszą, to skład cieczy wyczerpanej może znajdować się po wklęsłej stronie granicy całkowitego powrotu albo po wypukłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork. Jeśli skład destylatu umieszczono po wklęsłej stronie granicy całkowitego powrotu albo po wypukłej stronie granicy destylacyjnej pitchfork, to skład cieczy wyczerpanej musi się znajdować po tej samej stronie odpowiedniej granicy destylacyjnej (w tym samym obszarze destylacyjnym).

Dodatkowe reguły pozwalają przewidzieć zachowanie się profili składu dla rozтворów z wieloma azeotropami:

- Dla trójskładnikowego azeotropu typu siodłowego istnieją cztery pary odpowiadających sobie granic całkowitego powrotu oraz pitchfork i w rezultacie cztery nakładające się obszary destylacyjne. Reguły dla każdej pary są takie same jak w przypadku binarnych azeotropów typu siodło. Dwa rejonu odpowiadające za skok profilu składu kolumny odpędowej rozciągają się w przeciwnych kierunkach od azeotropu trójskładnikowego, podobnie jak dwa pola związane ze skokiem profilu składu kolumny wzmacniającej.
- Jeżeli odpowiadająca sobie para granic całkowitego powrotu oraz pitchfork jest przecinana przez jakąś inną granicę całkowitego powrotu, a skład produktu leży pomiędzy granicami tworzącymi parę oraz po wklęsłej stronie tej innej granicy całkowitego powrotu, to drugi produkt kolumny rektyfikacyjnej musi znajdować się z tej samej strony innej granicy całkowitego powrotu co pierwszy produkt.
- Jeżeli pola pomiędzy dwoma parami odpowiadających sobie granic całkowitego powrotu i pitchfork nakładają się, przy czym obydwie granice TRB są separatryszami tego samego typu (tzn. obie są stabilne lub obie są niestabilne) oraz skład produktu (odpowiedniego do typu separatrysy) leży w części wspólnej obu par granic (tzn. w części wspólnej trzech obszarów destylacyjnych), to profil składu zaczynający się w tym punkcie może wykonać skok dwukrotnie i drugi produkt kolumny rektyfikacyjnej może znajdować się w trzech różnych rejonach destylacyjnych.

Zwrot „skład produktu (destylatu lub cieczy wyczerpanej) może (lub musi) leżeć w obszarze destylacyjnym” w regułach podanych w tym podrozdziale nie oznacza, że może on być umieszczony w każdym punkcie tego rejonu.

W literaturze termin *obszar destylacyjny* oznacza podprzestrzeń przestrzeni składu wyznaczoną przez rodzinę linii destylacyjnych łączących ten sam węzeł stabilny, z tym samym węzłem niestabilnym. Obszary destylacyjne znalezione za pomocą podanych reguł nie spełniają wymagań definicji. Dlatego będziemy je nazywać *podstawowymi obszarami destylacyjnymi*.

4.7. Algorytm wyznaczania podstawowych obszarów destylacyjnych

Reguły dla obszarów destylacyjnych oraz struktury klasyfikacji Serafimova diagramów VLE umożliwiają sformułowanie algorytmu wyznaczania podstawowych obszarów destylacyjnych dla mieszanin trójskładnikowych. Struktury odwzorowań krzywych pozostałości i linii destylacyjnych można przedstawić za pomocą grafów. W tym przypadku czyste składniki oraz azeotropy będą reprezentowane przez wierzchołki grafu, a łączące je brzegi przestrzeni składu i granice destylacyjne przez krawędzie grafu. Ta reprezentacja umożliwia użycie podstawowych pojęć i metod teorii grafów i w efekcie upraszcza zarówno opis algorytmu, jak i jego komputerową implementację. Algorytmy wyznaczania podstawowych obszarów destylacyjnych dla poszczególnych typów kolumn będą się różnić tylko rozpatrywanymi granicami (TRB dla kolumny półkowej i SDB dla kolumny wypełnionej). Dlatego zostanie podany tylko jeden z nich.

Dla kolumny półkowej postać algorytmu sformułowanego przez autora [53–55] jest następująca:

- (1) Jeśli w mieszaninie występują azeotropy typu siodłowego, idź do kroku 3.
- (2) Podstawowym obszarem destylacyjnym jest cała przestrzeń składu (mieszanina jest klasy 0, 1.0-1a, 1.0-1b albo 2.0-1). Koniec algorytmu.
- (3) Dla wszystkich azeotropów siodłowych wyznacz granice TRB_i ($i = 1, 2, \dots, n_S$) przy czym $n_S = n_{BS} + 4n_{TS}$, gdzie n_{BS} jest liczbą azeotropów binarnych typu siodłowego, a n_{TS} – liczbą azeotropów trójskładnikowych typu siodłowego).
- (4) Znajdź wszystkie obszary destylacyjne A_j ($j = 1, 2, \dots, m$) określone przez granice całkowitego powrotu TRB_i oraz brzegi przestrzeni składu. Użyj algorytmu opisanego przez Rooksa i innych [76].
- (5) Spośród obszarów A_j wybierz ten, który zawiera punkt składu surowca z_F . Oznacz go jako A_F .
- (6) Jeśli brzeg obszaru A_F nie zawiera żadnej z granic TRB_i , to obszar A_F jest podstawowym obszarem destylacyjnym (np. mieszaniną klasy 1.1-1a) i algorytm się kończy.
- (7) Jeśli istnieje granica TRB_i , która należy do brzegu obszaru A_F i łączy dwa azeotropy typu siodłowego (mieszanina jest klasy 3.1-3a), algorytm nie może określić podstawowego obszaru destylacyjnego i kończy działanie.
- (8) Dla każdej granicy TRB_i należącej do brzegu obszaru A_F znajdź odpowiadającą jej granicę PDB_i i wykonaj następujące operacje:
 - (a) Jeśli granica PDB_i przecina się z granicą TRB_k różną od TRB_i , dołącz ich punkt przecięcia P do zbioru wierzchołków grafu. Następnie część granicy PDB_i zawartą pomiędzy punktem przecięcia P i tworzącym ją azeotropem dołącz do zbioru krawędzi grafu. Przejdź do kroku (d).
 - (b) Jeśli granica PDB_i przecina brzeg przestrzeni składu w punkcie P , który nie jest czystym składnikiem lub azeotropem typu węzeł, to dołącz punkt prze-

cięcia do zbioru wierzchołków grafu, a granicę PDB_i do zbioru krawędzi grafu. Przejdź do kroku (d).

(c) Granicę PDB_i dołącz do zbioru krawędzi grafu. Idź do kroku (e).

(d) Ze zbioru krawędzi grafu usuń krawędź podzieloną przez punkt przecięcia P (tj. TRB_k albo odcinek brzegu przestrzeni składu). Następnie dołącz obie części podzielonej krawędzi do zbioru krawędzi grafu.

(e) W zmodyfikowanym grafie znajdź najkrótszy cykl elementarny (definicję cyklu elementarnego podano w podrozdziale 12.2 Dodatków), w skład którego wchodzi TRB_i oraz stowarzyszona z nią PDB_i albo jej część. Podzbiór B przestrzeni składu ograniczony przez ten cykl jest wspólną częścią dwóch obszarów destylacyjnych.

(f) Jeśli część wspólna B nie jest zawarta w obszarze A_F to dołącz ją do obszaru A_F tj. $A_F = A_F \cup B$.

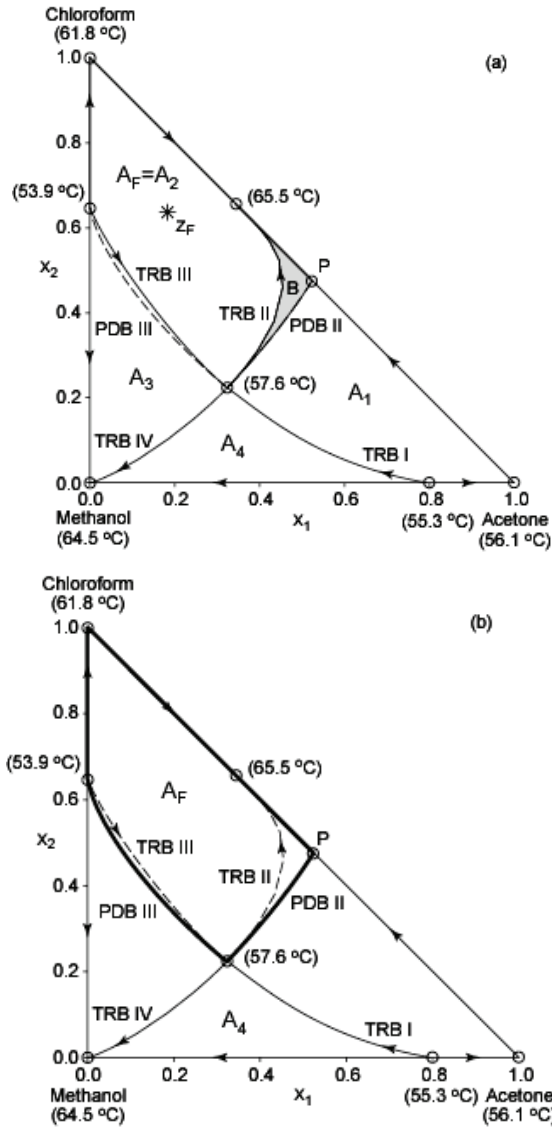
(9) A_F jest szukanym podstawowym obszarem destylacyjnym. Algorytm kończy działanie.

Algorytm jest poprawny dla dowolnych mieszanin (wg klasyfikacji Serafimowa) z wyjątkiem mieszaniny klasy 3.1-3a. W roztworze tego typu granica destylacyjna prosta lub całkowitego powrotu łączy ze sobą dwa azeotropy typu siodłowego. Do tej pory nie potwierdzono istnienia takich mieszanin w rzeczywistości. Znajdowanie podstawowych obszarów destylacyjnych polega na modyfikacji obszarów destylacyjnych (określonych przez rodziny linii destylacyjnych) albo obszarów krzywych pozostałości, które mogą być wyznaczone dla roztworów zawierających dowolną liczbę składników (Rooks [76]). Dlatego powinno być możliwe uogólnienie algorytmu na mieszaniny wieloskładnikowe. Działanie algorytmu przedstawimy dla roztworów dwóch różnych klas.

Przykład 1. *Roztwór aceton–chloroform–metanol (klasa 3.1-4)*

Zaczynamy od kroku 1. Ponieważ rozważana mieszanina jest trójskładnikowym azeotropem typu siodło (rys. 4.7), więc przechodzimy do kroku 3 i znajdujemy cztery granice TRB_i . W kroku 4 dostajemy cztery obszary destylacyjne A_i wyznaczone przez granice całkowitego powrotu TRB_i oraz przez brzegi przestrzeni składu. Następnie idziemy do kroku 5, gdzie wybieramy obszar (będziemy go oznaczać przez A_F) zawierający punkt składu surowca z_F (rys. 4.10a). W celu zwiększenia przejrzystości granica TRB_3 na rys. 4.10a i 4.10b jest zniekształcona. Krok 6 nie jest wykonywany, ponieważ w skład brzegu obszaru wchodzi granice TRB_2 oraz TRB_3 . Także krok 7 jest pomijany, bo obie granice TRB_2 oraz TRB_3 łączą trójskładnikowy azeotrop siodłowy z binarnymi azeotropami typu węzeł. Natomiast krok 8 wykonywany jest dwukrotnie. Najpierw dla granicy TRB_2 określamy odpowiadającą jej granicę PDB_2 . Krok (a) jest pomijany, gdyż żadna granica TRB_k nie przecina granicy PDB_2 . Ponieważ granica PDB_2 przecina brzeg przestrzeni składu w punkcie P (rys. 4.10a), który nie jest ani czystym składnikiem, ani azeotropem typu węzeł, więc wykonujemy krok (b). Punkt przecięcia P dołączamy do zbioru wierzchołków grafu, a granicę PDB_2 do zbioru krawędzi grafu. Następnie idziemy

do kroku (d). Odcinek brzegu przestrzeni składu określony przez wierzchołek czystego acetonu i azeotrop aceton–chloroform usuwamy ze zbioru krawędzi grafu. Następnie



Rys. 4.10. Wyznaczanie podstawowego obszaru destylacyjnego (przykład 1):

(a) część wspólna B dwóch obszarów destylacyjnych na rysunkach (a) i (b).

(b) brzeg podstawowego obszaru destylacyjnego TRB_3 została zniekształcona

Fig. 4.10. Determination of primary distillation region (Example 1): (a) common part B of two distillation regions A_1 and A_2 . (b) The border of primary distillation region.

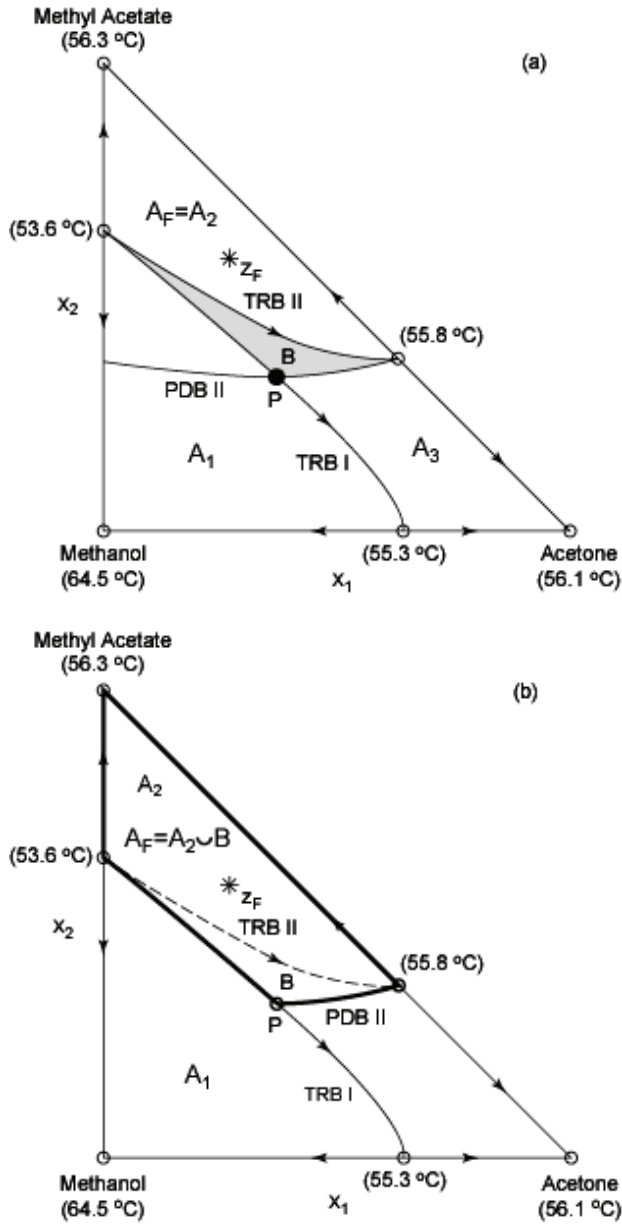
TRB_3 has been distorted in figure (a) and (b)

obie podzielone przez punkt P części tego odcinka dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Przechodzimy do kroku (e). Najkrótszy cykl elementarny, zawierający granice TRB_k i PDB_2 , reprezentuje brzeg wspólnej części B dwóch podstawowych obszarów destylacyjnych. Idziemy do kroku (f). Zbiór B nie jest podzbiorem zbioru A_F , dodajemy zatem B do A_F , co oznacza, że $A_F = A_F \cup B$. Krok 8 powtarzamy dla granicy PDB_3 . Po jego wykonaniu A_F jest poszukiwanym obszarem destylacyjnym (rys. 4.10b). Algorytm się kończy.

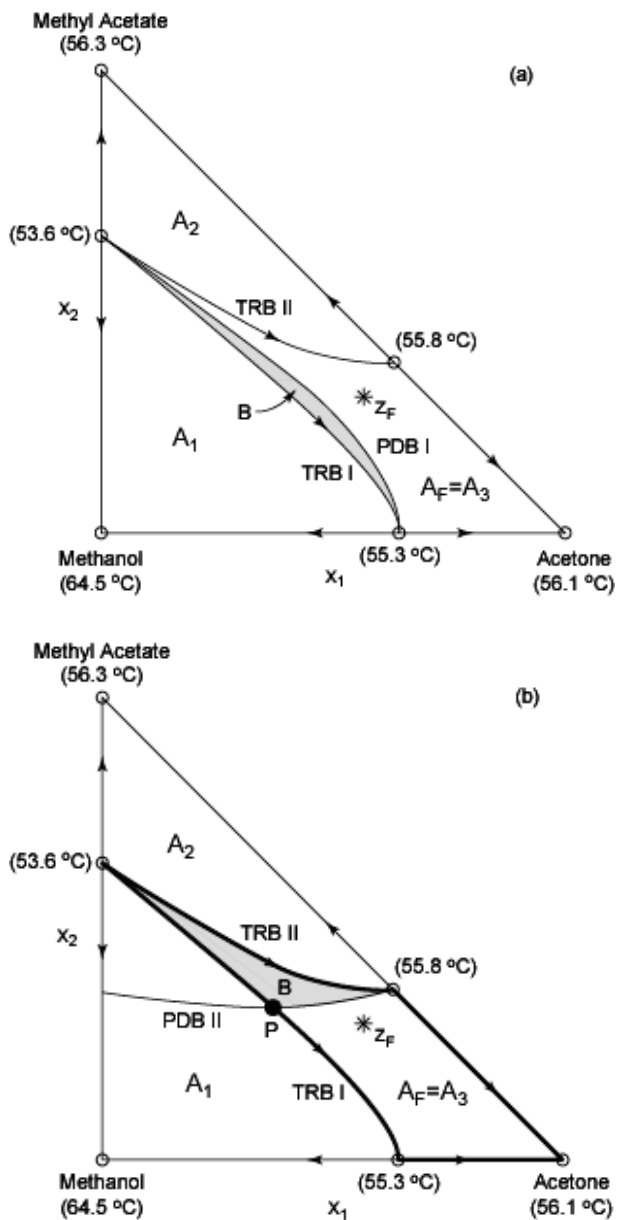
Przykład 2. *Roztwór aceton–octan metylu–metanol (klasa 3.0-2)*

A. Rozważana mieszanina ma dwa binarne azeotropy siodłowe (aceton–metanol oraz aceton–octan metylu). Dlatego z kroku 1 przechodzimy do kroku 3 i znajdujemy dwie granice TRB_i . Wykonując krok 4, dostajemy trzy obszary destylacyjne A_i wyznaczone przez granice TRB_i oraz przez brzegi przestrzeni składu. Następnie w kroku 5 wybieramy obszar (będziemy go oznaczać przez A_F) zawierający punkt składu surowca z_F (patrz rys. 4.11a). Dla zwiększenia przejrzystości rysunki 4.11a i 4.11b zostały zmniejszone. Krok 6 nie jest wykonywany, ponieważ w skład brzegu obszaru wchodzi granica TRB_2 . Także krok 7 jest pomijany, gdyż granica TRB_2 łączy azeotrop siodłowy z azeotropem typu węzeł. Wykonujemy krok 8, gdyż granica TRB_2 należy do brzegu obszaru A_F . Znajdujemy odpowiadającą jej granicę PDB_2 . Ponieważ granice PDB_2 i TRB_1 przecinają się w punkcie P (patrz rys. 4.11a), więc idziemy do kroku (a). Punkt przecięcia P dołączamy do zbioru wierzchołków grafu. Część granicy PDB_2 zawartą pomiędzy punktem P oraz azeotropem aceton–octan metylu dołączamy do zbioru krawędzi grafu. Idziemy do kroku (d). Granicę TRB_1 usuwamy ze zbioru krawędzi grafu. Obie części podzielonej przez punkt P granicy TRB_1 dołączamy do zbioru krawędzi grafu. Przechodzimy do kroku (e). Najkrótszy cykl elementarny zawierający granicę TRB_2 oraz część granicy PDB_2 (leżącą pomiędzy punktem przecięcia P oraz punktem azeotropowym aceton–octan metylu) reprezentuje brzeg części wspólnej B dwóch obszarów destylacyjnych. Następnie idziemy do kroku (f). Ponieważ wspólna część B dwóch obszarów destylacyjnych nie jest podzbiorem zbioru A_F , więc dodajemy B do A_F , tzn. $A_F = A_F \cup B$. Zbiór A_F jest wyznaczonym podstawowym obszarem destylacyjnym. Algorytm kończy się.

B. Początkowe kroki algorytmu są identyczne z tymi w przypadku A. Z tego powodu pomijamy je, zaczynając opis od kroku 5. Wybieramy obszar zawierający punkt składu surowca z_F (tj. A_3 na rys. 4.12a) i oznaczamy go jako A_F . Krok 6 nie jest wykonywany, gdyż brzeg obszaru A_F zawiera dwie granice destylacyjne: TRB_1 i TRB_2 . Krok 7 jest również pomijany, ponieważ obie granice TRB_1 i TRB_2 łączą binarny azeotrop siodłowy z binarnym azeotropem typu węzeł. Z drugiej strony krok 8 jest wykonywany dwa razy. Za pierwszym razem dla granicy TRB_1 znajdujemy odpowiadającą jej granicę PDB_1 . Krok (a) nie jest wykonywany, gdyż granicy PDB_1 nie przecina żadna granica TRB_k . Podobnie krok (b) jest pomijany, ponieważ PDB_1 kończy się



Rys. 4.11. Wyznaczanie podstawowego obszaru destylacyjnego (przykład 2, przypadek A):
 (a) część wspólna B dwóch obszarów destylacyjnych. Rysunek został zniekształcony,
 (b) brzeg podstawowego obszaru destylacyjnego. Rysunek został zniekształcony
 Fig. 4.11. Determination of the primary distillation region (Example 2, Case A):
 (a) common part B of two distillation regions. The figure has been distorted,
 (b) the border of primary distillation region. The figure has been distorted



Rys. 4.12. Część wspólna obszarów destylacyjnych (przykład 2, przypadek B):

(a) A_1 i A_3 , (b) A_2 i A_3 oraz brzeg podstawowego obszaru destylacyjnego.

TRB₃ została zniekształcona

Fig. 4.12. Common part of distillation regions (Example 2, Case B):

(a) A_1 and A_3 , (b) A_2 and A_3 as well as the border of primary distillation region.

TRB₃ has been distorted

w punkcie azeotropowym octan metylu–metanol. Idziemy do kroku (c). Granicę PDB_1 dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Następnie przechodzimy do kroku (e). Najkrótszy cykl elementarny zawierający granice TRB_1 oraz PDB_1 reprezentuje brzeg części wspólnej B dwóch obszarów destylacyjnych. Krok (f) nie jest wykonywany, ponieważ zbiór B jest podzbiorem zbioru A_F . Powtarzamy krok 8 dla granicy TRB_2 . Odpowiednie kroki są dokładnie takie same jak w przypadku A, z wyjątkiem kroku (f), który nie jest wykonywany, ponieważ zbiór B jest podzbiorem zbioru A_F (patrz rys. 4.12b). W konsekwencji podstawowy obszar destylacyjny jest identyczny z obszarem destylacyjnym A_F . Algorytm się kończy.

5. Kształt linii destylacyjnych

W klasyfikacji odwzorowań równowagi para–ciecz nie bierze się pod uwagę różnorodnych kształtów, jakie mogą mieć linie destylacyjne, gdyż otrzymalibyśmy dużą liczbę różnych typów wykresów. Badanie kształtów linii destylacyjnych można jednak ograniczyć do komórek elementarnych i wybrać do rozważań:

- (1) mieszaninę zeotropową klasy 0.0-1 (komórka elementarna I – trójkątna),
- (2) mieszaninę klasy 1.0-2 z jedną granicą destylacyjną (kombinacja dwóch komórek elementarnych I),
- (3) mieszaninę klasy 1.0-1a z jednym azeotropem binarnym typu węzeł (komórka elementarna II – rombowa),
- (4) mieszaninę klasy 1.0-1b z jednym azeotropem binarnym typu węzeł (komórka elementarna III – trapezowa),
- (5) mieszaninę klasy 2.0-1 z dwoma azeotropami binarnymi typu węzeł (komórka elementarna IV – pentagonalna).

Wyniki analizy tych roztworów szczegółowo opisali Kiva i inni [43]. Dodatkowe informacje podali Reshetov i inni [74] oraz Kiva [40, 41]. Przedstawimy je pokrótce.

Współczynnik równowagi l -tego składnika

$$K_l = \frac{y_l}{x_l} \quad (5.1)$$

jest funkcją składu roztworu. W przestrzeni składu można zatem rozważać linie współczynników równowagi

$$K_l(\mathbf{x}) = 1 \quad (5.2)$$

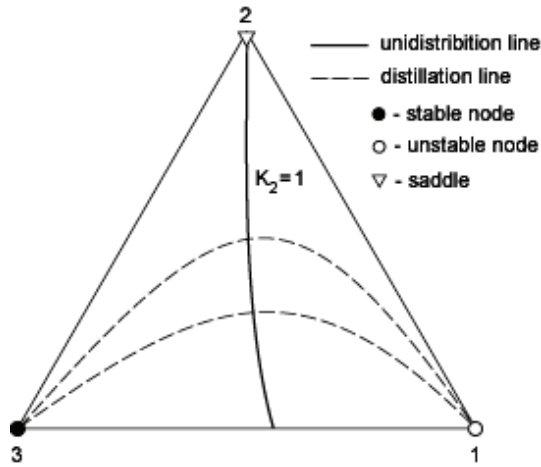
dla poszczególnych składników ($l = 1, 2, 3$). Nazywane są *liniami jednostkowej równowagi*. Azeotrop binarny tworzy dwie linie jednostkowej równowagi, a azeotrop trójskładnikowy – trzy. Czysty składnik może tworzyć jedną linię jednostkowej równowagi albo nie tworzyć żadnej. Biorąc stosunek współczynników równowagi składników k oraz l , dostajemy współczynnik lotności względnej tych składników

$$\alpha_{kl} = \frac{K_k}{K_l} = \frac{y_k x_l}{x_k y_l} \quad (5.3)$$

Dla mieszanin nieidealnych współczynnik lotności względnej jest funkcją składu mieszaniny. Można więc rozpatrywać w przestrzeni składu linie

$$\alpha_{kl}(\mathbf{x}) = 1 \quad (5.4)$$

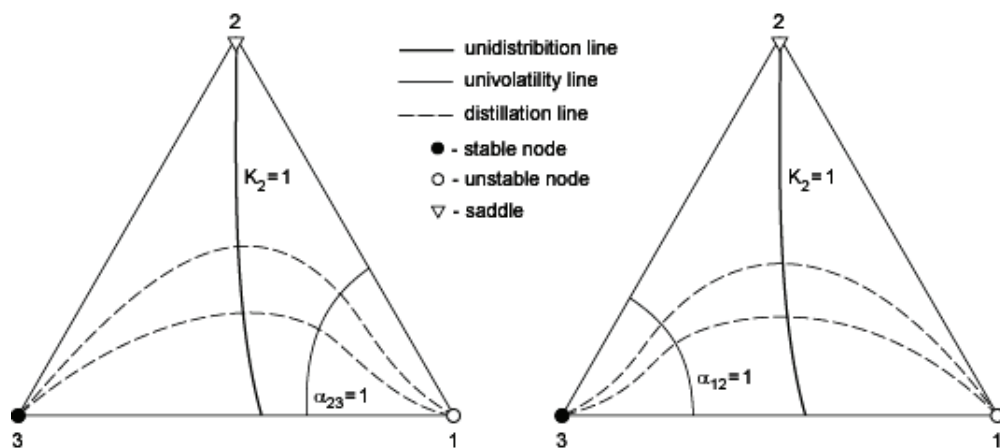
Linie te nazywane są *liniami jednostkowej lotności*. Z azeotropem binarnym jest związana jedna linia jednostkowej lotności, natomiast z azeotropem trójskładnikowym – trzy linie. Mogą również istnieć linie jednostkowej lotności niezwiązane z punktami azeotropowymi. Mogą one występować w mieszaninach zeotropowych. Obecność oraz wzajemne położenie linii jednostkowej równowagi i linii jednostkowej lotności wpływa, oprócz typu komórki elementarnej, na kształt linii destylacyjnych.



Rys. 5.1. Linie destylacyjne w kształcie C dla roztworu klasy 0.0-1
Fig. 5.1. C-shaped distillation lines for mixture of class 0.0-1

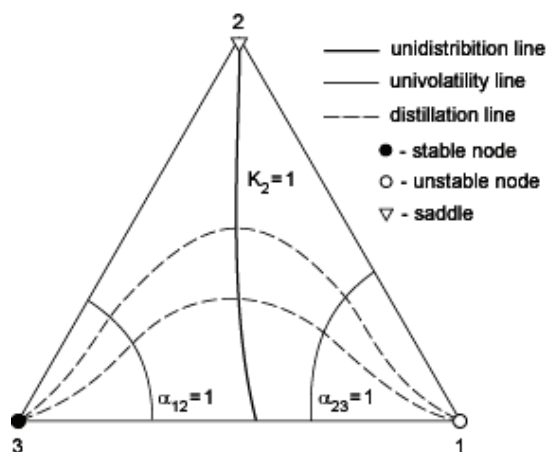
Roztwór zeotropowy klasy 0.0-1 stanowi komórkę elementarną typu I. Jego cechą charakterystyczną jest pojedyncza linia jednostkowej równowagi wychodząca z punktu siodłowego reprezentującego czysty składnik o pośredniej temperaturze wrzenia. Wszystkie linie destylacyjne w tym roztworze mają kształt C, gdy roztwór nie zawiera linii jednostkowej lotności (rys. 5.1). Linia jednostkowej lotności $\alpha_{kl} = 1$ powoduje powstanie, w domkniętym obszarze pomiędzy rozważaną linią a węzłem (stabilnym lub niestabilnym), punktów przegięcia linii destylacyjnych, jeżeli nie występują tam linie $K_k = 1$ albo $K_l = 1$. Rodzina linii destylacyjnych ma wówczas kształt S (rys. 5.2). Punkty przegięcia linii destylacyjnych leżące między węzłem niestabilnym i krzywą jednostkowej lotności są oddalone od tej krzywej o wektor równowagi para–ciecz. W przypadku gdy punkty przegięcia występują pomiędzy węzłem stabilnym a krzywą jednostkowej lotności, to są one położone na tej krzywej. Obydwa opisane przypadki roztworów klasy 0.0-1 z rodzinami linii destylacyjnych w kształcie S

istnieją w rzeczywistości. W przypadku wystąpienia w roztworze dwóch linii jednostkowej lotności każda linia destylacyjna ma dwa punkty przegięcia i cała rodzina ma kształt Ω (rys. 5.3). Roztwór może mieć także pojedynczą linię jednostkowej lotności, której końce znajdują się na tym samym boku przestrzeni składu. Wówczas część linii destylacyjnych przecina linię jednostkowej lotności dwukrotnie i ma kształt Ω , pozostałe zaś mają kształt C (rys. 5.4). Przypadki wystąpienia linii destylacyjnych w kształcie Ω w roztworach klasy 0.0-1 są teoretycznie możliwe, jednak bardzo mało prawdopodobne.



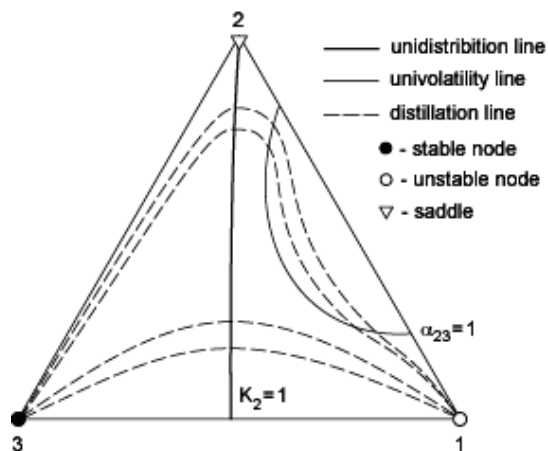
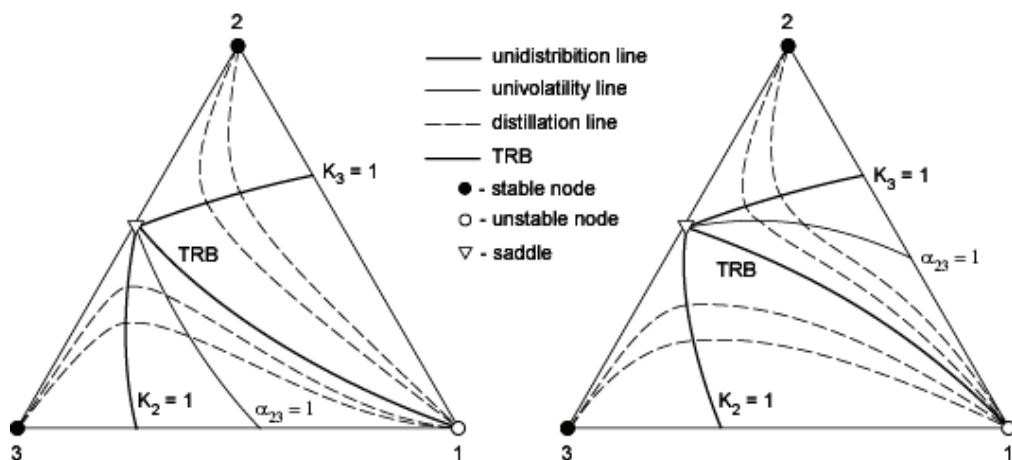
Rys. 5.2. Linie destylacyjne w kształcie S dla roztworu klasy 0.0-1

Fig. 5.2. S-shaped distillation lines for mixture of class 0.0-1



Rys. 5.3. Linie destylacyjne w kształcie Ω dla roztworu klasy 0.0-1

Fig. 5.3. Ω -shaped distillation lines for mixture of class 0.0-1

Rys. 5.4. Linie destylacyjne w kształcie C i Ω dla roztworu klasy 0.0-1Fig. 5.4. C and Ω -shaped distillation lines for mixture of class 0.0-1

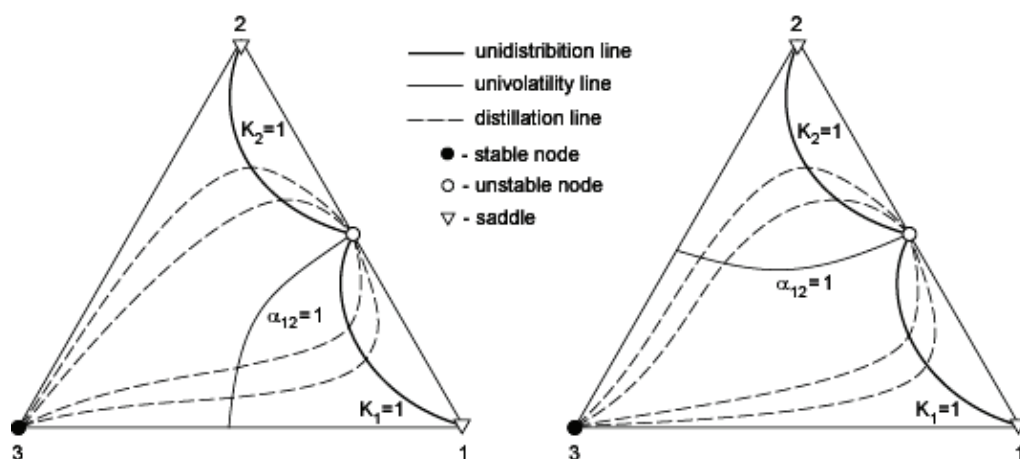
Rys. 5.5. Linie destylacyjne w kształcie C i S dla roztworu klasy 1.0-2

Fig. 5.5. C and S-shaped distillation lines for mixture of class 1.0-2

Mieszana klasa 1.0-2 ma jedną granicę destylacyjną i stanowi kombinację dwóch komórek elementarnych typu I. Charakterystyczne dla tego roztworu są dwie linie jednostkowej równowagi oraz linia jednostkowej lotności, wszystkie wychodzące z azeotropu binarnego (rys. 5.5). Każda z linii jednostkowej równowagi biegnie do innego boku przestrzeni składu leżącego naprzeciw punktu azeotropowego. Linie destylacyjne komórek elementarnych, zawierających wychodzącą z punktu azeotropowego linie jednostkowej lotności, mają kształt S. Linie destylacyjne drugiej komórki natomiast mają kształt C. W roztworze mogą pojawić się dodatkowe linie jednostkowej

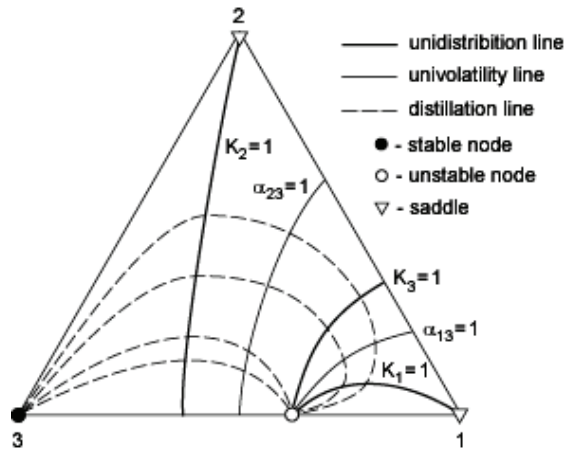
lotności niezwiązane z punktem azeotropowym. Wówczas linie destylacyjne zostaną lokalnie zniekształcone. Jest to możliwe, ale mało prawdopodobne.

Roztwór klasy 1.0-1a, z jednym azeotropem binarnym typu węzeł, jest komórką elementarną II. Elementami charakterystycznymi tej mieszaniny są dwie linie jednostkowej równowagi oraz linia jednostkowej lotności wychodzące z azeotropu binarnego (rys. 5.6). Linie jednostkowej równowagi łączą azeotrop z punktami czystych składników, leżącymi na tym samym brzegu przestrzeni składu co punkt azeotropowy. Linia jednostkowej lotności dochodzi do jednego z boków przestrzeni składu położonych naprzeciw punktu azeotropowego. Te z linii destylacyjnych, które przecinają linię jednostkowej lotności mają kształt S, pozostałe są kształtu C. W tej samej komórce elementarnej występują zatem linie destylacyjne o różnych kształtach. Kształt linii destylacyjnych może ulec lokalnej deformacji wskutek wystąpienia w roztworze dodatkowych linii jednostkowej lotności. Jest to jednak mało prawdopodobne.

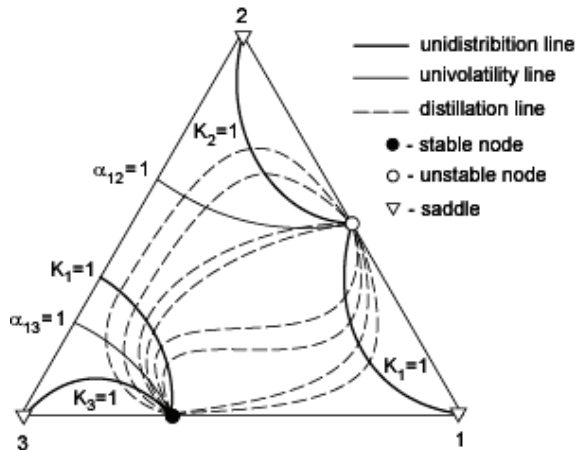


Rys. 5.6. Linie destylacyjne w kształcie C i S dla roztworu klasy 1.0-1a
Fig. 5.6. C and S-shaped distillation lines for mixture of class 1.0-1a

Mieszanina klasy 1.0-1b, z jednym azeotropem binarnym typu węzeł, jest komórką elementarną III. Charakterystyczne dla tego roztworu linie jednostkowej równowagi i linie jednostkowej lotności oraz ich wzajemne położenie pokazano na rys. 5.7. Jedna z linii jednostkowej lotności, mianowicie $\alpha_{23} = 1$, nie jest związana z punktem azeotropowym. Po obydwu stronach każdej z linii jednostkowej lotności znajdują się odpowiadające im linie jednostkowej równowagi. Blokują one możliwość powstania punktów przegięcia linii destylacyjnych. Linie destylacyjne rozpatrywanego roztworu mają kształt U i C. Kształt linii destylacyjnych może ulec lokalnemu zniekształceniu wskutek pojawienia się w roztworze dodatkowych linii jednostkowej lotności. Jest to możliwe, ale mało prawdopodobne.



Rys. 5.7. Linie destylacyjne w kształcie U dla roztworu klasy 1.0-1b
 Fig. 5.7. U-shaped distillation lines for mixture of class 1.0-1b



Rys. 5.8. Linie destylacyjne w kształcie C, S i U dla roztworu klasy 2.0-1
 Fig. 5.8. C, S, and U-shaped distillation lines for mixture of class 2.0-1

Roztwór klasy 2.0-1, z dwoma azeotropami binarnymi typu węzeł, jest komórką elementarną IV. Charakterystyczne dla niego linie jednostkowej równowagi i linie jednostkowej lotności oraz ich wzajemne usytuowanie przedstawiono na rys. 5.8. Linie destylacyjne, które przecinają tylko pojedynczą linię jednostkowej równowagi mają kształt C. Linie jednostkowej lotności sąsiadują z obu stron z odpowiadającymi im liniami jednostkowej równowagi, więc nie powodują powstania punktów przegięcia linii destylacyjnych. Jednak niektóre z linii destylacyjnych przecinają dwa razy po kolei linie jednostkowej równowagi o tym samym indeksie (dotyczące tego samego składnika). Między punktami

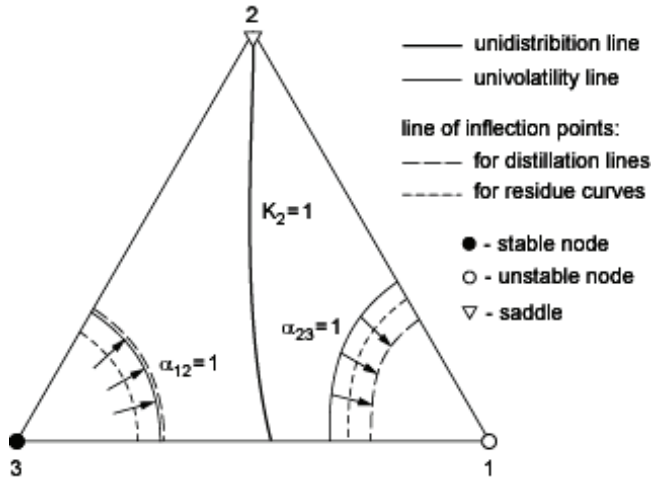
przecięcia na liniach destylacyjnych występuje punkt przegięcia i w konsekwencji są one kształtu S. Pozostałe linie destylacyjne mają kształt U. Kształt linii destylacyjnej rozważanej mieszaniny może ulec lokalnej deformacji wskutek wystąpienia w roztworze dodatkowych linii jednostkowej lotności. Jest to jednak mało prawdopodobne

Komórki elementarne typu II', III' IV' i V nie będą szczegółowo omawiane. Wystarczy tylko wspomnieć, że komórki typu II, III i IV mogą zostać nacięte tak, że wewnątrz pojawia się dodatkowy punkt końcowy, natomiast stary punkt końcowy (węzeł) jest przekształcany w pośredni punkt osobliwy (siodło). W wyniku takiej operacji komórki zostają przekształcone odpowiednio na komórki typu II', III' i IV'. Komórka typu II ma wiązki (rodziny) linii destylacyjnych kształtu C i S, jeżeli zaniedbamy opcjonalne linie jednostkowej lotności generujące lokalne deformacje. Dodatkowo linie destylacyjne kształtu S stopniowo przechodzą w linie destylacyjne kształtu C. Natomiast w komórce typu II' mamy rdzeń złożony z linii destylacyjnych kształtu C i S, który jest otoczony z obu stron przez linie destylacyjne kształtu U. Komórka typu III ma wiązki linii destylacyjnych kształtu C i U (jeżeli pominiemy lokalne deformacje), przy czym linie kształtu U stopniowo przekształcają się na linie kształtu C. Tymczasem powstała z niej komórka typu III' ma jądro złożone z linii destylacyjnych kształtu C i U, które są otoczone z jednej strony przez linie destylacyjne kształtu S, a z drugiej przez bardziej złożone linie destylacyjne kształtu U. W komórce typu IV (jeżeli zaniedbamy lokalne deformacje) występują wiązki linii destylacyjnych, które zmieniają stopniowo kształt, przechodząc od linii U, przez linie C, do linii S i następnie znowu do C. Podobnie jak w poprzednich przypadkach komórka typu IV' ma trzon złożony z linii destylacyjnych U, C, S i C, który otoczony jest z jednej strony przez bardziej złożone linie destylacyjne kształtu U oraz z drugiej strony przez linie destylacyjne kształtu U.

Kształt linii destylacyjnych zależy więc nie tylko od typu komórki elementarnej, ale także od lokalnych cech odwzorowania równowagi para–ciecz wewnątrz danej komórki. Zestawienie możliwych podstawowych kształtów linii destylacyjnych w komórkach elementarnych (bez uwzględnienia mało prawdopodobnych lokalnych zniekształceń) podano w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Podstawowe kształty linii destylacyjnych i krzywych pozostałości

Komórka		Kształty linii destylacyjnych i krzywych pozostałości
Typ	Nazwa	
I	trójkątna	C albo S
II	rombowa	C i S
III	trapezowa	C i U
IV	pentagonalna	C, S i U
II'	pentagonalna	C, S i U
III'	pentagonalna	C, S i U
IV'	heksagonalna	C, S i U



Rys. 5.9. Linie punktów przegięcia dla krzywych pozostałości i linii destylacyjnych
 Fig. 5.9. Lines of inflection points for residue curves and distillation lines

Wszystkie rozważania z tego rozdziału bezpośrednio dotyczą także krzywych pozostałości z jednym tylko zastrzeżeniem. Mianowicie punkty przegięcia krzywych pozostałości leżące między węzłem niestabilnym i krzywą jednostkowej lotności są oddalone od krzywej $\alpha_{kl} = 1$ o część długości wektora równowagi para–ciecz (w kierunku wyznaczonym przez ten wektor). W przypadku gdy punkty przegięcia występują pomiędzy węzłem stabilnym a krzywą jednostkowej lotności, są one oddalone od krzywej $\alpha_{kl} = 1$ o część długości wektora równowagi para–ciecz (w kierunku przeciwnym do wyznaczonego przez ten wektor). Zbiory punktów przegięcia krzywych pozostałości oraz linii destylacyjnych w odniesieniu do linii jednostkowej lotności przedstawiono na rys. 5.9.

6. Struktura zbioru składu produktów

6.1. Zbiory składu produktów

Strukturę różnych zbiorów składu produktów procesu rektyfikacji ciągłej prowadzonej w kolumnie półkowej opisali Kiva i Królikowski [44]. Skład molowy surowca z_F można przedstawić następująco

$$z_F = q_L x_F + (1 - q_L) y_F \quad (6.1)$$

gdzie: x_F, y_F – wektory składu molowego, odpowiednio fazy ciekłej i parowej, q_L – udział molowy cieczy w surowcu.

Parametr q_L może przyjmować wartości z przedziału $[0, 1]$. Dla $q_L = 1$ surowiec może być w stanie cieczy wrzącej albo przechłodzonej, natomiast dla $q_L = 0$ – w stanie pary nasyconej albo przegrzanej. Dalsze rozważania ograniczamy do surowca będącego cieczą wrzącą, parą nasyconą albo mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi. Gdy znana jest równowaga para–ciecz, wówczas surowiec może być scharakteryzowany przez jego skład z_F i udział cieczy q_L . Ze względu na równomolowość przepływów udział molowy cieczy w surowcu q_L jest równy stanowi termodynamicznemu q surowca.

Kolumnę destylacyjną opisuje liczba stopni teoretycznych N oraz ich podział pomiędzy sekcje kolumny. Podział ten oznaczamy symbolem $m|n$, gdzie: m – liczba stopni w sekcji wzmacniającej, n – liczba stopni w sekcji odpędowej. Dla danej liczby stopni N podział $m|n$ może przyjmować wartości od $0|N$ (kolumna składająca się tylko z sekcji odpędowej) do $N|0$ (kolumna składająca się tylko z sekcji wzmacniającej). Ponieważ $N = m + n$, więc aby określić podział, wystarczy podać liczbę stopni jednej z sekcji kolumny. Wybierzmy parametry N oraz m jako niezależne. W konsekwencji, używając wyrażenia $m|n$ we wzorach matematycznych, możemy formalnie przyjąć, że jego wartością jest m . Umożliwi to jednoznaczną interpretację wzorów.

Rozdział surowca w kolumnie rektyfikacyjnej spełnia równanie bilansu masy

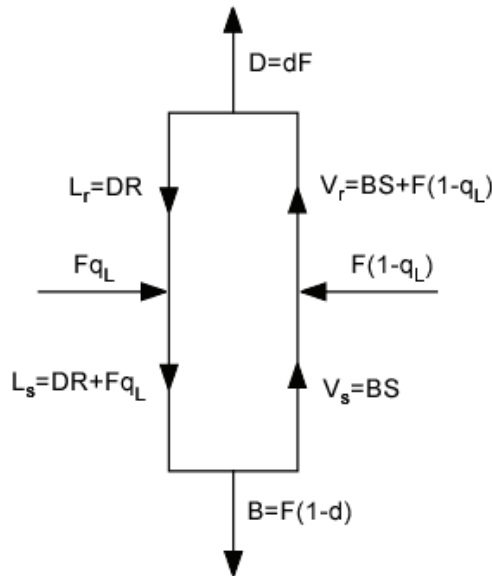
$$z_F = d z_D + (1 - d) z_B \quad (6.2)$$

gdzie: $d = D/F$ – względny przepływ destylatu ($0 \leq d \leq 1$), D , F – molowe natężenia przepływu destylatu i surowca, natomiast z_D , z_B – wektory składów molowych destylatu i cieczy wyczerpanej odpowiednio.

Względny przepływ destylatu d , stosunek orosienia R oraz stosunek odparowania S są parametrami operacyjnymi procesu rektyfikacji. Znalezienie związku pomiędzy nimi jest możliwe dzięki założeniu równomolowości przepływów w sekcjach kolumny. Na podstawie bilansu masowego dla sekcji odpędowej (patrz rys. 6.1) otrzymuje się:

$$d = \frac{(1-r)[1-q_L(1-s)]}{1-rs} \quad (6.3)$$

gdzie: $r = R/(R+1)$ – względny stosunek orosienia, $s = S/(S+1)$ – względny stosunek odparowania. Parametry r oraz s przyjmują wartości z przedziału $[0, 1]$. Są więc wygodniejsze w dalszej analizie niż R i S . Spośród parametrów d , r oraz s tylko dowolne dwa z nich mogą być niezależne. W praktyce, ze względu na trudności pomiaru natężenia przepływu pary z wyparki, za niezależne przyjmuje się d oraz r .



Rys. 6.1. Kontur strumieni kolumny rektyfikacyjnej dla $0 \leq q_L \leq 1$

Fig. 6.1. Contour of distillation column streams for $0 \leq q_L \leq 1$

Proces destylacji danego surowca o składzie z_F i udziale molowym cieczy q_L w surowcu jest określony przez parametry procesowe, na które składają się parametry kolumny N i m/n oraz para dowolnie wybranych parametrów operacyjnych. Przyjmujemy, że są nimi r i s . Proces rektyfikacji może więc być rozważany jako pewna funkcja

$$(z_D, z_B) = \delta(z_F, q_L, N, m|n, r, s) \quad (6.4)$$

gdzie z_D i z_B – składy molowe destylatu i cieczy wyczerpanej.

Funkcja δ jest określona na zbiorze

$$\Omega = \mathbf{Z}_F \times [0, 1] \times \{(N, m): 0 \leq N \leq \infty, 0 \leq m \leq N\} \times [0, 1] \times [0, 1] \quad (6.5)$$

i przyjmuje wartości z przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$, gdzie \mathbf{Z}_F , \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B są przestrzeniami składu, odpowiednio surowca, destylatu i cieczy wyczerpanej. Funkcja δ nie jest dana w postaci jawnej. Reprezentowana jest przez nieliniowy układ równań algebraicznych zawierający bilanse masy oraz zależności równowagowe para–ciecz. Ponadto zapis wzoru (6.4) nie jest formalnie ścisły, co wymaga wyjaśnienia. Zobaczmy, jak są przekształcane przez funkcję δ punkty z dziedziny Ω , dla których jednocześnie $r = 1$ oraz $s = 1$. Na podstawie zależności (6.3) względny przepływ destylatu można traktować jako funkcję dwóch zmiennych r i s . Funkcja $d = d(r, s)$ jest jednoznacznie określona na zbiorze $[0, 1] \times [0, 1]$, z wyjątkiem punktu $(1, 1)$, w którym $d = 0/0$. Skoro nie można wyznaczyć wartości d w punkcie $(1, 1)$ bezpośrednio, trzeba sprawdzić, jakie wartości przyjmuje s dla $r \rightarrow 1$ oraz $d = \text{const}$. Po przekształceniu zależności (6.3), otrzymuje się

$$s = \frac{d - (1 - q_L)(1 - r)}{dr - q_L(1 - r)} \quad (6.6)$$

Stąd $s \rightarrow 1$, gdy $r \rightarrow 1$ dla dowolnej stałej wartości $d \in (0, 1]$. Ponadto, wstawiając do wzoru (6.3) $d = 0$ oraz $s = 1$, otrzymuje się równanie, którego rozwiązaniem jest $r = 1$. Tak więc w punkcie $(1, 1)$ względny przepływ destylatu d może przyjmować dowolną wartość z przedziału $[0, 1]$ (rys. 6.2). W konsekwencji δ przyjmuje nieskończenie wiele wartości w tych punktach swojej dziedziny, dla których $r = 1$ oraz $s = 1$. Nie jest zatem funkcją pary zmiennych r oraz s , natomiast jest określona na powierzchni zdefiniowanej zależnością (6.3). Należałoby obrócić tę powierzchnię wokół osi s w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara tak, aby pozbyć się wielości rozwiązań dla $r = 1$ oraz $s = 1$. Wiązałoby się to z wprowadzeniem na miejsce parametrów r i d nowych zmiennych u i w kłopotliwych w interpretacji fizycznej, np.

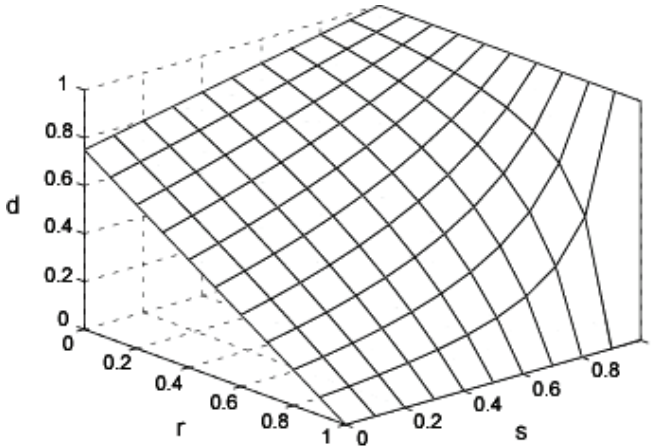
$$r = \frac{\sqrt{2}}{2}(u + w) \quad (6.7a)$$

$$d = -\frac{\sqrt{2}}{2}(u - w) \quad (6.7b)$$

Funkcję δ trzeba wtedy przedstawić następująco:

$$(z_D, z_B) = \delta(z_F, q_L, N, m|n, u, s) \quad (6.8)$$

Pozostaniemy zatem przy zapisie (6.4), pamiętając o ewentualnych korektach tam, gdzie będą one konieczne.



Rys. 6.2. Względny przepływ destylatu $d = d(r, s)$ dla $q_L = 0,25$
 Fig. 6.2. Relative distillate flow $d = d(r, s)$ for $q_L = 0.25$

Interesujące jest, jak wyglądają obrazy (ściślej ich rzuty na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B) takich zbiorów z dziedziny Ω przez funkcję δ , dla których dla danego surowca wybrane parametry procesowe przyjmują wszystkie możliwe dla nich wartości. Jeżeli wszystkie parametry procesowe są ustalone, to obrazem takiego punktu z przestrzeni Ω przez funkcję δ jest punkt $\mathbf{z}_D \times \mathbf{z}_B$ z przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$, który reprezentuje jednocześnie skład destylatu i skład cieczy wyczerpanej. Taki obraz nazywa się *obrazem stałych parametrów*. Rzutami tego obrazu na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B są punkty składu destylatu \mathbf{z}_D oraz cieczy wyczerpanej \mathbf{z}_B , co przedstawiono na rys 6.3a. Rysunek 6.3 jest uproszczony, gdyż nie ma możliwości przedstawienia wielowymiarowych zbiorów z dziedziny funkcji δ . Zamiast nich pokazano rzuty tych zbiorów na przestrzeń \mathbf{Z}_F , będące punktami składu surowca \mathbf{z}_F . Z tego samego względu zamiast obrazów w przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$ pokazano ich rzuty na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B . Rozpatrzmy z kolei sytuację, w której jeden z parametrów operacyjnych r albo s zmienia się w przedziale $[0, 1]$, a ustalony jest albo drugi z nich, albo parametr d . Gdy względny przepływ destylatu $d = \text{const}$, ze wzoru (6.3) wynika, że parametry r oraz s są ze sobą związane zależnością funkcyjną $r = r(s)$ albo $s = s(r)$. Bez względu na to, który z parametrów operacyjnych d , r czy s ma wartość stałą, obrazem tak określonego zbioru jest krzywa w przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$. Obraz tego rodzaju nazywa się *izoparametrycznym*. Jego rzuty na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B są liniami (rys. 6.3b). Wśród obrazów izoparametrycznych, zależnie od ustalonego parametru, rozróżnia się izolinie destylatu (6.9), izolinie oroszenia (6.10) oraz izolinie odparowania (6.11):

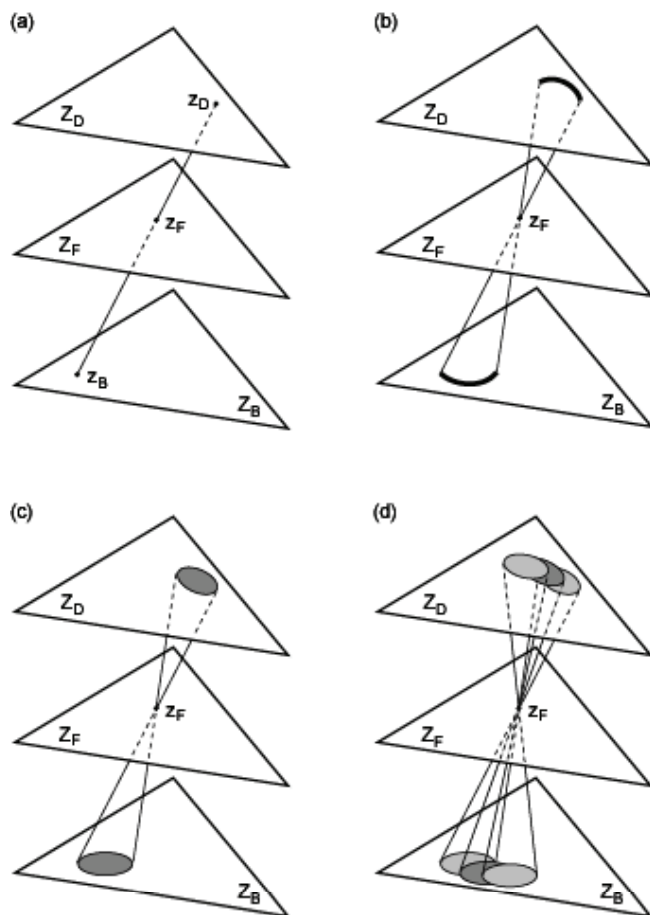
$$\Psi_d = \{\delta(z_F, q_L, N, m|n, r, s(r)) : r \in [0, 1]\} \quad (6.9)$$

$$\Psi_r = \delta(z_F, q_L, N, m|n, r, [0, 1]) \quad (6.10)$$

$$\Psi_s = \delta(z_F, q_L, N, m|n, [0, 1], s) . \quad (6.11)$$

W przypadku, gdy obydwa parametry operacyjne r i s zmieniają się w przedziale $[0, 1]$, otrzymuje się obraz, którego rzutami na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B są dwie powierzchnie (rys. 6.3c, wzór 6.12). Nazywa się go *obrazem ustalonego podziału*.

$$\Psi_s = \delta(z_F, q_L, N, m|n, [0, 1], [0, 1]) \quad (6.12)$$



Rys. 6.3. Szkice rzutów obrazów: (a) stałych parametrów, (b) izoparametrycznego, (c) ustalonego podziału, (d) kolumny

Fig. 6.3. Sketches of projections of images: (a) fixed parameters, (b) isoparametric, (c) fixed distribution, (d) column

Dla kolumny z ustaloną liczbą stopni teoretycznych miejsce doprowadzenia surowca może ulegać zmianie w zakresie $0|N \leq m|n \leq N|0$. Obrazem zbioru, w którym parametry $m|n$, r oraz s przebiegają całe zakresy ich wartości, jest zatem suma mnogościowa $N+1$ obrazów ustalonego podziału wyznaczonych dla wszystkich możliwych położeń doprowadzenia surowca:

$$\Psi^N = \delta(\mathbf{z}_F, q_L, N, M_N, [0, 1], [0, 1]) = \bigcup_{m|n=0|N}^{N|0} \Psi_{m|n}^N \quad (6.13)$$

gdzie $M_N = \{0|N, 1|(N-1), \dots, N|0\}$.

Obraz Ψ^N nazywa się *obrazem kolumny*. Jego rzuty pokazane na rys. 6.3d dotyczą przypadku trzech różnych punktów zasilania. Rozważmy zbiór wszystkich możliwych kolumn o liczbie stopni teoretycznych z zakresu $0 \leq N \leq \infty$. Podobnie jak poprzednio, obrazem zbioru, w którym parametry N , $m|n$, r oraz s przyjmują wszystkie możliwe dla nich wartości, jest suma mnogościowa obrazów kolumny:

$$\Psi^\Sigma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \Psi^N \quad (6.14)$$

Obraz Ψ^Σ nazywa się *obrazem całkowitym*. Ponieważ tworzą go pary punktów składu destylatu i cieczy wyczerpanej dla wszystkich możliwych wartości parametrów procesowych, jest zatem rejonem wykonalnych rozdziałów w przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$. W tabeli 6.1 podano zestawienie wszystkich omówionych obrazów.

Tabela 6.1. Obrazy zbiorów z dziedziny funkcji δ dla danego surowca ($\mathbf{z}_D = \text{const}$ oraz $q_L = \text{const}$)

Obraz	Parametry stałe	Parametry zmienne	Rzuty obrazu (zbiory składów produktów)
Stałych parametrów	$N, m n, r, s$		Para punktów składu
Izolinia orosienia	$N, m n, r$	$s \in [0, 1]$	Para linii składu
Izolinia odparowania	$N, m n, s$	$r \in [0, 1]$	
Izolinia destylatu	$N, m n, d$	1) $r \in [0, 1]$ oraz $s = s(r)$ 2) $s \in [0, 1]$ oraz $r = r(s)$	
Ustalonego podziału	$N, m n$	$r \in [0, 1]$ $s \in [0, 1]$	Para powierzchni składu
Kolumny	N	$r \in [0, 1]$ $s \in [0, 1]$ $m n \in \{0 N, \dots, N 0\}$	Rodzina zbiorów stałego podziału dla wszystkich punktów zasilania
Całkowity		$r \in [0, 1]$ $s \in [0, 1]$ $m n \in \{0 N, \dots, N 0\}$ $N \in \{0, 1, 2, \dots\}$	Rodzina wszystkich zbiorów kolumn o dowolnej liczbie stopni teoretycznych

Przestrzenie składu destylatu \mathbf{Z}_D oraz cieczy wyczerpanej \mathbf{Z}_B można nałożyć na siebie i traktować jako pojedynczą wspólną przestrzeń \mathbf{Z} zawierającą składy produktów kolumny rektyfikacyjnej (patrz rys. 6.4). Niech π_D oraz π_B będą funkcjami, które rzutują punkty z przestrzeni $\mathbf{Z}_D \times \mathbf{Z}_B$, odpowiednio na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B . Wprowadźmy dodatkowe funkcje δ_D i δ_B określone wzorami:

$$\delta_D(\mathbf{z}_F, q_L, N, m|n, r, s) = \pi_D(\delta(\mathbf{z}_F, q_L, N, m|n, r, s)) \quad (6.15)$$

$$\delta_B(\mathbf{z}_F, q_L, N, m|n, r, s) = \pi_B(\delta(\mathbf{z}_F, q_L, N, m|n, r, s)) \quad (6.16)$$

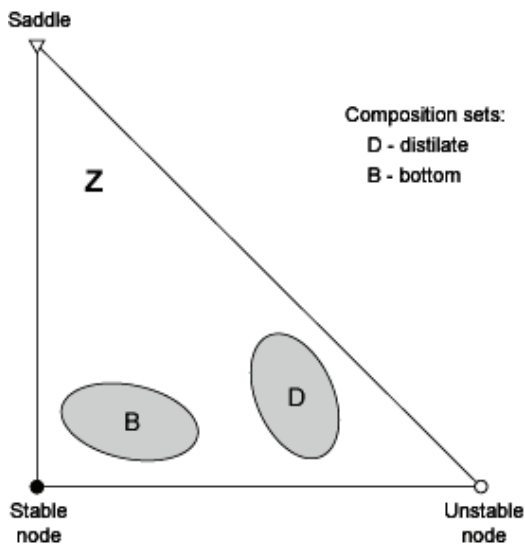
Mają one tę samą dziedzinę Ω co funkcja δ . Natomiast wartościami tych funkcji są odpowiednio składy destylatu z przestrzeni \mathbf{Z}_D i cieczy wyczerpanej z przestrzeni \mathbf{Z}_B . Niech Ψ , D , B będą obrazami tego samego zbioru z dziedziny Ω odpowiednio przez funkcje δ , δ_D i δ_B . Wówczas D i B są rzutami obrazu Ψ na przestrzenie \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B :

$$D = \pi_D(\Psi) \quad (6.17)$$

$$B = \pi_B(\Psi) \quad (6.18)$$

Przyjmujemy, że zbiór Γ we wspólnej przestrzeni \mathbf{Z} jest sumą obrazów D i B :

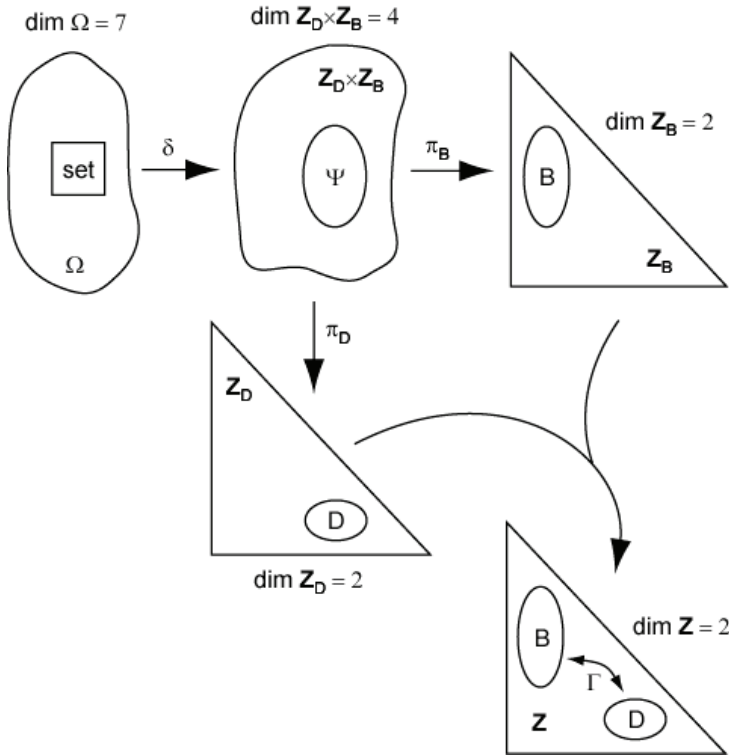
$$\Gamma = D \cup B \quad (6.19)$$



Rys. 6.4. Szkic rzutów obrazu Ψ w nałożonych na siebie przestrzeniach składu \mathbf{Z}
 Fig. 6.4. Sketch of projections of image Ψ in superimposed composition spaces \mathbf{Z}

Do zbiorów Γ stosuje się nazewnictwo podobne jak do odpowiadających im obrazów Ψ , zastępując tylko słowo *obraz* słowem *zbiór*. Na rysunku 6.5 pokazano sche-

matycznie związki pomiędzy zbiorem z przestrzeni Ω (przedstawionym jako kwadrat) oraz jego obrazami. Obraz Ψ i zbiór Γ nie są równoważne. Dysponując obrazem Ψ , można na jego podstawie znaleźć zbiór Γ . Z drugiej strony dla wybranej pary punktów z D i B może nie istnieć odpowiadający im punkt w obrazie Ψ . Innymi słowy rozdział określony przez wybrane punkty składu destylatu i cieczy wyczerpanej (nawet gdy na łączącym je odcinku leży punkt składu surowca) może nie być wykonalny. Dotyczy to także rejonu wykonalnych rozdziałów Γ^Σ w przestrzeni składu \mathbf{Z} .



Rys. 6.5. Związki zbioru z przestrzeni Ω z jego obrazami
 Fig. 6.5. Connections between a set from space Ω and its images

6.2. Struktura obrazu ustalonego podziału

Obraz ustalonego podziału $\Psi_{m|n}^N$ jest podstawowym elementem wchodzącym w skład obrazu kolumny Ψ^N oraz obrazu całkowitego Ψ^Σ . Spróbujmy znaleźć strukturę jego rzutów $D_{m|n}^N$ oraz $B_{m|n}^N$ (opisali ją Kiva i Królikowski [44]). Dla obrazu ustalonego

podziału, spośród wszystkich zmiennych niezależnych funkcji δ , tylko r oraz s przebiegają wszystkie swoje wartości. Reszta zmiennych przyjmuje wartości stałe. Zbadamy szczególne przypadki funkcji δ_D oraz δ_B , dla których lista zmiennych niezależnych została zredukowana do r oraz s . Wprowadzono dla nich formalne oznaczenia:

$$z_D(r, s) = \delta_D(z_F, q_L, N, m | n, r, s) \quad (6.20)$$

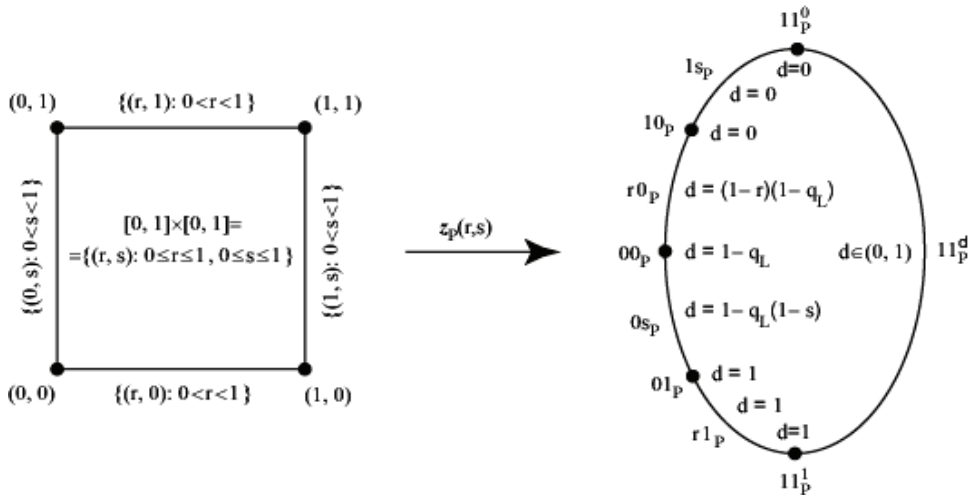
$$z_B(r, s) = \delta_B(z_F, q_L, N, m | n, r, s) \quad (6.21)$$

Dziedziną tych funkcji jest kwadrat jednostkowy $[0, 1] \times [0, 1]$. Funkcje przyjmują odpowiednio wartości z przestrzeni \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B . W przypadku surowca, będącego mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi, praca kolumny rektyfikacyjnej dla dowolnego zestawu wartości parametrów operacyjnych, znajdującego się na brzegu zbioru $[0, 1] \times [0, 1]$, nie ma praktycznego znaczenia albo realizowana jest przejściowo np. podczas uruchamiania kolumny. Dla surowca natomiast będącego cieczą wrzącą albo parą nasyconą pracą kolumny rektyfikacyjnej, dla pewnych wartości parametrów operacyjnych z brzegu zbioru $[0, 1] \times [0, 1]$, można rozważać tylko jako teoretyczne, nieosiągalne w rzeczywistości ograniczenie. Wszystkie punkty z wnętrza kwadratu $[0, 1] \times [0, 1]$ odpowiadają dodatnim oraz skończonym wartościom stosunku orosienia i odparowania.

Na podstawie obserwacji wiadomo (przynajmniej dla roztworów bez granic destylacyjnych), że małe zmiany wartości zmiennych r i s powodują małe zmiany wartości funkcji. Można więc przyjąć, że są one ciągłe. Wnętrze dziedziny funkcji, tzn. zbiór otwarty $U = (0, 1) \times (0, 1)$ jest podprzestrzenią spójną przestrzeni euklidesowej. Na podstawie zatem ciągłości funkcji $z_D(r, s)$ obraz zbioru U przez tę funkcję jest spójny (definicję spójności i odpowiednie twierdzenie przytoczono w podrozdziale 12.3 Dodatki). Domknięcie tego obrazu tożsamy ze zbiorem D_{mn}^N jest również zbiorem spójnym. Nie gwarantuje to jednak, że wszystkie punkty brzegowe zbioru $[0, 1] \times [0, 1]$ są przekształcane przez funkcję $z_D(r, s)$ na punkty położone na brzegu zbioru D_{mn}^N . Gdy w roztworze azeotropowym występuje np. niestabilna granica destylacyjna całkowitego powrotu, wtedy punkt składu destylatu może (dla $0 < r < 1$ oraz $0 < s < 1$) znajdować się po obu stronach tej granicy. Niektóre zatem punkty granicy, odpowiadające punktom z brzegu zbioru $[0, 1] \times [0, 1]$, są położone wewnątrz zbioru składów destylatu.

Przyjmuje się więc założenie, że obrazem brzegu zbioru $[0, 1] \times [0, 1]$ przez funkcję $z_D(r, s)$ jest brzeg zbioru D_{mn}^N . Odwzorowanie $z_D(r, s)$ przedstawiono schematycznie na rys. 6.6. Wierzchołki $(0, 1)$, $(0, 0)$ oraz $(1, 0)$ dziedziny funkcji są przekształcane odpowiednio na punkty oznaczone symbolami 01_D , 00_D i 10_D leżące na brzegu zbioru D_{mn}^N . Boki dziedziny funkcji są odwzorowywane na krzywe $r1_D$, $0s_D$, $r0_D$ oraz $1s_D$, będące elementami brzegu zbioru D_{mn}^N . Symbole tych krzywych są pomyślane jako para parametrów rs , w których litera oznacza, że dany parametr przyjmuje wszystkie

możliwe wartości, cyfra wskazuje, że ma tę konkretną wartość, a indeks odnosi się do zbioru produktu. Należy jeszcze ustalić, jak jest przekształcany przez funkcję $z_D(r, s)$ punkt $(1, 1)$. Z rozważań o postaci funkcji δ (wzory (6.4) oraz (6.8)) wnioskuje się, że jest on odwzorowywany na krzywą, której każdy punkt odpowiada różnej wartości względnego przepływu destylatu d . Krzywą tę oznaczono na rys. 6.6 symbolem 11_D^d , jej końce zaś jako 11_D^0 oraz 11_D^1 . Rozkład wartości względnego przepływu destylatu na krzywej wyznaczają punkty jej połączenia z krzywymi $1s_D$ oraz $r1_D$, gdzie d przyjmuje wartości 0 oraz 1, odpowiednio. Na rysunku podano także wartości funkcji d dla pozostałych elementów brzegu zbioru D_{mn}^N stosownie do ich związków z elementami brzegu kwadratu $[0, 1] \times [0, 1]$.



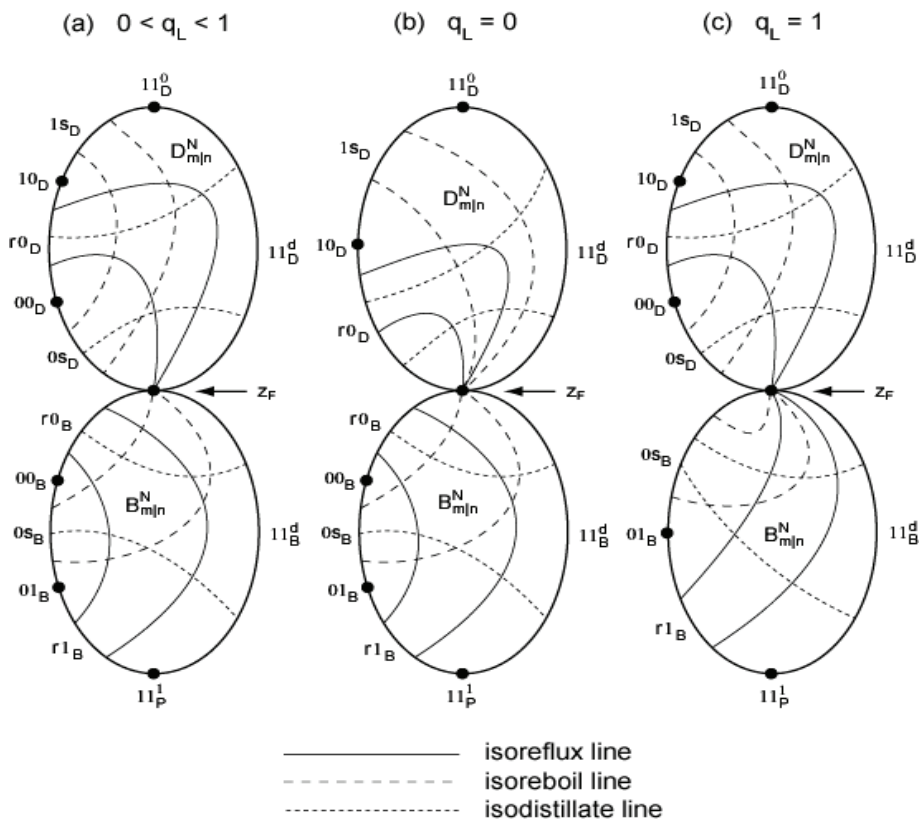
Rys. 6.6. Szkic odwzorowania $z_D(r,s)$ albo $z_B(r,s)$

Fig. 6.6. Sketch of mapping $z_D(r,s)$ or $z_B(r,s)$

Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla funkcji $z_B(r,s)$. Ich wynik jest taki sam jak dla funkcji $z_D(r,s)$ (patrz rys. 6.6). Możliwe rodzaje pracy kolumny rektyfikacyjnej w zależności od wartości parametrów operacyjnych zestawiono w tabeli 6.2. Gdy $r \in [0, 1]$ oraz $s = 1$, wówczas $d = 1$. Oznacza to, że cały strumień surowca wprowadzany do kolumny rektyfikacyjnej jest odbierany jako destylat i skład destylatu jest taki sam jak skład surowca: $z_D = z_F$. Krzywa $r1_D$ zatem, wchodząca w skład brzegu zbioru składów destylatu D_{mn}^N , redukuje się do punktu z_F tzn. $z_F = 01_D = r1_D = 11_D^1$. Natomiast gdy $r = 1$ oraz $s \in [0, 1]$, wtedy $d = 0$, tzn. cały strumień surowca odbierany jest jako ciecz wyczerpana, a jej skład jest identyczny ze składem surowca $z_B = z_F$. Krzywa $1s_B$, wchodząca w skład brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej B_{mn}^N ,

Tabela 6.2. Rodzaje pracy kolumny rektyfikacyjnej

Praca kolumny	Wartości parametrów operacyjnych
Bez orosienia	$r = 0, s \in [0, 1], d = 1 - q_L(1 - s)$
Bez odbioru destylatu	$r = 1, s \in [0, 1], d = 0$
Bez odparowania	$r \in [0, 1], s = 0, d = (1 - r)(1 - q_L)$
Bez odbioru cieczy wyczerpanej	$r \in [0, 1], s = 1, d = 1$
Przy całkowitym orosieniu	$r = 1, s = 1, d \in [0, 1]$
Dla skończonych wartości parametrów operacyjnych	$r \in (0, 1), s \in (0, 1), d \in (0, 1)$



Rys. 6.7. Struktura zbioru ustalonego podziału
 Fig. 6.7. Structure of fixed distribution set

degeneruje się więc do punktu z_F , tzn. $z_F = 10_B = 1s_B = 11_B^0$. W konsekwencji zbiory składów destylatu $D_{m|n}^N$ oraz cieczy wyczerpanej $B_{m|n}^N$, tworzące zbiór ustalonego podziału, mają punkt wspólny, którym jest punkt składu surowca z_F . Strukturę brzegu

zbioru ustalonego podziału dla dowolnego $q_L \in [0, 1]$ pokazano na rys. 6.7a. Przyjęto na nim oznaczenie $0 < q_L < 1$, gdyż w przypadkach szczególnych struktura brzegu obrazu ulega dalszemu uproszczeniu. Dla surowca będącego w stanie pary nasyconej ($q_L = 0$), krzywej $0s_D$ z brzegu zbioru składów destylatu D_{mn}^N odpowiada względny przepływ destylatu $d = 1$. Ponieważ cały doprowadzany do kolumny surowiec jest odbierany jako destylat, więc skład destylatu $z_D = z_F$. Krzywa $0s_D$ redukuje się zatem do punktu $z_F = 00_D = 0s_D$. Zbiór składów cieczy wyczerpanej B_{mn}^N pozostaje bez zmian. Strukturę brzegu zbioru ustalonego podziału dla $q_L = 0$ przedstawiono na rys. 6.7b. Gdy surowiec jest w stanie cieczy wrzącej ($q_L = 1$), krzywej $r0_B$ z brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej B_{mn}^N odpowiada względny przepływ destylatu $d = 0$. Doprowadzany do kolumny surowiec jest więc odbierany w całości jako ciecz wyczerpana o składzie $z_B = z_F$. W konsekwencji krzywa $r0_B$ degeneruje się do punktu $z_F = 00_B = r0_B$. Zbiór składów destylatu D_{mn}^N pozostaje taki sam jak dla przypadku $0 < q_L < 1$. Strukturę brzegu zbioru ustalonego podziału dla $q_L = 1$ pokazano na rys. 6.7c.

Można teraz rozważyć położenie zbiorów izoparametrycznych, będących w przestrzeni \mathbf{Z} parami linii, w odniesieniu do zbioru ustalonego podziału. Weźmy pod uwagę rzut izolinii orosienia na przestrzeń \mathbf{Z}_D . Jest on zawarty w zbiorze D_{mn}^N , gdyż założono uprzednio, że obrazem brzegu zbioru $[0, 1] \times [0, 1]$ przez funkcję $z_D(r, s)$ jest brzeg zbioru D_{mn}^N . Wartości względnego stosunku orosienia r rosną na krzywej $r0_D$ od wartości 0 w punkcie 00_D do wartości 1 w punkcie 10_D (patrz rys. 6.6 i 6.7a). Podobną sytuację mamy na krzywej $r1_D$, gdzie r rośnie od 0 w punkcie 01_D do wartości 1 w punkcie 11_D . Dla wybranej wartości względnego stosunku orosienia względny stosunek odparowania s zmienia się w zakresie od 0 do 1. Ponieważ $s = 0$ na krzywej $r0_D$ oraz $s = 1$ na krzywej $r1_D$, końce izolinii orosienia znajdują się na krzywych $r0_D$ oraz $r1_D$ wchodzących w skład brzegu zbioru D_{mn}^N . Oczywiście w tym przypadku krzywa $r1_D$ jest zredukowana do punktu z_F , który jest wspólnym końcem dla wszystkich izolinii orosienia. Analiza dla rzutu izolinii orosienia na przestrzeń \mathbf{Z}_B jest podobna. Analogiczne rozważania można przeprowadzić także dla izolinii odparowania i destylatu. Końce wszystkich rodzajów izolinii są położone na brzegu zbioru ustalonego podziału (ściślej rzecz biorąc końce rzutów izolinii na przestrzeń \mathbf{Z}_D i \mathbf{Z}_B znajdują się odpowiednio na brzegach zbiorów D_{mn}^N i B_{mn}^N). Strukturę zbioru stałego podziału, tj. budowę jego brzegu wraz z rozmieszczeniem końców izolinii, pokazano schematycznie na rys. 6.7. W zależności od równowagi para–ciecz zbiory te mogą być zdeformowane, skrócone itp. Mimo że końce izolinii zawsze leżą na brzegu zbioru produktów, same izolinie mogą czasami przecinać brzeg, z którym są związane.

7. Geometryczna reprezentacja stanu ustalonego kolumny rektyfikacyjnej

Graficzne metody określania liczby stopni teoretycznych dla roztworów trójskładnikowych znane są od dawna (patrz np. Thormann [98], Bonilla [9], Kirschbaum [39], Kogan [48]). Są one użyteczne także w reprezentacji stanu ustalonego kolumny. Ze względu na wygodę opisu w następnym rozdziale półki (stopnie teoretyczne) w sekcji wzmacniającej będziemy numerować, zaczynając od półki znajdującej się bezpośrednio nad wlotem strumienia surowca w kierunku szczytu kolumny. Półki w sekcji odpędowej numerujemy, poczynając od półki znajdującej się bezpośrednio poniżej doprowadzenia surowca, w kierunku dołu kolumny. Oznaczenia składów strumieni pary i cieczy wewnątrz kolumny oraz surowca i produktów przyjmujemy takie, jak na rys. 7.1. Dla przypadku surowca będącego mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi geometryczna reprezentacja kolumny pokazana jest na rys. 7.2. Ze względu na przejrzystość rysunku nie zachowano stosunków długości odcinków położonych na liniach operacyjnych oraz usunięto brzeg przestrzeni składu.

Z bilansu masy wynika, że stosunki natężeń przepływu destylatu oraz strumieni cieczy i pary w rozważanym przekroju sekcji wzmacniającej wyrażają się stosunkami długości odpowiadających im odcinków znajdujących się na linii operacyjnej związanej z tym przekrojem. Odcinki te wyznaczone są przez punkt składu pary $\mathbf{y}_{(j-1)r}$ płynącej z półki znajdującej się poniżej przekroju, punkt składu cieczy \mathbf{x}_{jr} spływającej z półki powyżej przekroju oraz punkt składu destylatu \mathbf{x}_D . Dla $j = 1, 2, \dots, m$, gdzie m jest liczbą stopni w sekcji wzmacniającej, mamy

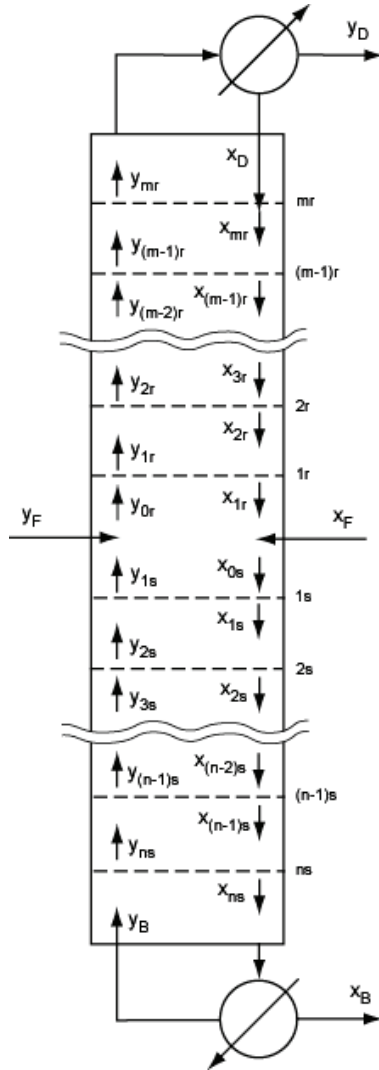
$$R = \frac{|\mathbf{y}_D - \mathbf{y}_{(j-1)r}|}{|\mathbf{y}_{(j-1)r} - \mathbf{x}_{jr}|} \quad (7.1)$$

$$r = \frac{L_r}{V_r} = \frac{|\mathbf{y}_D - \mathbf{y}_{(j-1)r}|}{|\mathbf{y}_D - \mathbf{x}_{jr}|} \quad (7.2)$$

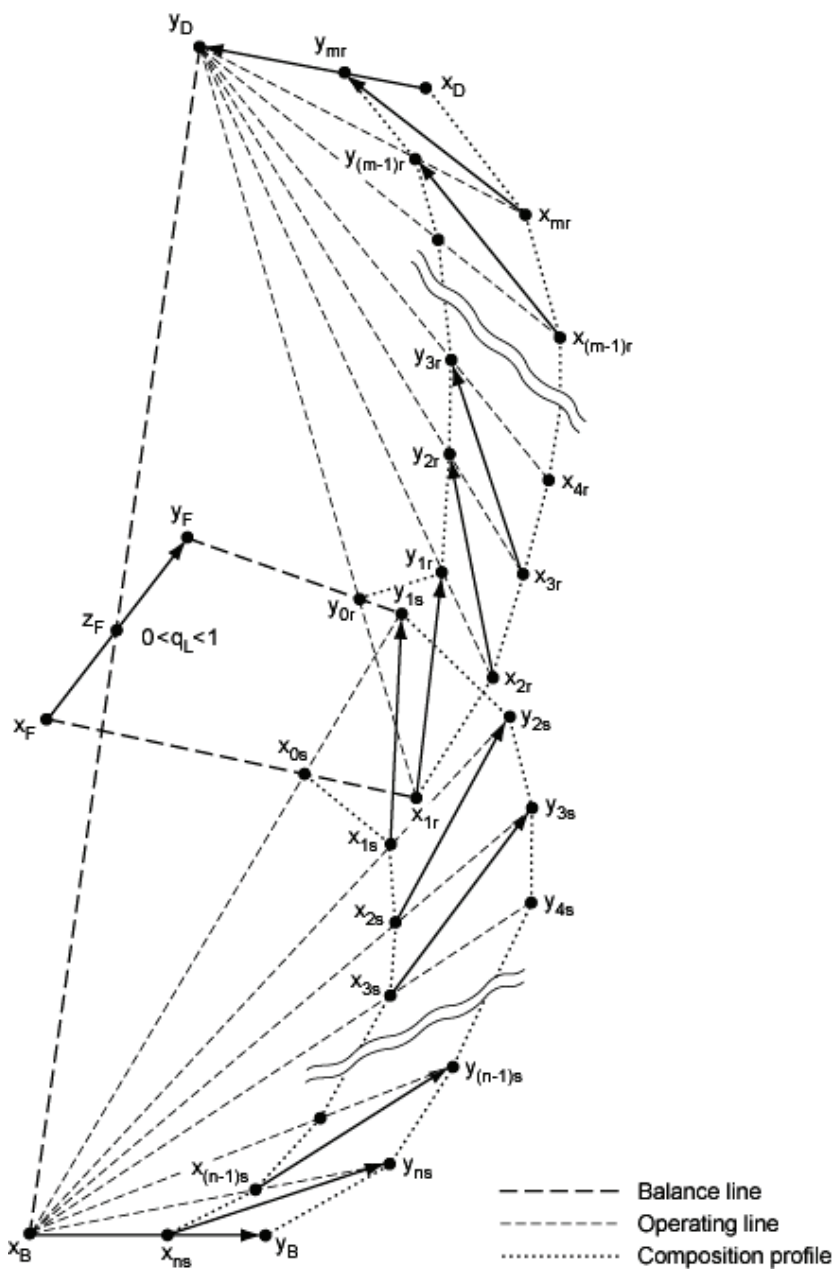
W szczególnym przypadku gdy przekrój znajduje się bezpośrednio pod skraplaczem, zależności te przyjmują następującą postać:

$$R = \frac{|y_D - y_{mr}|}{|y_{mr} - x_D|} \quad (7.1a)$$

$$r = \frac{L_r}{V_r} = \frac{|y_D - y_{mr}|}{|y_D - x_D|} \quad (7.2a)$$



Rys. 7.1. Oznaczenia składowych strumieni w kolumnie zasilanej surowcem będącym mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi
 Fig. 7.1. Notation of compositions of streams in a column. Feed is a mixture of vapor and liquid in equilibrium state



Rys. 7.2. Geometryczna reprezentacja stanu ustalonego kolumny dla surowca będącego mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi (stosunki długości odcinków nie są zachowane)
 Fig. 7.2. Geometric representation of the steady state of a column for feed being a mixture of vapor and liquid in equilibrium state (the ratios of segments lengths are not preserved)

Podobne zależności geometryczne występują dla sekcji odpędowej. Stosunki natężeń przepływów cieczy wyczerpanej oraz strumieni cieczy i pary są równe stosunkom długości odpowiadających im odcinków położonych na linii operacyjnej związanej z rozważanym przekrojem. Odcinki te wyznaczone są przez punkt składu cieczy $\mathbf{x}_{(j-1)s}$ spływającej z półki znajdującej się powyżej przekroju, punkt składu pary \mathbf{y}_{js} płynącej z półki poniżej przekroju oraz punkt składu cieczy wyczerpanej \mathbf{x}_B . Dla $j = 1, 2, \dots, n$, gdzie n oznacza liczbę stopni w sekcji odpędowej, mamy

$$S = \frac{|\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_{(j-1)s}|}{|\mathbf{x}_{(j-1)s} - \mathbf{y}_{js}|} \quad (7.3)$$

$$s = \frac{V_s}{L_s} = \frac{|\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_{(j-1)s}|}{|\mathbf{x}_B - \mathbf{y}_{js}|} \quad (7.4)$$

W szczególnym przypadku, gdy przekrój znajduje się bezpośrednio nad wyparką, zależności te przyjmują następującą postać:

$$S = \frac{|\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_{ns}|}{|\mathbf{x}_{ns} - \mathbf{y}_B|} \quad (7.3a)$$

$$s = \frac{V_s}{L_s} = \frac{|\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_{ns}|}{|\mathbf{x}_B - \mathbf{y}_B|} \quad (7.4a)$$

Z bilansu cieczy w strefie zasilania dostaje się

$$\frac{q_L F}{L_r} = \frac{|\mathbf{x}_{1r} - \mathbf{x}_{0s}|}{|\mathbf{x}_{0s} - \mathbf{x}_F|} \quad (7.5)$$

Podobnie na podstawie bilansu pary w strefie zasilania otrzymujemy

$$\frac{(1 - q_L)F}{V_s} = \frac{|\mathbf{y}_{1s} - \mathbf{y}_{0r}|}{|\mathbf{y}_{0r} - \mathbf{y}_F|} \quad (7.6)$$

Z równania (6.1) natomiast wynika

$$q_L = \frac{|\mathbf{y}_F - \mathbf{z}_F|}{|\mathbf{y}_F - \mathbf{x}_F|} \quad (7.7)$$

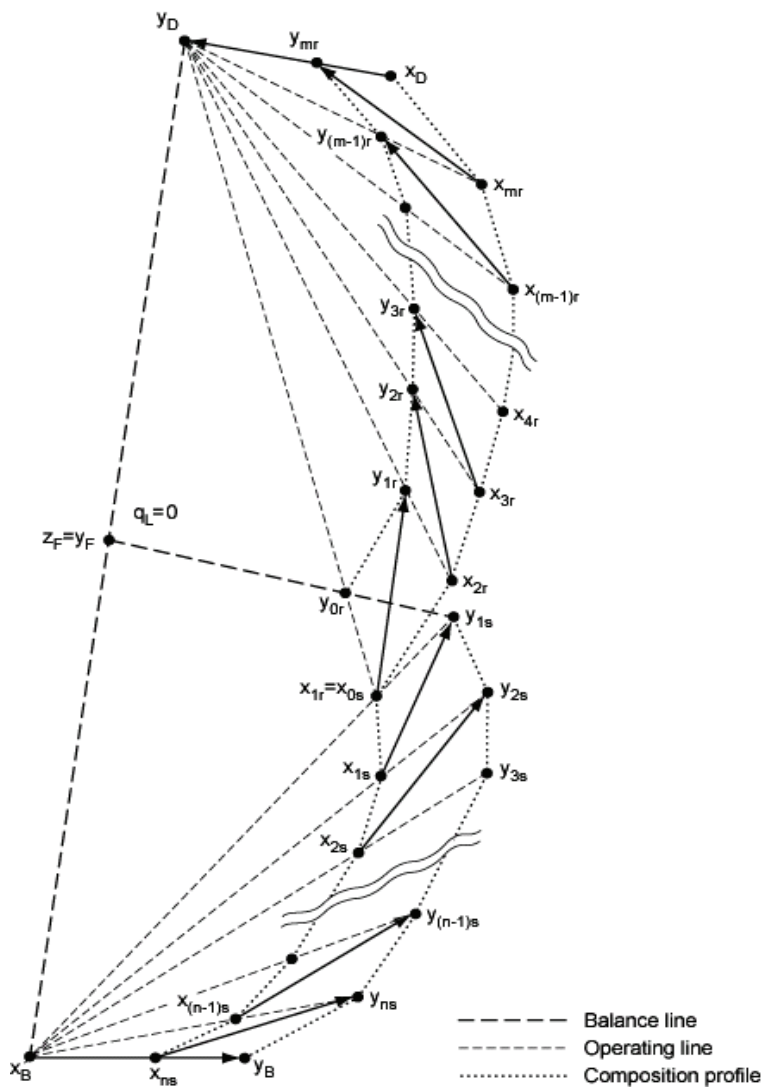
Wzory (7.5) oraz (7.7) umożliwiają przejście od reprezentacji stanu kolumny zasilanej surowcem będącym mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi do reprezentacji stanu kolumny zasilanej surowcem w stanie pary nasyconej:

$$\text{gdy } q_L \rightarrow 0, \text{ wówczas } \mathbf{x}_{0s} \rightarrow \mathbf{x}_{1r} \text{ oraz } \mathbf{y}_F \rightarrow \mathbf{z}_F \quad (7.8)$$

Przy stałym względnym przepływie destylatu d związane z nim zależnościami (6.3) stosunki (oraz względne stosunki) orosienia i powrotu również ulegną zmianie. Repre-

zentacja stanu kolumny po przejściu granicznym będzie wyglądała tak jak na rys. 7.3. Podobnie, stosując wzory (7.6) i (7.7), łatwo otrzymamy reprezentację stanu kolumny zasilanej surowcem w stanie cieczi wrzącej

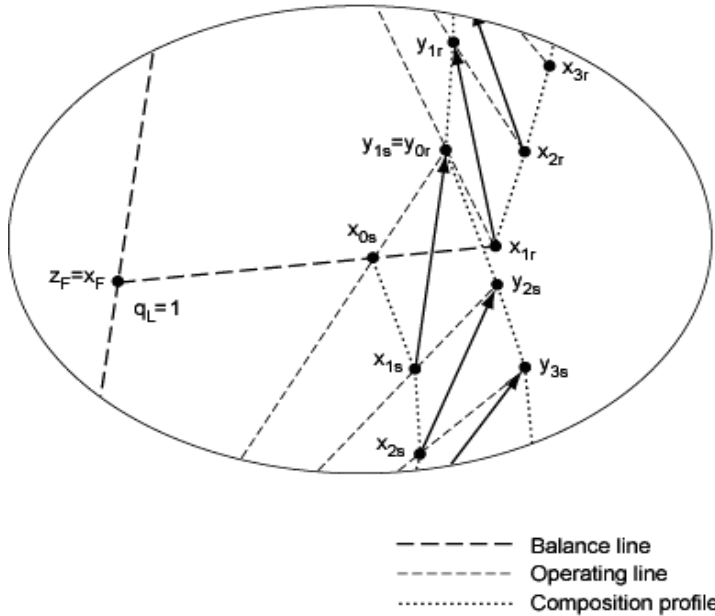
$$\text{gdy } q_L \rightarrow 1, \text{ wówczas } y_{0r} \rightarrow y_{1s} \text{ oraz } x_F \rightarrow z_F \quad (7.9)$$



Rys. 7.3. Geometryczna reprezentacja stanu ustalonego dla surowca w stanie pary nasyconej (stosunki długości odcinków nie są zachowane)

Fig. 7.3. Geometric representation of the steady state of a column for saturated vapor feed (the ratios of segments lengths are not preserved)

Odpowiadający temu przejściu granicznemu stan kolumny w obszarze punktu zasilania pokazano na rys. 7.4.



Rys. 7.4. Geometryczna reprezentacja stanu ustalonego kolumny w obszarze punktu zasilania dla surowca w stanie cieczi wrzącej (stosunki długości odcinków nie są zachowane)

Fig. 7.3. Geometric representation of the steady state of a column around feed point for saturated vapor feed (the ratios of segments lengths are not preserved)

Rozpatrzmy niezależne od stanu fazowego surowca zmiany, jakim podlegają profile składu poszczególnych sekcji kolumny, gdy stosunek oroszenia i odparowania dążą do swoich granicznych wartości, tzn. do 0 albo ∞ . Dla sekcji wzmacniającej punkt $y_{(j-1)r}$ jest położony na linii operacyjnej pomiędzy punktami y_D oraz x_{jr} . Ze wzorów (7.2) i (7.2a) wynika, że

$$\text{jeżeli } r \rightarrow 1, \text{ to } y_{nr} \rightarrow x_D \text{ oraz } y_{(j-1)r} \rightarrow x_{jr} \text{ dla } j = 1, 2, \dots, m \quad (7.10)$$

w szczególności punkt $y_{0r} \rightarrow x_{1r}$. Profil składu sekcji wzmacniającej staje się częścią dyskretnej linii destylacyjnej. Ponadto

$$\text{jeżeli } r \rightarrow 0, \text{ to } y_{(j-1)r} \rightarrow y_D \text{ oraz } x_{jr} \rightarrow x_D \text{ dla } j = 1, 2, \dots, m \quad (7.11)$$

w szczególności punkt $y_{0r} \rightarrow y_D$. Profil składu sekcji redukuje się do punktów x_{1r} oraz y_D stanowiących końce wektora równowagi para-ciecz. Podobnie dla sekcji odpędowej punkt $x_{(j-1)s}$ znajduje się na linii operacyjnej łączącej punkty x_B oraz y_{js} . Na podstawie wzorów (7.4) i (7.4a) otrzymuje się

$$\text{jeżeli } s \rightarrow 1, \text{ to } \mathbf{x}_{ns} \rightarrow \mathbf{y}_B \text{ oraz } \mathbf{x}_{(j-1)s} \rightarrow \mathbf{y}_{js} \text{ dla } j = 1, 2, \dots, n \quad (7.12)$$

w szczególności punkt $\mathbf{x}_{0s} \rightarrow \mathbf{y}_{1s}$. Profil składu sekcji odpędowej staje się częścią dyskretnej linii destylacyjnej. Poza tym

$$\text{jeżeli } s \rightarrow 0, \text{ to } \mathbf{x}_{(j-1)s} \rightarrow \mathbf{x}_B \text{ oraz } \mathbf{y}_{js} \rightarrow \mathbf{y}_B \text{ dla } j = 1, 2, \dots, n. \quad (7.13)$$

W szczególności punkt $\mathbf{x}_{0s} \rightarrow \mathbf{x}_B$ oraz punkt $\mathbf{y}_{1s} \rightarrow \mathbf{y}_B$, profil zaś składu sekcji redukuje się do punktów \mathbf{x}_B oraz \mathbf{y}_B , będących końcami wektora równowagi para–ciecz.

8. Konstrukcja rejonów wykonalnych rozdiałów

Petlyuk i Serafimov [71] oraz Stichlmair i Herguiejuela [95] przedstawili rejon wykonalnych rozdiałów w warunkach całkowitego powrotu dla różnych kształtów linii destylacyjnych. O skończonym powrocie wiemy znacznie mniej. Fidkowski i inni [21] podali sposób wyznaczania rejonów wykonalnych rozdiałów w przypadku linii destylacyjnych o kształcie C, braku granic destylacyjnych, dla kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową oraz zasilanej surowcem w stanie cieczy wrzącej. W tym rozdziale wypełnimy tę lukę. Po raz pierwszy przedstawimy (do tej pory nieznaną w literaturze przedmiotu) konstrukcję rejonów wykonalnych rozdiałów w warunkach skończonego powrotu do podstawowych kształtów linii destylacyjnych, różnych wariantów wyposażenia kolumny oraz surowca będącego cieczą wrzącą, parą nasyconą albo mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi. Rozważania będziemy prowadzić dla kolumny wyposażonej w skraplacz częściowy i wyparkę częściową. Inne wyposażenie kolumny rozpatrzemy później jako przypadki szczególne otrzymanego rozwiązania. Przyjmijmy także chwilowo, że rozdzielany roztwór jest cieczą nieidealną bez granic destylacyjnych. W rozdziale 9 rozszerzymy proponowaną konstrukcję na przypadki mieszanin, w których występują granice destylacyjne. W budowie rejonu wykonalnych rozdiałów skorzystamy ze znajomości struktury brzegu zbioru ustalonego podziału oraz geometrycznej reprezentacji stanu ustalonego kolumny rektyfikacyjnej. Identyfikację poszczególnych elementów brzegu rejonu wykonalnych rozdiałów umożliwią rozważania geometryczne.

8.1. Rejon wykonalnych rozdiałów w przypadku linii destylacyjnych o kształcie C

Przyjmijmy, że liczba stopni teoretycznych N kolumny oraz ich podział $m|n$ pomiędzy sekcje wzmacniającą i odpędową są zadane. Surowiec jest mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi. Jego skład molowy z_F oraz udział molowy fazy ciekłej

surowca q_L są określone. Dla zmieniających się w całym dopuszczalnym zakresie, tj. w przedziale $[0, 1]$ względnych stosunków orosienia r i odparowania s , zbiór możliwych składów destylatu i cieczy wyczerpanej jest zbiorem ustalonego podziału. Struktura jego brzegu jest pokazana na rys. 6.7a.

Linie destylacyjną (ciągłą albo dyskretną) zawierającą punkt składu surowca $\mathbf{z}_F = q_L \mathbf{x}_F + (1 - q_L) \mathbf{y}_F$ nazywa się *linią destylacyjną surowca* i oznaczamy skrótem FDL (*Feed Distillation Line*). Natomiast linię destylacyjną (ciągłą albo dyskretną) zawierającą punkty składu faz ciekłej \mathbf{x}_F i parowej \mathbf{y}_F surowca nazywa się *linią destylacyjną faz surowca* i oznaczać akronimem FPDL (*Feed Phases Distillation Line*). FDL i FPDL pokrywają się w przypadku surowca będącego parą nasyconą albo cieczą wrzącą. Petlyuk i Avetyan [69] pokazali, że ciągła linia destylacyjna surowca wchodzi w skład brzegu rejonu wykonalnych rozdzielów dla całkowitego powrotu. Interesuje nas położenie względem FDL oraz FPDL elementów brzegu zbioru ustalonego podziału (składającego się ze zbioru składów destylatu i zbioru składów cieczy wyczerpanej) dla skończonej liczby stopni kolumny. Aby uprościć zapis rozważań, przyjmijmy, że symbol $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ oznacza odcinek o końcach \mathbf{x}_1 i \mathbf{x}_3 , zawierający punkt \mathbf{x}_2 .

8.1.1. Brzeg zbioru ustalonego podziału

Zacznijmy od elementu $1s_D$ brzegu zbioru składów destylatu. Jego końcami są punkty 11_D^0 oraz 10_D . Chcemy znaleźć położenie tych punktów, a następnie usytuowanie krzywej $1s_D$ względem FDL lub FPDL. Jeśli względny stosunek orosienia $r \rightarrow 1$, to z zależności (7.10) wynika, że profil składu sekcji wzmacniającej kolumny staje się częścią dyskretnej linii destylacyjnej. Na rysunku 8.1 wyznaczają go punkty $\mathbf{x}_{1r}, \mathbf{x}_{2r}, \dots, \mathbf{z}_D(1, s)$, przy czym $\mathbf{x}_{1r} = \mathbf{y}_{0r}$. Symbol $\mathbf{z}_D(1, s)$ oznacza skład destylatu dla $r = 1$ oraz pewnej ustalonej wartości względnego stosunku odparowania s , takiej że $0 < s < 1$. Z drugiej strony na podstawie zależności (6.3) względny przepływ destylatu $d = 0$. Skład cieczy wyczerpanej jest zatem identyczny ze składem surowca $\mathbf{x}_B = \mathbf{z}_F$. Ze względu na wzajemne położenie wektorów równowagi para–ciecz oraz kształt i właściwości linii destylacyjnych (są kształtu C i nie mogą się przecinać) punkt $\mathbf{z}_D(1, s)$ znajduje się po wklęsłej stronie FPDL.

Rozpatrzmy sytuacje krańcowe, gdy s przyjmuje wartość maksymalną albo minimalną. Jeżeli $s \rightarrow 1$, to z (7.12) wynika, że profil składu sekcji odpędowej staje się częścią dyskretnej linii destylacyjnej. Punkt \mathbf{x}_{1r} należy do dwóch linii bilansowych, mianowicie $(\mathbf{x}_F, \mathbf{x}_{0s}, \mathbf{x}_{1r})$ oraz $(\mathbf{y}_F, \mathbf{x}_{1r}, \mathbf{y}_{1s})$. Punkt $\mathbf{x}_{0s} \rightarrow \mathbf{y}_{1s}$ wzdłuż linii operacyjnej $(\mathbf{x}_B, \mathbf{x}_{0s}, \mathbf{y}_{1s})$, co powoduje, że punkt $\mathbf{x}_{1r} \rightarrow \mathbf{y}_{1s}$. Profile składu sekcji odpędowej i wzmacniającej mają więc punkt wspólny $\mathbf{x}_{0s} = \mathbf{y}_{1s} = \mathbf{x}_{1r} = \mathbf{y}_{0r}$. W konsekwencji profil składu kolumny jest położony na linii destylacyjnej surowca FDL. Na rysunku 8.1 jest ograniczony punktami $\mathbf{x}_B = \mathbf{z}_F$ oraz $\mathbf{z}_D(1, 1) = 11_D^0$.

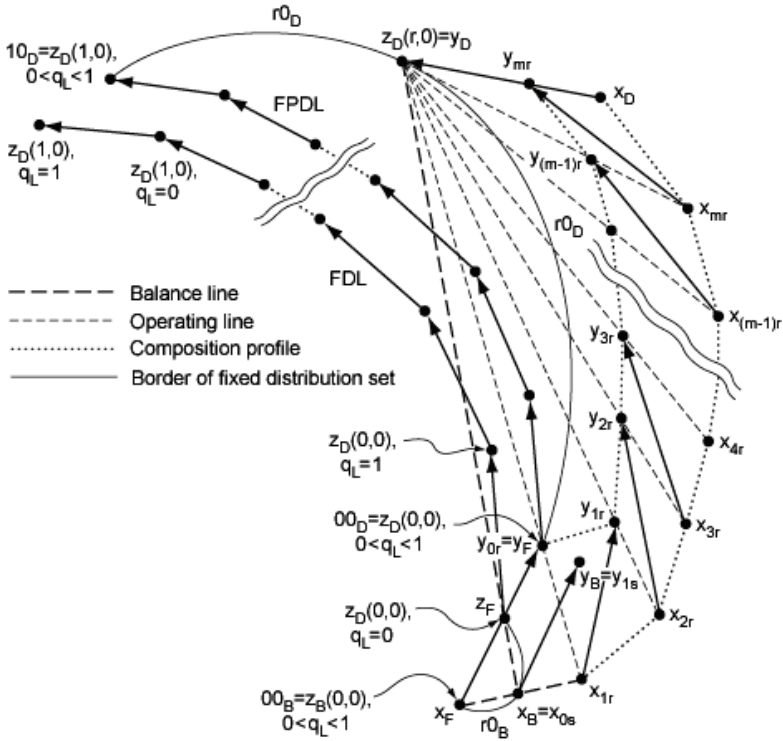
Przyjrzyjmy się drugiej sytuacji, gdy $s \rightarrow 0$. Na podstawie zależności (7.13) profil składu sekcji odpędowej redukuje się do punktów \mathbf{x}_B oraz \mathbf{y}_B , przy czym $\mathbf{x}_{0s} \rightarrow \mathbf{x}_B$ oraz $\mathbf{y}_{1s} \rightarrow \mathbf{y}_B$. Należy jeszcze rozpatrzyć, jak zmienia się wzajemne położenie profili składu obu sekcji kolumny. Punkt \mathbf{x}_{1r} położony na linii bilansowej ($\mathbf{x}_F, \mathbf{x}_{0s}, \mathbf{x}_{1r}$) po przejściu granicznym $s \rightarrow 0$ znajdzie się na linii przechodzącej przez punkty \mathbf{x}_F oraz \mathbf{y}_F . Z drugiej strony punkt \mathbf{x}_{1r} leży na linii bilansowej ($\mathbf{y}_F, \mathbf{x}_{1r}, \mathbf{y}_{1s}$), więc po przejściu do granicy będzie położony na linii przechodzącej przez punkty \mathbf{y}_F i \mathbf{y}_B . Punktem wspólnym obu tych linii jest \mathbf{y}_F , czyli $\mathbf{x}_{1r} = \mathbf{y}_{0r} = \mathbf{y}_F$. Profil składu sekcji wzmacniającej zatem jest częścią dyskretnej linii destylacyjnej faz surowca FPDŁ ograniczoną na rys. 8.1 punktami \mathbf{y}_F oraz $\mathbf{z}_D(1, 0)$ dla $0 < q_L < 1$. Profil składu fazy ciekłej kolumny zawiera dodatkowo punkt \mathbf{x}_B położony na FDL.

W szczególnym przypadku gdy udział molowy cieczy w surowcu $q_L \rightarrow 0$, wówczas na podstawie zależności (7.8) otrzymujemy $\mathbf{y}_F \rightarrow \mathbf{z}_F$ oraz $\mathbf{y}_{0r} = \mathbf{x}_{1r} \rightarrow \mathbf{x}_{0s} = \mathbf{x}_B$. Profil składu sekcji wzmacniającej przesunięty na FDL staje się profilem składu kolumny. Na rysunku 8.1 ograniczają go punkty $\mathbf{x}_B = \mathbf{z}_F$ oraz $\mathbf{z}_D(1, 0)$ dla $q_L = 0$. Jeżeli $q_L \rightarrow 1$, to z (7.9) otrzymujemy, że $\mathbf{x}_F \rightarrow \mathbf{z}_F$ oraz punkty $\mathbf{y}_{0r} = \mathbf{x}_{1r} \rightarrow \mathbf{y}_{1s} = \mathbf{y}_B$. W konsekwencji część dyskretnej linii destylacyjnej, ograniczona na rys. 8.1 punktami $\mathbf{x}_B = \mathbf{z}_F$ oraz $\mathbf{z}_D(1, 0)$ dla $q_L = 1$, jest profilem składu kolumny położonym na FDL. Taki sam wynik można otrzymać, rozważając geometryczne reprezentacje stanu kolumny dla surowca podawanego do kolumny w postaci pary nasyconej (rys. 7.4) oraz surowca będącego cieczą wrzącą.

Podsumujmy wyniki dotychczasowych rozważań. Punkt $\mathbf{z}_D(1, 1)$ dla $d = 0$ leży na linii destylacyjnej surowca FDL. Punkt $\mathbf{z}_D(1, 0)$ dla $0 < q_L < 1$ jest usytuowany na linii destylacyjnej faz surowca FPDŁ, która znajduje się po wypukłej stronie FDL. Natomiast punkt $\mathbf{z}_D(1, s)$ dla dowolnej wartości $0 < s < 1$ jest położony po wklęsłej stronie FPDŁ. Krzywa $1s_D$, będąca elementem brzegu zbioru składów destylatu, jest umiejscowiona po wklęsłej stronie FPDŁ, jej końce 11_D^0 zaś oraz 10_D leżą odpowiednio na FDL i FPDŁ (patrz rys. 8.1).

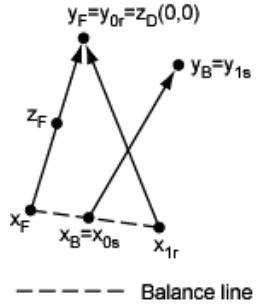
Zajmijmy się teraz elementem $r0_D$ brzegu zbioru składów destylatu. Końcami krzywej $r0_D$ są punkty 10_D oraz 00_D . Położenie punktu 10_D już znamy. Wystarczy zatem wyznaczyć położenie punktu 00_D oraz usytuowanie krzywej $r0_D$ względem FDL lub FPDŁ. Jeśli względny stosunek odparowania $s \rightarrow 0$, to z (7.13) wynika, że profil składu sekcji odpędowej redukuje się do punktów $\mathbf{x}_B = \mathbf{x}_{0s}$ oraz $\mathbf{y}_B = \mathbf{y}_{1s}$ (patrz rys. 8.2). Ponadto $\mathbf{y}_{0r} = \mathbf{y}_F$. Wykonując kolejne przejście graniczne $r \rightarrow 0$ z zależności (7.11), dostajemy, że profil składu sekcji wzmacniającej związa się do punktów $\mathbf{y}_D = \mathbf{y}_{0r} = \mathbf{y}_F$ oraz \mathbf{x}_{1r} . Stan kolumny można wtedy przedstawić schematycznie jak na rys. 8.3. Ponieważ wektory równowagi para–ciecz, mające wspólny początek albo koniec, są identyczne, więc $\mathbf{x}_F = \mathbf{x}_{1r}$. Istnienie linii bilansowej ($\mathbf{x}_F, \mathbf{x}_B, \mathbf{x}_{1r}$) powoduje, że $\mathbf{x}_F = \mathbf{x}_B$. Ostatecznie dostajemy $\mathbf{y}_F = \mathbf{y}_D = \mathbf{y}_{0r} = \mathbf{y}_{1s} = \mathbf{y}_B$ oraz $\mathbf{x}_F = \mathbf{x}_B = \mathbf{x}_{0s} = \mathbf{x}_{1r}$. Punkt $\mathbf{z}_D(0, 0)$ dla $0 < q_L < 1$ jest zatem położony na FPDŁ.

Dodatkowo przeanalizujemy przypadki skrajne. Gdy $q_L \rightarrow 0$, wówczas $y_F \rightarrow z_F$ na podstawie zależności (7.8). Punkt $z_D(0, 0)$ dla $q_L = 0$ jest więc identyczny z punktem z_F i znajduje się na FDL. Jeżeli $q_L \rightarrow 1$, to $x_F \rightarrow z_F$ ze względu na (7.9). Skutkiem tego



Rys. 8.2. Elementy $r0_D$ i $r0_B$ brzegów zbiorów składów destylatu i cieczy wyczerpanej dla $0 \leq q_L \leq 1$ (proporcje nie są zachowane)

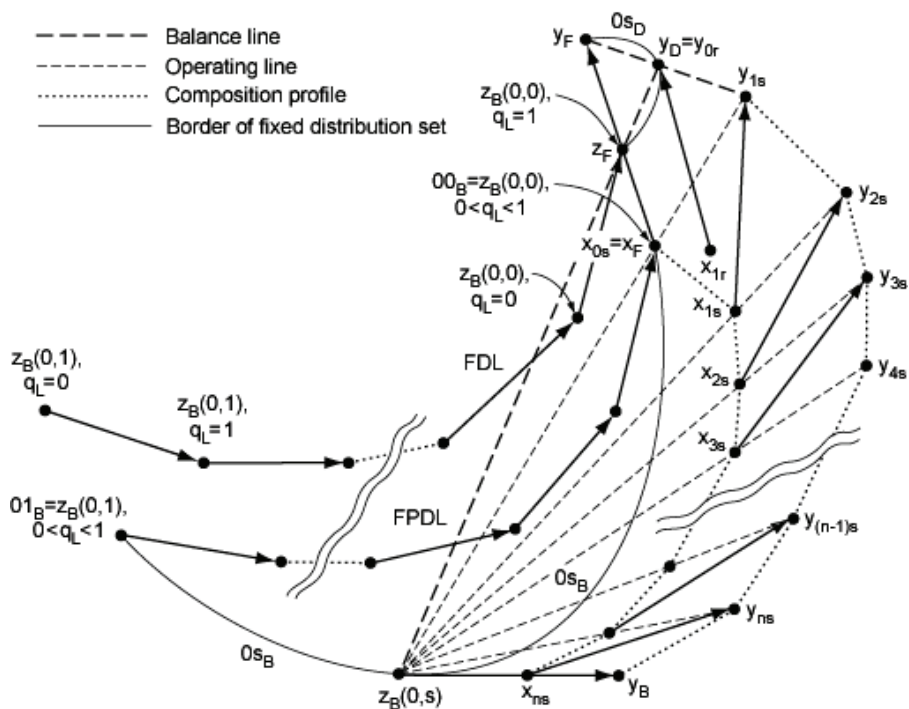
Fig. 8.2. Elements $r0_D$ and $r0_B$ of the borders of distillate and bottom compositions sets for $0 \leq q_L \leq 1$ (the proportions are not preserved)



Rys. 8.3. Szkic stanu kolumny dla $r \rightarrow 0$ oraz $s \rightarrow 0$
 Fig. 8.3. Sketch of column state for $r \rightarrow 0$ and $s \rightarrow 0$

punkt $z_D(0, 0)$ dla $q_L = 1$ zostaje przesunięty na koniec wektora równowagi para–ciecz, który ma początek w punkcie z_F . W związku z tym również leży on na FDL. Pozostaje zlokalizować położenie punktu $z_D(r, 0)$. Wzajemne położenie wektorów równowagi para–ciecz oraz kształt i właściwości linii destylacyjnych powodują, że punkt $z_D(r, 0)$ znajduje się po wypukłej stronie FPDL dla dowolnej wartości $0 < r < 1$. Krzywa $r0_D$, będąca elementem brzegu zbioru składów destylatu, jest więc położona po wypukłej stronie FPDL, a jej końce 10_D oraz 00_D leżą na FPDL.

Przejdźmy do elementu $0s_D$ brzegu zbioru składów destylatu. Jego końcami są, jak pokazano na rys. 6.7a i 6.7c, punkty 00_D oraz z_F . W przypadku $0 < q_L < 1$ punkt 00_D jest punktem składu y_F fazy parowej surowca (rys. 8.2). Przechodząc do granicy $r \rightarrow 0$, na podstawie (7.11), dostajemy, że profil składu sekcji wzmacniającej zwią się do punktów $y_D = y_{0r}$ oraz x_{1r} (patrz rys. 8.4). Ze względu na wzajemne położenie wektorów równowagi para–ciecz oraz kształt i właściwości linii destylacyjnych punkt y_D jest położony po wypukłej stronie FDL dla dowolnej wartości $0 < s < 1$. Krzywa $0s_D$, będąca elementem brzegu zbioru składów destylatu, znajduje się po wypukłej stronie FDL, a jej końce y_F oraz z_F leżą odpowiednio na FPDL i FDL.



Rys. 8.4. Elementy $0s_D$ i $0s_B$ brzegów zbiorów składów destylatu i cieczy wyczerpanej dla $0 \leq q_L \leq 1$ (proporcje nie są zachowane)

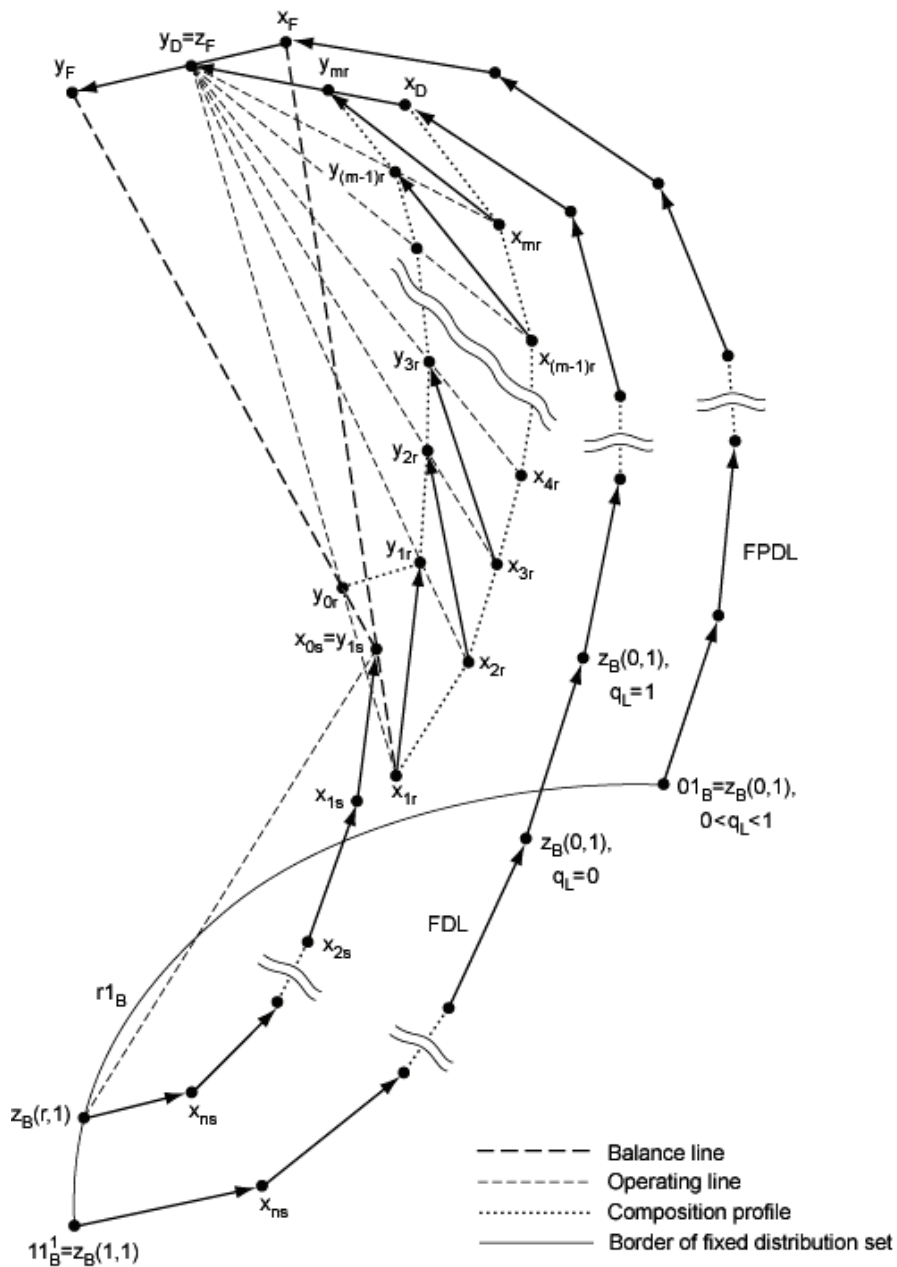
Fig. 8.4. Elements $0s_D$ and $0s_B$ of the borders of distillate and bottom compositions sets for $0 \leq q_L \leq 1$ (the proportions are not preserved)

Rozważmy teraz element $r0_B$ zbioru składów cieczy wyczerpanej. Łączy on punkty z_F oraz 00_B (rys. 6.7a, b). Z rozważań przeprowadzonych dla punktu 00_D , znajdującego się na brzegu zbioru składów destylatu, bezpośrednio dostajemy położenie punktu 00_B leżącego na brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej (rys. 8.2). Punkt $z_B(0, 0)$ dla $0 < q_L < 1$ jest więc położony na FPDŁ. Punkt $z_B(0, 0)$ dla $q_L = 0$ jest początkiem wektora równowagi para–ciecz kończącego się w punkcie z_F i dlatego znajduje się na FDL (rys. 8.4). Natomiast punkt $z_B(0, 0)$ dla $q_L = 1$ pokrywa się z punktem z_F i również leży na FDL. Wzajemne położenie wektorów równowagi para–ciecz oraz kształt i właściwości linii destylacyjnych powodują, że punkt $z_B(r, 0)$ znajduje się po wypukłej stronie FDL dla dowolnej wartości $0 < r < 1$. Krzywa $r0_B$ zatem, będąca elementem brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej, jest położona po wypukłej stronie FDL, a jej końce z_F oraz x_F leżą odpowiednio na FDL i FPDŁ.

Przejdźmy do krzywej $0s_B$ zbioru składów cieczy wyczerpanej. Łączy ona punkty 00_B oraz 01_B (rys. 6.7). Położenie pierwszego z nich już znamy. Aby znaleźć drugi, wykonajmy przejście graniczne $s \rightarrow 1$. Ponieważ $y_{0s} = y_F$, więc profil składu sekcji odpędowej staje się częścią dyskretnej linii destylacyjnej faz surowca FPDŁ ograniczoną na rys. 8.4 punktami y_F oraz $z_B(0, 1)$ dla $0 < q_L < 1$. Wzajemne położenie wektorów równowagi para–ciecz oraz kształt i właściwości linii destylacyjnych powodują, że punkt $z_B(0, s)$ znajduje się po wypukłej stronie FPDŁ dla dowolnej wartości $0 < s < 1$. Krzywa $0s_B$ zatem, będąca elementem brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej, znajduje się po wklęsłej stronie FPDŁ.

Przypadki szczególne otrzymujemy po przejściu granicznym $s \rightarrow 1$. Gdy $q_L \rightarrow 0$, wówczas $y_F \rightarrow z_F$ oraz $x_F = x_{0s} \rightarrow x_{1r}$ na podstawie zależności (7.8). Profil składu kolumny znajduje się zatem na FDL i jest ograniczony (patrz rys. 8.4) punktami z_F oraz $z_B(0, 1)$ dla $q_L = 0$. Jeśli natomiast $q_L \rightarrow 1$, to z zależności (7.9) dostajemy, że $x_F \rightarrow z_F$ oraz $z_D = y_{0r} \rightarrow y_{1s}$. W konsekwencji profil składu sekcji odpędowej leży na FDL. Na rysunku 8.4 jest on ograniczony przez punkty z_F oraz $z_B(0, 1)$ dla $q_L = 1$.

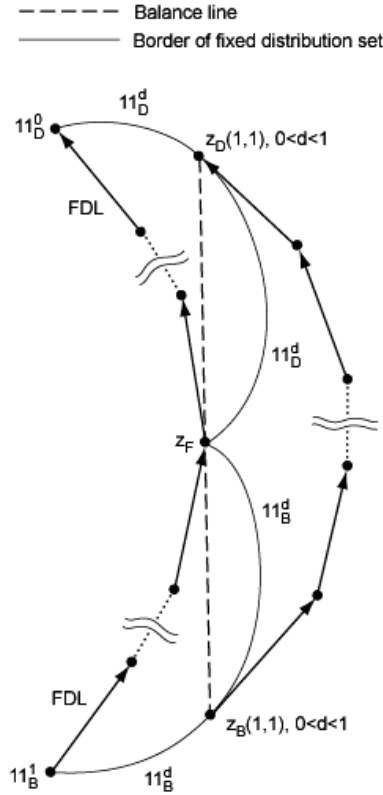
Zajmijmy się z kolei elementem $r1_B$ zbioru składów cieczy wyczerpanej. Krzywa ta łączy punkty 01_B oraz 11_B^1 (rys. 6.7). Położenie pierwszego z nich ustalono przed chwilą. Dla skończonej wartości r , po przejściu do granicy $s \rightarrow 1$, profil składu sekcji odpędowej staje się częścią dyskretnej linii destylacyjnej ograniczonej na rys. 8.5 punktami $z_B(r, 1)$ oraz $x_{0s} = y_{1s}$. Ponadto ze wzoru (5.3) otrzymuje się, że względny przepływ destylatu $d = 1$. W konsekwencji $y_D = z_F$. Wykonajmy teraz przejście graniczne $r \rightarrow 1$. Punkt x_{0s} należy do linii bilansowych (x_F, x_{0s}, x_{1r}) oraz (y_F, y_{0r}, x_{0s}) . Ponieważ $y_{0r} \rightarrow x_{1r}$ wzdłuż linii operacyjnej (y_D, y_{0r}, x_{1r}) , więc $x_{0s} = y_{1s} \rightarrow x_{1r}$. Profile składu sekcji wzmacniającej i odpędowej mają zatem punkt wspólny $x_{0s} = y_{1s} = x_{1r} = y_{0r}$ oraz są położone na FDL. Położenie wektorów równowagi para–ciecz względem siebie oraz kształt i właściwości linii destylacyjnych powodują, że punkt $z_B(r, 1)$ znajduje się po wklęsłej stronie FPDŁ dla każdej wartości $0 < r < 1$. Krzywa $r1_B$, będąca elementem



Rys. 8.5. Element $r1_B$ brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej dla $0 \leq q_L \leq 1$ (proporcje nie są zachowane)

Fig. 8.5. Element $r1_B$ of the border of bottom compositions set for $0 \leq q_L \leq 1$ (the proportions are not preserved)

brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej, jest zatem położona po wklęsłej stronie FPDL, a jej końce $z_B(0, 1)$ oraz $z_B(1, 1) = 11_B^1$ leżą odpowiednio na FPDL i FDL.

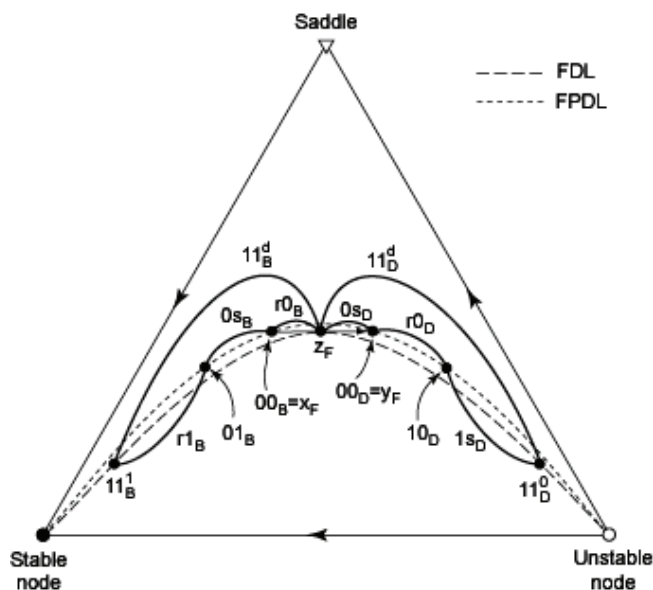


Rys. 8.6. Elementy brzegu zbiorów składu destylatu i cieczy wyczerpanej dla całkowitego powrotu (proporcje nie są zachowane)

Fig. 8.6. Elements of the border of distillate and bottom compositions sets for total reflux (the proportions are not preserved)

Należy jeszcze określić położenie elementów 11_D^d oraz 11_B^d brzegów zbiorów destylatu i cieczy wyczerpanej. Krzywe te łączą punkt składu surowca z_F z punktami 11_D^0 oraz 11_B^1 (rys. 6.7). W warunkach całkowitego orosienia profil składu kolumny stanowi część linii destylacyjnej. Dla $d = 0$ oraz $d = 1$ profile składu kolumny leżą na FDL (Petlyuk i Avetyan [69], Petlyuk i Serafimov [71]). W przypadku $0 < d < 1$ linia bilansowa (y_D, z_F, x_B) jest cięciwą profilu składu kolumny (patrz np. Petlyuk [68], Stichlmair i Herguijuela [95]), co pokazano na rys. 8.6. Ponieważ punkt z_F należy do FDL, więc punkty $z_D(1, 1), 0 < d < 1$ oraz $z_B(1, 1), 0 < d < 1$ znajdują się z wypukłej strony FDL dla dowolnej wartości $d \in (0, 1)$. W konsekwencji krzywe 11_D^d oraz 11_B^d ,

wchodzące w skład brzegów zbiorów destylatu i cieczy wyczerpanej, są położone po wypukłej stronie FDL.



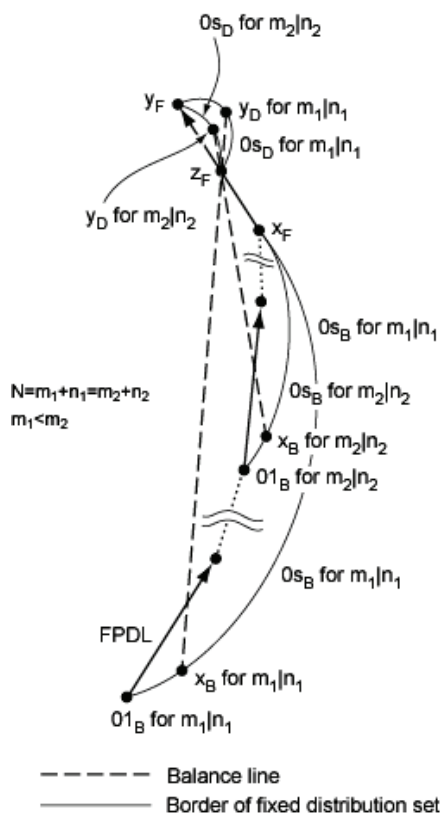
Rys. 8.7. Położenie brzegu zbioru ustalonego podziału
Fig. 8.7. Location of border of fixed distribution set

Na podstawie uzyskanych wyników można teraz łatwo określić umiejscowienie brzegu zbioru ustalonego podziału w odniesieniu do linii destylacyjnej surowca oraz linii destylacyjnej faz surowca. Przedstawiono to na rys. 8.7. Położenie punktów $00_B = x_F$ oraz $00_D = y_F$ nie zależy ani od liczby stopni kolumny, ani od podziału tych stopni pomiędzy sekcje kolumny. Inaczej przedstawia się sprawa z pozostałymi charakterystycznymi punktami. Lokalizacja punktów 01_B i 10_D na FPDL zależy od liczby stopni w sekcji odpowiednio odpędowej i wzmacniającej, tzn. od podziału $m|n$. Natomiast położenie punktów 11_B^1 oraz 11_D^0 na FDL jest związane z liczbą stopni kolumny. Wpływ zmiany parametrów kolumny na zbiór stałego podziału (także to zagadnienie do chwili obecnej nie zostało zaprezentowane w literaturze) zostanie szczegółowo rozważony w następnym podrozdziale.

8.1.2. Transformacje zbioru składów produktów

Zbiór kolumny Γ^N jest rodziną zbiorów ustalonego podziału $\Gamma_{m|n}^N$ określonych dla wszystkich możliwych punktów doprowadzenia surowca do kolumny o N stopniach teoretycznych (patrz rozdz. 6):

$m_2|n_2$ (złożona z krzywych $r0_D$ i $1s_D$) leży pomiędzy taką samą częścią brzegu dla podziału $m_1|n_1$ i krzywą 11_D^d .



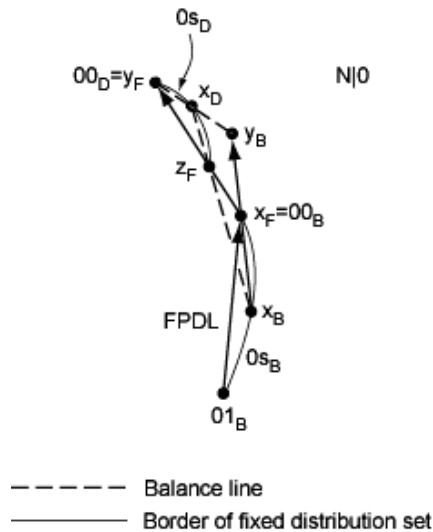
Rys. 8.9. Wpływ podziału stopni na krzywą $0s_D$ zbioru ustalonego podziału
Fig. 8.9. Influence of stages distribution for curve $0s_D$ from fixed distribution set

Podobnie w przypadku $r = 0$ oraz $s = 1$ profil składu sekcji odpędowej jest położony na FPDŁ i ograniczony punktami x_F oraz 01_B (rys. 8.5). Niezależnie od podziału stopni profil składu sekcji odpędowej zaczyna się w punkcie $x_F = 00_B$. Dla podziału $m_2|n_2$ punkt 01_B jest zatem położony na FDPL bliżej punktu x_F niż punkt 01_B dla podziału $m_1|n_1$ (rys. 8.8). W konsekwencji część brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej między punktami 00_B oraz 11_B^1 dla podziału $m_1|n_1$ (złożona z krzywych $0s_B$ i $r1_B$) leży pomiędzy taką samą częścią brzegu dla podziału $m_2|n_2$ oraz krzywą 11_B^d .

Rozpatrzmy, jak podział stopni wpływa na położenie krzywej $0s_D$, będącej częścią brzegu zbioru składów destylatu. Krzywa ta jest ograniczona punktami $y_F = 00_D$ oraz z_F . Punkty leżące na krzywej $0s_D$ są związane linią bilansu masowego kolumny (y_D, z_F, x_B)

z punktami znajdującymi się na krzywej $0s_B$ należącej do brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej (rys. 8.4). Krańcowe położenia linii bilansowej wyznaczają wektor równowagi faz surowca oraz punkt 01_B . Liczba stopni w sekcji odpędowej dla podziału $m_2|n_2$ jest mniejsza niż dla podziału $m_1|n_1$, a linia destylacyjna faz surowca jest kształtu C. Krzywa $0s_D$ dla podziału $m_2|n_2$ leży zatem pomiędzy krzywą $0s_D$ dla podziału $m_1|n_1$ i wektorem równowagowym faz surowca (rys. 8.9).

Pozostał do rozważenia wpływ podziału stopni na krzywą $r0_B$, która jest częścią brzegu zbioru składów cieczy wyczerpanej. Ograniczają ją punkty $x_F = 00_B$ oraz z_F . Punkty leżące na krzywej $r0_B$ są powiązane linią bilansu masowego kolumny z punktami znajdującymi się na krzywej $r0_D$ należącej do brzegu zbioru składów destylatu (rys. 8.2). Położenia linii bilansowej ograniczają wektor równowagi faz surowca oraz punkt 10_D . Liczba stopni w sekcji wzmacniającej dla podziału $m_1|n_1$ jest mniejsza niż dla podziału $m_2|n_2$, a linia destylacyjna faz surowca jest kształtu C. Krzywa $r0_B$ dla podziału $m_1|n_1$ leży pomiędzy krzywą $r0_B$ dla podziału $m_2|n_2$ oraz wektorem równowagowym faz surowca (analogicznie do sytuacji na rys. 8.9).



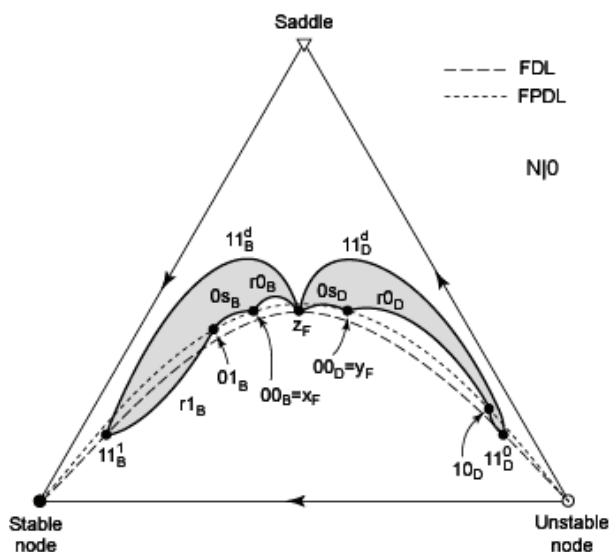
Rys. 8.10. Elementy $0s_D$ i $0s_B$ brzegu zbioru ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej
 Fig. 8.10. Elements $0s_D$ and $0s_B$ of the border of fixed distribution set for rectifier

Podsumowując otrzymane wyniki, można powiedzieć, że zwiększenie liczby stopni w sekcji wzmacniającej (przy stałej liczbie stopni kolumny) powoduje w zbiorze składów destylatu odsuwanie się krzywej $0s_D$ oraz przysuwanie się krzywych $r0_D$ i $1s_D$ do krzywej 11_D^d (rys. 8.8). Punkt 00_D łączący krzywe $0s_D$ i $r0_D$ nie zmienia swojej lokalizacji. Natomiast w zbiorze składów cieczy wyczerpanej krzywa $r0_B$ przysuwa się, a krzywe $0s_B$ i $r1_B$ odsuwają się od krzywej 11_B^d . Położenie punktu 00_B nie ulega

zmianie. Krzywe $0s_D$ oraz $0s_B$ i $r1_B$ leżą najdalej od krzywych odpowiednio 11_D^d i 11_B^d , gdy podział stopni wynosi $N|0$. Z kolei krzywe $r0_D$ i $1s_D$ oraz $r0_B$ są położone najdalej od krzywych odpowiednio 11_D^d i 11_B^d , gdy podział stopni przyjmuje wartość $0|N$. Biorąc pod uwagę zależność (8.1), zbiór kolumny można przedstawić jako sumę mnogościową dwóch zbiorów ustalonego podziału, a mianowicie dla kolumny posiadającej tylko sekcję wzmacniającą oraz dla kolumny mającej tylko sekcję odpędową

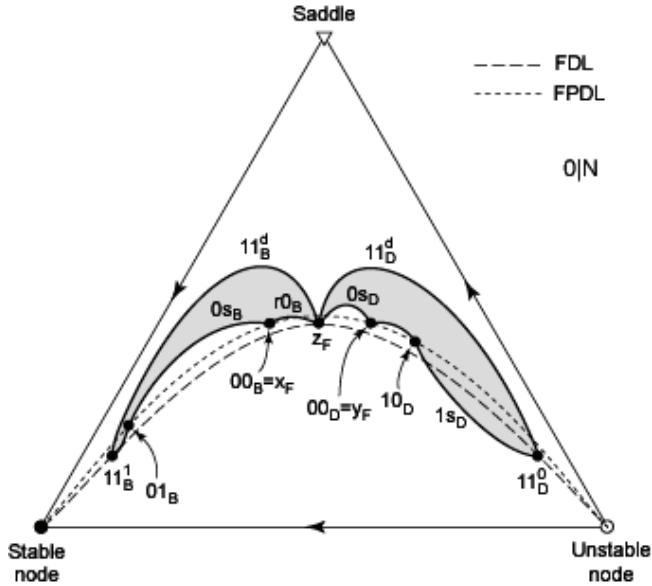
$$\Gamma^N = \Gamma_{N|0}^N \cup \Gamma_{0|N}^N \quad (8.2)$$

Przyjrzyjmy się bliżej zbiorom ustalonego podziału dla $N|0$ oraz $0|N$. Zaczniemy od sytuacji, gdy liczba stopni sekcji wzmacniającej $m \rightarrow N$. Z powodu zniknięcia sekcji odpędowej punkt 01_B przesuwa się w kierunku punktu 00_B (rys. 8.4). Nie pokryje się jednak z punktem $00_B = x_F$, gdyż poniżej punktu doprowadzenia surowca mamy wyparkę reprezentującą jeden stopień równowagowy. Punkt 01_B jest początkiem wektora równowagowego o końcu w punkcie x_F (rys. 8.10). Dla wyparki zupełnej punkt 01_B pokryłby się z punktem $00_B = x_F$. Z kolei profile składu kolumny pracującej w warunkach całkowitego powrotu $r = 1$ i $s = 1$ dla $d = 0$ oraz kolumny z parametrami operacyjnymi $r = 1$ i $s = 0$ mają wspólny punkt początkowy $x_B = z_F$ (rys. 8.1). Długości tych leżących blisko siebie profili składu (rozumiane jako sumy odległości sąsiednich punktów) dla $m = N$ są podobne. Punkt 10_D zatem przesuwa się w sąsiedztwo punktu 11_D^0 (rys. 8.11). Punkty nie nałożą się na siebie, gdyż leżą na dwóch różnych liniach



Rys. 8.11. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny mającej tylko sekcję wzmacniającą
Fig. 8.11. Fixed distribution set for column which consists of rectifying section only

destylacyjnych FDL oraz FPDL. Weźmy teraz sytuację przeciwną, gdy liczba stopni sekcji wzmacniającej $m \rightarrow 0$. Dla kolumny wyposażonej w skraplacz częściowy punkt 10_D przesunie się w kierunku punktu $00_D = y_F$, ale nie pokryje się z nim (rys. 8.2). Punkt 10_D jest końcem wektora równowagowego o początku w punkcie y_F . Dla skraplacza zupełnego punkt 10_D pokryłby się z punktem $00_D = y_F$. Punkt 01_B przesuwa się natomiast w sąsiedztwo punktu 11_B^1 (rys. 8.12).



Rys. 8.12. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny mającej tylko sekcję odpędową
Fig. 8.12. Fixed distribution set for column which consists of stripping section only

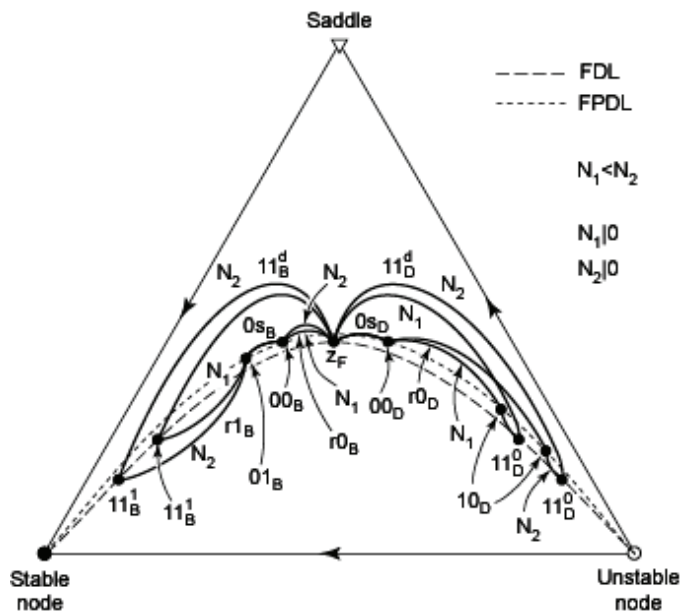
Zależność (8.2) jest prawdziwa dla dowolnej skończonej liczby stopni N . Powstaje zatem pytanie, czy można jej użyć do ustalenia związku pomiędzy dwoma zbiorami kolumny Γ^{N_1} oraz Γ^{N_2} , gdzie $N_1 < N_2$. Profil składu kolumny o $N = m + n$ stopniach pracującej przy całkowitym powrocie leży na linii destylacyjnej (rys. 8.6). Punkty tego profilu składu wyznacza $m+n+1$ wektorów równowagowych. W szczególnym przypadku dla $d = 0$ (rys. 8.1) profil składu znajduje się na FDL pomiędzy punktami z_F i 11_D^0 . Natomiast dla $d = 1$ (rys. 8.5) jest położony pomiędzy punktami z_F oraz 11_B^1 . Punkty 11_D^0 i 11_B^1 zatem, dla kolumny mającej większą liczbę stopni N_2 , znajdują się na krzywej FDL dalej od punktu z_F niż dla wyposażonej w mniejszą liczbę stopni N_1 . Wpływa to oczywiście na położenie brzegów zbiorów ustalonego podziału. Dla kolumn mających tylko sekcje wzmacniające krzywe 11_D^d , 11_B^d , $r1_B$, $r0_B$ oraz $r0_D$ przy N_2 stopniach są umiejscowione po wypukłych stronach ich odpowiedników dla N_1

stopni (rys. 8.13). Na krzywe $0s_D$ oraz $0s_B$ liczba stopni nie ma wpływu. Ponadto krzywe 11^d_D dla N_1 oraz $r0_D$ dla N_2 przecinają się. Dla kolumn wyposażonych tylko w sekcje odpędowe krzywe 11^d_D , 11^d_B , $0s_B$, $0s_D$ oraz $1s_D$ dla N_2 stopni są położone po wypukłych stronach ich odpowiedników dla N_1 stopni (rys. 8.14). Krzywe $r0_D$ oraz $r0_B$ nie zależą od liczby stopni. Poza tym krzywe 11^d_B dla N_1 oraz $0s_B$ dla N_2 przecinają się. Dodajmy teraz zbiory ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej i odpędowej o tej samej liczbie stopni. Zgodnie ze wzorem (8.2) otrzymuje się zbiory kolumn Γ^{N_1} oraz Γ^{N_2} . Można je porównać dzięki przeprowadzonej przed chwilą analizie wzajemnego położenia elementów ich brzegów. Jest oczywiste, że zbiór kolumny określony dla mniejszej liczby stopni jest zawarty w zbiorze określonym dla większej liczby stopni

$$\Gamma^{N_1} \subset \Gamma^{N_2} \quad \text{dla } N_1 < N_2 \quad (8.3)$$

Zależność (8.3) jest prawdziwa dla dowolnych N_1 i N_2 . Pozostanie więc prawdziwa po wykonaniu przejścia granicznego $N_2 \rightarrow \infty$. Każdy zatem zbiór kolumny określony dla skończonej dowolnej liczby stopni N jest zawarty w zbiorze kolumny określonym dla nieskończonej liczby stopni

$$\Gamma^N \subset \Gamma^\infty \quad (8.4)$$



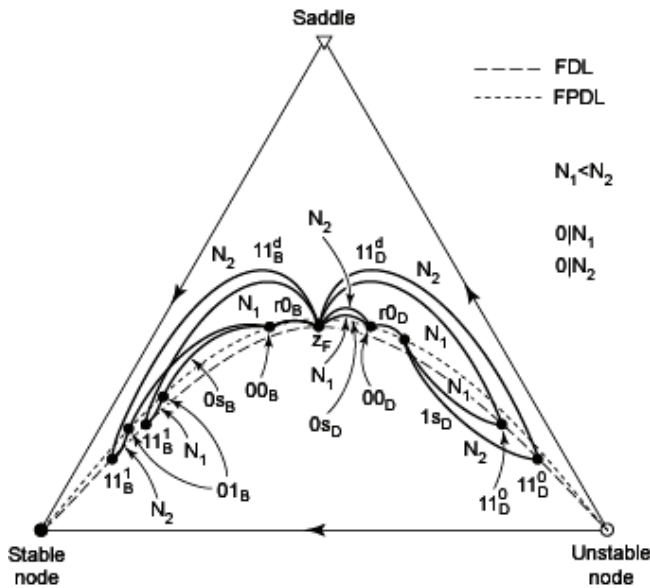
Rys. 8.13. Zbiory ustalonego podziału dla kolumn wzmacniających z różną liczbą stopni
Fig. 8.13. Fixed distribution sets for rectifiers with different number of stages

Rejon wykonalnych rozdziałów Γ^Σ jest rodziną zbiorów Γ^N określonych dla wszystkich możliwych stopni kolumny (patrz rozdz. 6)

$$\Gamma^\Sigma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma^N \tag{8.5}$$

Z zależności (8.4) oraz (8.2) wynika, że rejon wykonalnych rozdziałów Γ^Σ jest sumą zbiorów ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej $\Gamma_{\infty|0}^\infty$ oraz odpędowej $\Gamma_{0|\infty}^\infty$, mających nieskończenie wiele stopni

$$\Gamma^\Sigma = \Gamma_{\infty|0}^\infty \cup \Gamma_{0|\infty}^\infty \tag{8.6}$$



Rys. 8.14. Zbiory ustalonego podziału dla kolumn odpędowych z różną liczbą stopni
 Fig. 8.14. Fixed distribution sets for strippers with different number of stages

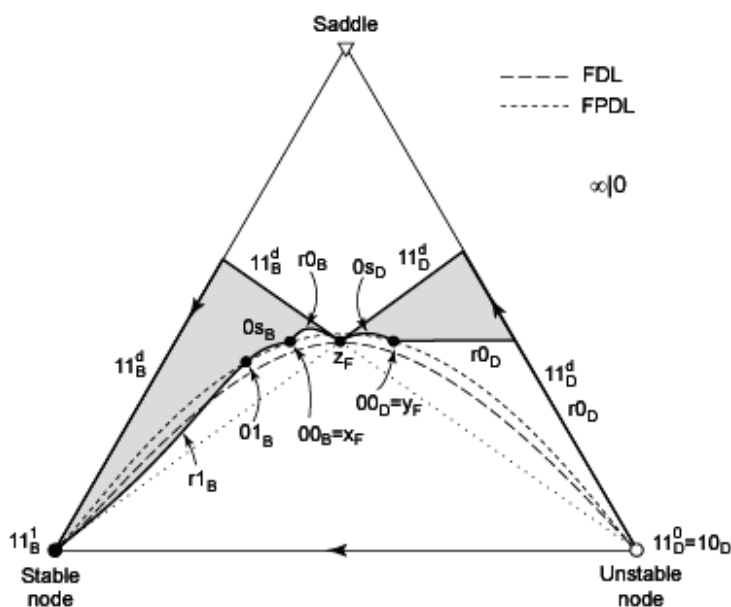
Aby znaleźć rejon wykonalnych rozdziałów, musimy wyznaczyć związane z nim dwa zbiory ustalonego podziału oraz zidentyfikować krzywe wchodzące w skład ich brzegów. Zaczniemy od zbioru ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej. Gdy liczba stopni teoretycznych kolumny $N \rightarrow \infty$, wówczas punkty 10_D położony na FPD i 11_D^0 leżący na FDL dążą do węzła niestabilnego przestrzeni składu (rys. 8.15). Po wykonaniu przejścia granicznego wszystkie trzy punkty pokrywają się ze sobą. Podobnie zachowuje się punkt 11_B^1 z tą tylko różnicą, że dąży do węzła stabilnego prze-

strzeni składu, aby w granicy pokryć się z nim. Po przejściu granicznym elementy brzegu 11_D^d oraz 11_B^d dotyczą kolumny z nieskończoną liczbą stopni pracującą przy całkowitym powrocie. Kształt i położenie brzegu obszaru wykonalnych rozdziałów dla przypadku całkowitego powrotu podali Petlyuk i Serafimov [71]. Krzywa 11_D^d jest linią łamaną wyznaczoną przez:

- punkt składu surowca z_F ,
- punkt przecięcia brzegu przestrzeni składu na odcinku węzeł niestabilny – siodło z linią przechodzącą przez węzeł stabilny i punkt z_F ,
- węzeł niestabilny odwzorowania linii destylacyjnych.

Podobnie krzywa 11_B^d jest łamaną określoną punktami:

- punkt z_F ,
- punkt przecięcia odcinka brzegowego węzeł stabilny – siodło z linią przechodzącą przez węzeł niestabilny i punkt z_F ,
- węzeł stabilny.



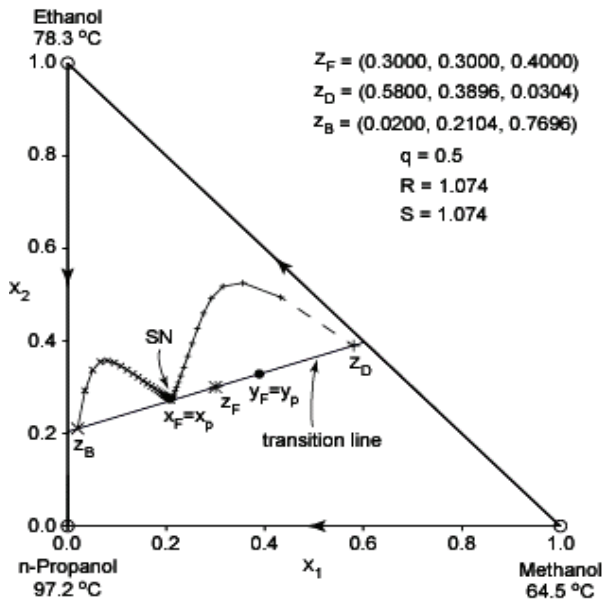
Rys. 8.15. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej z nieskończoną liczbą stopni
Fig. 8.15. Fixed distribution set for rectifier with infinite number of stages

Krzywa $r0_D$ dla $N = \infty$ odpowiada trajektorii zmiany składu destylatu kolumny wzmacniającej bez wyparki o nieskończonej liczbie stopni przy zmiennym stosunku orosienia. Z każdym punktem z_D trajektorii jest związana pewna minimalna wartość stosunku orosienia. Z taką sytuacją mamy do czynienia dla *rozdziалу przejściowego*

(Fidkowski i inni [21]) albo *preferowanego* (Stichlmair i inni [96], Stichlmair [92]). Jest to rozdział, dla którego w warunkach minimalnych przepływów profile składu cieczy w obu sekcjach kolumny mają wspólny punkt pinchu x_p (typu węzeł stabilny). Punkt x_p i związany z nim punkt równowagowego składu pary y_p wyznaczają *linię przejścia* (*transition line*) ograniczoną przez brzeg przestrzeni składu. Dla rozdziału przejściowego linia bilansu masy łącząca punkty x_B , x_F , i x_D oraz linia przejścia nakładają się (rys. 8.16). Przy przepływach równomolowych punkty x_p i y_p określone są równaniem

$$qx_p + (1 - q)y_p = z_F \quad (8.7)$$

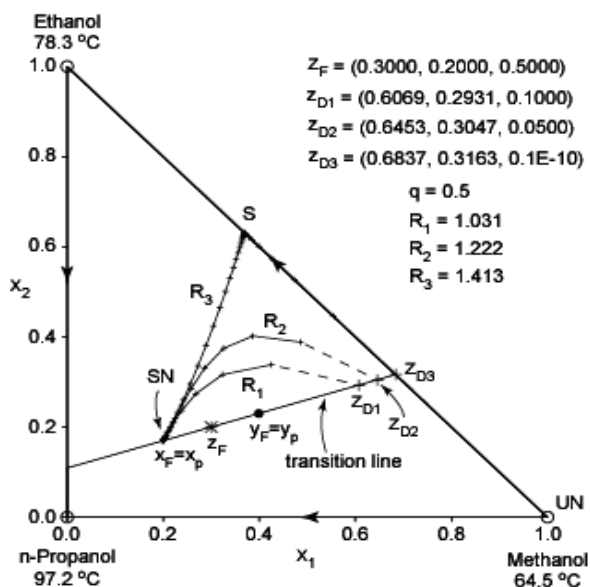
Linie przejścia jednoznacznie więc definiuje skład i stan termodynamiczny surowca. W przypadku surowca, będącego mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi, cieczą wrzącą albo parą nasyconą, wspólny punkt pinchu profili składu cieczy w obu sekcjach kolumny pokrywa się z punktem składu fazy ciekłej surowca. Natomiast wspólny punkt pinchu profili składu pary jest identyczny ze składem fazy parowej surowca. Innymi słowy dla $0 \leq q_L \leq 1$ linie przejścia wyznaczają składy równowagowe faz surowca x_F oraz y_F .



Rys. 8.16. Profile składu cieczy przy minimalnym orosieniu dla linii przejścia
Fig. 8.16. Liquid composition profiles at minimum reflux for transition line

Trajektorie zmiany składów produktów w warunkach minimalnego orosienia dla kolumny złożonej z dwóch sekcji przedstawili Petlyuk i Serafimov [71]. Natomiast zmiany składu destylatu dla kolumny składającej się z sekcji wzmacniającej opisali Shafir i inni

[1984] (patrz Petlyuk [68]). Omówimy pokrótce ostatni przypadek. Gdy $R = 0$, skład destylatu jest identyczny ze składem fazy parowej surowca y_F . Dla małych wartości stosunku orosienia profil składu cieczy ma punkt pinchu SN (typu węzeł stabilny), który pokrywa się z punktem składu fazy ciekłej surowca x_F (rys. 8.17). Natomiast punkt składu destylatu z_D znajduje się na prostej wyznaczonej przez punkty równowagowe x_F oraz y_F . Gdy zwiększamy stosunek orosienia, punkt składu destylatu z_D przesuwa się po tej prostej w kierunku brzegu przestrzeni składu. W chwili jego osiągnięcia pojawia się drugi punkt pinchu S (typu siodło) profilu składu. Jest on położony na tym samym brzegu co punkt z_D . Przy dalszym wzroście stosunku orosienia pinch SN w punkcie x_F znika, a punkt składu destylatu z_D przemieszcza się wzdłuż brzegu przestrzeni składu w stronę węzła niestabilnego odwzorowania linii destylacyjnych (czystego metanolu). Gdy go osiągnie, w wierzchołku czystego metanolu pojawia się ponownie drugi punkt pinchu UN (typu węzeł niestabilny) profilu składu. Dalsze zwiększanie stosunku orosienia powoduje przesuwanie się punktu pinchu S w kierunku siodła odwzorowania linii destylacyjnych (wierzchołka czystego etanolu). W końcu dla $R = \infty$ punkt pinchu S pokrywa się z nim.



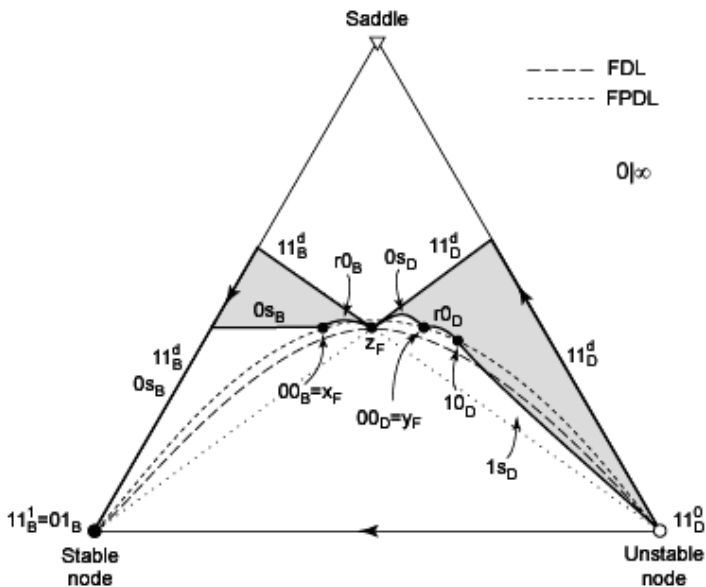
Rys. 8.17. Zmiany profilu składu kolumny wzmacniającej przy minimalnym orosieniu
Fig. 8.17. Evolution of rectifying composition profile at minimum reflux

Krzywa r_{0D} jest zatem linią łamaną wyznaczoną przez:

- punkt składu fazy parowej surowca y_F ,
- punkt przecięcia brzegu przestrzeni składu na odcinku węzeł niestabilny–siodło z linią przechodzącą przez końce x_F i y_F wektora równowagi para–ciecz surowca,
- węzeł niestabilny odwzorowania linii destylacyjnych (rys. 8.15).

Z rozważań przeprowadzonych w tym podrozdziale, dotyczących zależności położenia krzywej $r0_B$ od liczby stopni (patrz rys. 8.13) oraz wzoru (8.6), wynika, że krzywa $r0_B$ dla sekcji wzmacniającej z nieskończoną liczbą stopni znajduje się wewnątrz rejonu wykonalnych rozdzielów. Nie ma zatem potrzeby jej identyfikacji.

Przejdźmy teraz do zbioru ustalonego podziału kolumny odpędowej. Gdy liczba stopni teoretycznych kolumny $N \rightarrow \infty$, wówczas punkty 01_B oraz 11_B^1 dążą do węzła stabilnego, a punkt 11_D^0 dąży do węzła niestabilnego przestrzeni składu (rys. 8.18). Po przejściu granicznym linie 11_D^d oraz 11_B^d odnoszą się do kolumny z nieskończoną liczbą stopni, pracującej przy całkowitym powrocie. Natężenia przepływów surowca oraz produktów są równe zero w warunkach całkowitego powrotu (można również traktować je jako nieskończenie małe). Miejsce doprowadzenia surowca do kolumny nie jest zatem istotne i kolumna może być traktowana jako wzmacniająca lub odpędowa. W konsekwencji linie 11_D^d oraz 11_B^d są identyczne dla obu przypadków.



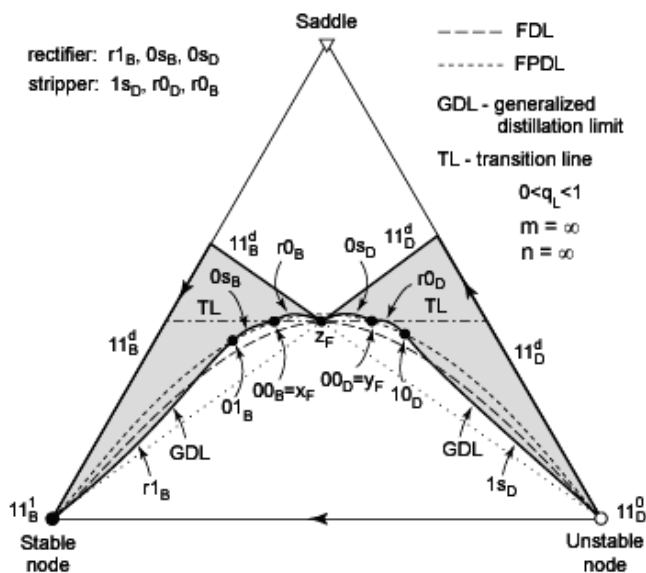
Rys. 8.18. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny odpędowej z nieskończoną liczbą stopni
Fig. 8.18. Fixed distribution set for stripper with infinite number of stages

Krzywa $0s_B$ dla $N = \infty$ odpowiada trajektorii zmiany składu cieczy wyczerpanej kolumny odpędowej bez skraplacza o nieskończonej liczbie stopni przy zmiennym stosunku odparowania. Jest ona (analogicznie do przypadku kolumny wzmacniającej) linią łamaną wyznaczoną przez:

- punkt składu fazy ciekłej surowca x_F ,

- punkt przecięcia brzegu przestrzeni składu na odcinku węzeł stabilny–siodło z linią wyznaczoną przez punkty x_F i y_F wektora równowagi para–ciecz surowca,
- węzeł stabilny odwzorowania linii destylacyjnych (rys. 8.18).

Z rozważań dotyczących zależności położenia krzywej $0s_D$ od liczby stopni (patrz rys. 8.14) oraz wzoru (8.6) wynika, że krzywa $0s_D$ dla sekcji odpędowej z nieskończoną liczbą stopni znajduje się wewnątrz rejonu wykonalnych rozdzielów. Nie ma zatem potrzeby jej identyfikacji.



Rys. 8.19. Rejon wykonalnych rozdzielów dla linii destylacyjnych o kształcie C
Fig. 8.19. Feasible separations region for C-shaped distillation lines

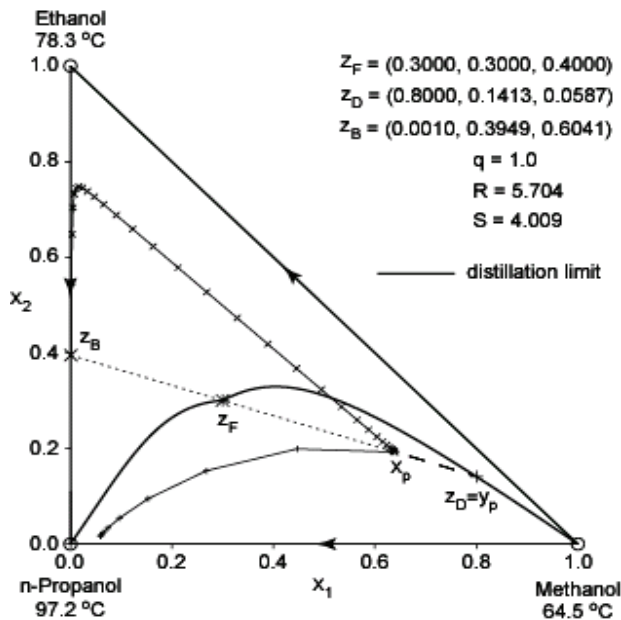
Wiemy, jaki jest kształt zbiorów ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej $\Gamma_{\infty|0}^{\infty}$ (rys. 8.15) oraz odpędowej $\Gamma_{0|\infty}^{\infty}$ (rys. 8.18), mających nieskończenie wiele stopni, mimo że nie dokonaliśmy identyfikacji wszystkich krzywych wchodzących w skład ich brzegów. Biorąc na podstawie zależności (8.6) ich sumę mnogościową, dostaje się poszukiwany rejon wykonalnych rozdzielów Γ^{Σ} (rys. 8.19) dla kolumny wyposażonej w skraplacz częściowy i wyparkę częściową oraz zasilanej surowcem, który jest mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi. Należy podkreślić, że nie wiadomo co reprezentują sobą krzywe $r1_B$, $0s_B$, $r0_B$, $0s_D$, $r0_D$ oraz $1s_D$.

8.1.3. Uogólniony limit destylacyjny

Fidkowski i inni [21] rozważali dopuszczalne rozdziały kiepskie (tzn. takie, gdzie skład co najmniej jednego produktu leży wewnątrz przestrzeni składu) dla kolumny wy-

posażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową, do której podawany jest surowiec w postaci cieczy wrzącej. Rozgraniczenie takich rozdzielaczy od rejonów niedostępnych dla procesu rektyfikacji wyznaczają kolumny odpędowa oraz wzmacniająca z nieskończoną liczbą stopni pracujących w pewien szczególny sposób. Profil składu fazy parowej kolumny odpędowej ma punkt pinchu y_p , pokrywający się ze składem destylatu z_D (rys. 8.20). Natomiast profil składu fazy ciekłej kolumny wzmacniającej ma punkt pinchu x_p identyczny ze składem cieczy wyczerpanej z_B . Skład destylatu jest zatem ograniczony przez punkty y_p , a skład cieczy wyczerpanej przez x_p . Miejsce geometryczne tych punktów nazywa się *limitem destylacyjnym (distillation limit)*. Przy przepływach równomolowych limit destylacyjny dla danego składu surowca z_F opisuje równanie (8.8)

$$\frac{z_{1,F} - x_{1,p}}{y_{1,p} - x_{1,p}} = \frac{z_{2,F} - x_{2,p}}{y_{2,p} - x_{2,p}} \quad (8.8)$$



Rys. 8.20. Profil składu fazy ciekłej kolumny odpędowej dla rozdzielu kiepskiej jakości
Fig. 8.20. Liquid composition profile of stripper for sloppy split

Tak zdefiniowanego limitu destylacyjnego nie można zastosować ani w przypadku surowca w innym stanie niż ciecz wrząca, ani przy innym wyposażeniu kolumny. Łatwo to zauważyć z rysunku 8.21, gdzie $y_D \neq y_p$ oraz rys. 8.22, gdzie $x_B \neq x_p$. Do tej pory w literaturze przedmiotu nie zaproponowano żadnego innego rozwiązania. Spróbujmy zatem uogólnić pojęcie limitu destylacyjnego. Rozważmy proces rektyfikacji prowadzony w kolumnie odpędowej z nieskończoną liczbą stopni teoretycznych, wy-

posażonej w skraplacz częściowy, zasilaną mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi (rys. 8.21). Chcemy się dowiedzieć, jaki jest skład cieczy x bezpośrednio poniżej punktu zasilania kolumny. Bilans masowy górnej części kolumny z granicą obszaru bilansowania przechodzącą przez strefę pinchu przedstawia się następująco:

$$Fz_F + V_s y_p = D y_D + L_s x_p \quad (8.9)$$

Mieszanie w strefie zasilania strumieni pary oraz strumieni cieczy opisują równania

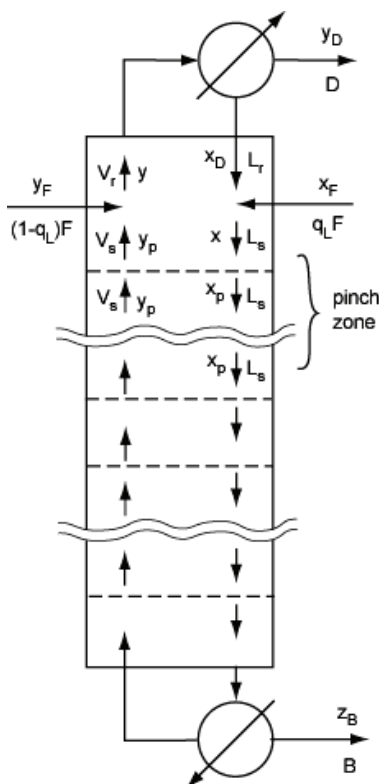
$$q_L F x_F + L_r x_D = L_s x \quad (8.10)$$

$$(1 - q_L) F y_F + V_s y_p = V_r y \quad (8.11)$$

Bilans masowy skraplacza częściowego wyraża zależność

$$V_r y = D y_D + L_r x_D \quad (8.12)$$

Z równań (8.9)–(8.12) po prostych przekształceniach otrzymano, że $x = x_p$.



Rys. 8.21. Kolumna odpędowa ze strefą pinchu bezpośrednio poniżej punktu zasilania
Fig. 8.21. Stripper with pinch zone directly below feed cross-section

Zajmijmy się granicznymi składami destylatu. Na początek znajdziemy punkty pinchu. Z równania (8.9), uwzględniając, że $F + V_s = D + L_s$ oraz $s = V_s/L_s$, otrzymujemy

$$s = \frac{x_{i,p} - z_{i,F}}{y_{i,p} - z_{i,F}} + \frac{D}{L_s} \cdot \frac{y_{i,D} - z_{i,F}}{y_{i,p} - z_{i,F}} \quad (8.13)$$

gdzie i jest numerem składnika (wzory z tego oraz następnego podrozdziału, w których występuje numer składnika i są prawdziwe dla wszystkich składników, ale ze względu na liniową zależność udziałów molowych do obliczeń wystarczy użyć $n_c - 1$ odpowiednich równań).

Z poprzedniego podrozdziału wiemy, że składy destylatu są ograniczony między innymi krzywą $1s_D$. Gdy $r = 1$, wówczas $D = 0$. Równania (8.13) zatem przyjmują postać

$$s = \frac{x_{i,p} - z_{i,F}}{y_{i,p} - z_{i,F}} \quad (8.14)$$

Zauważmy, że dla $i = 1, 2$ oraz $0 < s < 1$ powyższy układ równań jest równoważny równaniu (8.8) opisującemu limit destylacyjny Fidkowskiego. Punkty pinchu nie zależą więc ani od udziału molowego cieczy w surowcu, ani od typu skraplacza.

Można teraz poszukać zależności opisujących krzywą $1s_D$. Ze wzoru (8.10), uwzględniając, że $\mathbf{x} = \mathbf{x}_p$ oraz $L_s = L_r + q_L F$, dostaje się

$$\frac{L_r}{L_s} = \frac{x_{i,p} - x_{i,F}}{x_{i,D} - x_{i,F}} \quad (8.15)$$

gdzie i jest numerem składnika. Podobnie, biorąc pod uwagę, że $V_r = V_s + (1 - q_L)F$ oraz $V_r = L_r + D$, z równań (8.11) i (8.12) otrzymuje się

$$\frac{V_s}{V_r} = \frac{y_i - y_{i,F}}{y_{i,p} - y_{i,F}} \quad (8.16)$$

$$\frac{V_r}{L_r} = \frac{x_{i,D} - y_{i,D}}{y_i - y_{i,D}} \quad (8.17)$$

Ponieważ $s = V_s / L_s$, więc na podstawie ostatnich trzech zależności otrzymujemy

$$s = \frac{y_i - y_{i,F}}{y_{i,p} - y_{i,F}} \cdot \frac{x_{i,D} - y_{i,D}}{y_i - y_{i,D}} \cdot \frac{x_{i,p} - x_{i,F}}{x_{i,D} - x_{i,F}} \quad (8.18)$$

Na krzywej $1s_D$ mamy $r = 1$. Wówczas $\mathbf{y} = \mathbf{x}_D$ i układ równań (8.18) przyjmuje postać

$$s = \frac{x_{i,D} - y_{i,F}}{y_{i,p} - y_{i,F}} \cdot \frac{x_{i,p} - x_{i,F}}{x_{i,D} - x_{i,F}} \quad (8.19)$$

Dokonując prostych przekształceń, otrzymujemy

$$x_{i,D} = \frac{(x_{i,p} - x_{i,F})y_{i,F} - s(y_{i,p} - y_{i,F})x_{i,F}}{x_{i,p} - x_{i,F} - s(y_{i,p} - y_{i,F})} \quad (8.20)$$

Równanie (8.20) razem z zależnością (8.14) opisuje graniczne składy destylatu. Otrzymujemy $z_D = y_D = f_{eq}(x_D)$ dla skraplacza częściowego oraz $z_D = x_D$ dla skraplacza zupełnego. Zbiór punktów z_D dla $0 < s < 1$ tworzy krzywą 1_{SD} . Krzywa ta łączy węzeł niestabilny albo z punktem 10_D , gdy mamy do czynienia ze skraplaczem częściowym, albo z punktem y_F w przypadku skraplacza zupełnego. Przy okazji można sprawdzić, czym są ograniczenia składów destylatu w szczególnym przypadku surowca będącego parą nasyconą albo cieczą wrzącą. Korzystając z zależności (8.14), można wyrugować s ze wzoru (8.20). Dla $q_L = 0$ mamy $z_F = y_F$. Stąd $x_D = x_p$. W konsekwencji dostajemy $z_D = f_{eq}(x_p) = y_p$ dla skraplacza częściowego oraz $z_D = x_p$ dla skraplacza zupełnego. Podobnie w przypadku $q_L = 1$ mamy $z_F = x_F$, zatem $x_D = y_p$. Ostatecznie więc $z_D = f_{eq}(y_p)$ dla skraplacza częściowego oraz $z_D = y_p$ dla skraplacza zupełnego. Zauważmy, że dla skraplacza zupełnego i surowca w stanie cieczy wrzącej krzywa 1_{SD} jest identyczna z częścią limitu destylacyjnego Fidkowskiego.

Zajmijmy się teraz krzywymi $r0_D$ i $r0_B$. W tym przypadku wyparka nie pracuje, więc $V_s = 0$ oraz $x = x_B$. Z równań (8.11) i (8.12) zatem dostajemy

$$(1 - q_L)Fy_F = Dy_D + L_r x_D \quad (8.21)$$

równanie (8.10) natomiast przyjmuje postać

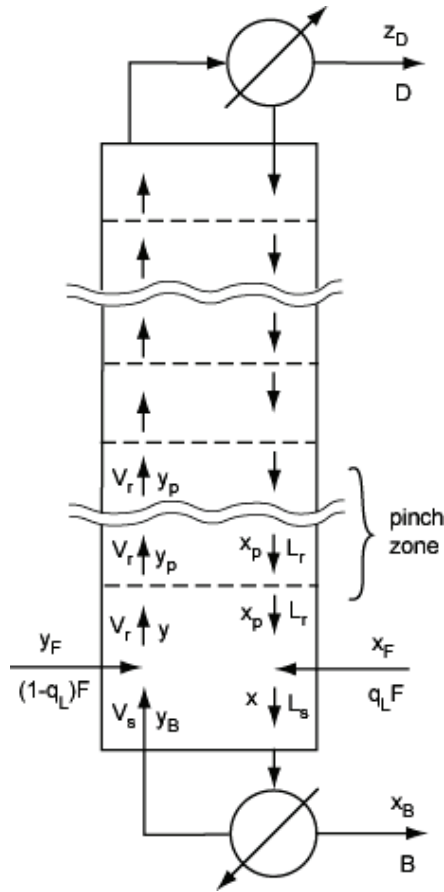
$$q_L F x_F + L_r x_D = L_s x_B \quad (8.22)$$

Ponieważ $r = L_r/V_r$ oraz $V_r = (1 - q_L)F$, mamy $L_r = r(1 - q_L)F$. Uwzględniając równania bilansowe $L_s = L_r + q_L F$ oraz $D = L_r - (1 - q_L)F$, można z równań (8.21) i (8.22) wyeliminować parametry L_r , L_s oraz D . Po przekształceniach przyjmują one odpowiednio postać

$$y_F = r x_D + (1 - r)y_D \quad (8.23)$$

$$x_B = \frac{q_L x_F + r(1 - q_L)x_D}{q_L + r(1 - q_L)} \quad (8.24)$$

Zbiór punktów y_D , otrzymanych z równania (8.23) dla $0 < r < 1$, stanowi krzywą $r0_D$ (w przypadku skraplacza częściowego), punkty x_B zaś obliczone na podstawie wzoru (8.24) tworzą krzywą $r0_B$. Zauważmy, że dla $q_L = 0$ dostajemy $x_B = x_D$. Natomiast dla $q_L = 1$ krzywa $r0_B$ redukuje się do punktu x_F .



Rys. 8.22. Kolumna wzmacniająca ze strefą pinchu bezpośrednio powyżej punktu zasilania
 Fig. 8.22. Rectifier with pinch zone directly above feed cross-section

Teraz zajmijmy się poszukaniem równań opisujących graniczne składy cieczy wyczerpanej. W tym celu rozważmy proces rektyfikacji prowadzony w kolumnie wzmacniającej z nieskończoną liczbą stopni teoretycznych, wyposażonej w wyparkę częściową, zasilaną mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi (rys. 8.22). Na początek chcemy się dowiedzieć, jaki jest skład pary y bezpośrednio powyżej punktu zasilania kolumny. Bilans masowy dolnej części kolumny z granicą obszaru bilansowania przechodzącą przez strefę pinchu przedstawia się następująco:

$$Fz_F + L_r x_p = Bx_B + V_r y_p \quad (8.25)$$

Mieszanie strumieni pary oraz strumieni cieczy w strefie zasilania opisują równania

$$q_L F x_F + L_r x_p = L_s x \quad (8.26)$$

$$(1 - q_L)F\mathbf{y}_F + V_s\mathbf{y}_B = V_r\mathbf{y} \quad (8.27)$$

Bilans masowy wyparki częściowej opisuje zależność

$$L_s\mathbf{x} = B\mathbf{x}_B + V_s\mathbf{y}_B \quad (8.28)$$

W wyniku przekształceń arytmetycznych równań (8.25)–(8.28) dostajemy, że $\mathbf{y} = \mathbf{y}_p$.

Znajdźmy punkty pinchu. Z równania (8.25), uwzględniając, że $F + L_r = B + V_r$ oraz $r = L_r / V_r$, otrzymujemy

$$r = \frac{y_{i,p} - z_{i,F}}{x_{i,p} - z_{i,F}} + \frac{B}{V_r} \cdot \frac{x_{i,B} - z_{i,F}}{x_{i,p} - z_{i,F}} \quad (8.29)$$

Pokazaliśmy poprzednio, że skład cieczy wyczerpanej jest ograniczony między innymi krzywą $r1_B$. Gdy $s = 1$, wówczas $B = 0$. Tak więc równania (8.29) przyjmują postać

$$r = \frac{y_{i,p} - z_{i,F}}{x_{i,p} - z_{i,F}} \quad (8.30)$$

Zauważmy, że dla $i = 1, 2$ oraz $0 < r < 1$ podany układ równań jest równoważny równaniu (8.8) opisującemu limit destylacyjny Fidkowskiego. Punkty pinchu nie zależą więc ani od udziału molowego cieczy w surowcu, ani od typu wyparki.

Poszukajmy teraz równań opisujących krzywą $r1_B$. Ze wzorów (8.26) i (8.28), uwzględniając, że $L_s = L_r + q_L F$ oraz $V_s = L_s + B$, dostajemy odpowiednio

$$\frac{L_r}{L_s} = \frac{x_i - x_{i,F}}{x_{i,p} - x_{i,F}} \quad (8.31)$$

$$\frac{L_s}{V_s} = \frac{y_{i,B} - x_{i,B}}{x_i - x_{i,B}} \quad (8.32)$$

Podobnie biorąc pod uwagę, że $V_r = V_s + (1 - q_L)F$ oraz $\mathbf{y} = \mathbf{y}_p$, z równania (8.27) otrzymujemy

$$\frac{V_s}{V_r} = \frac{y_{i,p} - y_{i,F}}{y_{i,B} - y_{i,F}} \quad (8.33)$$

Ponieważ $r = L_r/V_r$, więc na podstawie ostatnich trzech zależności otrzymujemy

$$r = \frac{x_i - x_{i,F}}{x_{i,p} - x_{i,F}} \cdot \frac{y_{i,B} - x_{i,B}}{x_i - x_{i,B}} \cdot \frac{y_{i,p} - y_{i,F}}{y_{i,B} - y_{i,F}} \quad (8.34)$$

Na krzywej $r1_B$ mamy $s = 1$. Wówczas $\mathbf{x} = \mathbf{y}_B$ i układ równań (8.34) przyjmuje postać

$$r = \frac{y_{i,B} - x_{i,F}}{x_{i,p} - x_{i,F}} \cdot \frac{y_{i,p} - y_{i,F}}{y_{i,B} - y_{i,F}} \quad (8.35)$$

Wykonując proste przekształcenia arytmetyczne, otrzymujemy

$$y_{i,B} = \frac{(y_{i,p} - y_{i,F})x_{i,F} - r(x_{i,p} - x_{i,F})y_{i,F}}{y_{i,p} - y_{i,F} - r(x_{i,p} - x_{i,F})} \quad (8.36)$$

Równanie (8.36) razem z zależnością (8.30) opisuje graniczny skład cieczy wyczerpanej. Otrzymujemy $\mathbf{z}_B = \mathbf{x}_B = f_{eq}^{-1}(\mathbf{y}_B)$ dla wyparki częściowej oraz $\mathbf{z}_B = \mathbf{y}_B$ dla wyparki zupełnej. Zbiór punktów \mathbf{z}_B dla $0 < r < 1$ tworzy krzywą $r1_B$. Krzywa ta łączy węzeł stabilny albo z punktem 01_B , gdy mamy do czynienia z wyparką częściową, albo z punktem \mathbf{x}_F w przypadku wyparki zupełnej. Korzystając z okazji, sprawdźmy, czym są ograniczenia składu cieczy wyczerpanej w szczególnym przypadku surowca będącego parą nasyconą albo cieczą wrzącą. Używając zależności (8.30), możemy ze wzoru (8.36) pozbyć się zmiennej r . Dla $q_L = 0$ mamy $\mathbf{z}_F = \mathbf{y}_F$, więc $\mathbf{y}_B = \mathbf{x}_p$. Stąd $\mathbf{z}_B = f_{eq}^{-1}(\mathbf{x}_p)$ dla wyparki częściowej oraz $\mathbf{z}_B = \mathbf{x}_p$ dla wyparki zupełnej. Podobnie dla przypadku $q_L = 1$ mamy $\mathbf{z}_F = \mathbf{x}_F$, więc $\mathbf{x}_B = \mathbf{x}_p$. W konsekwencji $\mathbf{z}_B = f_{eq}^{-1}(\mathbf{y}_p) = \mathbf{x}_p$ dla wyparki częściowej oraz $\mathbf{z}_B = \mathbf{y}_p$ dla wyparki zupełnej. Zauważmy, że dla wyparki częściowej i surowca w stanie cieczy wrzącej krzywa $r1_B$ jest identyczna z częścią limitu destylacyjnego Fidkowskiego.

Zajmijmy się z kolei krzywymi $0s_D$ i $0s_B$. W tym przypadku skraplacz nie pracuje, więc $L_r = 0$ oraz $\mathbf{y} = \mathbf{y}_D$. Z równań (8.26) i (8.28) dostajemy

$$q_L F \mathbf{x}_F = B \mathbf{x}_B + V_s \mathbf{y}_B \quad (8.37)$$

natomiast równanie (8.27) przyjmuje postać

$$(1 - q_L) F \mathbf{y}_F + V_s \mathbf{y}_B = V_r \mathbf{y}_D \quad (8.38)$$

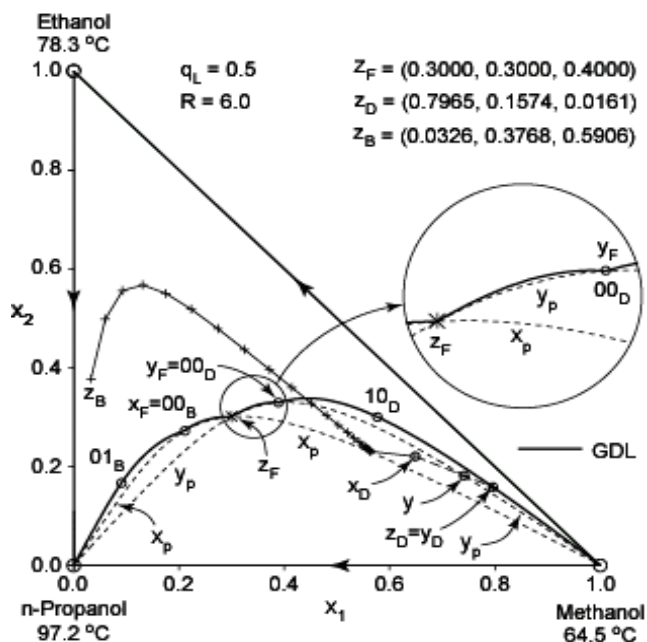
Ponieważ $s = V_s/L_s$ oraz $L_s = q_L F$, mamy $V_s = s q_L F$. Uwzględniając równania bilansowe $V_r = V_s + (1 - q_L) F$ oraz $B = q_L F - V_s$, możemy z równań (8.37) i (8.38) wyeliminować parametry V_r , V_s oraz B . Po przekształceniach przyjmują one odpowiednio postać

$$\mathbf{x}_F = (1 - s) \mathbf{x}_B + s \mathbf{y}_B \quad (8.39)$$

$$\mathbf{y}_D = \frac{(1 - q_L) \mathbf{y}_F + s q_L \mathbf{y}_B}{1 - q_L + s q_L} \quad (8.40)$$

Zbiór punktów \mathbf{y}_D otrzymanych z równania (8.40) dla $0 < s < 1$ stanowi krzywą $0s_D$, natomiast punkty \mathbf{x}_B z równania (8.39) tworzą (dla wyparki częściowej) krzywą $0s_B$.

Zauważmy, że dla $q_L = 0$ krzywa $0s_D$ redukuje się do punktu y_F . Natomiast dla $q_L = 1$ dostajemy $y_D = y_B$.



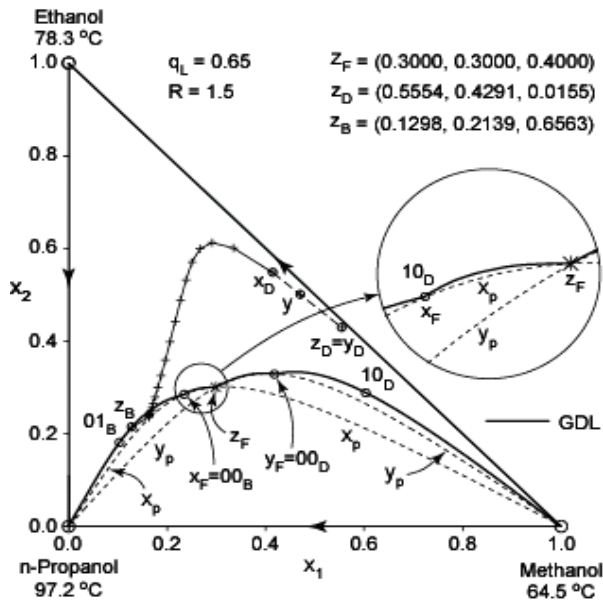
Rys. 8.23. Uogólniony limit destylacyjny dla kolumny ze skraplaczem częściowym i wyparką częściową wraz z profilem składu fazy ciekłej kolumny odpędowej, $q_L = 0,5$

Fig. 8.23. Generalized distillation limit for column with partial condenser and partial reboiler together with stripper liquid composition profile, $q_L = 0,5$

Wzory opisujące uogólniony limit destylacyjny (GDL) są prawdziwe dla każdej wartości $0 \leq q_L \leq 1$, skraplacza częściowego i zupełnego oraz wyparki częściowej i zupełnej. Algorytm wyznaczania uogólnionego limitu destylacyjnego (prezentowany po raz pierwszy w literaturze) wygląda zatem następująco:

- (1) Dla danego składu surowca z_F z równania (8.8) obliczamy zbiór par punktów pinchu (x_p, y_p) położonych pomiędzy węzłami stabilnym i niestabilnym.
- (2) Dla danego udziału fazy ciekłej q_L surowca wyznaczamy skład obu jego faz x_F oraz y_F .
- (3) Znajdujemy równowagowy skład cieczy 01_B dla pary o składzie x_F oraz równowagowy skład pary 10_D dla cieczy o składzie y_F .
- (4) Dla par punktów pinchu (x_p, y_p) , dla których punkty y_p znajdują się pomiędzy węzłem stabilnym a punktem z_F , obliczamy ze wzoru (8.80) odpowiadające im wartości r oraz na podstawie zależności (8.36) punkty y_B . Jeżeli kolumna jest wyposażona w wyparkę częściową, to punkty y_B tworzą krzywą $r1_B$ łączącą węzeł stabilny z punktem x_F . W przypadku wyparki zupełnej obliczamy od-

- powiadające punktom y_B równowagowe punkty składu cieczy x_B . Punkty te wyznaczają krzywą $r1_B$ łączącą węzeł stabilny z punktem 01_B .
- (5) Dla $0 < s < 1$ ze wzoru (8.39) znajdujemy pary punktów x_B i y_B , a następnie z zależności (8.40) punkty y_D . Zbiór punktów y_D tworzy krzywą $0s_D$ łączącą punkty z_F oraz y_F . Natomiast punkty x_B , w przypadku kolumny mającej wyparkę częściową, stanowią krzywą $0s_B$ rozpiętą pomiędzy punktami 01_B oraz x_F .
 - (6) Dla $0 < r < 1$ na podstawie wzoru (8.23) wyznaczamy pary punktów x_D i y_D , a potem z zależności (8.24) punkty x_B . Zbiór punktów x_B wyznacza krzywą $r0_B$ łączącą punkty x_F oraz z_F . Gdy kolumna jest wyposażona w skraplacz częściowy, punkty y_D stanowią krzywą $r0_D$ rozciągającą się pomiędzy punktami y_F oraz 10_D .
 - (7) Dla par punktów pinchu (x_p, y_p), dla których punkty x_p znajdują się pomiędzy punktem z_F a węzłem niestabilnym, obliczamy ze wzoru (8.14) odpowiadające im wartości s oraz na podstawie zależności (8.20) punkty x_D . Jeżeli kolumna jest wyposażona w skraplacz zupełny, to punkty x_D tworzą krzywą $1s_D$ łączącą punkt y_F z węzłem niestabilnym. W przypadku skraplacza częściowego obliczamy odpowiadające punktom x_D równowagowe punkty składu pary y_D . Punkty te wyznaczają krzywą $1s_D$ łączącą punkt 10_D z węzłem niestabilnym.



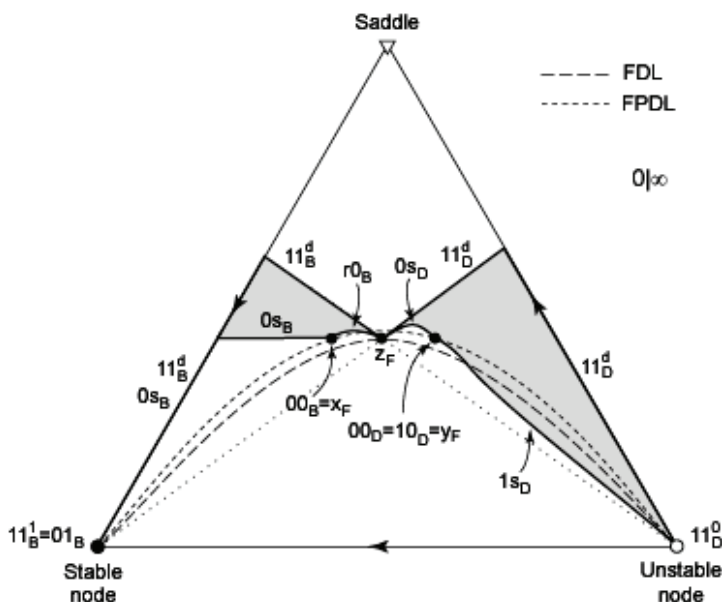
Rys. 8.24. Uogólniony limit destylacyjny dla kolumny ze skraplaczem częściowym i wyparką częściową wraz z profilem składu fazy ciekłej kolumny wzmacniającej, $q_L = 0,65$

Fig. 8.24. Generalized distillation limit for column with partial condenser and partial reboiler together with rectifier liquid composition profile, $q_L = 0.65$

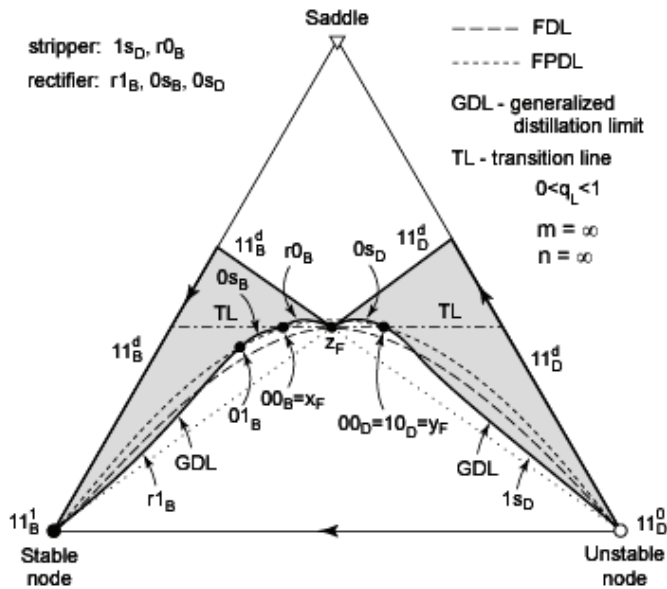
Obliczone za pomocą podanego algorytmu przykłady uogólnionego limitu destylacyjnego dla kolumny wyposażonej w skraplacz częściowy i wyparkę częściową oraz zasilaną surowcem będącym mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi podano na rys. 8.23 i 8.24. Zauważmy, że dla takiego wyposażenia kolumny oraz stanu termodynamicznego surowca uogólniony limit destylacyjny z wyjątkiem punktów z_F , x_F i y_F znajduje się powyżej limitu destylacyjnego Fidkowskiego.

8.1.4. Przypadki szczególne

Podana konstrukcja rejonów wykonalnych rozdiałów obejmuje przypadki szczególne związane z wyposażeniem kolumny (skraplacz zupełny lub wyparka zupełna) oraz stanem termodynamicznym surowca (może on być cieczą wrzącą albo parą nasyconą). Zaczniemy od kolumny ze skraplaczem zupełnym i wyparką częściową, zasilaną mieszaniną cieczy i pary w stanie równowagi. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej z nieskończoną liczbą stopni pozostaje niezmienny (rys. 8.15). Natomiast zbiór ustalonego podziału dla kolumny odpędowej ulega modyfikacji. Dla skraplacza zupełnego punkty 10_D oraz 00_D nakładają się na siebie (patrz podrozdział 8.1.2), a krzywa $r0_D$ znajdująca się pomiędzy nimi ulega zanikowi (rys. 8.25). Ich sumę, będącą rejonem wykonalnych rozdiałów, pokazano na rys. 8.26.



Rys. 8.25 Zbiór ustalonego podziału dla kolumny odpędowej ze skraplaczem zupełnym
Fig. 8.25. Fixed distribution set for stripper with total condenser



Rys. 8.26. Rejon wykonalnych rozdzielów dla kolumny ze skraplaczem zupełnym i wyparką częściową
 Fig. 8.26. Feasible separations region for column with total condenser and partial reboiler

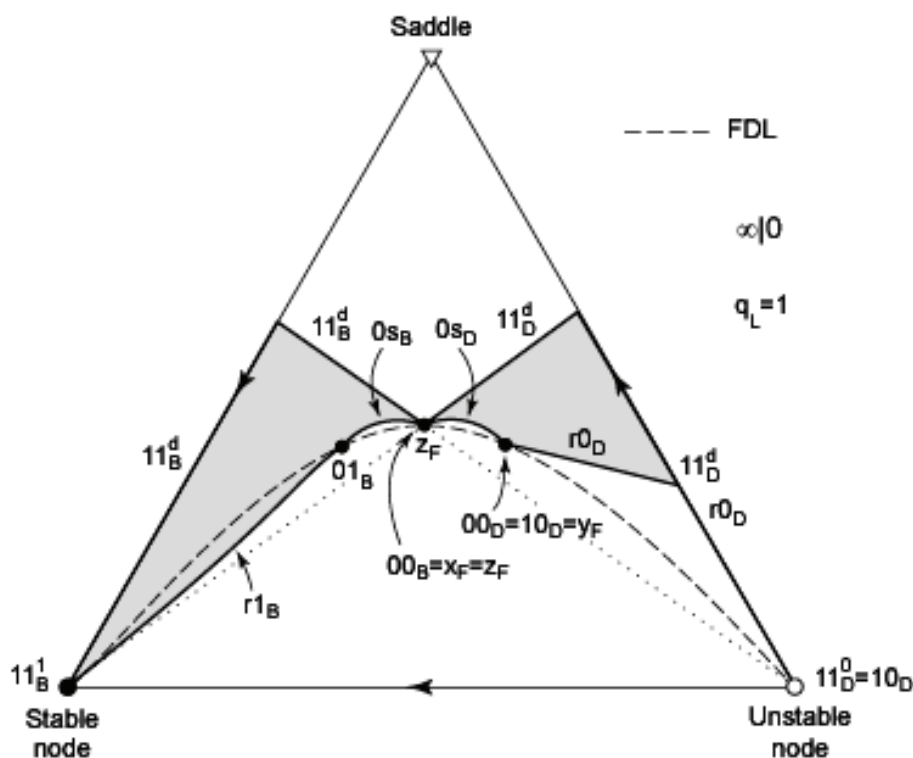
Zobaczmy jak na ten rejon wykonalnych rozdzielów dla kolumny ze skraplaczem zupełnym i wyparką częściową wpłynie zmiana stanu termodynamicznego surowca. Jeżeli udział molowy fazy ciekłej w surowcu $q_L \rightarrow 1$, to punkt $x_F = 00_B$ przesuwa się do punktu z_F (rys. 8.15 i 8.25). Krzywa $r0_B$ ulega redukcji do punktu z_F , a punkt $y_F = 00_D$ odsuwa się od składu surowca z_F . Ponadto po przejściu granicznym krzywe FDL oraz FPD pokrywają się. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej z nieskończoną liczbą stopni przedstawiono na rys. 8.27, natomiast dla kolumny odpędowej na rys. 8.28. Ich suma mnogościowa daje nam rejon wykonalnych rozdzielów dla surowca będącego w stanie cieczy wrzącej pokazany na rys. 8.29.

W poprzednim podrozdziale pokazaliśmy, że w rozważanym przypadku krzywe $r1_B$ oraz $1s_D$ są identyczne z częścią limitu destylacyjnego otrzymanego przez Fidkowskiego i innych [21]. Dodatkowo pokażemy, że w definicji Fidkowskiego tych dwóch części limitu destylacyjnego, zamiast składów destylatu (cieczy wyczerpanej) położonych w pobliżu brzegu przestrzeni składu i skończonego stosunku odparowania (orosienia), można użyć warunku nieskończonego stosunku orosienia (odparowania odpowiednio). Punkty limitu destylacyjnego Fidkowskiego ograniczające składy cieczy wyczerpanej nie zależą od składów destylatu, a punkty ograniczające składy cieczy wyczerpanej – od składów destylatu. Jeżeli więc punkt pinchu $y_p = z_D$ ogranicza skład destylatu, to skład cieczy wyczerpanej z_B może się znajdować na prostej przechodzącej przez punkty y_p oraz z_F po lewej stronie składu surowca (rys. 8.30). Gdy $z_B \rightarrow z_F$, wtedy na podstawie równania

$$\frac{D}{F} = \frac{z_{i,F} - z_{i,B}}{z_{i,D} - z_{i,F}} \quad (8.41)$$

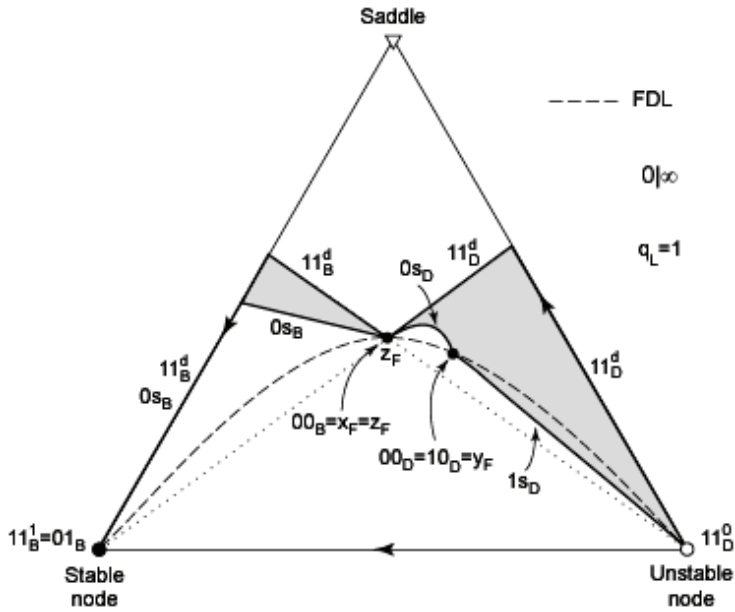
gdzie i oznacza numer składnika, dostajemy, że $R \rightarrow \infty$, czyli $r \rightarrow 1$. Sytuacja ta odpowiada definicji krzywej $r1_B$. Krzywa $r1_B$ uogólnionego limitu destylacyjnego również nie zależy od składu destylatu. Analogiczną sytuację mamy w przypadku punktu pinchu $x_p = z_B$ ograniczającego skład cieczy wyczerpanej. Jeśli $z_D \rightarrow z_F$, to $S \rightarrow \infty$, zatem $s \rightarrow 1$. Jest to zgodne z definicją krzywej $1s_D$, która także nie zależy od składu cieczy wyczerpanej. Ponadto wyniki obliczeń numerycznych potwierdzają, że całe oba limity destylacyjne w tej szczególnej sytuacji są identyczne.

Rozważmy z kolei przypadek, gdy udział molowy fazy ciekłej w surowcu $q_L \rightarrow 0$. Wówczas punkty $y_F = 00_D = 10_D$ przesuwają się od położenia pokazanego na rys. 8.26 do punktu z_F i krzywa $0s_D$ redukuje się do punktu z_F . Ponadto punkty $x_F = 00_B$ i 01_B odsuwają się od punktu z_F , a FDL oraz FPDL nakładają się. Rejon wykonalnych rozdzielów dla surowca, będącego w stanie cieczy wrzącej, przedstawiono na rys. 8.31.

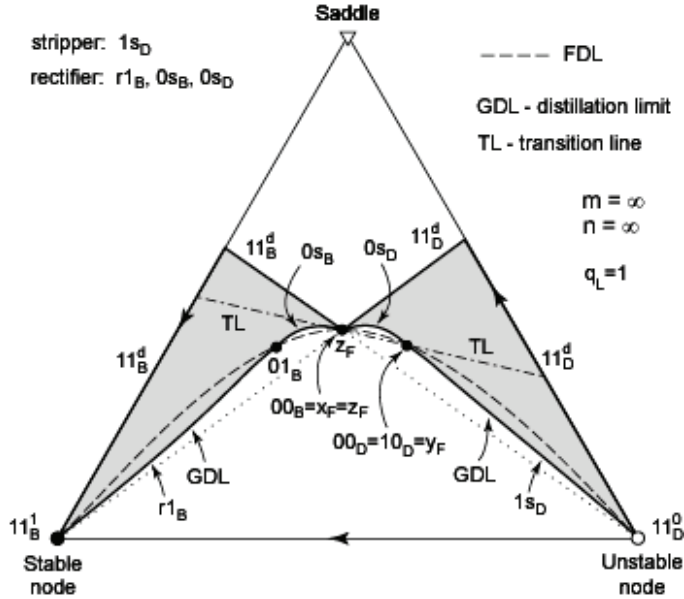


Rys. 8.27. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej ze skraplaczem zupełnym oraz $q_L = 1$

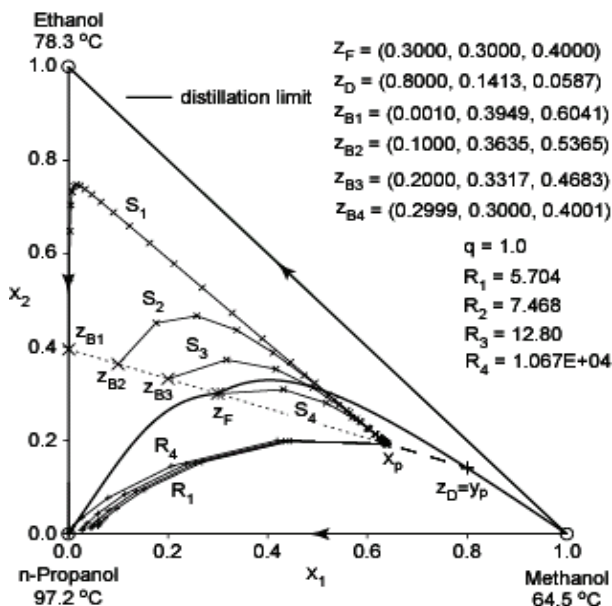
Fig. 8.27. Fixed distribution set for rectifier with total condenser and $q_L = 1$



Rys. 8.28. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny odpędowej ze skraplaczem zupełnym oraz $q_L = 1$
 Fig. 8.28. Fixed distribution set for stripper with total condenser and $q_L =$



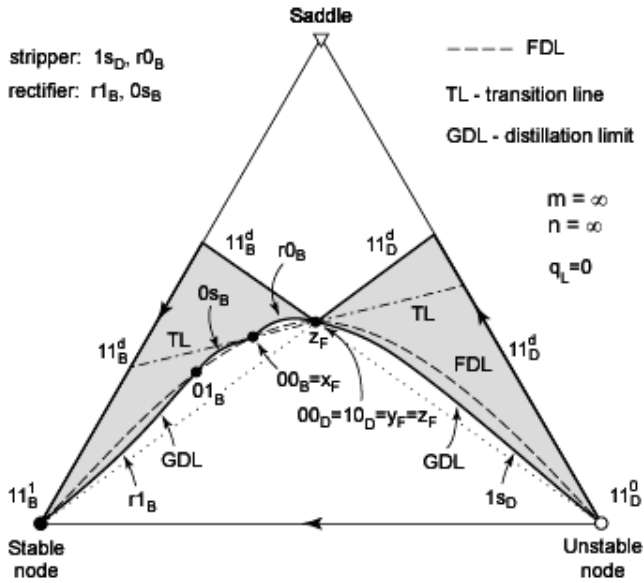
Rys. 8.29. Rejon wykonalnych rozdzielów dla kolumny ze skraplaczem zupełnym i wyparką częściową oraz $q_L = 1$
 Fig. 8.29. Feasible separations region for column with total condenser and partial reboiler for $q_L = 1$



Rys. 8.30. Profile składu fazy ciekłej kolumny odpędowej dla limitu destylacyjnego
 Fig. 8.30. Liquid composition profiles of stripper for distillation limit

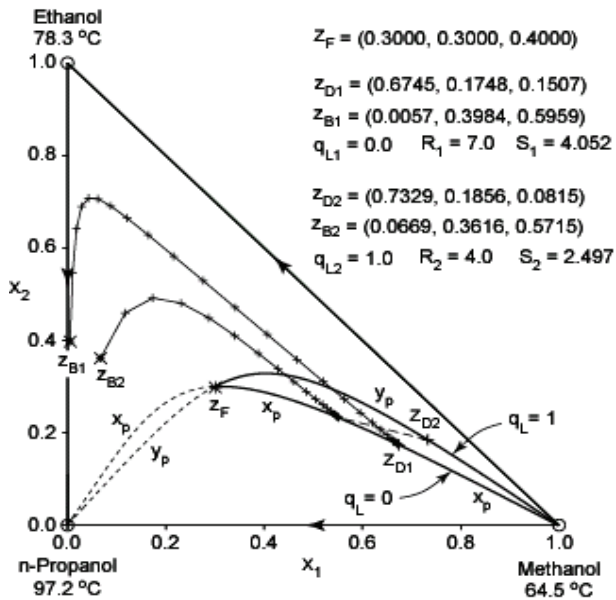
Porównajmy teraz niektóre z rozpatrywanych przypadków szczególnych na wykresach. Na rysunku 8.32 przedstawiono limit składu destylatu kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny, gdy surowiec jest podawany jako para nasycona albo ciecz wrząca. Gdy kolumnę zasilamy cieczą wrzącą, wówczas skład destylatu ograniczają nam punkty y_p . Jeżeli natomiast surowiec jest w stanie pary nasyconej, to skład destylatu ograniczają nam punkty x_p . Zobaczymy też, jak ograniczenie składu destylatu zależy od rodzaju skraplacza, gdy surowiec podajemy do kolumny w stanie cieczy wrzącej (rys. 8.33). Gdy stosujemy skraplacz zupełny, skład destylatu ograniczają punkty y_p , jeżeli natomiast mamy skraplacz częściowy – punkty $f_{eq}(y_p)$. Profile składu fazy ciekłej na rys. 8.32 i 8.33 dotyczą kolumny odpędowej.

Podobne ograniczenia występują dla składu cieczy wyczerpanej. Dla kolumny wyposażonej w wyparkę częściową limit składu cieczy wyczerpanej pokazano na rys. 8.34. Gdy do kolumny podajemy surowiec w stanie cieczy wrzącej, skład cieczy wyczerpanej jest ograniczony punktami x_p . Dla surowca w stanie pary nasyconej składy cieczy wyczerpanej ograniczają punkty $f_{eq}^{-1}(x_p)$. Przypadek wyparki zupełnej został przedstawiony na rys. 8.35. Gdy kolumna zasilana jest surowcem w stanie cieczy wrzącej, skład cieczy wyczerpanej jest ograniczony punktami y_p . Natomiast gdy mamy do czynienia z surowcem w stanie pary nasyconej, skład cieczy wyczerpanej ograniczają punkty x_p . Profile składu fazy ciekłej na rys. 8.34 i 8.35 dotyczą kolumny wzmocniającej.



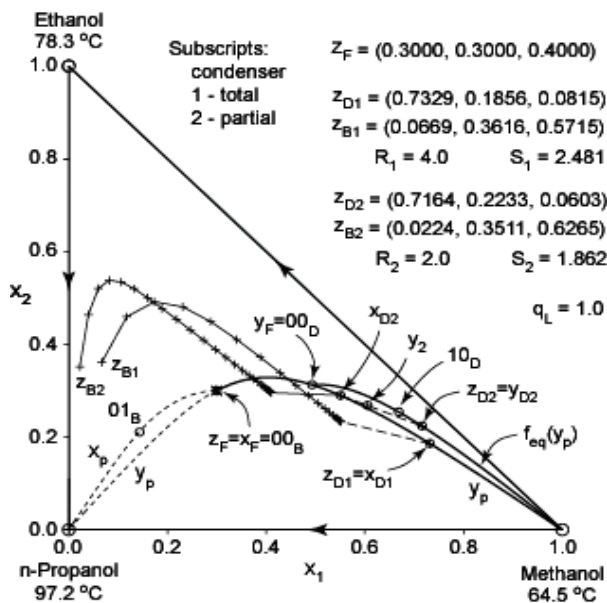
Rys. 8.31. Rejon wykonalnych rozdzielń dla kolumny ze skraplaczem zupełnym i wyparką częściową oraz $q_L = 0$

Fig. 8.31. Feasible separations region for column with total condenser and partial reboiler for $q_L = 0$

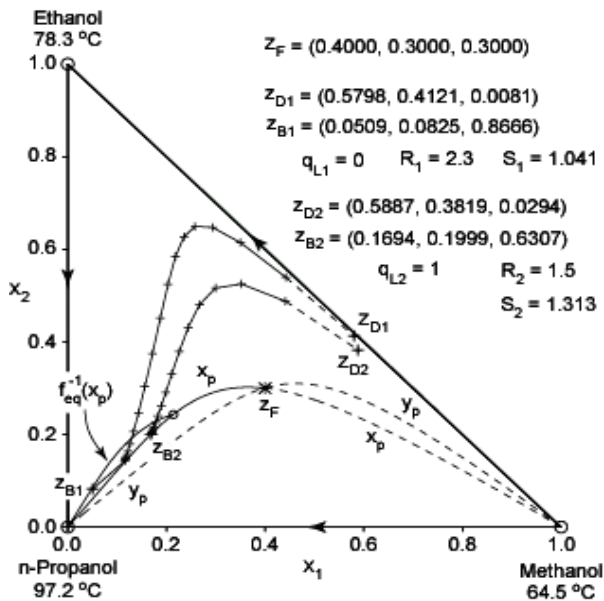


Rys. 8.32. Limit składów destylatu dla kolumny ze skraplaczem zupełnym oraz $q_L = 0$ i $q_L = 1$

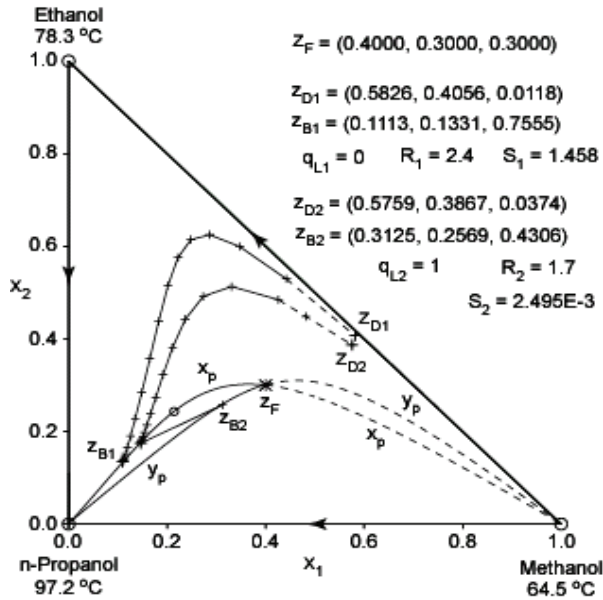
Fig. 8.32. Distillate composition limits for column with total condenser and $q_L = 0$ and $q_L = 1$



Rys. 8.33. Limit składowy destylatu dla kolumny ze skraplaczem zupełnym i częściowym oraz $q_L = 1$
Fig. 8.33. Distillate composition limits for columns with total and partial condensers and $q_L = 1$



Rys. 8.34. Limit składowy cieczy wyczerpanej dla kolumny z wyparką częściową oraz $q_L = 0$ i $q_L = 1$
Fig. 8.34. Bottoms composition limits for column with partial reboiler and $q_L = 0$ and $q_L = 1$



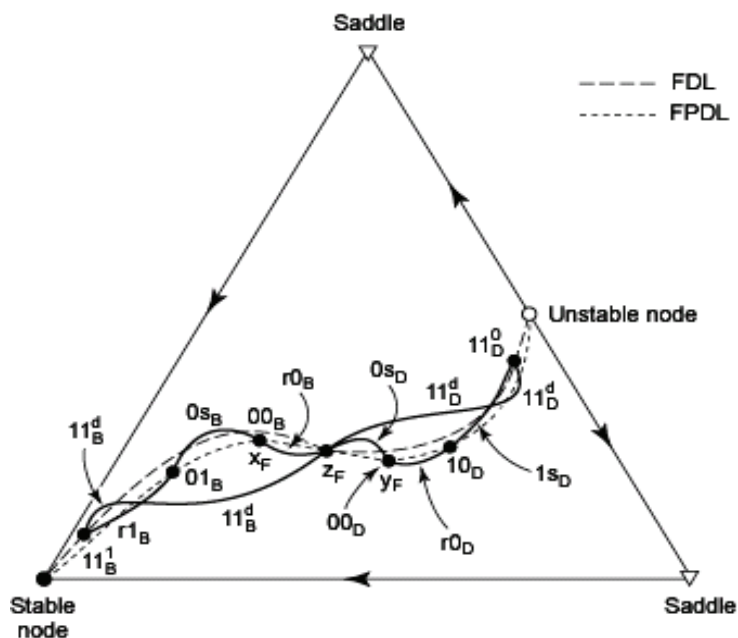
Rys. 8.35. Limit składowi cieczy wyczerpanej dla kolumny z wyparką zupełną oraz $q_L = 0$ i $q_L = 1$
 Fig. 8.35. Bottoms composition limits for column with total reboiler and $q_L = 0$ i $q_L = 1$

8.2. Rejon wykonalnych rozdzielów w przypadku linii destylacyjnych o kształcie S

Rejony wykonalnych rozdzielów dla warunków całkowitego powrotu w przypadku sigmoidalnych linii destylacyjnych opisali Petlyuk i Serafimov [71], Stichlmair i inni [94], Stichlmair i Fair [93] oraz Wahnschafft i inni [104]. Sposób wyznaczania rejonów wykonalnych rozdzielów dla kolumny ze skraplaczem zupełnym i wyparką częściową, pracującą w warunkach skończonego powrotu, zasilanej surowcem w stanie cieczy wrzącej podał Królikowski [56–58]. Uogólnimy tę procedurę na kolumnę wyposażoną w skraplacz częściowy i wyparkę częściową zasilaną surowcem będącym mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi. Do chwili obecnej konstrukcja taka nie była znana w literaturze.

Ze względu na sigmoidalny kształt linii destylacyjnych bezpośrednie przeniesienie rozważań dla linii destylacyjnych o kształcie C może być utrudnione albo w ogólnym przypadku niewykonalne. Jest to związane z trudnościami lokalizacji niektórych krzywych wchodzących w skład brzegu zbioru ustalonego podziału, np. krzywe 0_{S_B} oraz 0_{S_D} mogą leżeć albo po tej samej stronie FDL, albo po przeciwnych stronach. Zależy to od składu surowca, kształtu FDL oraz liczby stopni w sekcji kolumny. Aby ograniczyć takie zachowanie się rozpatrywanych krzywych i ułatwić dalsze rozważa-

nia, punkt składu surowca umieszczamy w punkcie przęgięcia FDL. Później to dodatkowe założenie będzie usunięte. Takie umiejscowienie punktu z_F powoduje, że fragmenty krzywych FDL i FPDL rozciągające się pomiędzy punktem składu surowca oraz węzłami stabilnym i niestabilnym mają kształt C (rys. 8.36). Dzięki temu możemy skorzystać, z pewnymi modyfikacjami, z wyników otrzymanych dla linii o tym kształcie. Krzywe $r1_B$, $0s_B$, $r0_D$ oraz $1s_D$ zachowują swoje położenie względem FPDL. Zmianie ulega lokalizacja krzywych $r0_B$ oraz $0s_D$. Poprzednio znajdowały się one po tej samej stronie FPDL (dokładniej rzecz biorąc po tej samej stronie wektora równowagi para–ciecz), teraz znajdują się po przeciwnych stronach. Wymuszone jest to umiejscowieniem związanych z nimi krzywych $r0_D$ i $0s_B$ odpowiednio.

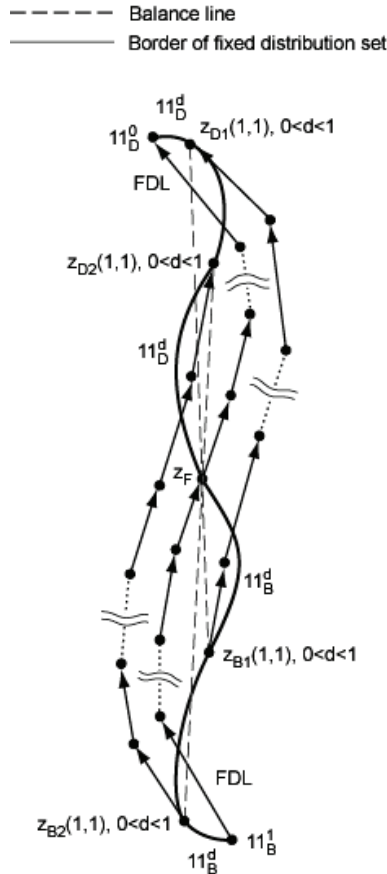


Rys. 8.36. Położenie brzegu zbioru ustalonego podziału dla FDL o kształcie S

Fig. 8.36. Location of border of fixed distribution set for S-shaped FDL

Modyfikacji podlegają także krzywe 11^d_D oraz 11^d_B . Wahnschafft i inni [104] uważali, że w przypadku całkowitego powrotu, gdy punkt składu surowca znajduje się blisko punktu przęgięcia linii destylacyjnej przechodzącej przez z_F , wówczas profile składu kolumny o skończonej liczbie stopni wraz z odpowiadającymi im parami punktów składu produktów mogą być położone po jednej lub drugiej stronie tej linii (rys. 8.37). Biorąc to pod uwagę, dochodzimy do wniosku, że krzywe 11^d_D oraz 11^d_B muszą przecinać FDL (rys. 8.36).

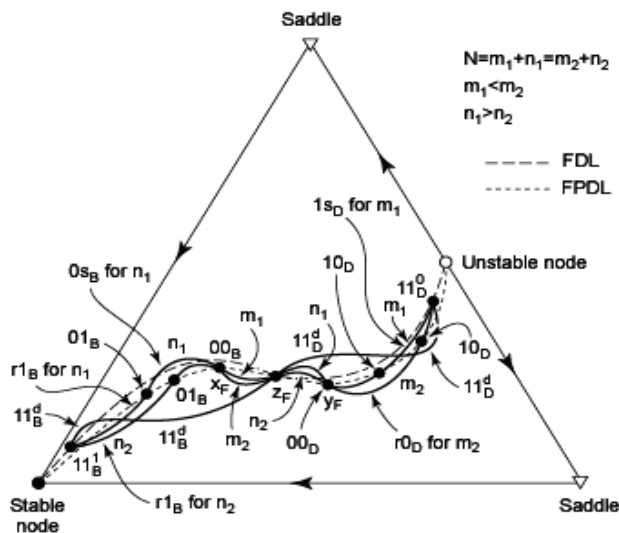
Zobaczmy teraz, jak zmiana podziału stopni m/n pomiędzy sekcje kolumny (przy stałej liczbie stopni kolumny) wpływa na zbiór ustalonego podziału. Podobnie jak dla linii destylacyjnych o kształcie C, krzywe 11_D^d oraz 11_B^d nie zależą od podziału m/n .



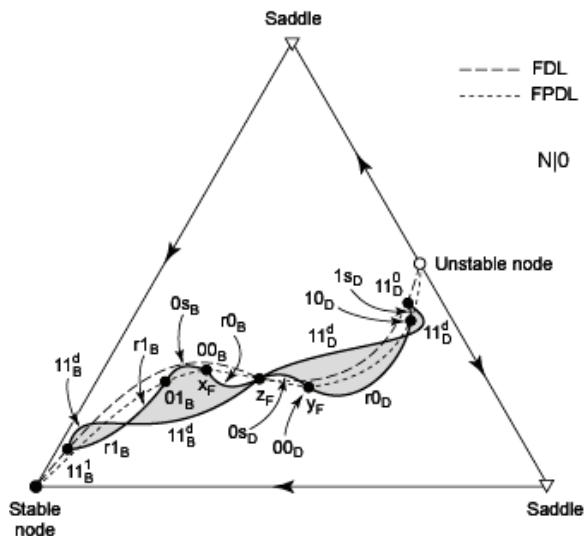
Rys. 8.37. Elementy brzegu zbiorów składu destylatu i cieczy wyczerpanej dla całkowitego powrotu
 Fig. 8.37. Elements of the border of distillate and bottom compositions sets for total reflux

Zwiększenie liczby stopni w sekcji wzmacniającej odsuwa położony na FDPL punkt 10_D dalej od punktu y_F oraz przysuwa punkt 01_B do punktu x_F . (rys. 8.38). W zbiorze składu destylatu krzywa $0s_D$ przybliży się do wektora równowagi para–ciecz surowca, część zaś brzegu zbioru składu destylatu pomiędzy punktami 00_D oraz 11_D^0 (złożona z krzywych $r0_D$ i $1s_D$) przesuwa się bliżej prawego dolnego siodła przestrzeni składu. Punkt 00_D , łączący krzywe $0s_D$ i $r0_D$, nie zmienia swojej lokalizacji. W zbiorze składów cieczy wyczerpanej krzywa $r0_B$ odsuwa się od wektora równowagi para–ciecz surowca, a krzywe $0s_B$ i $r1_B$ odsuwają się od krawędzi przestrzeni składu

łączącej węzeł stabilny z górnym siodłem. Położenie punktu 00_B nie ulega zmianie. Z wyjątkiem zatem krzywych 11^d_D i 11^d_B , które nie zmieniają swojego położenia, pozostałe krzywe, wchodzące w skład brzegu zbioru ustalonego podziału, przyjmują krańcowe położenia dla podziałów $N|0$ oraz $0|N$ (rys. 8.39 i 8.40).

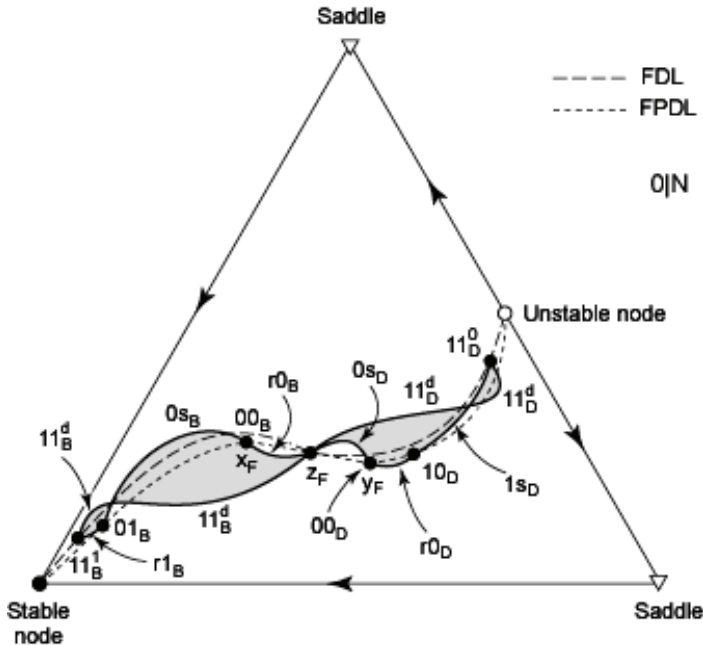


Rys. 8.38. Wpływ podziału stopni na zbiór ustalonego podziału dla FDL o kształcie S
Fig. 8.38. Influence of stages distribution on fixed distribution set for S-shaped FDL

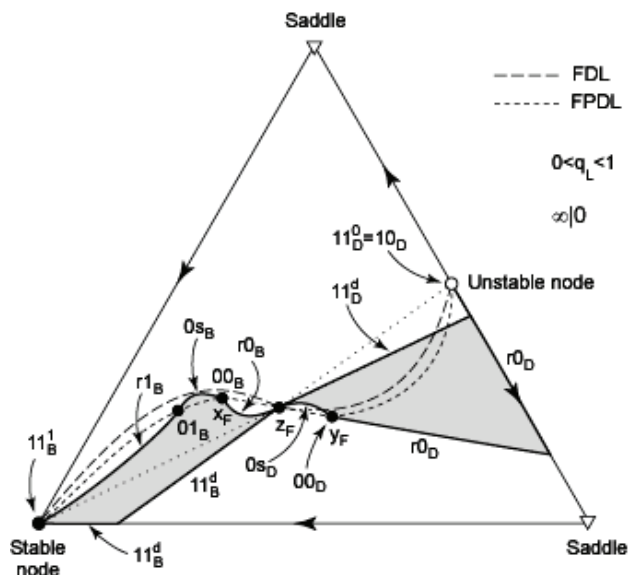


Rys. 8.39. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej dla FDL o kształcie S
Fig. 8.39. Fixed distribution set for rectifier for S-shaped FDL

Możemy zatem, biorąc pod uwagę zależność (8.1), zbiór kolumny przedstawić jako sumę mnogościową dwóch zbiorów ustalonego podziału – dla kolumny mającej tylko sekcję wzmacniającą oraz dla kolumny mającej tylko sekcję odpędową, co opisuje wzór (8.2). Brakuje jednak podstaw (ze względu na przecinanie się krzywych 11_B^d oraz 11_D^d z FDL) do wykazania, że zbiór kolumny o mniejszej liczbie stopni jest zawarty w zbiorze kolumny dla większej liczby stopni, tj. poprawności relacji (8.3). W konsekwencji nie możemy udowodnić zależności (8.6) stanowiącej, że rejon wykonalnych rozdziałów jest sumą zbiorów ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej i odpędowej mających nieskończenie wiele stopni. Przyjmijmy ją zatem jako dodatkowe założenie. Znalezienie obydwu zbiorów składowych nie nastręcza trudności. Krzywych $r0_B$ dla kolumny wzmacniającej oraz $0s_D$ dla kolumny odpędowej nie musimy znać, ponieważ leżą one w środku rejonu wykonalnych rozdziałów. Identyfikacji pozostałych krzywych wchodzących w skład brzegu rejonu dokonaliśmy poprzednio (patrz podrozdział 8.1). Zbiory ustalonego podziału dla kolumn wzmacniającej i odpędowej dla $N = \infty$ przedstawiono na rys. 8.41 i 8.42. Rejon wykonalnych rozdziałów dla punktu składu surowca położonego w pobliżu punktu przegięcia FDL przedstawiono na rys. 8.43.

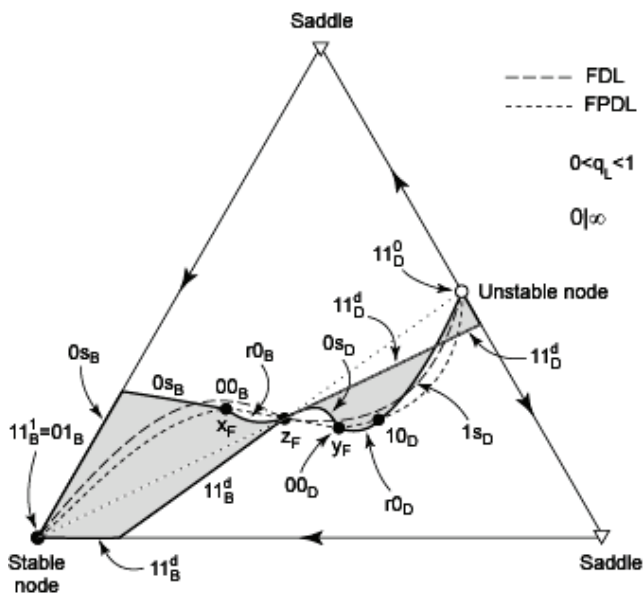


Rys. 8.40. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny odpędowej dla FDL o kształcie S
 Fig. 8.40. Fixed distribution set for stripper for S-shaped FDL



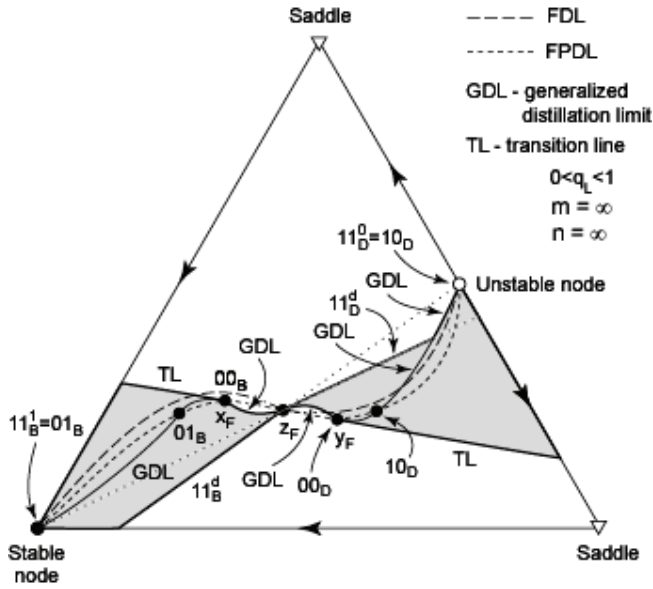
Rys. 8.41. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny wzmacniającej z nieskończoną liczbą stopni dla FDL o kształcie S

Fig. 8.41. Fixed distribution set for rectifier with infinite number of stages and S-shaped FDL

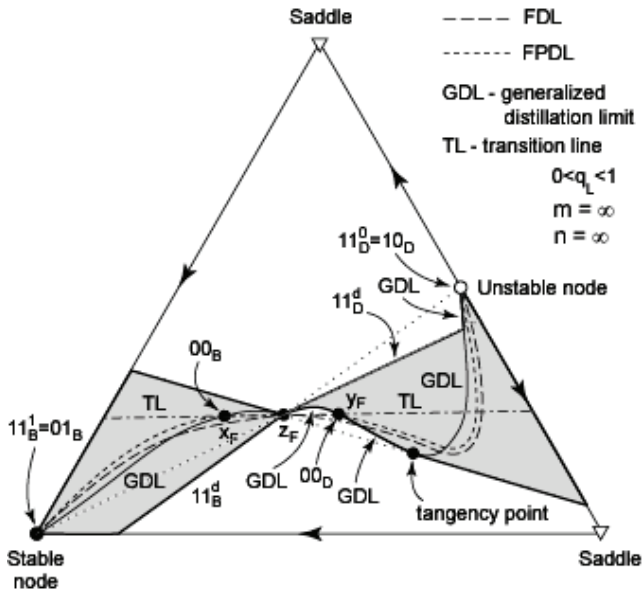


Rys. 8.42. Zbiór ustalonego podziału dla kolumny odpędowej z nieskończoną liczbą stopni dla FDL o kształcie S

Fig. 8.42. Fixed distribution set for stripper with infinite number of stages and for S-shaped FDL



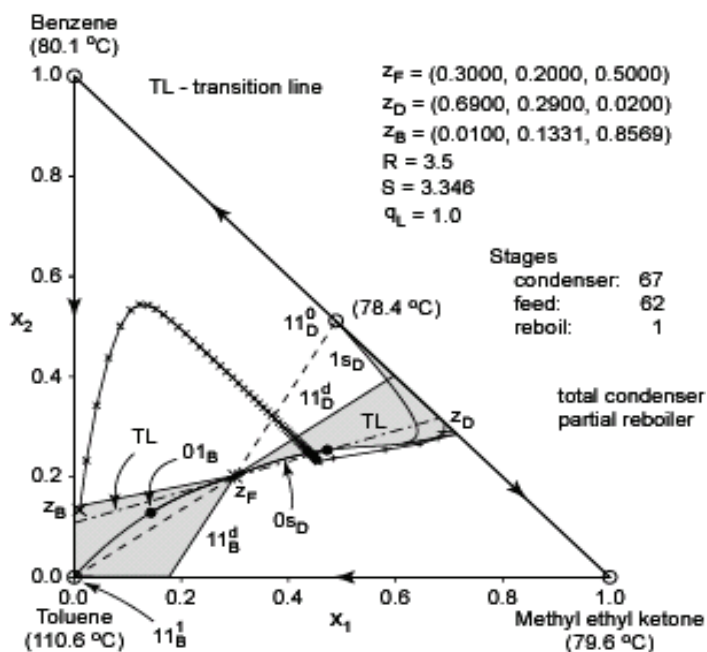
Rys. 8.43. Rejon wykonalnych rozdzielów, gdy z_F leży blisko punktu przegięcia FDL
 Fig. 8.43. Feasible separation region, when z_F is located close to inflection point of FDL



Rys. 8.44. Rejon wykonalnych rozdzielów,
 gdy z_F leży w pewnej odległości od punktu przegięcia FDL
 Fig. 8.44. Feasible separation region, when z_F is located in some distance from inflection point of FDL

Sytuacja komplikuje się, gdy punkt składu surowca jest położony w pewnej odległości od punktu przecięcia FDL. Jak wynika z obserwacji, odcinki linii przejścia, wyznaczone przez jeden z punktów przecięcia się tej linii z brzegiem przestrzeni składu i punkt składu fazy parowej albo ciekłej surowca, znajdują się w środku rejonu wykonalnych rozdzielów (rys. 8.44). Ich rolę przejmują następujące elementy wyznaczone przez prostą przechodzącą przez punkt składu surowca i styczną do uogólnionego limitu destylacyjnego:

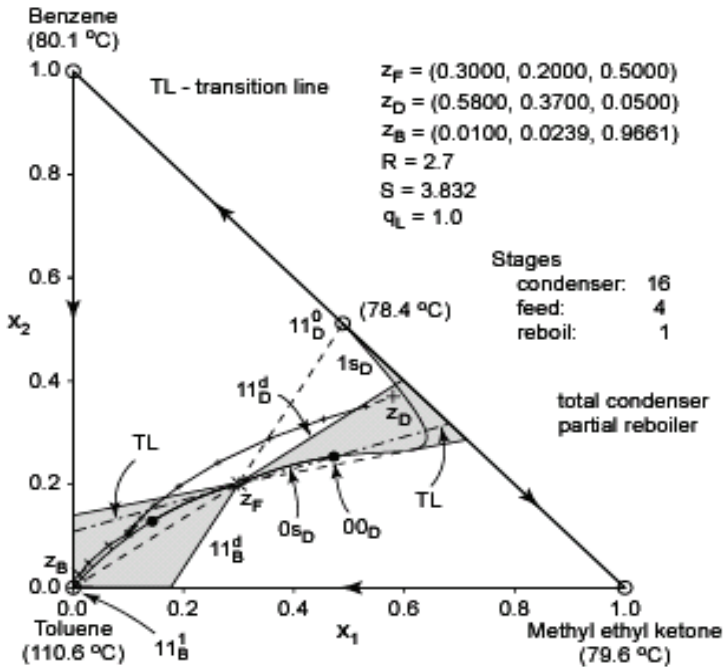
- fragment GDL ograniczony punktem składu jednej z faz surowca oraz punktem styczności z prostą,
- odcinek leżący na prostej pomiędzy punktem styczności i brzegiem przestrzeni składu znajdującym się w kierunku przeciwnym do punktu składu surowca z_F ,
- odcinek leżący na prostej pomiędzy punktem składu surowca z_F i brzegiem przestrzeni składu znajdujący się w kierunku przeciwnym do poprzednich dwóch elementów.



Rys. 8.45. Rejon wykonalnych rozdzielów i profil składu fazy ciekłej kolumny
 Fig.8.45. Feasible separation region and liquid composition profile of the column

Rysunki 8.45 i 8.46 przedstawiają rejon wykonalnych rozdzielów oraz przykładowe profile składu kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową, zasilanej roztworem metyloetyloketon-benzen-toluen w stanie ciekłej wrzącej. Poprawność konstrukcji potwierdzają obliczenia wykonane dla roztwo-

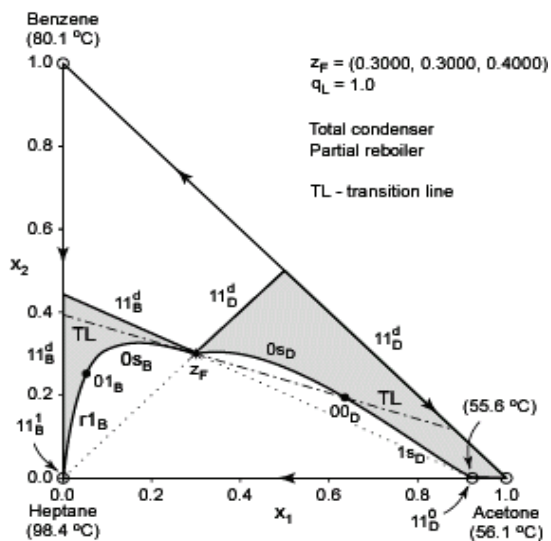
rów metyloetyloketon–benzen–toluen, aceton–chloroform–metanol oraz aceton–chloroform–benzen przy tej samej konfiguracji kolumny, ale dla różnych składów surowca.



Rys. 8.46. Rejon wykonalnych rozdzielń i profil składu fazy ciekłej kolumny
 Fig. 8.46. Feasible separation region and liquid composition profile of the column

8.3. Rejon wykonalnych rozdzielń w przypadku linii destylacyjnych o kształcie U

Wyznaczenie rejonów wykonalnych rozdzielń dla linii destylacyjnych o kształcie U nie nastęca żadnych trudności. Zauważmy, że linie destylacyjne o tym kształcie nie mają punktów przegięcia, podobnie jak linie destylacyjne o kształcie C. Cecha ta oraz fakt, że linie destylacyjne nie mogą się przecinać stanowiły podstawę wszystkich rozważań dotyczących brzegu rejonu wykonalnych rozdzielń dla przypadku linii destylacyjnych o kształcie C. Przenoszą się one bez żadnych zmian na linie o kształcie U. Przykład rejonu wykonalnych rozdzielń dla kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową, zasilanej roztworem aceton–benzen–heptan w stanie cieczy wrzącej przedstawiono na rys. 8.47.



Rys. 8.47. Rejon wykonalnych rozdzielów dla FDL o kształcie U
 Fig. 8.47. Feasible separation region for U-shaped FDL

9. Algorytm wyznaczania rejonów wykonalnych rozdziałów

Sformułowanie algorytmu wyznaczania rejonów wykonalnych rozdziałów dla trójskładnikowych mieszanin homogenicznych jest możliwe na podstawie klasyfikacji Serafimova [86] struktur diagramów równowagi para–ciecz oraz pojęcia komórek elementarnych, z których można zbudować wszystkie struktury Serafimowa (Hilmen i inni [34]). Komórki elementarne pozwalają znacznie zmniejszyć liczbę struktur poddawanych analizie. W komórkach elementarnych podstawowymi kształtami linii destylacyjnych (bez uwzględnienia mało prawdopodobnych zniekształceń lokalnych) są kształty C, S oraz U, dla których sposób konstrukcji rejonów wykonalnych rozdziałów został podany w rozdziale 8. Należy także uwzględnić linie destylacyjne kształtu Ω . Aby opisać wpływ stanu termodynamicznego surowca oraz wyposażenia kolumny na rejon wykonalnych rozdziałów konieczne jest użycie wzorów opisujących uogólniony limit destylacyjny. Dla roztworów azeotropowych tworzących granice destylacyjne trzeba uwzględnić nakładanie się obszarów destylacyjnych [55] oraz dodatkową strefę należącą do rejonu wykonalnych rozdziałów, gdy punkt składu surowca znajduje się po wklęsłej stronie granicy TRB, na polu ograniczonym przez tę granicę i łączący jej końce odcinek [71]. Dotychczas algorytm taki nie był w literaturze publikowany.

Do zapisu algorytmu użyto pojęć teorii grafów, które przytoczono w podrozdziale 12.2. Struktura odwzorowania linii destylacyjnych może być przedstawiona w postaci grafu. W tej reprezentacji czystym składnikom i punktom azeotropowym odpowiadają wierzchołki grafu, a odcinki brzegu przestrzeni składu oraz granice destylacyjne – krawędziom grafu. Podobnie brzeg pewnego obszaru geometrycznego wewnątrz przestrzeni składu może być reprezentowany przez cykl elementarny w taki sposób, że krawędzie cyklu odpowiadają liniom wchodzącym w skład brzegu obszaru, a wierzchołki związane z tymi krawędziami – punktom końcowym odpowiadających im linii. Oznacza to tylko tyle, że linia brzegu obszaru nie może się ze sobą przecinać w punktach odpowiadających wierzchołkom cyklu. Poza tymi punktami przecinanie się brzegu obszaru ze sobą jest dozwolone. Brzegi komórek II', III' i IV' są reprezentowane przez trasy zamknięte, w których krawędź łącząca azeotrop trójskładnikowy z brzegiem przestrzeni składu występuje dwukrotnie. Algorytm ma następującą postać:

- (1) Znajdź wszystkie obszary destylacyjne określone przez granice destylacyjne całkowitego powrotu (TRB). W tym celu użyj algorytmu opisanego przez Rooksa i innych [76].
- (2) Wśród obszarów destylacyjnych, określonych przez granice całkowitego powrotu (TRB), wybierz obszar zawierający punkt składu surowca z_F i oznacz go jako A_F .
- (3) Jeżeli istnieje granica TRB_i , która należy do brzegu obszaru A_F i łączy dwa azeotropy typu siodłowego, to nie można określić podstawowego obszaru destylacyjnego zawierającego A_F . Koniec algorytmu.
- (4) Znajdź podstawowy obszar destylacyjny zawierający punkt składu surowca z_F i oznacz go jako C_F . Użyj do tego algorytmu opisanego przez autora [55].
- (5) Dla danego składu surowca z_F oraz danego udziału molowego fazy ciekłej w surowcu q_L takiego, że $0 \leq q_L \leq 1$ wyznacz uogólniony limit destylacyjny GDL_D dla składów destylatu oraz GDL_B dla składów cieczy wyczerpanej. Użyj do tego algorytmu podanego w podrozdziale 8.1.3. Dodaj punkt z_F do zbioru wierzchołków grafu oraz GDL_D i GDL_B do zbioru krawędzi grafu.
- (6) Węzeł niestabilny, w którym kończy się GDL_D , oznacz jako UN_F , węzeł zaś stabilny położony na końcu GDL_B oznacz przez SN_F . Jeżeli węzeł UN_F nie należy do brzegu obszaru A_F , idź do kroku 8. Jeżeli węzeł SN_F nie należy do obszaru A_F , idź do kroku 9.
- (7) Oba węzły UN_F i SN_F należą do brzegu obszaru A_F . Przyjmij, że $C_{UN} = C_F$ oraz $C_{SN} = C_F$ i przejdź do kroku 10.
- (8) Węzeł UN_F nie należy do brzegu obszaru A_F . Znajdź taki obszar destylacyjny A_k , który ma wspólną granicę TRB_k z obszarem A_F , a jego brzeg zawiera węzeł UN_F . Wyznacz odpowiadający obszarowi A_k podstawowy obszar destylacyjny C_k . Użyj do tego celu algorytmu opisanego przez autora [55]. Przyjmij, że $C_{UN} = C_k$ oraz $C_{SN} = C_F \cup C_k$. Idź do kroku 10.
- (9) Węzeł SN_F nie należy do brzegu obszaru A_F . Znajdź taki obszar destylacyjny A_k , który ma wspólną granicę TRB_k z obszarem A_F , a jego brzeg zawiera węzeł SN_F . Wyznacz odpowiadający obszarowi A_k podstawowy obszar destylacyjny C_k . Użyj do tego algorytmu opisanego przez autora [55]. Przyjmij, że $C_{SN} = C_k$ oraz $C_{UN} = C_F \cup C_k$.
- (10) Znajdź punkt przecięcia linii przejścia TL z brzegiem obszaru C_{UN} adiacentny do punktu x_F (leżący po przeciwnej stronie punktu x_F niż punkt y_F) i oznacz go jako v_T . Znajdź także punkt przecięcia linii przejścia TL z brzegiem obszaru C_{SN} adiacentny do punktu y_F (leżący po przeciwnej stronie punktu y_F niż punkt x_F) i oznacz go jako w_T .
- (11) Przez węzeł niestabilny UN_F i punkt składu surowca z_F poprowadź linię l_{UN} bilansu masy dla rozdziału prostego. Niech u_{UN} będzie punktem przecięcia prostej l_{UN} z brzegiem obszaru C_{UN} znajdującym się po przeciwnej stronie punktu z_F niż UN_F oraz niech $v_{UN} = UN_F$.

- (12) Jeżeli prosta l_{UN} na odcinku pomiędzy punktami v_{UN} i z_F przecina się z GDL_D , to obróć prostą l_{UN} wokół punktu z_F tak, aby była styczna do GDL_D . Kierunek obrotu powinien być taki, aby długość części brzegu obszaru C_{Uni} , pomiędzy punktami u_{UN} oraz v_T nie zawierającej węzła niestabilnego UN_F , zwiększała się. Nowe punkty przecięcia prostej l_{UN} z brzegiem obszaru C_{UN} oznacz jako u_{UN} i v_{UN} .
- (13) Jeżeli prosta l_{UN} na odcinku pomiędzy punktami v_{UN} i z_F przecina się z FDL , to obróć prostą l_{UN} wokół punktu z_F tak, aby była styczna do FDL . Kierunek obrotu powinien być taki, aby długość części brzegu obszaru C_{UN} , pomiędzy punktami u_{UN} oraz v_T nie zawierającej węzła niestabilnego UN_F , zwiększała się. Nowe punkty przecięcia prostej l_{UN} z brzegiem obszaru C_{UN} oznacz jako u_{UN} i v_{UN} .
- (14) Punkt u_{UN} dodaj do zbioru wierzchołków grafu. Ze zbioru krawędzi grafu usuń podzieloną przez punkt u_{UN} krawędź brzegu obszaru C_{UN} oraz dodaj do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{UN} dodaj do zbioru krawędzi grafu. Niech p_B oznacza drogę, będącą częścią brzegu obszaru C_{UN} o początku w punkcie u_{UN} i końcu w węźle stabilnym SN_F , która nie zawiera węzła niestabilnego UN_F .
- (15) Przez węzeł stabilny SN_F i punkt składu surowca z_F poprowadź linię l_{SN} bilansu masy dla rozdziału odwrotnego. Niech u_{SN} będzie punktem przecięcia prostej l_{SN} z brzegiem obszaru C_{SN} , znajdującym się po przeciwnej stronie punktu z_F niż SN_F oraz niech $v_{SN} = SN_F$.
- (16) Jeżeli prosta l_{SN} na odcinku pomiędzy punktami v_{SN} i z_F przecina się z GDL_B , to obróć prostą l_{SN} wokół punktu z_F tak, aby była styczna do GDL_B . Kierunek obrotu powinien być taki, aby długość części brzegu obszaru C_{SN} , pomiędzy punktami u_{SN} oraz w_T nie zawierającej węzła stabilnego SN_F , zwiększała się. Nowe punkty przecięcia prostej l_{SN} z brzegiem obszaru C_{SN} oznacz jako u_{SN} oraz v_{SN} .
- (17) Jeżeli prosta l_{SN} na odcinku pomiędzy punktami v_{SN} i z_F przecina się z FDL , to obróć prostą l_{SN} wokół punktu z_F tak, aby była styczna do FDL . Kierunek obrotu powinien być taki, aby długość części brzegu obszaru C_{SN} , pomiędzy punktami u_{SN} oraz w_T nie zawierającej węzła stabilnego SN_F , zwiększała się. Nowe punkty przecięcia prostej l_{SN} z brzegiem obszaru C_{SN} oznacz jako u_{SN} oraz v_{SN} .
- (18) Punkt u_{SN} dodaj do zbioru wierzchołków grafu. Ze zbioru krawędzi grafu usuń podzieloną przez punkt u_{SN} krawędź brzegu obszaru C_{SN} oraz dodaj do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{SN} dodaj do zbioru krawędzi grafu. Niech p_D oznacza drogę będącą częścią brzegu obszaru C_{SN} o początku w punkcie u_{SN} i końcu w węźle niestabilnym UN_F , która nie zawiera węzła stabilnego SN_F .
- (19) Jeżeli dla żadnej granicy TRB_i wchodzącej w skład brzegu obszaru A_F punkt z_F nie znajduje się wewnątrz obszaru wyznaczonego przez tę granicę oraz odcinek łączący jej końce, to idź do kroku 24.
- (20) Niech TRB_k oznacza granicę, dla której punkt z_F leży wewnątrz obszaru wyznaczonego przez granicę oraz odcinek łączący jej końce. Oznaczmy przez A_z azeotrop siodłowy tworzący granicę TRB_k . Znajdź podstawowy obszar destyla-

cyjny C_k sąsiadujący z obszarem C_F , do którego granica TRB_k również należy. Użyj do tego algorytmu opisanego przez autora [55].

- (21) Jeżeli punkt \mathbf{u}_{SN} jest adiacentny z azeotropem siodłowym tworzącym granicę TRB_k (tzn. istnieje krawędź łącząca te punkty), idź do kroku 23.
- (22) Znajdź punkty przecięcia prostej l_{UN} z brzegiem obszaru destylacyjnego C_k . Spośród wszystkich możliwych punktów wybierz taki punkt \mathbf{w}_{UN} , który nie należy do obszaru C_F i jednocześnie jego odległość od \mathbf{z}_F jest jak najmniejsza. Do zbioru wierzchołków grafu dodaj punkt \mathbf{w}_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuń podzieloną przez punkt \mathbf{w}_{UN} krawędź wchodzącą w skład brzegu obszaru C_i . Następnie dodaj obie części podzielonej krawędzi oraz odcinek o końcach \mathbf{u}_{UN} i \mathbf{w}_{UN} do zbioru krawędzi grafu. Zmodyfikuj także drogę p_B , zastępując krawędź $\{\mathbf{u}_{UN}, Az\}$ drogą $(\{\mathbf{u}_{UN}, \mathbf{w}_{UN}\}, \{\mathbf{w}_{UN}, Az\})$. Idź do kroku 24.
- (23) Znajdź punkty przecięcia prostej l_{SN} z brzegiem obszaru destylacyjnego C_k . Spośród wszystkich możliwych punktów wybierz taki punkt \mathbf{w}_{SN} , który nie należy do obszaru C_F i jednocześnie jego odległość od \mathbf{z}_F jest jak najmniejsza. Do zbioru wierzchołków grafu dodaj punkt \mathbf{w}_{SN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuń podzieloną przez punkt \mathbf{w}_{SN} krawędź wchodzącą w skład brzegu obszaru C_k . Następnie dodaj obie części podzielonej krawędzi oraz odcinek o końcach \mathbf{u}_{SN} i \mathbf{w}_{SN} do zbioru krawędzi grafu. Zmodyfikuj drogę p_D , zastępując krawędź $\{\mathbf{u}_{SN}, Az\}$ drogą $(\{\mathbf{u}_{SN}, \mathbf{w}_{SN}\}, \{\mathbf{w}_{SN}, Az\})$.
- (24) Zmodyfikuj drogę p_B , dodając na jej początku krawędź $\{\mathbf{z}_F, \mathbf{u}_{UN}\}$. Niech B oznacza zbiór składów cieczy wyczerpanej, którego brzegiem jest cykl elementarny złożony z drogi p_B oraz uogólnionego limitu destylacyjnego GDL_B .
- (25) Jeżeli, pomijając punkt $f_{eq}^{-1}(\mathbf{z}_B)$, FDL nie przecina krzywej GDL_B , idź do kroku 27.
- (26) Spośród wszystkich punktów przecięcia, pomijając punkt $f_{eq}(\mathbf{z}_F)$, wybierz punkt \mathbf{u}_F leżący najbliżej punktu \mathbf{z}_F . Dodaj punkt \mathbf{u}_F do zbioru wierzchołków grafu. Do zbioru krawędzi grafu dołącz części krzywych GDL_B i FDL ograniczone punktami \mathbf{u}_F i SN_F . Oznacz je odpowiednio przez GDL_{SN} oraz FDL_{SN} . Niech B_{TR} oznacza zbiór składów cieczy wyczerpanej, którego brzegiem jest trasa zamknięta złożona z dróg GDL_{SN} i FDL_{SN} . Do zbioru B dodaj B_{TR} , tj. $B = B \cup B_{TR}$.
- (27) Zmodyfikuj drogę p_D , dodając na jej początku krawędź $\{\mathbf{z}_F, \mathbf{u}_{SN}\}$. Niech D oznacza zbiór składów destylatu, którego brzegiem jest cykl elementarny złożony z drogi p_D i uogólnionego limitu destylacyjnego GDL_D .
- (28) Jeżeli, pomijając punkt $f_{eq}(\mathbf{z}_F)$, FDL nie przecina krzywej GDL_D , idź do kroku 30.
- (29) Spośród wszystkich punktów przecięcia, pomijając punkt $f_{eq}(\mathbf{z}_F)$, wybierz punkt \mathbf{v}_F leżący najbliżej punktu \mathbf{z}_F . Dodaj punkt \mathbf{v}_F do zbioru wierzchołków grafu. Do zbioru krawędzi grafu dołącz części krzywych GDL_D i FDL ograniczone punktami \mathbf{v}_F i UN_F . Oznacz je odpowiednio przez GDL_{UN} oraz FDL_{UN} . Niech D_{TR} oznacza zbiór składów destylatu, którego brzegiem jest trasa zamknięta złożona z dróg GDL_{UN} i FDL_{UN} . Do zbioru D dodaj zbiór D_{TR} , tj. $D = D \cup D_{TR}$.

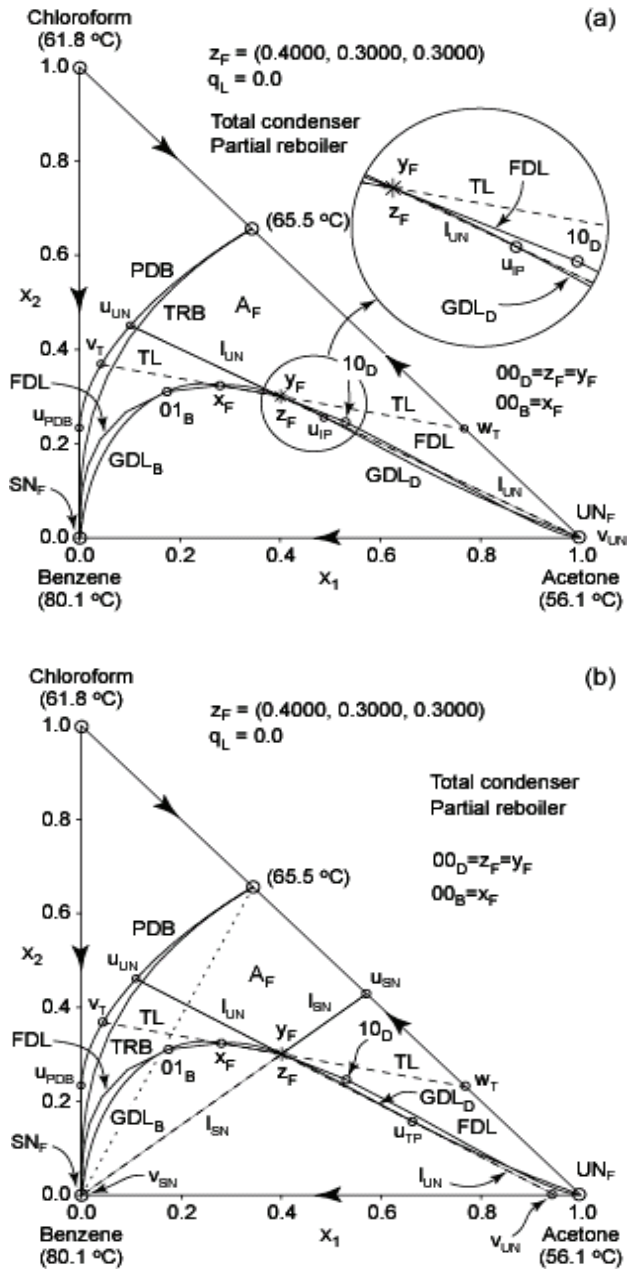
- (30) Jeżeli odcinki linii przejścia TL ograniczone punktami \mathbf{x}_F i \mathbf{v}_T oraz \mathbf{y}_F i \mathbf{w}_T znajdują się wewnątrz albo odpowiednio na brzegu zbiorów B oraz D , to zbiór $B \cup D$ jest poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdziałów i algorytm kończy się.
- (31) Jeżeli linia przejścia TL przecina uogólniony limit destylacyjny GDL dodatkowo poza punktami \mathbf{x}_F i \mathbf{y}_F , idź do kroku 35.
- (32) Punkty \mathbf{v}_T i \mathbf{w}_T przecięcia linii TL z brzegami obszarów C_{UN} i C_{SN} oraz punkty \mathbf{x}_F i \mathbf{y}_F dodaj do zbioru wierzchołków grafu. Odcinki leżące na linii TL wyznaczone przez pary punktów \mathbf{x}_F i \mathbf{v}_T oraz \mathbf{y}_F i \mathbf{w}_T dołącz do zbioru krawędzi grafu. Części uogólnionego limitu destylacyjnego GDL określone przez pary punktów \mathbf{x}_F i SN_F oraz \mathbf{y}_F i UN_F oznacz odpowiednio GDL_x i GDL_y i dodaj do zbioru krawędzi grafu.
- (33) Niech B_T oznacza zbiór składów cieczy wyczerpanej, którego brzegiem jest cykl elementarny złożony z drogi ($GDL_x, \{\mathbf{x}_F, \mathbf{v}_T\}$) oraz leżącej na brzegu obszaru C_{SN} drogi o początku w punkcie \mathbf{v}_T i końcu w węźle stabilnym SN_F , która nie zawiera węzła niestabilnego UN_F .
- (34) Niech D_T oznacza zbiór składów destylatu, którego brzegiem jest cykl elementarny złożony z drogi ($GDL_y, \{\mathbf{y}_F, \mathbf{w}_T\}$) oraz leżącej na brzegu obszaru C_{UN} drogi o początku w punkcie \mathbf{w}_T i końcu w węźle niestabilnym UN_F nie zawierającej węzła stabilnego SN_F . Idź do kroku 45.
- (35) Obróć linię przejścia TL wokół punktu \mathbf{z}_F tak, aby była styczna do GDL. Oznacz linię styczną przez l_T , a punkt styczności przez \mathbf{u}_T . Punkt \mathbf{u}_T dodaj do zbioru wierzchołków grafu.
- (36) Jeżeli punkt styczności \mathbf{u}_T jest położony na GDL_D , idź do kroku 41.
- (37) Znajdź punkt przecięcia linii l_T z brzegiem obszaru C_{UN} adiacentny do punktu styczności \mathbf{u}_T (leżący po tej samej stronie punktu \mathbf{z}_F co punkt \mathbf{u}_T) i oznacz go przez \mathbf{v}_T . Znajdź punkt przecięcia linii l_T z brzegiem obszaru C_{SN} położony po przeciwnej stronie punktu \mathbf{z}_F niż punkt \mathbf{u}_T i oznacz go przez \mathbf{w}_T . Punkty \mathbf{v}_T i \mathbf{w}_T dodaj do zbioru wierzchołków grafu. Ze zbioru krawędzi grafu usuń te z nich, które zostały podzielone przez punkty \mathbf{v}_T i \mathbf{w}_T oraz dodaj do niego części podzielonych krawędzi. Odcinki linii l_T ograniczone przez pary punktów \mathbf{u}_T i \mathbf{v}_T oraz \mathbf{u}_T i \mathbf{w}_T dodaj do zbioru krawędzi grafu.
- (38) Część GDL_B zawartą pomiędzy punktami \mathbf{u}_T i SN_F oznacz przez GDL_T i dodaj do zbioru krawędzi grafu.
- (39) Oznacz przez B_T zbiór składów cieczy wyczerpanej, którego brzegiem jest cykl elementarny składający się z drogi ($GDL_T, \{\mathbf{u}_T, \mathbf{v}_T\}$) oraz leżącej na brzegu obszaru C_{UN} drogi o początku w punkcie \mathbf{v}_T i końcu w węźle stabilnym SN_F nie zawierającej węzła niestabilnego UN_F .
- (40) Niech D_T oznacza zbiór składów destylatu, którego brzegiem jest cykl elementarny złożony z drogi ($GDL_D, \{\mathbf{z}_F, \mathbf{w}_T\}$) oraz leżącej na brzegu obszaru C_{SN} drogi o początku w punkcie \mathbf{w}_T i końcu w węźle niestabilnym UN_F nie zawierającej węzła stabilnego SN_F . Idź do kroku 45.

- (41) Znajdź punkt przecięcia linii l_T z brzegiem obszaru C_{SN} adiacentny do punktu styczności u_T (leżący po tej samej stronie punktu z_F co punkt u_T) i oznacz go przez w_T . Znajdź punkt przecięcia linii l_T z brzegiem obszaru C_{UN} położony po przeciwnej stronie punktu z_F niż punkt u_T i oznacz go przez v_T . Punkty v_T i w_T dodaj do zbioru wierzchołków grafu. Ze zbioru krawędzi grafu usuń te z nich, które zostały podzielone przez punkty v_T i w_T oraz dodaj do niego części podzielonych krawędzi. Odcinki linii l_T ograniczone przez pary punktów u_T i w_T oraz z_F i v_T dodaj do zbioru krawędzi grafu.
- (42) Część GDL_D zawartą pomiędzy punktami u_T i UN_F oznacz jako GDL_T i dodaj do zbioru krawędzi grafu.
- (43) Oznacz przez D_T zbiór składu destylatu, którego brzegiem jest cykl elementarny składający się z drogi ($GDL_T, \{u_T, w_T\}$) oraz leżącej na brzegu obszaru C_{SN} drogi o początku w punkcie w_T i końcu w węźle niestabilnym UN_F , która nie zawiera węzła stabilnego SN_F .
- (44) Niech B_T oznacza zbiór składów cieczy wyczerpanej, którego brzegiem jest cykl elementarny złożony z drogi ($GDL_B, \{z_F, v_T\}$) oraz leżącej na brzegu obszaru C_{UN} drogi o początku w punkcie v_T i końcu w węźle stabilnym SN_F , która nie zawiera węzła niestabilnego UN_F .
- (45) Do zbioru B dodaj zbiór B_T , tj. $B = B \cup B_T$, natomiast do zbioru D dodaj zbiór D_T , tzn. $D = D \cup D_T$. Zbiór $B \cup D$ jest poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdziałów i algorytm kończy się.

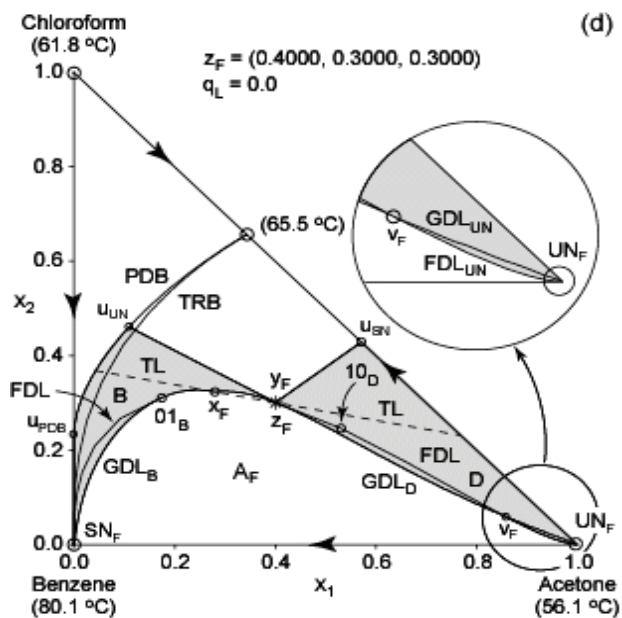
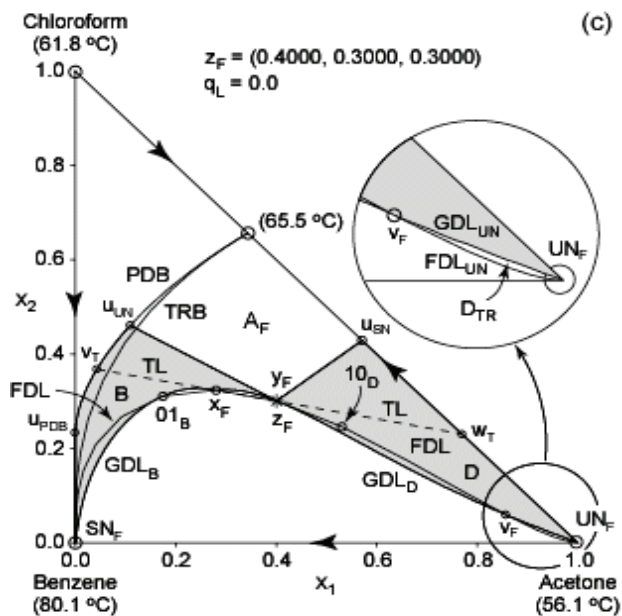
Działanie algorytmu przedstawiono dla kilku różnych przypadków.

Przykład 1. Roztwór aceton–chloroform–benzen

Zaczynamy od kroku 1. Ze względu na istnienie binarnego azeotropu siodłowego aceton–chloroform dostajemy dwa obszary destylacyjne rozdzielone granicą TRB (rys. 9.1a). W kroku 2 znajdujemy obszar destylacyjny, który zawiera punkt składu surowca $z_F = (0.4, 0.3, 0.3)$ i oznaczamy jako A_F . Krok 3 pomijamy, ponieważ A_F jest komórką elementarną typu I. Wykonując krok 4, dostajemy podstawowy obszar destylacyjny C_F położony po wklęsłej stronie granicy PDB. W kroku 5 wyznaczmy uogólniony limit destylacyjny dla kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową, zasilaną surowcem w stanie pary nasyconej. Jest on złożony z krzywych GDL_D i GDL_B . Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt składu surowca z_F , natomiast do zbioru krawędzi grafu – krzywe GDL_D i GDL_B . W kroku 6 węzeł niestabilny, w którym kończy się GDL_D oznaczamy jako UN_F , węzeł stabilny zaś położony na końcu GDL_B oznaczamy przez SN_F . Obydwa węzły należą do brzegu obszaru A_F , więc idziemy do kroku 7. Przyjmujemy, że $C_{UN} = C_F$ oraz $C_{SN} = C_F$, i idziemy do kroku 10. Znajdujemy punkty v_T i w_T będące punktami przecięcia linii przejścia TL z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_{SN} = C_F$. Wykonujemy krok 11. Przez węzeł niestabilny UN_F , będący wierzchołkiem czystego acetonu oraz punkt z_F , prowadzimy prostą l_{UN} . Przecina się ona z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F$ w punktach u_{UN} i $v_{UN} = UN_F$. Ponieważ



Rys. 9.1. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielń:
 (a) Kroki od 1 do 11, (b) Kroki od 12 do 19
 Fig. 9.1. Determination of feasible separation region:
 (a) Steps from 1 to 11, (b) Steps from 12 to 19



Rys. 9.1. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielów:

(c) Kroki od 24 do 28, (d) Kroki od 29 do 30

Fig. 9.1. Determination of feasible separation region:

(c) Steps from 24 to 28, (d) Steps from 29 to 30

prosta l_{UN} oraz krzywa GDL_D przecinają się pomiędzy punktami v_{UN} i z_F , więc w kroku 12 prostą l_{UN} obracamy wokół punktu z_F tak, aby była styczna do GDL_D (rys. 9.1b). Nowe punkty przecięcia prostej l_{UN} z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F$ oznaczamy jako u_{UN} i v_{UN} . Krok 13 pomijamy, gdyż prosta l_{UN} nie przecina się z FDL pomiędzy punktami v_{UN} i z_F .

Wykonujemy krok 14. Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy granicę PDB podzieloną przez punkt u_{UN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{UN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_B = (\{u_{UN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, SN_F\})$, gdzie u_{PDB} oznacza punkt przecięcia brzegu przestrzeni składu na odcinku chloroform–benzen przez granicę PDB. W kroku 15 przez węzeł stabilny SN_F , będący wierzchołkiem czystego benzenu oraz punkt z_F , prowadzimy prostą l_{SN} . Przecina ona brzeg obszaru $C_{SN} = C_F$ w punktach u_{SN} oraz $v_{SN} = SN_F$. Kroki 16 i 17 pomijamy, gdyż prosta l_{SN} pomiędzy punktami v_{SN} i z_F nie przecina ani GDL_B , ani FDL. W kroku 18 do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{SN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy odcinek aceton–chloroform brzegu przestrzeni składu podzielony przez punkt u_{SN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{SN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_D = (\{u_{SN}, UN_F\})$. Ponieważ punkt z_F leży poza obszarem wyznaczonym przez granicę TRB oraz łączący jej końce odcinek przedstawiony na rys. 9.1b linią punktową, więc z kroku 19 przechodzimy do kroku 24.

Modyfikujemy drogę p_B , dodając na jej początek krawędź $\{z_F, u_{UN}\}$. Po przeprowadzeniu tej operacji droga $p_B = (\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, SN_F\})$. Zbiór B składów cieczy wyczerpanej określa cykl elementarny $(\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, SN_F\}, GDL_B)$, co pokazano na rys. 9.1c. Przechodzimy do kroku 25. Ponieważ, pomijając punkt $f_{eq}^{-1}(z_B) = 01_B$, krzywe FDL i GDL_B nie przecinają się, więc idziemy do kroku 27. Modyfikujemy drogę p_D , dodając na jej początek krawędź $\{z_F, u_{SN}\}$. Po wykonaniu tej operacji droga $p_D = (\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, UN_F\})$. Brzegiem zbioru D składów destylatu jest cykl elementarny $(\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, UN_F\}, GDL_D)$. Krok 28 pomijamy, gdyż krzywe FDL oraz GDL_D przecinają się w punkcie v_F różnym od punktu $f_{eq}(z_F) = 10_D$. Jest to spowodowane sigmoidalnym kształtem FDL. W kroku 29 punkt v_F dodajemy do zbioru wierzchołków grafu. Do zbioru krawędzi grafu dołączamy natomiast części krzywych GDL_D i FDL ograniczone punktami v_F i UN_F . Oznaczamy je przez GDL_{UN} i FDL_{UN} . Brzegiem zbioru D_{TR} jest trasa zamknięta (GDL_{UN}, FDL_{UN}) . Do zbioru D składów destylatu dodajemy zbiór D_{TR} (rys. 9.1d). Przechodzimy do kroku 30. Odcinki x_F i v_T oraz y_F i w_T linii przejścia TL znajdują się odpowiednio wewnątrz zbiorów B i D . Zbiór $B \cup D$ jest więc poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdziałów (rys. 9.1d) i algorytm kończy się.

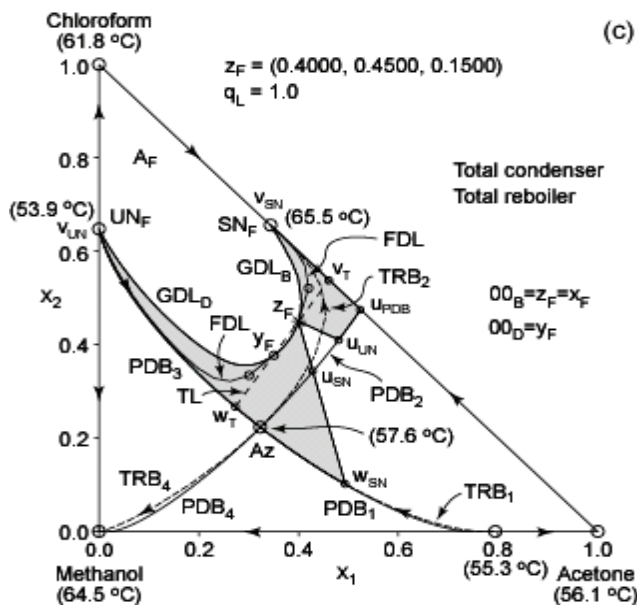
Przykład 2. *Roztwór aceton–chloroform–metanol, $z_F = (0,40, 0,45, 0,15)$*

Zaczynamy od kroku 1, znajdując cztery obszary destylacyjne rozdzielone granicami TRB_1, TRB_2, TRB_3 i TRB_4 (rys. 9.2a). W kroku 2 identyfikujemy, który z obszarów destylacyjnych zawiera punkt składu surowca $z_F = (0,4, 0,45, 0,15)$ i oznaczamy go jako A_F .

Krok 3 pomijamy, ponieważ A_F jest komórką elementarną typu II. Wykonując krok 4, znajdujemy podstawowy obszar destylacyjny C_F . Jest on położony po wklęsłej stronie granic PDB_2 oraz PDB_3 . W kroku 5 wyznaczmy uogólniony limit destylacyjny dla kolumny ze skraplaczem zupełnym oraz wyparką zupełną zasilaną surowcem w stanie cieczy wrzącej. Składa się on z krzywych GDL_D i GDL_B . Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt składu surowca z_F , natomiast do zbioru krawędzi grafu – krzywe GDL_D i GDL_B . W kroku 6 węzeł niestabilny położony na końcu GDL_D oznaczamy jako UN_F , węzeł zaś stabilny, w którym kończy się GDL_B , oznaczamy przez SN_F . Obydwa węzły należą do brzegu obszaru A_F , więc idziemy do kroku 7. Przyjmujemy, że $C_{UN} = C_F$ oraz $C_{SN} = C_F$, i przechodzimy do kroku 10. Znajdujemy punkty v_T i w_T będące punktami przecięcia linii przejścia TL z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_{SN} = C_F$. Przechodzimy do kroku 11. Przez węzeł niestabilny UN_F , będący azeotropem binarnym chloroform–metanol oraz punkt z_F , prowadzimy prostą l_{UN} . Przecina się ona z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F$ w punktach u_{UN} oraz $v_{UN} = UN_F$. Kroki 12 i 13 pomijamy, ponieważ prosta l_{UN} nie przecina pomiędzy punktami v_{UN} i z_F ani krzywej GDL_D , ani krzywej FDL.

W kroku 14 do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy granicę PDB_2 podzieloną przez punkt u_{UN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{UN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_B = (\{u_{UN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, SN_F\})$, gdzie u_{PDB} oznacza punkt przecięcia brzegu przestrzeni składu na odcinku aceton–chloroform przez granicę PDB. Przechodzimy do kroku 15. Przez węzeł stabilny SN_F będący azeotropem binarnym aceton–chloroform oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{SN} . Przecina ona brzeg obszaru $C_{SN} = C_F$ w punktach u_{SN} oraz $v_{SN} = SN_F$. Kroki 16 i 17 pomijamy, gdyż prosta l_{SN} nie przecina pomiędzy punktami v_{SN} i z_F , ani GDL_B , ani FDL. W kroku 18 dodajemy do zbioru wierzchołków grafu punkt u_{SN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy odcinek aceton–chloroform brzegu przestrzeni składu podzielony przez punkt u_{SN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Do zbioru krawędzi grafu dodajemy odcinek o końcach z_F i u_{SN} . Droga $p_D = (\{u_{SN}, Az\}, PDB_3)$. Kroku 19 nie wykonujemy, gdyż punkt z_F znajduje się wewnątrz obszaru wyznaczonego przez granicę TRB_2 oraz odcinek łączący jej końce przedstawiony na rys. 9.2b linią punktową.

W kroku 20 znajdujemy podstawowy obszar destylacyjny C_2 . Jest on położony po wypukłej stronie granicy TRB_2 i wklęsłej stronie granicy PDB_1 . Następnie w kroku 21 stwierdzamy, że punkt u_{SN} jest adiacentny z trójskładnikowym azeotropem siodłowym Az tworzącym granicę TRB_2 i przechodzimy do kroku 23. Znajdujemy punkt przecięcia prostej l_{SN} z brzegiem obszaru C_2 , który jednocześnie nie należy do obszaru C_F . Oznaczamy go jako w_{SN} i dodajemy do zbioru wierzchołków grafu. Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy podzieloną przez niego granicę PDB_1 . Następnie dodajemy obie części podzielonej granicy oraz odcinek o końcach u_{SN} i w_{SN} do zbioru krawędzi grafu. Modyfikujemy drogę p_D , zastępując krawędź $\{u_{SN}, Az\}$ drogą $(\{u_{SN}, w_{SN}\}, \{w_{SN}, Az\})$. Otrzymujemy $p_D = (\{u_{SN}, w_{SN}\}, \{w_{SN}, Az\}, PDB_3)$. W kroku 24 modyfikujemy drogę p_B , dodając na jej początku krawędź $\{z_F, u_{UN}\}$. Po tej operacji mamy $p_B = (\{z_F, u_{UN}\},$



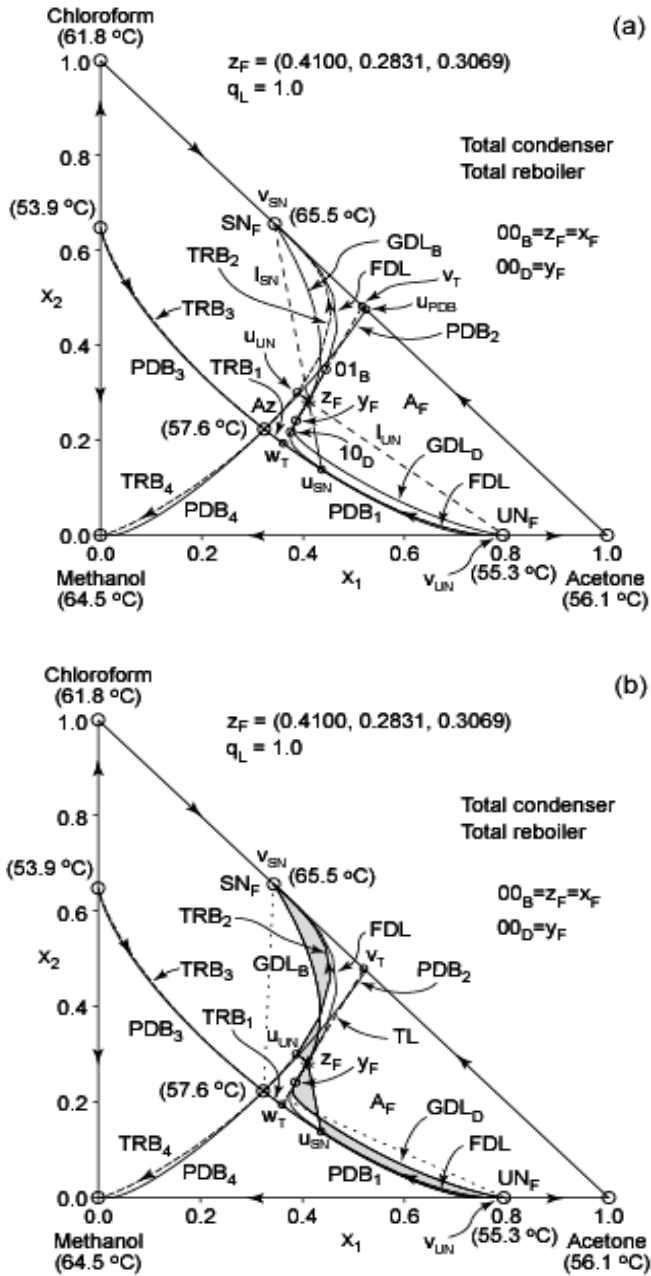
Rys. 9.2. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielów. (c) Krok 30
 Fig. 9.2. Determination of feasible separation region. (c) Step 30

$\{u_{UN}, u_{PDB}\}$, $\{u_{PDB}, SN_F\}$). Zbiór B składów cieczy wyczerpanej jest ograniczony przez cykl elementarny $(\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, SN_F\}, GDL_B)$.

Przechodzimy do kroku 25. Ponieważ, pomijając punkt $f_{eq}^{-1}(z_B) = 01_B$, krzywe FDL i GDL_B nie przecinają się, więc idziemy do kroku 27. Modyfikujemy drogę p_D , dodając na jej początek krawędź $\{z_F, u_{SN}\}$. Po przeprowadzeniu tej operacji rozważana droga $p_D = (\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, w_{SN}\}, \{w_{SN}, Az\}, PDB_3)$. Brzeg zbioru D składów destylatu określa cykl elementarny $(\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, w_{SN}\}, \{w_{SN}, Az\}, GDL_D)$. Następnie wykonujemy krok 28. Ponieważ krzywe FDL oraz GDL_D nie przecinają się poza punktem $f_{eq}(z_F) = 10_D$, więc przechodzimy do kroku 30. Odcinki x_F i v_T oraz y_F i w_T linii przejścia TL znajdują się odpowiednio wewnątrz zbiorów B i D . Zbiór $B \cup D$ jest więc poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdzielów (rys. 9.2c) i algorytm kończy się.

Przykład 3. Roztwór aceton–chloroform – metanol, $z_F = (0,4100, 0,2831, 0,3069)$

Wykonanie kroku 1 daje taki sam rezultat jak w przykładzie 2. Otrzymujemy cztery obszary destylacyjne rozdzielone granicami TRB_1, TRB_2, TRB_3 i TRB_4 (rys. 9.3a). W kroku 2 wybieramy ten z obszarów destylacyjnych, który zawiera punkt składu surowca $z_F = (0,4100, 0,2831, 0,3069)$ i oznaczamy go jako A_F . Krok 3 pomijamy, ponieważ A_F jest komórką elementarną typu II. Wykonując krok 4, znajdujemy podstawowy obszar destylacyjny C_F . Położony jest on po wklęsłej stronie granicy PDB_1

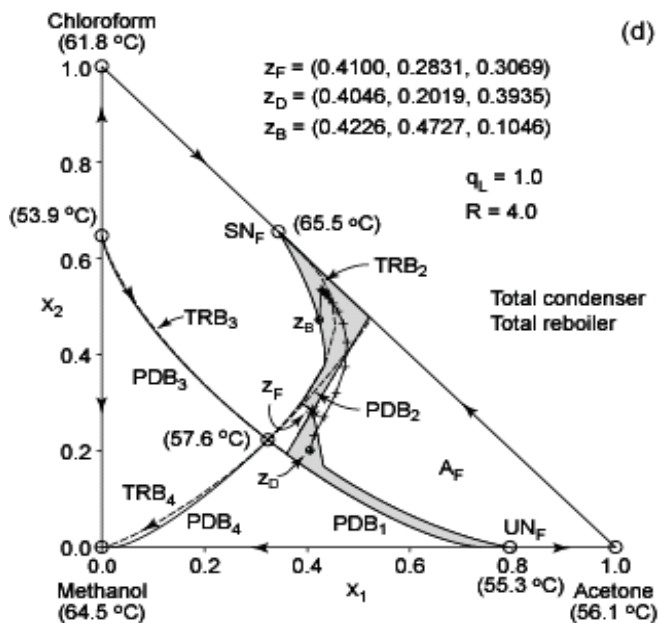
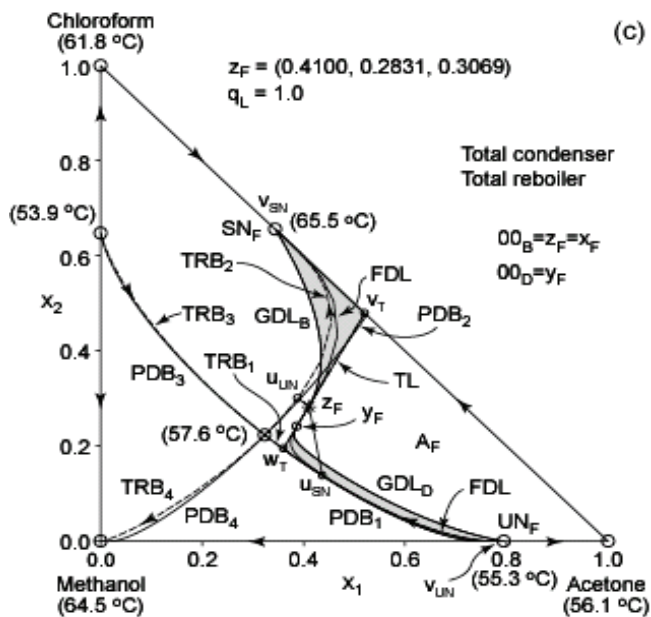


Rys. 9.3. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielń:

(a) Kroki od 1 do 14, (b) Kroki 15, 20, 21 i 24

Fig. 9.3. Determination of feasible separation region:

(a) Steps from 1 to 14, (b) Steps 15, 20, 21 and 24



Rys. 9.3. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielów:

(c) Kroki od 26 do 30, (d) Krok 40

Fig. 9.3. Determination of feasible separation region:

(c) Steps from 26 to 30, (d) Step 40

oraz wypukłej stronie granicy TRB_2 . W kroku 5 wyznaczmy uogólniony limit destylacyjny dla kolumny rektyfikacyjnej wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę zupełną zasilaną surowcem w stanie cieczy wrzącej. Jest on złożony z krzywych GDL_D i GDL_B . Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt składu surowca z_F , natomiast do zbioru krawędzi grafu – krzywe GDL_D i GDL_B . W kroku 6 węzeł niestabilny położony na końcu GDL_D oznaczamy jako UN_F , węzeł zaś stabilny, w którym kończy się GDL_B , oznaczamy przez SN_F . Obydwa węzły należą do brzegu obszaru A_F , więc idziemy do kroku 7. Przyjmujemy, że $C_{UN} = C_F$ oraz $C_{SN} = C_F$ i przechodzimy do kroku 10. Znajdujemy punkty v_T oraz w_T będące punktami przecięcia linii przejścia TL z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_{SN} = C_F$. Przechodzimy do kroku 11. Przez węzeł niestabilny UN_F będący azeotropem binarnym aceton–metanol oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{UN} . Przecina się ona z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F$ w punktach u_{UN} oraz $v_{UN} = UN_F$. Kroki 12 i 13 pomijamy, ponieważ prosta l_{UN} nie przecina pomiędzy punktami v_{UN} i z_F ani krzywej GDL_D , ani krzywej FDL.

W kroku 14 do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy granicę TRB_2 podzieloną przez punkt u_{UN} oraz dodajemy do niego obie powstałe z niej części. Odcinek o końcach z_F i u_{UN} również dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Część granicy TRB_2 tworzy drogę $p_B = (\{u_{UN}, SN_F\})$. Przechodzimy do kroku 15. Przez węzeł stabilny SN_F będący azeotropem binarnym aceton–chloroform oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{SN} . Prosta ta przecina brzeg obszaru $C_{SN} = C_F$ w punktach u_{SN} oraz $v_{SN} = SN_F$. Kroki 16 i 17 pomijamy, gdyż prosta l_{SN} nie przecina pomiędzy punktami v_{SN} i z_F ani GDL_B , ani FDL. W kroku 18 dodajemy do zbioru wierzchołków grafu punkt u_{SN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy granicę PDB_1 podzieloną przez punkt u_{SN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Do zbioru krawędzi grafu dodajemy odcinek o końcach z_F i u_{SN} . Droga $p_D = (\{u_{SN}, UN_F\})$. Krok 19 wykonujemy, gdyż punkt z_F nie znajduje się w żadnym z obszarów wyznaczonych przez granice TRB_1 i TRB_2 oraz łączące ich końce odcinki (patrz rys. 9.3b).

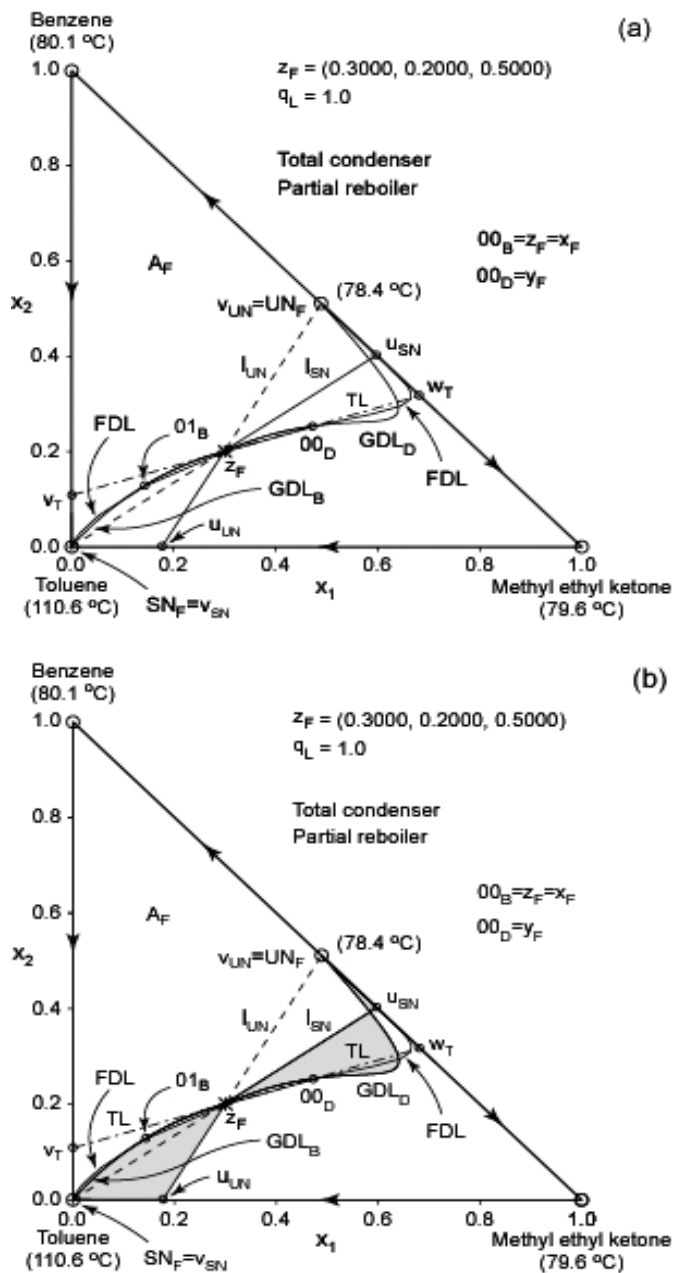
Przechodzimy do kroku 24. Modyfikujemy drogę p_B , dodając na jej początku krawędź $\{z_F, u_{UN}\}$. Dostajemy $p_B = (\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, SN_F\})$. Zbiór B składu cieczy wy-czerpanej jest ograniczony przez cykl elementarny $(\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, SN_F\}, GDL_B)$. Przechodzimy do kroku 25. Ponieważ krzywe FDL i GDL_B poza punktem $f_{eq}^{-1}(z_B) = 01_B$ nie przecinają się, przeskakujemy zatem do kroku 27. Modyfikujemy drogę p_D , dodając na jej początku krawędź $\{z_F, u_{SN}\}$. Otrzymujemy $p_D = (\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, UN_F\})$. Brzeg zbioru D składu destylatu określa cykl elementarny $(\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, UN_F\}, GDL_D)$. Następnie wykonujemy krok 28. Ponieważ krzywe FDL oraz GDL_D nie przecinają się poza punktem $f_{eq}(z_F) = 10_D$, więc idziemy do kroku 30. Odcinki x_F i v_T oraz y_F i w_T linii przejścia TL znajdują się częściowo na zewnątrz zbiorów B i D , więc przechodzimy do kroku 31. Linia przejścia TL nie przecina uogólnionego limitu destylacyjnego GDL poza punktami x_F i y_F .

Wykonujemy zatem krok 32. Punkty przecięcia v_T i w_T linii TL z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_{SN} = C_F$ oraz punkty x_F i y_F dodajemy do zbioru wierzchołów grafu. Odcinki ograniczone przez punkty x_F i v_T oraz y_F i w_T dołączamy do zbioru krawędzi grafu. Część uogólnionego limitu destylacyjnego GDL określoną przez parę punktów x_F i SN_F oznaczamy jako GDL_x . W tym przypadku $GDL_x = GDL_B$. Część GDL natomiast ograniczoną przez punkty y_F i UN_F oznaczamy jako GDL_y . Zarówno GDL_x , jak i GDL_y dodajemy do zbioru krawędzi grafu. W kroku 33 cykl elementarny (GDL_B , $\{x_F, v_T\}$, $\{v_T, SN_F\}$) ogranicza zbiór B_T składu cieczy wyczerpanej (rys. 9.3c). Przechodzimy do kroku 34. Zbiór składu destylatu D_T jest ograniczony przez cykl elementarny (GDL_y , $\{y_F, w_T\}$, $\{w_T, UN_F\}$). Idziemy do kroku 44. Do zbioru B dodajemy zbiór B_T tzn. $B = B \cup B_T$, natomiast do zbioru D dodajemy zbiór D_T tj. $D = D \cup D_T$. Zbiór $B \cup D$ jest więc poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdzielów (rys. 9.3d) i algorytm kończy się.

Zauważmy, że znaleziony przez nas rejon wykonalnych rozdzielów rozciąga się znacznie poza podstawowy obszar destylacyjny C_F . Krzywa GDL_B ograniczająca skład cieczy wyczerpanej przecina granicę TRB_2 i przechodzi do tej części sąsiedniego obszaru destylacyjnego, która nie jest wspólna z obszarem C_F . Możliwości przekraczania granic destylacyjnych są więc znacznie większe niż sądzono do tej pory. Co więcej, zależą one od wyposażenia kolumny. Gdyby użyto wyparki częściowej zamiast zupełnej, rozciągnięcie rejonu wykonalnych rozdzielów poza obszar C_F byłoby nieznaczące. Na rysunku 9.3d zamieszczono profil składu kolumny wzmocniającej, dla której składy destylatu i cieczy wyczerpanej znajdują się w dwóch różnych obszarach destylacyjnych poza ich wspólną częścią położoną pomiędzy granicami TRB_2 i PDB_2 (przedstawionymi za pomocą linii przerywanych).

Przykład 4. *Roztwór metyloetyloketon–benzen–toluen*

Wykonując krok 1, otrzymujemy, że jedynym obszarem destylacyjnym jest cała przestrzeń składu. (rys. 9.4a). W kroku 2 przestrzeń składu oznaczamy przez A_F , gdyż zawiera punkt składu surowca $z_F = (0,3; 0,2; 0,5)$. Krok 3 pomijamy, ponieważ A_F jest komórką elementarną typu II. Wykonując krok 4, dostajemy, że podstawowym obszarem destylacyjnym C_F jest cała przestrzeń składu tzn. $C_F = A_F$. W kroku 5 wyznaczmy uogólniony limit destylacyjny dla kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową, zasilaną surowcem w stanie cieczy wrzącej. Jest on złożony z krzywych GDL_D i GDL_B . Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt składu surowca z_F , natomiast do zbioru krawędzi grafu – krzywe GDL_D i GDL_B . Następnie wykonujemy krok 6. Węzeł niestabilny położony na końcu GDL_D oznaczamy jako UN_F , natomiast węzeł stabilny, w którym kończy się GDL_B , oznaczamy przez SN_F . Obydwa węzły należą do brzegu obszaru A_F , więc idziemy do kroku 7. Przyjmujemy, że $C_{UN} = C_F$ oraz $C_{SN} = C_F$ i przechodzimy do kroku 10. Znajdujemy punkty v_T oraz w_T będące punktami przecięcia linii przejścia TL z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_{SN} = C_F$. W kroku 11 przez węzeł niestabilny UN_F będący azeotropem binarnym metyloetyloketon–benzen oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{UN} . Przecina się ona z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F$

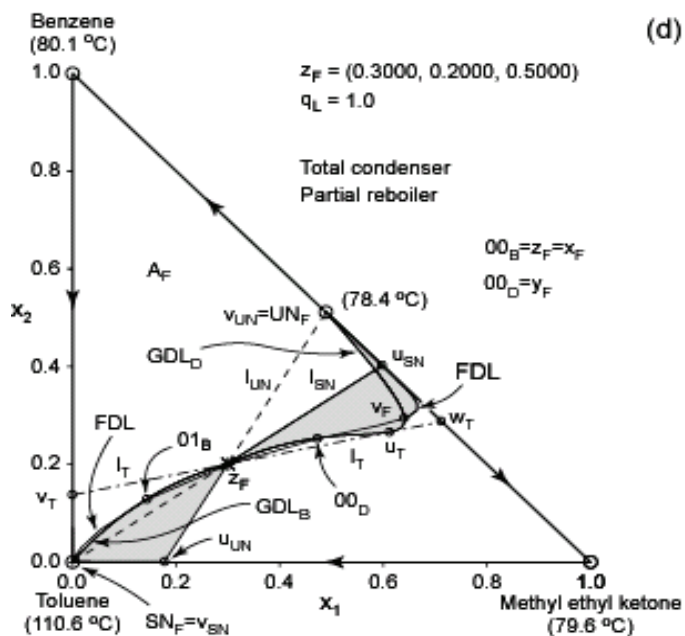
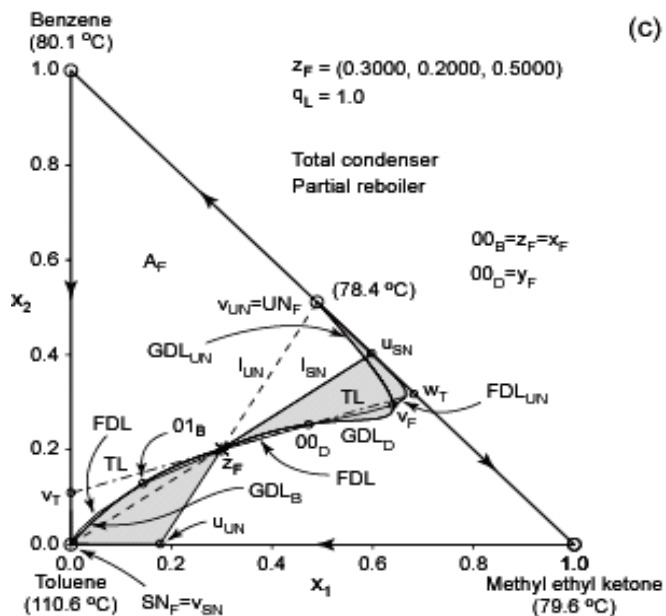


Rys. 9.4. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielów:

(a) Kroki od 1 do 15, (b) Kroki od 20 do 23

Fig. 9.4. Determination of feasible separation region:

(a) Steps from 1 to 15, (b) Steps from 20 to 23

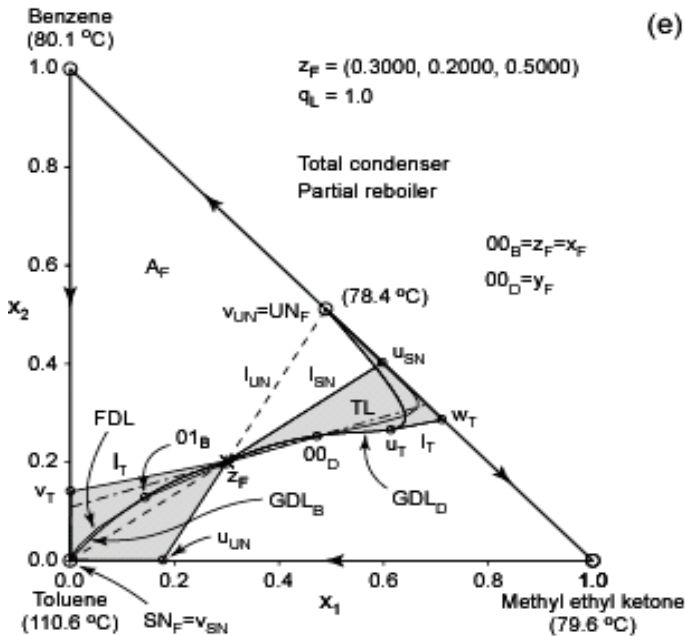


Rys. 9.4. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielów:

(c) Kroki od 25 do 27, (d) Kroki od 31 do 33

Fig. 9.4. Determination of feasible separation region:

(c) Steps from 25 to 27, (d) Steps from 31 to 33



Rys. 9.4. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielów: (e) Kroki od 37 do 40
 Fig. 9.4. Determination of feasible separation region: (e) Steps from 37 to 40

w punktach u_{UN} oraz $v_{UN} = u_{UNF}$. Kroki 12 i 13 pomijamy, ponieważ prosta l_{UN} pomiędzy punktami v_{UN} i z_F nie przecina ani krzywej GDL_D , ani krzywej FDL.

Wykonujemy krok 14. Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy podzielony przez punkt u_{UN} odcinek metyloetyloketon–toluen brzegu przestrzeni składu oraz dodajemy do tego zbioru obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{UN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_B = (\{u_{UN}, SN_F\})$. W kroku 15 przez węzeł stabilny SN_F , będący wierzchołkiem czystego toluenu oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{SN} . Przecina ona brzeg obszaru C_F w punktach u_{SN} oraz $v_{SN} = SN_F$. Kroki 16 i 17 pomijamy, gdyż prosta l_{SN} pomiędzy punktami v_{SN} i z_F nie przecina ani GDL_B , ani FDL. W kroku 18 do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy podzielony przez punkt u_{SN} odcinek aceton–chloroform brzegu przestrzeni składu oraz dodajemy do tego zbioru obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{SN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_D = (\{u_{SN}, u_{UNF}\})$.

Z kroku 19 przechodzimy do kroku 24, ponieważ rozważany roztwór nie ma żadnych granic destylacyjnych TRB. Krawędź $\{z_F, u_{UN}\}$ dodajemy na początek drogi p_B . Dostajemy $p_B = (\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, SN_F\})$. Cykl elementarny $(\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, SN_F\}, GDL_B)$ określa zbiór B składów cieczy wyczerpanej (rys. 9.4b). Przechodzimy do kroku 25. Ponieważ, pomijając punkt $f_{eq}^{-1}(z_B) = 01_B$, krzywe FDL i GDL_B nie przecinają się, więc

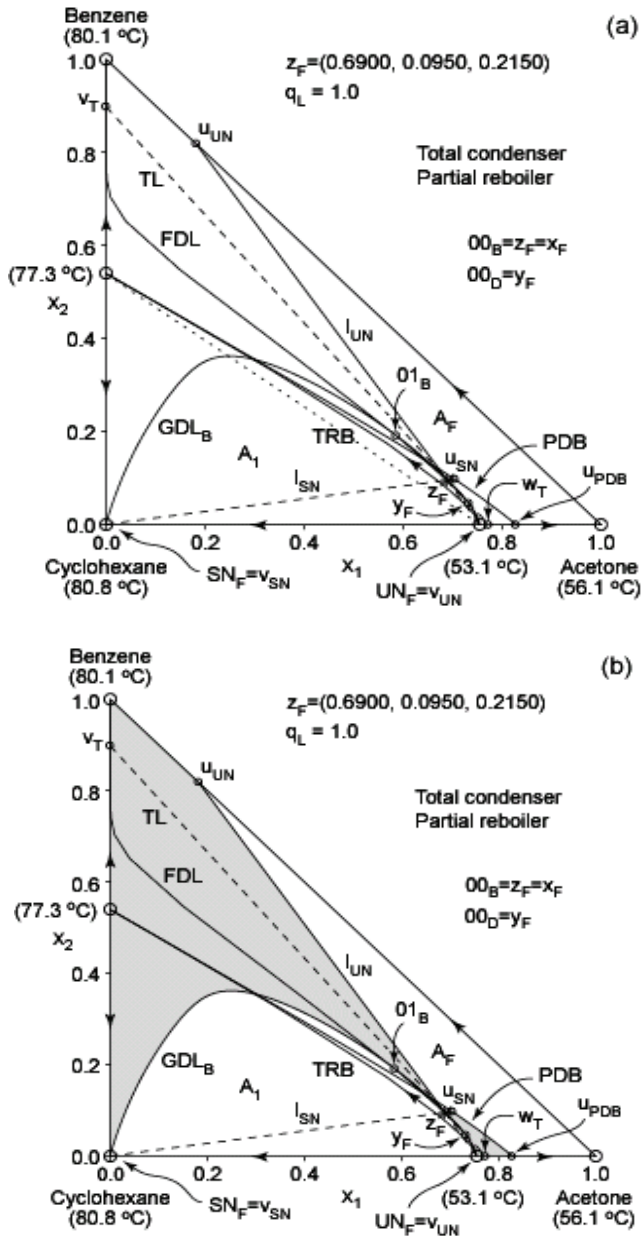
idziemy do kroku 27. Na początek drogi p_D dodajemy krawędź $\{z_F, u_{SN}\}$. Po tej operacji dostajemy $p_D = (\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, UN_F\})$. Brzegiem zbioru D składów destylatu jest cykl elementarny $(\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, UN_F\}, GDL_D)$. Krok 28 pomijamy, gdyż krzywe FDL oraz GDL_D przecinają się w punkcie v_F różnym od punktu $f_{eq}(z_F) = 10_D$. W kroku 29 punkt v_F dodajemy do zbioru wierzchołków grafu. Natomiast do zbioru krawędzi grafu dołączamy części krzywych GDL_D i FDL ograniczone punktami v_F i UN_F . Oznaczamy je przez GDL_{UN} i FDL_{UN} . Brzegiem zbioru D_{TR} jest trasa zamknięta (GDL_{UN}, FDL_{UN}) . Do zbioru D składu destylatu dodajemy zbiór D_{TR} (rys. 9.4c). Kroku 30 nie wykonujemy, ponieważ odcinki x_F i v_T oraz y_F i w_T linii przejścia TL znajdują się częściowo na zewnątrz zbiorów B i D .

Przechodzimy do kroku 31. Linia przejścia TL przecina uogólniony limit destylacyjny GDL poza punktami x_F i y_F , więc idziemy do kroku 35. Obracamy linię przejścia TL wokół punktu z_F tak, aby była styczna do GDL. Oznaczamy linię styczną przez l_T , a punkt styczności przez u_T . Punkt u_T dodajemy do zbioru wierzchołków grafu (rys. 9.4d). Ponieważ punkt styczności u_T jest położony na GDL_D , więc z kroku 36 przechodzimy do kroku 41. Znajdujemy punkty przecięcia linii l_T z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_{SN} = C_F$. Punkt adiacentny do punktu styczności u_T oznaczamy przez w_T , a pozostały jako v_T . Punkty v_T i w_T dodajemy do zbioru wierzchołków grafu. Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy te z nich, które zostały podzielone przez punkty v_T i w_T oraz dodajemy do tego zbioru części podzielonych krawędzi. Odcinki linii l_T ograniczone przez pary punktów u_T i w_T oraz z_F i v_T dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Wykonujemy krok 42. Część GDL_D zawartą pomiędzy punktami u_T i UN_F oznaczamy jako GDL_T i dodajemy do zbioru krawędzi grafu.

Przechodzimy do kroku 43. Znajdujemy zbiór składów destylatu D_T , którego brzegiem jest następujący cykl elementarny $(GDL_T, \{u_T, w_T\}, \{w_T, UN_F\})$. W kroku 44 znajdujemy zbiór składów cieczy wyczerpanej B_T , którego brzegiem jest cykl elementarny $(GDL_B, \{z_F, v_T\}, \{v_T, SN_F\})$. Wykonujemy krok 45. Do zbioru B dodajemy zbiór B_T tj. $B = B \cup B_T$, a do zbioru D dodajemy zbiór D_T , tzn. $D = D \cup D_T$. Zbiór $B \cup D$ jest poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdziałów (rys. 9.4e) i algorytm kończy się.

Przykład 5. Roztwór aceton–benzen–cykloheksan

Zaczynamy od kroku 1. Ze względu na istnienie binarnego azeotropu siodłowego benzen–cykloheksan dostajemy dwa obszary destylacyjne rozdzielone granicą TRB (rys. 9.5a). W kroku 2 znajdujemy obszar destylacyjny, który zawiera punkt składu surowca $z_F = (0,690; 0,095; 0,215)$ i oznaczamy jako A_F . Krok 3 pomijamy, gdyż A_F jest komórką elementarną typu I. Wykonując krok 4, dostajemy podstawowy obszar destylacyjny C_F położony po wklęsłej stronie granicy PDB. W kroku 5 wyznaczmy uogólniony limit destylacyjny dla kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową oraz zasilaną surowcem w stanie pary nasyconej. Jest on złożony z krzywych GDL_D i GDL_B . Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt składu surowca z_F , natomiast do zbioru krawędzi grafu – krzywe



Rys. 9.5. Określenie rejonu wykonalnych rozdzielń:

(a) kroki od 1 do 19, (b) kroki od 24 do 30

Fig. 9.5. Determination of feasible separation region:

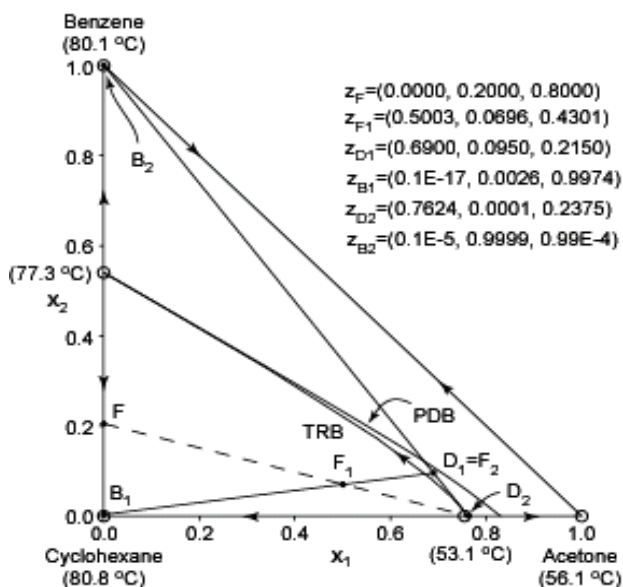
(a) steps from 1 to 19, (b) steps from 24 to 30

GDL_D i GDL_B . W kroku 6 węzeł niestabilny, w którym kończy się GDL_D , oznaczamy jako UN_F , węzeł stabilny zaś położony na końcu GDL_B oznaczamy przez SN_F . Węzeł SN_F nie należy do brzegu obszaru A_F , więc idziemy do kroku 9. Przyjmujemy, że $C_{SN} = C_1$ oraz $C_{UN} = C_F \cup C_1$, i idziemy do kroku 10. Znajdujemy punkt v_T przecięcia linii TL z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F \cup C_1$ adiacentny do punktu x_F . Ponadto znajdujemy punkt w_T przecięcia linii TL z brzegiem obszaru $C_{SN} = C_1$. Wykonujemy krok 11. Przez węzeł niestabilny UN_F , będący wierzchołkiem czystego acetonu, oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{UN} . Przecina się ona z brzegiem obszaru $C_{UN} = C_F \cup C_1$ w punktach u_{UN} i $v_{UN} = UN_F$. Kroki 12 i 13 pomijamy, gdyż prosta l_{UN} nie przecina pomiędzy punktami v_{UN} i z_F ani krzywej GDL_D , ani krzywej FDL.

Wykonujemy krok 14. Do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{UN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy bok aceton–benzen przestrzeni składu podzielony przez punkt u_{UN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{UN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_B = (\{u_{UN}, x_{Benzen}\}, \{x_{Benzen}, SN_F\})$. W kroku 15 przez węzeł stabilny SN_F będący wierzchołkiem czystego cykloheksanu oraz punkt z_F prowadzimy prostą l_{SN} . Przecina ona brzeg obszaru $C_{SN} = C_1$ w punktach u_{SN} oraz $v_{SN} = SN_F$. Krok 16 i 17 pomijamy, gdyż prosta l_{SN} pomiędzy punktami v_{SN} i z_F nie przecina ani GDL_B , ani FDL. W kroku 18 do zbioru wierzchołków grafu dodajemy punkt u_{SN} . Ze zbioru krawędzi grafu usuwamy granicę PDB podzieloną przez punkt u_{SN} oraz dodajemy do niego obie powstałe części. Odcinek o końcach z_F i u_{SN} także dodajemy do zbioru krawędzi grafu. Droga $p_D = (\{u_{SN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, UN_F\})$. Punkt z_F leży po wypukłej stronie granicy TRB i w konsekwencji znajduje się poza obszarem wyznaczonym przez granicę TRB oraz łączący jej końce odcinek przedstawiony na rys. 9.5a linią punktową.

Z kroku 19 zatem przechodzimy do kroku 24. Modyfikujemy drogę p_B , dodając na jej początek krawędź $\{z_F, u_{UN}\}$. W wyniku tej operacji dostajemy $p_B = (\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, x_{Benzen}\}, \{x_{Benzen}, SN_F\})$. Zbiór B składów cieczy wyczerpanej określa cykl elementarny $(\{z_F, u_{UN}\}, \{u_{UN}, x_{Benzen}\}, \{x_{Benzen}, SN_F\}, \{u_{PDB}, SN_F\}, GDL_B)$, co pokazano na rys. 9.5b. Przechodzimy do kroku 25. Ponieważ, pomijając punkt $f_{eq}^{-1}(z_B) = 01_B$, krzywe FDL i GDL_B nie przecinają się, więc idziemy do kroku 27. Modyfikujemy drogę p_D , dodając na jej początek krawędź $\{z_F, u_{SN}\}$. Otrzymujemy $p_D = (\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, UN_F\})$. Brzegiem zbioru D składów destylatu jest cykl elementarny $(\{z_F, u_{SN}\}, \{u_{SN}, u_{PDB}\}, \{u_{PDB}, UN_F\}, GDL_D)$. Ponieważ krzywe FDL oraz GDL_D przecinają się tylko w punkcie $f_{eq}(z_F) = 10_D$, więc z kroku 28 idziemy do kroku 30. Odcinki x_F i v_T oraz y_F i w_T linia przejścia TL znajdują się odpowiednio wewnątrz zbiorów B i D . Zbiór $B \cup D$ jest więc poszukiwanym rejonem wykonalnych rozdziałów (rys. 9.5b) i algorytm kończy się.

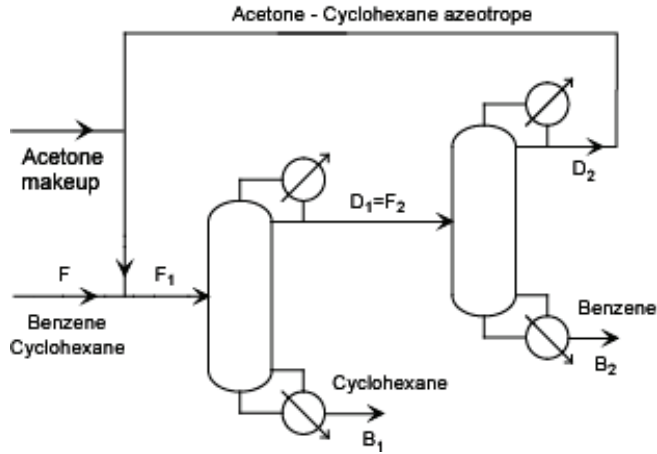
podawany do kolumny rektyfikacyjnej z czynnikiem rozdzielającym, którym jest aceton (normalna temperatura wrzenia 56,1 °C). Aceton i cykloheksan tworzą homogeniczny, binarny, minimum wrzący (53,1 °C) azeotrop. Jako ciecz wyczerpaną odbieramy z kolumny prawie czysty benzen. Destylat mający skład zbliżony do azeotropu aceton–chloroform jest kierowany do kolumny ekstrakcyjnej, gdzie ekstrahentem jest woda. Odbierany rafinat jest prawie czystym cykloheksanem. Natomiast ekstrakt będący mieszaniną acetonu i wody jest rozdzielany w drugiej kolumnie rektyfikacyjnej. Otrzymane strumienie produktów, będące czynnikiem rozdzielającym i ekstrahentem, są zawracane odpowiednio do pierwszej kolumny rektyfikacyjnej oraz ekstraktora.



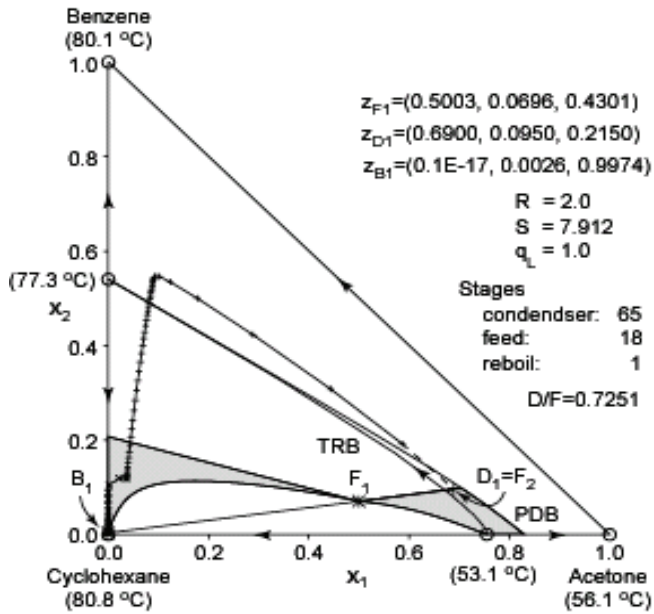
Rys. 10.2. Rozdział roztworu cykloheksanu i benzenu z użyciem azeotropu aceton–cykloheksan jako czynnika rozdzielającego

Fig. 10.2. Separation of mixture of cyclohexane and benzene using acetone–cyclohexane azeotrope as an entrainer

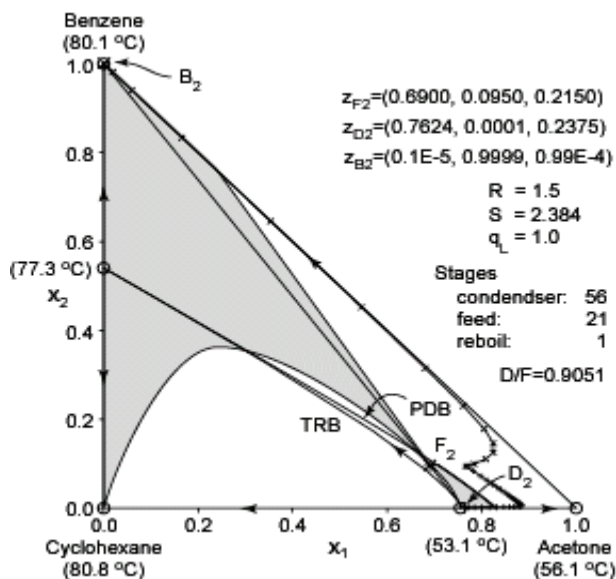
Znajomość położenia granic destylacyjnych (rys. 10.2) i umiejętność wyznaczania rejonów wykonalnych rozdziałów pozwalają zaproponować nowe rozwiązanie (rys. 10.3), w którym czynnikiem rozdzielającym jest mieszanina o składzie zbliżonym do składu azeotropu aceton–cykloheksan. Kolumny wchodzące w skład rozpatrywanej sekwencji są wyposażone w skraplacz zupełny i wyparkę częściową. Surowiec F, zawierający benzen oraz cykloheksan jest mieszany z czynnikiem rozdzielającym. Otrzymany roztwór F_1 wprowadzamy do kolumny rektyfikacyjnej. Rejon wykonalnych rozdziałów dla strumienia zasilającego F_1 przedstawiono na rys. 10.4. Parametry kolumny oraz parametry operacyjne zostały tak dobrane, aby skład destylatu znajdował się pomiędzy



Rys. 10.3. Proces rozdziłu roztworu cykloheksanu i benzenu z użyciem azeotropu aceton–cykloheksan jako czynnika rozdzielającego
 Fig. 10.3. Process for separation cyclohexane from benzene using acetone–cyclohexane azeotrope as an entrainer



Rys. 10.4. Rejon wykonalnych rozdziłów dla strumienia zasilającego F_1 wraz z profilem składu fazy ciekłej w pierwszej kolumnie
 Fig. 10.4. Feasible separation region for feed F_1 and liquid phase composition profile for the first column



Rys. 10.5. Rejon wykonalnych rozdziałów dla strumienia zasilającego F_2 wraz z profilem składu fazy ciekłej w drugiej kolumnie

Fig. 10.5. Feasible separation region for feed F_2 and liquid phase composition profile for the second column

granicami destylacyjnymi TRB i PDB (rys. 10.2), ciecz wyczerpana zaś była prawie czystym cykloheksanem. Profil składu fazy ciekłej w pierwszej kolumnie pokazano na rys. 10.4. Destylat podawany jest następnie do drugiej kolumny rektyfikacyjnej. Rejon wykonalnych rozdziałów dla strumienia zasilającego $F_2 = D_1$ przedstawiono na rys. 10.5. Ciecz wyczerpana z drugiej kolumny jest prawie czystym benzenem. Natomiast destylat ma skład zbliżony do azeotropu aceton–cykloheksan. Jest on zwracany i mieszany z wchodzącym do instalacji surowcem. Na rysunku 10.5 zamieszczono dodatkowo profil składu fazy ciekłej dla drugiej kolumny. Należy podkreślić, że rozważana sekwencja była analizowana tylko pod kątem wykonalności procesu i w żaden sposób nie była optymalizowana. Niemniej jednak w porównaniu do schematu Seadera i Kurtyki nowa sekwencja wydaje się lepsza, gdyż nie zawiera operacji ekstrakcji oraz związanego z nią ekstrahenta – wody. Zauważmy również, że stosunki orosienia w obu kolumnach nie są duże.

11. Wnioski

Przedstawiona (po raz pierwszy w literaturze przedmiotu) metoda konstrukcji rejonów wykonalnych rozdziałów obejmuje roztwory wszystkich klas (wg klasyfikacji Serafimova), z wyjątkiem roztworu klasy 3.1-3a, którego realne istnienie nie zostało do tej pory potwierdzone. Można ją stosować do kolumny rektyfikacyjnej pracującej w sposób ciągły, wyposażonej w skraplacz częściowy albo zupełny oraz wyparkę częściową albo zupełną. Kolumna może być zasilana surowcem w stanie cieczy wrzącej, pary nasyconej albo będącym mieszaniną pary i cieczy w stanie równowagi. Metoda ta uwzględnia możliwość przekraczania granic destylacyjnych spowodowaną:

- nakładaniem się obszarów destylacyjnych,
- położeniem punktu składu surowca na polu ograniczonym przez granicę destylacyjną i odcinek łączący jej końce,
- przecinaniem granicy destylacyjnej przez uogólniony limit destylacyjny, które zostało opisane po raz pierwszy w niniejszej pracy.

Poprawność metody została zweryfikowana obliczeniami symulacyjnymi. Sformułowano także algorytm wyznaczania rejonów wykonalnych rozdziałów (do chwili obecnej niespotykany w literaturze). Można się spodziewać, że jego zastosowanie w procesie syntezy systemów separacyjnych umożliwi uzyskanie rozwiązań bardziej efektywnych pod względem kosztów i oszczędności energii niż było to możliwe do tej pory.

Opracowanie metody konstrukcji rejonów wykonalnych rozdziałów oparte jest na analizie różnych rodzajów zbiorów składu produktów określonych dla odmiennych zestawów stałych parametrów operacyjnych i konstrukcyjnych kolumny. Z analizy tej wynika, że podstawowym elementem wchodzącym w skład rejonu wykonalnych rozdziałów jest tzw. zbiór ustalonego podziału. Co więcej, pozwoliła ona także poznać strukturę brzegu zbioru składu produktów. W jego skład wchodzi charakterystyczne krzywe oraz punkty powiązane z określonymi granicznymi rodzajami pracy kolumny rektyfikacyjnej.

Z kolei zastosowanie geometrycznego modelu kolumny w powiązaniu z kształtem linii destylacyjnych pozwoliło na podstawie rozważań geometrycznych wyznaczyć położenie elementów charakterystycznych brzegu zbioru ustalonego podziału w odniesieniu do linii destylacyjnych związanych z surowcem. Umożliwiło to śledzenie wpływu zmian parametrów konstrukcyjnych kolumny na zbiór ustalonego podziału

i stwierdzenie, że rejon wykonalnych rozdziałów jest sumą zbiorów ustalonego podziału dla sekcji wzmacniającej i sekcji odpędowej mających nieskończenie wiele stopni.

Ponieważ powiązane z rozdziałami kiepskimi elementy brzegu rejonu wykonalnych rozdziałów (nazwane łącznie uogólnionym limitem destylacyjnym) nie były do chwili obecnej poznane, więc wyprowadzono zależności matematyczne do ich opisu oraz sformułowano algorytm do ich wyznaczania. Algorytm ten zastosowano przy wyznaczaniu rejonów wykonalnych rozdziałów. Uogólniony limit destylacyjny zależy od stanu termodynamicznego surowca oraz typu skraplacza i wyparki. W granicznym przypadku surowca w stanie cieczy wrzącej oraz kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę częściową pokrywa się on z limitem destylacyjnym Fidkowskiego. W pozostałych przypadkach mocno się różni. Paradoksalnie stwierdzono, że krzywa fazy ciekłej pinchu surowca, zaproponowana przez Wahnschaffta jako ograniczenie składów destylatu i cieczy wyczerpanej dla kiepskich rozdziałów, spełnia swoją rolę w przypadku surowca w stanie pary nasyconej oraz kolumny wyposażonej w skraplacz zupełny i wyparkę zupełną. Jest jednak oczywiste, na podstawie artykułów pomysłodawcy, że nie o to mu chodziło.

Pokazano także po raz pierwszy, że uogólniony limit destylacyjny może przecinać granicę destylacyjną i w takiej sytuacji znosi jej funkcję rozdzielania od siebie obszarów destylacyjnych. W konsekwencji można przekroczyć powiązaną ze sobą parę granic destylacyjnych tak, aby składy destylatu i cieczy wyczerpanej znajdowały się w dwóch różnych obszarach destylacyjnych poza ich częścią wspólną. Stwarza to możliwości nowych rozwiązań procesowych.

Na podstawie zachowania się profili składu kolumn wzmacniającej i odpędowej zbadano zależności pomiędzy różnymi parami granic destylacyjnych występującymi w roztworze i ich wpływ na nakładanie się oraz rozległość podstawowych obszarów destylacyjnych. Opisane reguły pozwoliły na sformułowanie algorytmu wyznaczania podstawowych obszarów destylacyjnych dla wszystkich klas roztworów, z wyjątkiem roztworu klasy 3.1-3a, którego istnienie jest mało prawdopodobne i nie zostało do tej pory potwierdzone. Algorytm ten użyto podczas wyznaczania rejonu wykonalnych rozdziałów.

12. Dodatek

12.1. Klasyfikacja punktów osobliwych na płaszczyźnie

Niech symbol $\mathbf{0}$ oznacza wektor zerowy. *Punktem osobliwym* autonomicznego układu równań różniczkowych

$$\frac{dx}{dt} = \mathbf{f}(x) \quad (12.1)$$

nazywamy taki punkt $x = x_0$, dla którego $\mathbf{f}(x_0) = \mathbf{0}$. Linearyzując podany układ równań w otoczeniu punktu osobliwego, dostajemy liniowy układ równań różniczkowych postaci

$$\frac{dx}{dt} = Ax \quad (12.2)$$

gdzie A jest macierzą stałą. Wartości własne λ macierzy A są rozwiązaniami równania charakterystycznego

$$\det(A - \lambda I) = 0 \quad (12.3)$$

Określają one rodzaj punktów osobliwych liniowego układu równań różniczkowych (12.2). Dla przypadku dwuwymiarowego

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \quad (12.4)$$

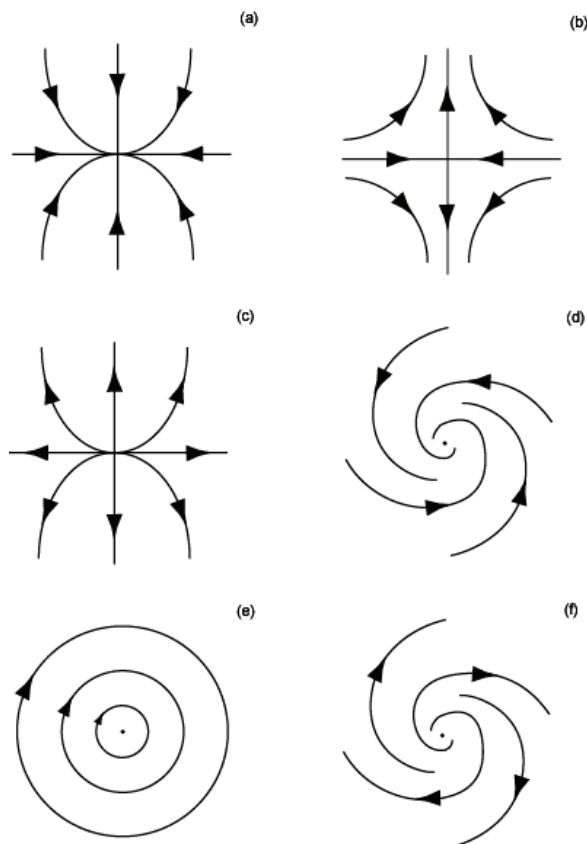
i w konsekwencji

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}[-(a_{11} + a_{22}) \mp \sqrt{(a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}] \quad (12.5)$$

Punkt osobliwy na płaszczyźnie nazywa się:

- węzłem stabilnym, gdy $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$,
- siodłem, gdy $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$,
- węzłem niestabilnym, gdy $0 < \lambda_1 < \lambda_2$,
- ogniskiem stabilnym, gdy $\text{Re } \lambda < 0$,
- środkiem, gdy $\text{Re } \lambda = 0$,
- ogniskiem niestabilnym, gdy $\text{Re } \lambda > 0$,

gdzie Re oznacza część rzeczywistą liczby zespolonej.



Rys. 12.1. Punkty osobliwe na płaszczyźnie fazowej: (a) węzeł stabilny, (b) siodło, (c) węzeł niestabilny, (d) ognisko stabilne, (e) środek, (f) ognisko niestabilne
 Fig. 12.1. Singular points on phase plane: (a) stable node, (b) saddle, (c) unstable node, (d) stable focus, (e) centre, (f) unstable focus

Diagramy fazowe punktów osobliwych przedstawiono na rysunku 12.1. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w podręcznikach omawiających systemy dynamiczne, np. Verhulst [102] lub Varma i Morbirelli [101].

12.2. Wybrane definicje z teorii grafów

Graf nieskierowany $G = (V, E)$ składa się ze skończonego zbioru V wierzchołków oraz skończonego zbioru E krawędzi, przy czym określone jest odwzorowanie zwane *funkcją incydencji*, która każdemu elementowi z E przyporządkowuje dokładnie jedną nieuporządkowaną parę elementów ze zbioru V . Jeśli $\{v, w\} \in E$, to wierzchołek v nazywamy *adiacentnym* (sąsiadującym) z wierzchołkiem w . Każdy ciąg krawędzi

$F = \{(v_1, v_2), (v_2, v_3), \dots, (v_m, v_{m+1})\}$ nazywamy trasą o długości m . Trasę F nazywamy *zamkniętą*, jeśli $v_1 = v_{m+1}$, w przeciwnym razie trasę F nazywamy *otwartą*. Mówimy, że trasa F jest *drogą*, jeżeli wierzchołki v_1, v_2, \dots, v_m są parami różne. Droga zamknięta nazywa się *cyklem elementarnym*. (Patrz także Bronstein i inni [11], König [50], Wilson [109]).

12.3. Wybrane definicje i fakty z topologii

Brzegiem podzbioru A przestrzeni topologicznej X nazywamy zbiór

$$\text{Fr } A = \overline{A} - \overline{X - A} \quad (12.6)$$

Przestrzeń topologiczną X nazywamy *spójną*, jeżeli nie można jej przedstawić w postaci sumy dwóch rozłącznych i niepustych zbiorów domkniętych. Podzbiór M przestrzeni topologicznej X nazywamy *spójnym*, jeżeli jest podprzestrzenią spójną.

Niech f będzie odwzorowaniem (funkcją) określonym na przestrzeni topologicznej X o wartościach z przestrzeni topologicznej Y . Zbiór $\{f(x): x \in A, A \subset X\}$ nazywamy *obrazem zbioru A* i oznaczamy symbolem $f(A)$, tak więc

$$f(A) = \{f(x): x \in A, A \subset X\} \quad (12.7)$$

Zbiór $\{x: f(x) \in B, B \subset Y\}$ nazywamy *przeciwobrazem* zbioru B i oznaczamy symbolem $f^{-1}(B)$.

Odwzorowanie $f: X \rightarrow Y$ nazywamy *ciągłym*, jeżeli przeciwobraz zbioru otwartego jest zawsze otwarty.

Przy odwzorowaniu ciągłym obraz przestrzeni spójnej jest spójny. Innymi słowy, jeżeli przestrzeń topologiczna X jest spójna, a odwzorowanie $f: X \rightarrow Y$ jest ciągłe, to podprzestrzeń $f(X)$ przestrzeni Y jest spójna.

Więcej informacji można znaleźć w podręcznikach topologii, np. Borges [10] lub Jänich [35].

Literatura

- [1] Acrivos A., Amundson N.R., *On the steady state fractionation of multicomponent and complex mixtures in an ideal cascades. 5. The extension to packed columns*, Chem. Eng. Sci., 1955, 4, 206–208.
- [2] Balashov M.I., Grishunin A.V., Serafimov L.A., *Configuration of boundaries of continuous distillation regions for ternary mixtures*, Uchenye zapiski, 1970, 1(2), 121–126, Moscow Institute of Fine Chemical Technology.
- [3] Baur R., Krishna R., Taylor R., *Influence of mass transfer in distillation: Feasibility and Design*, AIChE J., 2005, 51, 854–866.
- [4] Bausa J., Watzdorf R., Marquardt W., *Shortcut Methods for Nonideal Multicomponent Distillation: 1. Simple Columns*, AIChE J., 1998, 44, 2181–2198.
- [5] Bekiaris N., Meski G.A., Radu C.M., Morari M., *Multiple Steady State in Homogeneous Azeotropic Distillation*, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 31, 2023–2038.
- [6] Bekiaris N., Meski G.A., Morari M., *Multiple Steady State in Heterogeneous Azeotropic Distillation*, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 207–227.
- [7] Bekiaris N., Morari M., *Multiple Steady State in Heterogeneous Azeotropic Distillation: ∞/∞ Predictions, Extensions, and Implications for Design, Synthesis, and Simulation*, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 4264–4280.
- [8] Bellows M., Lucia A., *The Geometry of Separation Boundaries: Four-Component Mixtures*, AIChE J., 2007, 53(7), 1770–1778.
- [9] Bonilla C.F., *Graphical design of continuous distillation columns for ternary systems*, Trans. AIChE J., 1941, 37, 669–684.
- [10] Borges C.R., *Elementary Topology and Applications*, Singapore: World Scientific Publish. Co., 2000.
- [11] Bronstein I.N., Semendjajew K.A., Musil G., Muhlig H., *Taschenbuch der Mathematik*, Thum und Frankfurt am Main, Verlag Harri Deutch GmbH, 2001.
- [12] Brüggemann S., Marquardt W., *Shortcut Methods for Nonideal Multicomponent Distillation: 3. Extractive Distillation Columns*, AIChE J., 2004, 50, 1129–1149.
- [13] Castillo F.J.L., Towler G.P., *Influence of multicomponent mass transfer on homogenous azeotropic distillation*, Chem. Eng. Sci., 1998, 53, 963–967.
- [14] Castillo F.J.L., Thong D.Y.C., Towler G.P., *Homogeneous Azeotropic Distillation. 1. Design Procedure for Single-Feed Columns at Nontotal Reflux*, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 987–997.
- [15] Castillo F.J.L., Thong D.Y.C., Towler G.P., *Homogeneous Azeotropic Distillation. 2. Design Procedure for Sequences of Columns*, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 998–1008.
- [16] Davydyan A.G., Malone M.F., Doherty M.F., *Boundary modes in a single feed distillation column for the separation of azeotropic mixtures*, Theor. Found. Chem. Eng., 1997, 31, 327–338, [367–379].
- [17] Doherty M.F., Perkins J.D., *On the dynamics of distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous mixtures. I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures*, Chem. Eng. Sci., 1978, 33, 282–301.

- [18] Doherty M.F., Perkins J.D., *On the dynamics of distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous mixtures* III. *The topological structure of ternary residue curve map*, Chem. Eng. Sci., 1979, 34, 1401–1414.
- [19] Doherty M.F., Calderola G.A., *Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations*. 3. *The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985, 24(4), 474–485.
- [20] Ewell R.H., Welch L.M., *Rectification in ternary systems containing binary azeotropes*, Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1224–1231.
- [21] Fidkowski Z.T., Doherty M.F., Malone M.F., *Feasibility of separation for distillation of nonideal ternary mixtures*, AIChE J., 1993, 39, 1303–1321.
- [22] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/1a, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1981.
- [23] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/1b, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1988.
- [24] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/2a, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1977.
- [25] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/2b, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1990.
- [26] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/2c, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1982.
- [27] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/2e, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1988.
- [28] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/3+4, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1979.
- [29] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/6a, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1980.
- [30] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/6b, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1980.
- [31] Gmehling J., Onken U., *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol. I/7, Frankfurt, DECHEMA Chemistry Data Series, 1980.
- [32] Gurikov Y.V., *Some questions concerning the structure of two phase vapor – liquid equilibrium diagrams of ternary homogenous solutions*. J. Phys. Chem. (USSR) 1958;32(9):1980–1996.
- [33] Guttinger T.E., Dorn C., Morari M., *Experimental Study of Multiple Steady State in Homogeneous Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997;3:794–802.
- [34] Hilmen E.K., Kiva V.N., Skogestad S., *Topology of Ternary VLE Diagrams: Elementary Cells*, AIChE J., 2002, 48, 752–759.
- [35] Jänich K., *Topology*, Berlin, Springer-Verlag, 1984.
- [36] Julka V., Doherty M.F., *Geometric behavior and minimum flows for nonideal multicomponent distillation*, Chem. Eng. Sci., 1990, 45, 1801–1822.
- [37] Julka V., Doherty M.F., *Geometric nonlinear analysis of multicomponent nonideal distillation. A simple computer-aided design procedure*, Chem. Eng. Sci., 1993, 48, 1367–1391.
- [38] Jobson M., Hildebrandt D., Glasser D., *Attainable products for the vapor – liquid separation of homogenous ternary mixtures*, Chem. Eng. J., 1995, 59, 51–70.
- [39] Kirchbaum E., *Distillation and Rectification*, Brooklyn: Chemistry Publish. Co. Inc., 1948.
- [40] Kiva V.N., Private letter. 2006.
- [41] Kiva V.N., Private letter. 2010.
- [42] Kiva V.N., Alukhanova B.A., *Multiple steady state of distillation and its realisation*, Computers Chem. Eng., 1997, 21, 5531–5546.

- [43] Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S., *Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey*, Chem. Eng. Sci., 2003, 58, 1903–1953.
- [44] Kiva V.N., Królikowski L.J., *Product composition region in multicomponent distillation*, Inż. Chem. i Proc., 2001, 22(3C), 723–728.
- [45] Kiva V.N., Marchenko I.M., Garber Y.N., *Possible Compositions of the Products of Ternary Mixture Rectification with Binary Saddle*, Theor. Found. Chem. Eng., 1993, 27(4), 336–342 [373–380].
- [46] Kiva V.N., Serafimov L.A., *Set-theoretical analysis of batch distillation*, J. Phys. Chem. (USSR), 1976, 50(1), 51–54 [54–57].
- [47] Koehler J., Aguirre P., Blass E., *Minimum reflux calculation for nonideal mixtures using the reversible distillation model*, Chem. Eng. Sci., 1991, 46, 3007–3021.
- [48] Kogan W.B., *Azeotropic and Extractive Distillation*, Leningrad: Chemistry Publish. Co., 1971 (in Russian).
- [49] Kondratev A.A., Frolova L.N., Serafimov L.A., *Special cases in rectification of nonideal mixtures*, Theor. Found. Chem. Eng., 1975, 9, 323–332.
- [50] König D., *Theory of Finite and Infinite Graphs*, Boston, Birkhauser, 1990.
- [51] Królikowski L.J., *Distillation boundaries created by ternary azeotropes*, Inż. Chem. i Proc., 2001, 22(3C), 807–812 (in Polish).
- [52] Królikowski L.J., *Distillation regions for nonideal ternary mixtures*, International Conference on Distillation and Absorption, September 30–October 2, 2002, Baden-Baden, Germany, Conference Proceedings, ISBN 3-931384-27-3, Section 6–19.
- [53] Królikowski L.J., *Determination of distillation regions for ternary azeotropic mixture*, 4th Symposium on Distillation, Absorption and Extraction, 6–8 October 2003, Szklarska Poręba, Proceedings 34–50 (in Polish).
- [54] Królikowski L.J., *Algorithm for determination of distillation regions for ternary mixtures*, Chemical and Process Engineering, 2004, 25, 1195–1200 (in Polish).
- [55] Królikowski L.J. *Determination of distillation regions for non-ideal ternary mixtures*, AIChE J., 2006, 52, 532–544.
- [56] Królikowski L.J., *Feasible separation regions for S-shaped distillation lines*, Chemical and Process Engineering, 2007, 28, 705–712.
- [57] Królikowski L.J., *Feasible separation regions for areas with S-shaped distillation lines*, XIX Polish Conference of Chemical and Process Engineering, 3–7 September 2007, Rzeszów, Poland, Conference Proceedings, Vol. 3, 91–94 (in Polish).
- [58] Królikowski L.J., *Feasible Separation Regions for Ternary Mixtures with S-shaped Distillation Lines*, 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 19, 14–17 June 2009, Kraków, Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 26, 751–765, Elsevier.
- [59] Królikowski L.J., Davyidian A.G., Malone M.F., Doherty M.F., *Distillation Boundaries for Ternary Azeotropic Mixture*, XVI Polish Conference of Chemical and Process Engineering, 21–25 September 1998, Kraków – Muszyna, Poland, Conference Proceedings, Vol. 1, 180–185 (in Polish).
- [60] Laroche L., Bekiaris N., Andersen H.W., Morari M., *Homogenous azeotropic distillation: separability and flowsheet synthesis*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 2190–2209.
- [61] Laroche L., Bekiaris N., Andersen H.W., Morari M., *The curious behavior of homogenous azeotropic distillation – Implication for entrainer selection*, AIChE J., 1992, 38, 1309–1328.
- [62] Levy S.G., Van Dogen D.B., Doherty M.F., *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 2. Minimum reflux calculations for nonideal and azeotropic columns*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985, 24, 463–474.
- [63] Lucia A., Taylor R., *The Geometry of Separation Boundaries I: Basic Theory and Numerical Support*, AIChE J., 2006, 52(2), 582–594.
- [64] Lucia A., Taylor R., *The Geometry of Separation Boundaries II: Mathematical Formalism*, AIChE J., 2007, 53(7), 1779–1788.

- [65] Matsuyama H., Nishimura H., *Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor – Liquid Equilibria*, J. Chem. Eng. Japan, 1977, 10(3), 181–187.
- [66] Nikolaev N.S., Kiva V.N., Mozhukhin A.S., Serafimov L.A., Goloborodkin S.I., *Utilization of functional operators for determining the regions of continuous rectification*, Theor. Found. Chem. Eng., 1979, 13(4), 418–422 [493–498].
- [67] Petlyuk F.B., *Thermodynamically reversible fractionation process of multicomponent azeotropic distillation*, Theor. Found. Chem. Eng., 1978, 12, 270–276.
- [68] Petlyuk F.B., *Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units*, Cambridge University Press, 2004.
- [69] Petlyuk F.B., Avetyan V.S., *Investigation of Three-Component Distillation at Infinite Reflux*, Theor. Found. Chem. Eng., 1971, 5, 457–463 [499–510].
- [70] Petlyuk F.B., Avetyan V.S., Inyayeva G.V., *Possible Compositions of the Rectification Products of Polyazeotropic Mixtures*, Theor. Found. Chem. Eng., 1977, 11(2), 143–149 [177–184].
- [71] Petlyuk F.B., Serafimov L.A., *Multicomponent Distillation. Theory and Design*, Moscow: Chemistry Publish. Co., 1983 (in Russian).
- [72] Poellmann P., Blass E., *Best products of homogeneous azeotropic distillation*, Gas Separation & Purification, 1994, 8, 194–228.
- [73] Pratt H.R.C., *Countercurrent Separation Processes*, Amsterdam: Elsevier, 1967, 162–167.
- [74] Reshetov S.A., Zhvanetskii I.B., Orlova E.V., *Modeling of Continuous Distillation of Ternary Mixtures with Phase Diagrams Containing One-Side Unity α -Lines*, Theor. Found. Chem. Eng., 1999, 33, 149–155.
- [75] Rev E., *Crossing of valleys, ridges, and simple boundaries by distillation in homogeneous ternary mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 893–901.
- [76] Rooks R.E., Julka V., Doherty M.F., Malone M.F., *Structure of distillation regions for multicomponent azeotropic mixtures*, AIChE J., 1998, 44, 1382–1391.
- [77] Schreinemakers F.A.H., *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Erste Abhandlung*, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, 1901, 36(3), 257–289 (in German).
- [78] Schreinemakers F.A.H., *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Zweite Abhandlung*, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, 1901, 36(4), 413–449 (in German).
- [79] Schreinemakers F.A.H., *Dampfdrucke ternärer Gemische. Theoretischer Teil: Dritte Abhandlung*, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, 1901, 36(6), 710–740 (in German).
- [80] Seader J.D., Kurtyka Z.M., in Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. eds., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, 1984, Section 13, p. 58.
- [81] Serafimov L.A., Świątosławski W. (ed.), *Azeotropy and Polyazeotropy*, Moscow, Chemistry Publishing Co., 1968, Chapter 21, 186–224.
- [82] Serafimov L.A., *The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. II. The form [pattern] of distillation lines [residue curves] near four-component singular points*, J. Phys. Chem., (USSR), 1968, 42(1), 130–131 [248–252].
- [83] Serafimov L.A., *The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. III. Distribution of singular points in the phase diagram for liquid–vapor equilibrium in four-component mixtures*, J. Phys. Chem., (USSR), 1968, 42(1), 132–135 [252–256].
- [84] Serafimov L.A., *The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. IV. Principal equations for the calculation of liquid–vapor phase equilibrium diagrams for four-component mixtures*, J. Phys. Chem., (USSR), 1969, 43(3), 621–624.
- [85] Serafimov L.A., *The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. V. Analysis of liquid–vapor phase equilibrium diagrams for quaternary mixtures*, J. Phys. Chem., (USSR), 1969, 43(5), 749–751 [1343–1346].
- [86] Serafimov L.A., *The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. VII. Diagrams for ternary mixtures*, J. Phys. Chem., (USSR), 1970, 44(4), 567–571 [1021–1027].

- [87] Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S., *Rectification of multicomponent mixtures. I. Topological analysis of liquid – vapor phase equilibrium diagrams*, Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae, 1971, 69(4), 383–396.
- [88] Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I., *Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio*, Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae, 1973, 75(2), 193–211.
- [89] Serafimov L.A., Kuchanov S.I. (ed.), *Mathematical Methods in Contemporary Chemistry*, Gordon and Breach Publishers, 1996, Chapter 10, 557–604.
- [90] Shiras R.N., Hanson D.N., Gibson C.H., *Calculation of Minimum Reflux in Distillation Columns*, Ind. Chem. Eng., 1950, 42(5), 871–876.
- [91] Stichlmair J.G., *Separation of ternary mixture by rectification*, International Chemical Engineering, 1991, 31(3), 423–433.
- [92] Stichlmair J.G., *Distillation and Rectification*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 10, Wiley-VCH, 2003.
- [93] Stichlmair J.G., Fair J.R., *Distillation. Principles and Practices*, Wiley-VCH, 1998.
- [94] Stichlmair J.G., Fair J.R., Bravo J.L., *Separation of azeotropic mixtures via enhanced distillation*, Chem. Eng. Prog., 1989, 85(1), 63–69.
- [95] Stichlmair J.G., Herguijuela J.-R., *Separation regions and processes of zeotropic and azeotropic ternary distillation*, AIChE J., 1992, 38, 1525–1535.
- [96] Stichlmair J.G., Offers H., Potthoff R.W., *Minimum Reflux and Minimum Reboil in Ternary Distillation*, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 2438–2445.
- [97] Taylor R., Baur R., Krishna R., *Influence of mass transfer in distillation: Residue curves and total reflux*, AIChE J., 2004, 50, 3134–3148.
- [98] Thormann K., *Destillieren und Rektifizieren*, Leipzig, Verlag von Otto Spamer, 1928.
- [99] Underwood A.J.V., *Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures*, Chem. Eng. Prog., 1948, 55(8), 603–614.
- [100] Van Dongen D.B., Doherty M.F., *Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation. 1. Problem formulation for single column*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985, 24, 454–463.
- [101] Varma A., Morbidelli M., *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, New York, Oxford University Press, 1997.
- [102] Verhulst F., *Nonlinear Differential Equations and Dynamical Systems*, Berlin, Springer-Verlag, 2000.
- [103] Vogelpohl A., *On the Relation between Ideal and Real Mixtures in Multicomponent Distillation*, Chem. Eng. Technol., 2002, 25(9), 869–873.
- [104] Wahnschafft O.M., Koehler J.W., Blass E., Westerberg W., *The product composition regions of single-feed azeotropic distillation columns*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 2345–2362.
- [105] Wahnschafft O.M., Westerberg A.W., *The product composition regions of Azeotropic Columns. 2. Separability in Two-Feed Columns and Entrainer Selection*, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 1108–1120.
- [106] Watzdorf R., Bausa J., Marquardt W., *Shortcut Methods for Nonideal Multicomponent Distillation. 2. Complex Columns*, AIChE J., 1999, 45, 1615–1628.
- [107] Westerberg A.W., Wahnschafft O.M., *The Synthesis of Distillation-Based Separation Systems*, Adv. Chem. Eng., 1996, 23, 64–170.
- [108] Widagdo S., Seider W.D., *Azeotropic Distillation*, AIChE J., 1996, 42, 95–130.
- [109] Wilson R.J., *Introduction to Graph Theory*, Harlow, Pearson Education Limited, 1996.
- [110] Zharov V.T., *Free evaporation of homogeneous multicomponent solutions*, J. Phys. Chem., (USSR), 1967, 41(11), 2865–2872.
- [111] Zharov V.T., *Phase transformations and rectification of multicomponent solutions*, J. Appl. Chem., (USSR), 1968, 41(12), 2530–2536 [2688–2695].

- [112] Zharov V.T., *Free evaporation of homogeneous multicomponent solutions. II. Four component systems*, J. Phys. Chem., (USSR), 1968, 42(1), 58–61 [116–122].
- [113] Zharov V.T., *Phase representations [Distillation lines] and rectification of multicomponent solutions*, J. Appl. Chem., (USSR), 1969, 42(1), 94–98 [111–117].
- [114] Zharov V.T., Serafimov L.A., *Physical – Chemical Foundation of Distillation and Rectification*, (in Russian), Leningrad, Chemistry Publishing Co, 1975.

Feasible Separation Regions for Homogeneous Ternary Mixtures

The work presents a new method for finding feasible separation region for non-ideal ternary mixtures. The method is valid for all Serafimov's classes of mixture except for class 3.1-3a, but such mixture is not found in real world until now. The method may be used for distillation column equipped with partial or total condenser and partial or total reboiler. Feed stream may be saturated liquid, saturated vapor or a mixture of vapor and liquid being in equilibrium. A possibility of crossing distillation boundaries is taken into account. Computer simulations were used to verify the method. An algorithm for determining feasible separation regions is formulated also.

The method is based on analysis of product composition sets defined for different suites of constant operating and column parameters. The analysis showed that one of product composition set, namely a fixed distribution set, is basic element of feasible composition region. A border structure of fixed distribution set has determined also. Elements of the border are connected to some limiting working modes of distillation column. Geometric considerations, based on geometric model of distillation column and the shape of distillation lines, allows determining relative location of the border elements of fixed distribution set to some kind of feed distillation lines. It enabled to study, how the change of column parameters influence fixed distribution set and next to establishes that feasible separation region consists of two fixed distribution sets for rectifier and stripper with infinite number of theoretical stages.

Some border elements of fixed distribution set, which are connected to sloppy splits, were not known until now. They have been called generalized distillation limit. Their mathematical relations have been founded and algorithm for their determining has been formulated. Generalized distillation limit depends on thermodynamic state of the feed, condenser type and stripper type. It is important element of the method for finding feasible separation region. It can intersect distillation boundary. In such case, distillation boundary does not demarcate two distillation regions. It means, distillate and bottom compositions may be located in two different distillation regions outside their common area. It creates possibilities for new solutions of separation processes.

The behavior of composition profiles for azeotropic mixtures has been studied. Relations between different pairs of distillation boundaries in the mixture have been founded. An algorithm determining primary distillation regions has been formulated. It take into account overlapping of distillation regions and is valid for all Serafimov's classes of mixture except for class 3.1-3a. It is used in algorithm for finding feasible separation region.