

1046

PRODUCTIE VAN FREON-12 ($\text{C Cl}_2\text{F}_2$)

Fabrieksschema voor het
ingenieursexamen
C.A.van Gunst.

November 1947.

I N H O U D.

	pag.	
Hoofdstuk I	Technische toepassingen Freon-12	1
Hoofdstuk II	Continue processen in de gasfase	2
Hoofdstuk III	Discontinue processen	4
Hoofdstuk IV	Vergelijking van de processen	7
Hoofdstuk V	Het stroomschema van een freon-fabriek volgens het continue gasfase proces met FeCl_3 op kool als katalysator uit HF en C Cl_4	8
Hoofdstuk VI	Berekeningen aan een fractionneerkolom voor $\text{C Cl}_2\text{F}_2$ - $\text{C Cl}_3\text{F}$ - C Cl_4 mengsels	10
Literatuurlijst		26

Hoofdstuk I.

Technische toepassingen van het Freon-12 (CCl_2F_2).

Het freon-12 (frigen) vindt toepassing als koelmiddel. Het heeft zich snel naast NH_3 en SO_2 een belangrijke plaats **veroverd**. De Kringproces-efficiency is iets gunstiger dan voor de genoemde stoffen, het is niet ontvlambaar en is niet vergiftig. Daarnaast wordt het freon-12 nog genoemd als gasvormig isolerend medium voor speciale electrotechnische toepassingen (b.v. B.P. 553, 569 (1943)).

In Amerika is de fabricatie in handen van Kinetic Chemical Corp. en Dupont de Nemours, terwijl de toepassing als koelmiddel door Frigidaire Corp. is gepatenteerd.

In Engeland heeft de I.C.I. enkele patenten, volgens een Bios rapport zou dit land zelf geen freon-12 vervaardigen.

In Duitsland beschikte de I.G.Farben over een klein fabriekje, in 1939 gebouwd.

De hoofdstukken II en III geven resp. een literatuur overzicht van de continue en de discontinue processen.

Hoofdstuk II.

Continue processen in de gasfase.

1. HF en CCl_4 over (actieve kool + andere stoffen).

Actieve kool katalyseert de reactie reeds zonder bijmengsels, maar de reactietemperatuur ligt voor actieve kool met metaalhalogeniden lager dan voor elk afzonderlijk. (H.W.Daudt + M.A.Youker, Kinetic Chemical Corp.; U.S.P. 2.005.707).

Katalysatorbereiding.

In het laatst genoemde patent en in U.S.P. 2.062.742 (zelfde uitvinders) wordt de toepassing van de chloriden van de metalen Cu, Ag, Na, Cd, Ca, Zn, Hg, V, Sb, U, Mn, Fe, Ni, Co en Pt beschermd.

Als bereiding worden 4 mogelijkheden genoemd:

- a. mechanisch mengen;
- b. impregneren van kool met een oplossing en het oplosmiddel verdampen;
- c. destillatie of sublimatie op kool;
- d. vormen van de verbinding in aanwezigheid van kool.

Volgens A.A.Chizhik (C.A. 1942; 2092) zou een Mn katalysator bij 250°C toegepast worden.

*Heeft dan
niet?*

Het Brit.P. 468.447 (F.D.Leicester, I.C.I.) en U.S.P. 2.110.369 (F.D.Leicester voor Kin.Chem.Corp.) beperkt zich tot Cr-halogeniden op kool, met een reactietemperatuur van 350-550° C.

Als voorbeeld voor de bereiding wordt opgegeven dat vers neergeslagen Cr-hydroxyde (uit 158 gew dl CrCl₃ met overmaat waterige NH₃ en uitwassen) met 100 gew dl waterige 60 % HF wordt behandeld, deze pasta op cokes van 1/8 - 1/16 inch gebracht en de massa gedroogd door verhitten op 450° C in een stikstofstroom.

Macbee c.s. (Ind.Eng.Chem. 39, 405 (1947)) bereidden hun FeCl₃ op koolkatalysator, waarmee zij tal van proeven namen, op de volgende wijze.

30 gram FeCl₃ 0 aq werden opgelost in 100 ml 6 N HCl en aan deze oplossing werd 85 gram geactiveerde kool (8-11 mesh/inch) toegevoegd.

Het mengsel werd langzaam, onder af en toe roeren, tot 300° C verhit in een stroom stikstof om HCl en water af te voeren. De katalysator bevatte dan 26 % FeCl₃, de optimale concentratie.

De reactietemperatuur.

De invloed hiervan op de samenstelling van het reactieproduct is slechts door Macbee (l.c.) gepubliceerd voor de genoemde FeCl₃-katalysatoren. Kiest men de temperatuur > 550° C dan ontstaan nevenproducten als hexachlooraethaan. Beneden 400° C is de reactiesnelheid te klein bij 1 at. Contacttijd circa 15 - 25 sec.

Indien men de temperatuur zo hoog mogelijk kiest ontstaat de gunstigste verhouding CCl₂ F₂ / CCl₃F.

Drukverhoging verlaagt de reactietemperatuur aanmerkelijk. Men verkrijgt bij 100 lbs/inch² gunstige resultaten bij 300 - 350° C. Boven 350° C ontstaat te veel CClF₃, dat niet omzetbaar is in CCl₂F₂.

Andere invloeden zijn steeds alleen voor FeCl₃ onderzocht.

Drukverhoging tot ca. 100 lbs/inch verhoogt bovendien de opbrengst aan CCl₂F₂. Het verschil in verhouding $\frac{\text{CCl}_2\text{F}_2}{\text{CCl}_3\text{F}}$ verandert bij overigens gelijke condities bij druk-toename van 1 → 150 lbs/inch² van $\frac{62}{31}$ tot $\frac{73}{10}$. Bij verder druk opvoeren neemt deze verhouding niet meer toe.

Mol verhouding HF : CCl₄. Toenemen van deze grootte werkt gunstig tot 1.8. Daarna heeft geen verbetering meer plaats.

De invloed van de contacttijd is eveneens onderzocht.

FeCl₃
No II

De gunstigste condities zijn volgens Macbee:

Druk 100 lbs/inch²

Temperatuur 300° C.

Mol verh. HF : CCl₄ = 1.8.

"Spacevelocity/hr" 5000.

Dan is de opbrengst aan (CCl₃F + CCl₂F₂) op CCl₄ 95 %, het HF verbruik per passage 90 %, de productie aan CCl₂F₂ in lb/ft³ reactor/hr 440 en de product samenstelling in mol %

CCl ₂ F ₂	75
CCl ₃ F	20
CCl ₄	5.

De activiteit van de katalysator neemt met verloop van tijd af, wat is toe te schrijven aan verlies FeCl₃. Continu toevoeren met de reactiegassen is echter niet mogelijk. Door drenken in een FeCl₃-oplossing is ze weer onmiddellijk bruikbaar te maken. Regeneratie zou om de paar dagen plaats moeten vinden, dat kan echter in de reactor zelf gebeuren en is bij een zo goedkope katalysator geen bezwaar.

Het gevormde CCl₃F is na scheiden van CCl₂F₂ direct te recirculeren. Bij toevoegen van 17 % CCl₃F aan CCl₄ bevat het product weer ditzelfde percentage, zodat geen vorming of consumptie daarvan plaats heeft. Het CCl₃F heeft overigens ook een markt als koelmiddel.

Fabrieksgegevens over dit proces zijn niet bekend.

2. HF en CCl₄ door gesmolten antimoonhalide.

In U.S.P. 2.058.453 (Holt, Youker, Laird, Kin.Chem.Corp.) wordt de mogelijkheid genoemd en een reactor beschreven. Het vloeibare antimoonhalide vult een deel van deze reactor en wordt aan de onderzijde onttrokken, om bovenin weer versproeid te worden. Het gasmengsel wordt onder geleid. Resultaten worden niet genoemd. Wel meldt A.A.Chizhik, C.A. (1942) 2092 dat het proces bij 100° C en 4 - 8 at. wordt uitgevoerd.

3. CS₂ + HF + Cl₂ over katalysatoren.

W.W.Gleave (Imp.Chem.Ind.) (Brit.P. 463.970; 1935) geeft een methode aan uitgaande van CS₂.

De ideale reactievergelijking luidt:



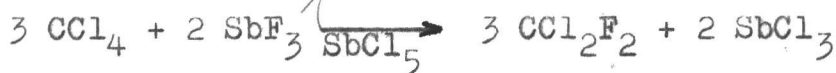
Teneinde de complicaties van zwavelafscheiding tegen te gaan voegt men van het CS₂ een kleinere hoeveelheid toe. Er ontstaat dan naast H₂S ook S₂Cl₂. De gassen worden over een katalysator geleid waarvoor FeCl₃, CuCl₂, CuBr₂, CrF₃ en ZnCl₂ in gesmolten toestand of op kool in aanmerking komen. De opgegeven reactietemperaturen variëren voor de verschillende katalysatoren, als voorbeeld wordt gegeven CrF₃ op C 450-500° C en CuCl₂ op C (200° C) met contacttijden van 10 sec.

Door koelen scheidt zich S₂Cl₂ en CS₂ af (eventueel gescheiden), daarna wordt het gas met KOH gewassen, gedroogd met gec. H₂SO₄, gecondenseerd en gefractionneerd. Omtrent mengverhouding van grondstoffen, opbrengst, samenstelling van het product voor rectificatie, en de invloed hierop van de katalysatorkeuze laat het patent ons in het onzekere.

Hoofdstuk III.

Discontinue processen.

a. Het oudste discontinue proces behandelt CCl₄ met SbF₃ onder de katalytische invloed van SbCl₅ volgens de reactievergelijking:



Dit batch-proces wordt het best onder druk uitgevoerd (4 at in autoclaaf), omdat bij de koeling van het ontwijkend gas dan geen "refrigerating" nodig is. De kans op vorming van trifluorochloromethaan is gering omdat het gasvormige CCl₂F₂ zich aan reactie onttrekt. Het ontwijkende gas bevat steeds ook monofluorotrichloromethaan, dat na scheiden van het hoofdproduct aan "recycle" kan worden onderworpen. Th. Midgley Jr en A.L.Henne (Ind.Eng.Chem. 22, 542 (1930)) geven met toepassing van recycle een omzetting van CCl₄ in CCl₂F₂ op van 98 %. Het SbCl₃ is in gesmolten toestand direct uit de reactor af te tappen. Deze verbinding moet dan weer opnieuw tot SbF₃ omgezet worden en gesublimeerd, voordat ze opnieuw bruikbaar is. Een bezwaar lijkt ons, dat optredende antimoönverliezen de kostprijs sterk zullen verhogen, wegens de duurte van deze verbindingen. De genoemde auteurs beschrijven in hun artikel ook een semitechnische apparatuur.

De reactor is een autoclaaf, voorzien van vulopening en een

HbCl₃F₂
Bakel'sche
314/1947/

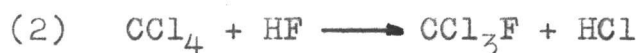
De gemiddelde batch

daarop geplaatste dephlegmator van Monelmetaal, aan de bovenkant waarvan zich een koelspiraal bevindt, die door water op 15° C wordt gehouden. Het ontwijkende gas passeert een wasser met alkalische loog die sporen phosgeen, Cl₂ pentavalente antimoonverbindingen verwijdert.

Van een gashouder wordt het (droog en zuiver vereist) naar een vloeibaarmakingsinstallatie geleid en in cylinders overgebracht. Détails over het vloeibaar maken ontbreken echter.

Volgens J.E.Deneboude (Rev.gen.du froid 19, 39 (1938)) zou dit proces worden toegepast door Kinetic Chemical Corp. en Dupont de Nemours.

b. Een tweede discontinu proces fluoreert CCl₄ met HF, waarbij SbCl₅ (of SbF_xCl_{5-x}) als katalysator wordt gebruikt. (Patenten U.S. 2.005.705, 2.005.709, 2.005.710 en 2.062.742 (alle H.W.Dandt en M.A.Yonker, Kin.Chem.Corp.)). De vergelijkingen van de optredende reacties luiden:



Als reactietemperatuur wordt bij 1 at. 60° C en bij ca. 4 at. ongeveer 90° C opgegeven, terwijl de moleculaire verhouding HF : CCl₄ = 2 : 1. Het toevoeren van de reactieproducten is te variëren, de invloed daarvan op de samenstelling van het eindproduct wordt niet duidelijk uit de genoemde literatuur.

Het als tweede genoemde patent beschrijft het wassen van het reactieproduct met tetra van een temperatuur, die varieert met de druk van het proces (1 at. dan 30° C), teneinde meevoeren van de katalysator tegen te gaan (kpnt 30 mm = 92° C).

Alle genoemde patenten wassen de gassen, bij het 1 at. proces, ook met tetra van -10° C om monofluorotrichloromethaan gedeeltelijk te absorberen. Het bevrijden van HCl en onomgezet HF vindt daarna plaats met water en vervolgens met een NaOH-oplossing in scrubbers die op 25 - 30° C gehouden worden. Het gas blijkt nu ca 75 % CCl₂F₂, 25 % CCl₃F en sporen CClF₃ te bevatten.

Het vloeibaar maken en fractionneren wordt in deze patenten niet behandeld. CCl₃F kan gerecirculeerd worden.

Een beschrijving van een fabriek (I.G.Farben - werk Frankfurt/Main) die dit proces gewijzigd toepast, vindt men in het Final Report 112, item N^o 22, BIOS. (productie 20/25 ton/maand).

De verhouding van de reagerende stoffen is 1 mol CCl_4 op 2.5 mol HF (98 - 100 %). De katalysator (per 1000 Kg. CCl_4 ca. 200 Kg SbCl_3) wordt wegens de instabiliteit gemaakt in het reactievat zelf door in CCl_4 chloorgas op te lossen en het stabiele SbCl_3 in de reactor te brengen. Het verbruik aan SbCl_3 bedraagt $1/4$ Kg/100 Kg CCl_2F_2 . Het reactievat is een autoclaaf met V2a staalvoering, die door een stroommantel op de reactietemperatuur 100°C . gehouden wordt. De druk loopt tengevolge van de reactie langzaam op, als men het vat gesloten houdt. Door een afsluiter wordt de druk daarna op 30 at. gehouden. De reactieduur is 8 uur.

Op de autoclaaf is een reflux-condensator met daarop volgende separator geplaatst om aan reactie ontsnapt CCl_4 en HF terug te voeren. Na expanderen van de reactiegassen en op kamertemperatuur laten komen door stromen in een lange pijpleiding, gaan de gassen naar de absorptietorens met resp. water en NaOH-oplossing. De apparatuur vanaf de separator tot aan de loogscrubber is in mipolan (mengpolymeer met o.a. polyvinylchloride) uitgevoerd. Via een gashouder komt het in een gec. H_2SO_4 droogtoren. Na een tiental $^\circ \text{C}$ opgewarmd te zijn (om CFCl_3 condensatie in de compressor te voorkomen) wordt het gasmengsel gecomprimeerd, gekoeld en via een opslagtank naar een discontinue fractionneringkolom gevoerd, onder 6 - 8 at. werkend.

log
 Drukverlaging is voor de scheiding wel nadelig, maar ontgaat het zeer kostbare koelen op lage temperaturen.

De kolom, gevuld met Raschigringen, is ca. 8 meter hoog en op vier plaatsen voorzien van vloeistofcentreerders. De voorloop bevat veel CF_3Cl en wat $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$, het residu ^{is} in hoofdzaak CCl_3F en wat CCl_4 , dat of gerecirculeerd wordt of na gefractioneerde destillatie verkocht.

Voorloop	130 - 260 Kg	Uitgangproduct
Residu	120 - 130 Kg	1560 Kg. (balans klopt niet !)
CCl_2F_2	1090 Kg.	

Na redestillatie en koeling met een CaCl_2 -oplossing wordt CCl_2F_2 als vloeistof opgeslagen.

Hoofdstuk IV.

Vergelijking van de processen tevens in verband met het maken van een stroomschema.

flow-sheet

Het proces van Midgley en Henne met CCl_4 en SbF_3 behoeft steeds omzetten van SbCl_3 in SbF_3 , en zuivering

Reeds betrekkelijk kleine antimoonverliezen zullen door de duurte hiervan de kostprijs sterk verhogen. Wegens dit bezwaar lijkt ons de methode niet te prefereren.

als al het

Antimoonverliezen zullen veel kleiner zijn bij het proces dat uit CCl_4 en HF CF_2Cl_2 maakt met SbCl_5 (en SbCl_3) als katalysator. Het beschreven BIOS-rapport geeft ons vele details, die de eenvoud van de apparatuur doen opvallen. Een bezwaar is het HCl-verlies en de discontinuïteit. In een land waar de arbeidslonen hoog zijn, zal het laatste argument zwaar wegen. Het stroomschema van dit proces vindt men in genoemd BIOS-rapport.

maakt

Het continu gasfase proces met de circulerende vloeibare antimoonhalide katalysator komt ons zeer belangrijk voor. Een klein bezwaar is ook hier de dure katalysator. De beste methode lijkt ons het continue gasfase proces met FeCl_3 op kool als katalysator.

De katalysator is hier zeer goedkoop, het arbeidsloon laag, maar het energieverbruik ligt waarschijnlijk hoger dan dat van de vorige methode.

Voor het maken van een stroomschema leent het proces zich zeer slecht, omdat veel technische gegevens ontbreken. Met deze schaarse middelen willen we, onder veel voorbehoud, daartoe echter een poging ondernemen. Het resultaat is bijgevoegd als tekening.

Het proces van de I.C.I. heeft het voordeel dat men niet eerst uit CS_2 CCl_4 maakt om het daarna in $\text{C Cl}_2\text{F}_2$ over te voeren, maar rechtsstreeks uit CS_2 het freon-12.

Neemt men aan, dat de S alleen gebonden wordt als H_2S en S_2Cl_2 dan zou op 1 mol CS_2 slechts $1\frac{1}{2}$ mol Cl_2 verbruikt worden, tegen 2 mol als men eerst CCl_4 maakt. Bij het I.C.I.-proces gebruikt men tevens wat meer HF dan correspondeert met de mol verh. $\text{HF}/\text{CS}_2 = 2$, terwijl gedeeltelijke omzetting tot SCl_2 waarschijnlijk is te achten.

Bij ontbreken van exacte gegevens, is het economisch verschil met de gasfase methode, uitgaande van HF en CCl_4 , dan ook niet te bepalen.

Hoofdstuk V.

Het stroomschema van een freonfabriek volgens het continue gasfase proces met FeCl_3 op kool. als katalysator uit HF en CCl_4 .

Het warmte effect van de reactie is niet te berekenen, omdat noch de vormingswarmten noch de verbrandingswarmten van de betrokken producten CCl_3F en CCl_2F_2 bekend is. We nemen aan dat het warmte-effect zodanig is dat de reactor niet op temperatuur blijft.

Drukverhoging tot 8 atmosfeer geeft 15 % meer CCl_2F_2 opbrengst en een sterk verhoogde capaciteitstoename van de apparatuur. We zullen aannemen, dat deze factoren de verhoogde kosten van een drukinstallatie meer dan compenseren.

Verdamping grondstoffen.

Voor de tetra kan een ketelinstallatie met oververhitter toegepast worden. Voor het HF is dat bezwaarlijk, omdat er praktisch geen corrosiebestendige constructie materialen zijn voor zulke hoge temperaturen. Wij hebben daarom verdamping bij ca. 90°C . geprefereerd, gevolgd door verhitten van $90 - 300^\circ\text{C}$. met condenserend Dowthermgas in een warmteuitwisselaar. Omdat HF het sterkst de materialen aantast kan men deze het best in slangen door de uitwisselaar heen voeren. Men zou ook de reactiegassen de HF kunnen laten voorwarmen. Het zou echter een zeer groot verwarmend oppervlak vereisen (overdracht gas - wand - gas) wat voor 2 uiterst corroderende stofmengsels niet aanbevelenswaardig lijkt.

Reactoren. Wegens de beperkte duur van de activiteit van de FeCl_3 katalysator zijn een tweetal reactoren nodig, die afwisselend gebruikt en geregenereerd kunnen worden. De uitvoering van de regeneratie is reeds besproken.

De temperatuurregeling (op 300°C .) van de reactor kan zeer fraai met condenserende Dowthermdamp uitgevoerd worden.

Een innig contact tussen de katalysator en Dowtherm kan bereikt worden door de laatste stof door een pijpenbundel in het katalysatorbed te sturen.

Koeling en absorptie van HCl en HF.

De reactiegassen moeten na de reactor gekoeld worden, en om condensatie van de gevormde producten tijdens de zuurabsorptie te

Dowtherm

*gelekt
de corrosie
aan het*

*afgeleide
is de flowmeter*

*W. CCl₄
bromine
afg. gas-tek*

*afgevoerd
de bromine tek
uit*

voorkomen is expansie noodzakelijk. De expansie zal gezien de aard van de producten, zelf nog een aanzienlijke koeling geven (Joule Kelvin-effect). Het totale koeleffect moet zodanig zijn dat de eind-temperatuur ca. 30° C. is (BIOS rapport en U.S.P.).

De absorptie van HCl en HF geschiedt volgens het BIOS-rapport achtereenvolgens met water en een zwakke loog. Volgens U.S.P. 2.345.696 (A.F.Benning, F.B.Downing, R.T.Plunkett, Kin.Chem.Corp) wordt het uitgevoerd met een waterig zuur van 22 % HCl en 0.2 % HF bij 30° C. waarbij nauwkeurig is uitgewerkt, hoe men het grootste deel HCl weer terugwint als 99 % HCl gas (0.1 % HF) door verhitten van het verkregen zuur (35 % HCl) in een "flash column". (0.62 % HF)

Het residu van deze laatste kolom wordt nog van een deel HF bevrijdt door het aan een rectificatie bij 110° C te onderwerpen.

[1560 lbs/hr zuur van 22 % HCl en 0.73 % HF \rightarrow 1500 lbs/hr zuur (met 21 - 22 % HCl en 0.2 % HF) + 63 lbs/hr zuur (van 13.6 % HCl en 13.2 % HF).]

Het topproduct is na koelen, de wasvloeistof voor de gaswas-sing.

Afscheiding en zuivering van het Freon-12.

Het gasvormige product dat na wassing uit ca. 75 % CCl_2F_2 , 20 % CCl_3F , 5 % CCl_4 bestaat, wordt gecomprimeerd tot ca. 8 at en gekoeld tot de temperatuur van de voedingsplaat. De compressie bemoeilijkt welis waar de scheiding van het mengsel, maar voorkomt veel kostbare koeling tot lage temperatuur.

De destillatiedruk is bij het BIOS-rapport 6 - 8 at. en volgens het U.S.P. 5 at (andere samenstellingen !). Voor de berekening hebben wij 7 at. aangenomen en dat lijkt voldoende. Het aantal theoretische platen werd op 2 methoden als 7 berekend bij reflux 2 : 1 en totale vloeistofvoeding op kooktemperatuur.

Het destillaat wordt na waterkoeling tot vloeistof bij kooktemperatuur definitief op 0° C. gekoeld met een zout-oplossing van -10° C. voor de opslag in een gekoelde tank.

Constructiematerialen. Wij verwijzen hiervoor naar het artikel van M.G.Fontana, Ind.Eng.Chem. 39 (1947) Maart no. Monel schijnt geschikt te zijn voor de wasapparatuur, ~~en~~ voor de verdamping warmte uitwisseling en reactoren ~~xxxxx~~. Voor pakkingen komt

Teflon in aanmerking.

*los - sding
dunnigheid.*

*door
noodig!*

*ato
atg
aba*

*dat is
polypropyleen*

Hoofdstuk VI.Berekeningen aan de fractionneerkolom voor $\text{CCl}_2\text{F}_2 - \text{CCl}_3\text{F} - \text{CCl}_4$ mengsels.De methode Lewis en Matheson.

De belangrijkste methode voor een multicomponent fractionnering is die van Lewis en Matheson, die uitvoerig wordt uiteengezet en met voorbeelden toegelicht in Robinson en Gilliland, Elements of fractional distillation (New York 1939).

Teneinde de coëxisterende vloeistof en damp samenstellingen bij een destillatie te bepalen, maken zij gebruik van de geldigheid van de Wet van Raoult. Voor stelsels die geen mengwarmte en geen volume toe- of afname vertonen, mag deze wet worden toegepast. In het algemeen zijn dat componenten, die grote chemische overeenkomst vertonen. Voor de berekening construeert men voor de componenten de P-T-figuren. Men kiest een temperatuur, en bepaalt daarbij de totaal druk uit $P = x_a P_a + x_b P_b + x_c P_c \dots$ ¹⁾. Door middel van trial en error vindt men een temperatuur, waarbij de totaal druk juist de destillatie druk is.

De corresponderende damp samenstelling is dan

$$y_a = \frac{x_a P_a}{\sum x P} ; y_b = \frac{x_b P_b}{\sum x P} \quad \text{etc.}$$

Is zo uit de vloeistofsamenstelling van de n de plaat de damp samenstelling bepaald, die van de n de plaat opstijgt, dan is het zaak uit deze de vloeistofsamenstelling van de $(n+1)$ de plaat te berekenen. Lewis en Matheson doen dat door de eenvoudige aanname van een constante refluxverhouding voor het deel van de kolom boven de voedingsplaat en een andere constante refluxverhouding voor het deel beneden de voedingsplaat. Het is deze **zelfde** aanname die men toepast bij de gebruikelijke grafische methode volgens

1.

P = totaal druk.

P_a = partiaaldruk component A

P_b = partiaaldruk component B

P_c = partiaaldruk component C

y_a = molen breuk component a in de damp.

y_b = molen breuk component b in de damp.

x_a = molenbreuk component a in de vloeistof.

x_b = molen breuk component b in de vloeistof.

Mc Cabe en Thiele (zie het werk van Badger en Mac Cabe) voor twee-component systemen. Exact geldt deze aanname, als voldaan is aan de voorwaarden dat

- 1^e de kolom adiabatisch is.
- 2^e de componenten geen mengwarmte geven.
- 3^e de moleculaire verdampswarmte bij het kookpunt gedeeld door de temperatuur van het kookpunt in °K voor de componenten gelijk is.
- 4^e dat de kookpunten van de samenstellingen op de platen praktisch gelijk zijn.

*Bij punt 4
betreft T_c cond
want punten
geen vol op*

of als aan deze voorwaarden niet voldaan is, de warmte effecten elkaar opheffen.

Het mathematische verband voor y_n en x_{n+1} voor binaire stelsels volgt uit een materiaalbalans voor één van de twee componenten, nl. $V_n \cdot y_n = O_{n+1} \cdot x_{n+1} + D \cdot x_D$ toegepast op het stuk kolom tussen de nde plaat en de top, als

V_n = hoev. molen damp opstijgende van de nde plaat.

O_{n+1} = aantal molen vloeistof, dat van plaat $n+1$ naar plaat n stroomt.

D = aantal molen destillaat, dat wordt afgevoerd.

x_D = samenstelling van het destillaat.

Hierbij is aangenomen dat de nde plaat boven de voedingsplaat ligt.

Voor het deel beneden de voedingsplaat is,

$$V_m \cdot y_m = O_{m+1} \cdot x_{m+1} - W \cdot x_W \quad \text{als}$$

W = aantal molen bodemproduct, dat wordt afgevoerd.

Voor een ternair stelsel worden deze materiaalbalansen opgesteld voor elk van de 3 componenten

$$V_n \cdot y_{a_n} = O_{n+1} \cdot x_{a_{n+1}} + D \cdot x_{a_D}$$

$$V_n \cdot y_{b_n} = O_{n+1} \cdot x_{b_{n+1}} + D \cdot x_{b_D}$$

$$V_n \cdot y_{c_n} = O_{n+1} \cdot x_{c_{n+1}} + D \cdot x_{c_D}$$

boven de voedingsplaat.

$$V_m \cdot y_{a_m} = O_{m+1} \cdot x_{a_{m+1}} - W \cdot x_{a_D}$$

$$V_m \cdot y_{b_m} = O_{m+1} \cdot x_{b_{m+1}} - W \cdot x_{b_D}$$

$$V_m \cdot y_{c_m} = O_{m+1} \cdot x_{c_{m+1}} - W \cdot x_{c_D}$$

onder de voedingsplaat.

Twee van de drie vergelijkingen van elk stel zijn onderling onafhankelijk, de derde is afhankelijk, omdat

$$x_a + x_b + x_c = 1. \quad \text{en} \quad y_a + y_b + y_c = 1.$$

Gaan we na in hoeverre voor ons geval, de fractionnering van mengsels van CCl_4 , CCl_3F en CCl_2F_2 , bij 7 at druk aan de gestelde aannamen is voldaan, dan komen we tot het volgende resultaat. De T - x - en P - x -figuren van de 3 binaire stelsels zijn in de literatuur niet bekend. Gezien de grote gelijkens in chemisch opzicht zullen de mengwarmten en de volume contractie uiterst gering zijn. Bij 1 at. zal de Wet van Raoult op deze mengsels zowel voor binaire als voor ternaire stelsels bevredigende resultaten opleveren. In het algemeen treden afwijkingen van de Wet op voor hoge drukken, hetgeen blijkt uit het smaller worden van de kooklus (in de T - x -figuur).

Zeven atmosfeer is echter nog een betrekkelijk lage druk, terwijl bij een klein aantal platen in de fractionneerkolom de invloed van een iets vernauwde kooklus niet zo groot is, en zeker voldoende nauwkeurig, als men van het aantal platen slechts een schatting wenst. Dit aantal zgn theoretische platen moet nog worden vermenigvuldigd met de plaat-efficiency om het aantal praktische platen op te leveren. Deze plaat-efficiency is een factor die slechts bij benadering bekend is.

De moleculaire verdampingswarmten bij het kookpunt gedeeld door de kookpuntstemperatuur in $^{\circ}\text{K}$, de Troutonconstante dus voor de 3 componenten verschilt niet veel (zie tabel)

Component	Kpnt 7 at $^{\circ}\text{K}$	Verd.warmte Kpnt; T_{at} ; cal/gram	mol. gew.	Mol.verd. warmte cal/mol.	Trouton- const. = Q/T_K
CCl_4	431	38.3	153.8	5590	13.0
CCl_3F	364	36.5	137.4	5015	13.8
CCl_2F_2	301	33.4	120.9	4040	13.4

Het verschil in kookpunt van de verschillende mengsels is echter vrij groot. Dat is aanleiding geweest naast de methode van Lewis en Matheson een ternaire methode te bedenken analoog aan Ponchon. We komen daarop later terug.

Door voldoende isolatie van de kolom is de rectificatie adiabatisch te houden.

Het praktisch probleem luidt: hoeveel theoretische platen heb ik nodig om uit een mengsel van 75 mol % CCl_2F_2 , 20 mol % CCl_3F en 5 mol % CCl_4 een damp te krijgen, die uit voldoende zuiver CCl_2F_2 bestaat, wat is het bodemproduct en hoeveel molen destillaat en residu krijg ik uit 100 mol voeding. De voeding is aangenomen te geschieden op kooktemperatuur en als vloeistof, de de refluxverhouding op 2 en het destillaat wordt totaal tot vloeistof op kooktemperatuur gecondenseerd.

Gegevens voor de P - T figuren.

<u>CCl_3F</u>		<u>CCl_4</u>		<u>$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$</u>	
Temp. °C	Rat.	Temp. °C	Rat.	Temp. °C	Rat.
-23.0	0.132	-50.0	0.001	-70	0.1217
- 9.1	0.263	-30.0	0.0065	-60	0.2240
+ 6.8	0.526	-19.6	0.013	-50	0.3870
23.7	1.000	- 8.2	0.026	-40	0.6340
44.1	2.000	+ 4.3	0.053	-30	0.9915
77.3	5.000	+12.3	0.079	-20	1.490
108.2	10.00	+23.0	0.132	-10	2.162
146.7	20.00	38.3	0.263	0	3.045
172.0	30.00	57.8	0.526	10	4.174
194.0	40.00	76.7	1.000	20	5.592
198.0	43.2	102.0	2.000	30	7.337
Krit.pnt.		141.7	5.000	40	9.456
		178.0	10.00	50	11.99
		222.0	20.00	60	14.98
		251.2	30.00	70	18.48
		276.0	40.00	80	22.54
				90	27.20
				100	32.58
				110	38.58
				145	39.56

Bron: Ind.Eng.

Chem.1947.

April no

Bron: J.E.Haggenmacher

J.Am.Chem.Soc. 68, 1123

(1946)

De resultaten zijn grafisch voorgesteld in tekening 2.

	Voeding	Destillaat	Residu
Aannamen: 100 mol	<u>75</u> mol % CCl_2F_2	<u>99.5</u> mol %	<u>0.5</u> mol %
	<u>20</u> mol % CCl_3F	<u>0.5</u> mol %	
	<u>5</u> mol % CCl_4	--- mol %	

$$\begin{aligned} \text{CCl}_2\text{F}_2 \text{ balans} \quad W = \\ 75 = 0.995 D + 0.005 (100 - D) \\ = 0.5 + 0.990 D \end{aligned}$$

$$74.5 = 0.990 D$$

$$D = \frac{74.5}{0.990} = \underline{\underline{75.25}} \text{ mol.}$$

$$W = \underline{\underline{24.75}} \text{ mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Tetra} \\ \text{Residu} \end{array} \right\} \underline{5} \text{ mol op } 24.75 \text{ mol} = 20.2 \text{ mol \%}$$

$$\text{Stel overflow/destillaat} = \frac{O}{D} = 2$$

Stof	Voeding		Destillaat		Residu	
	mol	mol %	mol	mol %	mol	mol %
CCl_2F_2	75	75.0	74.9	99.5	0.1	0.5
CCl_3F	20	20.0	0.4	0.5	19.6	79.3
CCl_4	5	5.0	0,0	0	5.0	20.2
	<u>100</u>		<u>75.25</u>		<u>24.75</u>	

$$\underline{\underline{O_n}} = 2 \cdot 73.75 = 147.5 \text{ mol}; \quad \underline{\underline{O_m}} = \underline{\underline{O_n}} + F = \underline{\underline{247.5}} \text{ mol}$$

$$V_n = O_n + D = 221.25$$

$$V_m = O_m - W = 221.25$$

F	x_p	P	X_p^P	$\frac{X_p^P}{X_p^P} = Y^P$	98.0° C.
di	0.005	31.47	0.157	<u>0.0224</u>	
tri	0.793	8.19	6.49	<u>0.926</u>	
tetra	0.202	1.81	0.366	<u>0.0522</u>	

$$\leq = 7.01$$

Aanname Mac Cabe - Thiele:

$$O_n = 2 \times 75.25 = 150.5 \text{ mol.}$$

$$O_m = O_n + F = 250.5 \text{ mol.}$$

$$V_n = O_n + D = 225,7^5$$

$$V_m = O_m - W = 225,7^5$$

Werklijnen beneden de voedingsplaat:

$$\underline{\text{di}} \quad Y_m V_m = D_m X_{m+1} - W X_w \quad \text{Dest.druk 7 at.}$$

$$Y_m = \frac{258.5}{225,75} X_{m+1} - \frac{24.75}{225,75} 0.005$$

$Y_m = 1.109 X_{m+1} - 0.00055$	$\frac{\text{di}}{\text{beneden}}$
---------------------------------	------------------------------------

$$\underline{\text{tri}} \quad Y_m = \frac{250.5}{225,75} X_{m+1} - \frac{24.75}{225,75} 0.793$$

$Y_m = 1.109 X_{m+1} - 0.0869$	$\frac{\text{tri}}{\text{beneden}}$
--------------------------------	-------------------------------------

$$\underline{\text{tetra}} \quad Y_m = 1.109 X_{m+1} - \frac{24.75}{225,75} 0.202 = 1.109 X_{m+1} - 0.0222 (Y)$$

$\frac{\text{tetra}}{\text{beneden}}$

$$\underline{\text{di}} \quad X_1 = \frac{0.0005 + 0.0224}{1.109} = \frac{0.0229}{1.109} = \underline{0.0206}$$

$$\underline{\text{tri}} \quad X_1 = \frac{0.0869 + 0.926}{1.109} = \frac{1.013}{1.109} = \underline{0.913}$$

$$\underline{\text{tetra}} \quad X_1 = \frac{0.0222 + 0.0522}{1.109} = \frac{0.0744}{1.109} = \underline{0.0671}$$

Temp. 91.0° C

Stof	X_1	P	$X_1 P$	$\frac{X_1 P}{X_1 P = Y_1}$
di	0.0206	27.70	0.571	0.0805
tri	0.913	7.03 ⁵	6.42	0.906
tetra	0.0671	1.50 ⁵	0.101	0.0142

$$\leq = 7.09$$

$$\underline{\text{di}} \quad X_2 = \frac{0.0005 + 0.0805}{1.109} = \frac{0.0810}{1.109} = 0.0731$$

$$\underline{\text{tri}} \quad X_2 = \frac{0.0869 + 0.906}{1.109} = \frac{0.993}{1.109} = 0.895$$

$$\underline{\text{tetra}} \quad X_2 = \frac{0.0222 + 0.0142}{1.109} = \frac{0.0364}{1.109} = 0.0328$$

Temp. 83.0° C

Stof	X ₂	P	X ₂ P	X ₂ P / X ₂ P=Y ₂
di	0.0731	23.90	1.747	0.250
tri	0.895	5.79 ⁵	5.20	0.744
tetra	0.0328	1.19	0.0390	0.0056

$$\Sigma = 6.99$$

$$\text{di } X_3 = \frac{0.0005 + 0.250}{1.109} = \frac{0.251}{1.109} = 0.226$$

$$\text{tri } X_3 = \frac{0.744 + 0.087}{1.109} = \frac{0.831}{1.109} = 0.749$$

$$\text{tetra } X_3 = \frac{0.0222 + 0.0056}{1.109} = \frac{0.0278}{1.109} = 0.0251$$

Temp. 68.8° C

Stof	X ₃	P	X ₃ P	X ₃ P / X ₃ P=Y ₃
di	0.226	18.12 ⁵	4.07	0.576
tri	0.749	3.97	2.97	0.422
tetra	0.0251	0.77 ⁵	0.0194	0.0027

$$\Sigma = 7.07$$

$$\text{di } X_4 = \frac{0.0005 + 0.576}{1.109} = \frac{0.577}{1.109} = 0.520$$

$$\text{tri } X_4 = \frac{0.087 + 0.420}{1.109} = \frac{0.507}{1.109} = 0.458$$

$$\text{tetra } X_4 = \frac{0.0222 + 0.0027}{1.109} = \frac{0.0249}{1.109} = 0.0224$$

Temp. 48.0° C

Stof	X ₄	P	X ₄ P	X ₄ P / X ₄ P=Y ₄
di	0.520	11.45	5.95	0.851
tri	0.458	2.24	1.026	0.147
tetra	0.0224	0.38	0.0085	0.0012

$$\Sigma = 6.985$$

$$\text{di } X_5 = \frac{0.0005 + 0.851}{1.109} = \frac{0.852}{1.109} = 0.768$$

$$\text{tri } X_5 = \frac{0.087 + 0.147}{1.109} = \frac{0.234}{1.109} = 0.211$$

$$\text{tetra } X_5 = \frac{0.0222 + 0.0012}{1.109} = \frac{0.0234}{1.109} = 0.0211$$

Samenstelling ca. voeding; dus voedingsplaat.

Vergelijkingen werklijnen boven de voedingsplaat.

Evident is $\frac{O}{V} = 0.667$ en $\frac{D}{V} = 0.333$.

$$\underline{\text{di}} \quad Y_n = \frac{O}{V} X_{n+1} \times \frac{D}{V} X_D$$

$Y_n = 0.667 X_{n+1} + 0.332$	di boven
-------------------------------	-------------

$Y_n = 0.667 X_{n+1} + 0.0017$	tri boven
--------------------------------	--------------

$Y_n = 0.667 X_{n+1}$	tetra boven
-----------------------	----------------

Temp. 36.6° C

Stof	X_5	P	X_5P	$X_5P / X_5P=Y_5$
di	0.768	8.70	6.68	0.949
tri	0.211	1.60 ⁵	0.354	0.0503
tetra	0.0211	0.25	0.0053	0.0008

$$\Sigma = 7.04$$

$$\underline{\text{di}} \quad X_6 = \frac{0.949 - 0.332}{0.667} = \frac{0.617}{0.667} = 0.926$$

$$\underline{\text{tri}} \quad X_6 = \frac{0.0503 - 0.0017}{0.667} = \frac{0.0486}{0.667} = 0.0729$$

$$\underline{\text{tetra}} \quad X_6 = \frac{0.0008}{0.667} = 0.0012$$

Temp. 30.4° C

Stof	X_6	P	X_6P	$X_6P / X_6P=Y_6$
di	0.926	7.44	6.89	0.986
tri	0.073	1.30 ⁵	0.095	0.0136
tetra	0.0012	0.20	0.00024	0.0003

$$\Sigma = 6.99$$

$$\underline{\text{di}} \quad X_7 = \frac{0.986 - 0.332}{0.667} = \frac{0.654}{0.667} = 0.981$$

$$\underline{\text{tri}} \quad X_7 = \frac{0.0136 - 0.0017}{0.667} = \frac{0.0119}{0.667} = 0.0179$$

$$\underline{\text{tetra}} \quad X_7 = \frac{0.0003}{0.667} = 0.00045$$

Temp. 28.8° C

Stof	X_7	P	X_7P	$X_7P / X_7P=Y_7$
di	0.981	7.13	6.99 ⁵	0.997
tri	0.0179	1.24	0.022	0.003
tetra	0.0004 ⁵	0.18 ⁵	0.0001	-----

$$\Sigma = 7.02$$

Overzicht:

plaat no.	di		tri		tetra		T °C = ca. plaat- temperatuur
	vlst.	damp	vlst.	damp	vlst.	damp	
pot	0.005	0.0224	0.793	0.926	0.202	0.0522	98.0
1	0.0206	0.0805	0.913	0.906	0.0671	0.0142	91.0
2	0.0731	0.250	0.895	0.744	0.0328	0.0056	83.0
3	0.226	0.576	0.749	0.420	0.0251	0.0027	68.8
4	0.520	0.851	0.458	0.147	0.0224	0.0012	48.0
5	0.768	0.949	0.211	0.0503	0.0211	0.0008	36.6
6	0.926	0.986	0.073	0.0136	0.0012	0.0003	30.4
7	0.981	0.997	0.0179	0.003	0.00045	--	28.8

Vonstman
Held en Kintler
methode te
gebruiken

Berekening volgens de vereenvoudigde methode van Ponchon-Savarit.

Het grote verschil in plaattemperatuur en de daardoor veroorzaakte verschillen in verdampingswarmten bij kooktemperatuur van de drie componenten deed ons twijfelen aan de juistheid van een rekenmethode met constante reflux.

Een methode waarbij men de reflux laat variëren, maar voor de gehele kolom een constante warmte-inhoud aanneemt, heeft dat bezwaar niet. Voor een binair stelsel vindt men zo'n methode in die van Ponchon-Savarit (zie collegedictaat Prof. Heertjes of Robinson and Gilliland (l.c.)).

Men stelt in de eerste plaats een diagram op, dat het enthalpieverschil tussen vloeistof en damp per grammol geeft als functie van de samenstelling. In het algemeen zijn de enthalpieën van damp en vloeistofmengsels een tweetal ^{globe lijn} curven, als we een bepaald nulniveau voor elk van de enthalpieën kiezen.

Bij Mac Cabe - Thiele vereenvoudigt het W-X-diagram zich tot een tweetal // rechte lijnen. Reeds een betere benadering van de werkelijkheid biedt, in het geval dat de mengwarmte zeer gering is en het verschil in moleculaire verdampingswarmte van de beide componenten aanzienlijk, de aanname van een tweetal rechten, die niet evenzijdig zijn. Vraagt men zich af, welke benaderingen dan worden toegepast, dan komt men tot de conclusie, dat

1. de afhankelijkheid van de soortelijke warmte van de temperatuur verwaarloosd wordt;
2. dat men de soortelijke warmten van de gassen gelijk neemt en die van de vloeistoffen ook; voor beide zuivere componenten.

3. dat men voor de correctie voor de soortelijke warmte op de enthalpie een ogenblik de vloeistof-damplus als een rechte opvat.

Dat deze nogal grof uitzierende benaderingen de werkelijkheid vaak goed benaderen toont bijv. het W-X-diagram van het systeem N_2-O_2 (Bosnjaković, Technische Thermodynamik Dresden 1935-37).

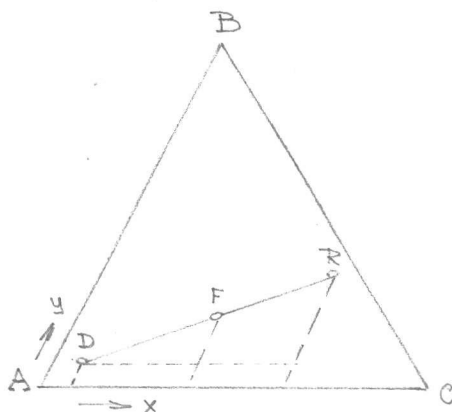
We leggen er hier nogmaals de nadruk op, dat deze beschouwing voor systemen met grote mengwarmten, wel een grove benadering is.

De bovenstaande beschouwing kan gemakkelijk uitgebreid worden tot ternaire stelsels. De samenstelling van deze systemen wordt het best voorgesteld in een gelijkzijdige driehoek. Zet men verticaal boven de punten van de samenstellingsdriehoek de enthalpie af, dan krijgt men een W-X-Y-diagram dat de vorm heeft van een driezijdige prisma. Zo'n ruimte figuur is in een plat vlak te tekenen met behulp van scheve parallel-projectie.

De vloeistof en damplijnen in de binaire figuur, worden nu vloeistof en dampvlakken, die t.o.v. elkaar een willekeurige stand kunnen innemen.

Zijn de coëxisterende vloeistof en damp-samenstellingen voor het ternaire systeem bekend, dan kan men deze gebruiken om uit de vloeistofsamenstelling op elke plaat de samenstelling van de damp die ervan opstijgt te bepalen.

In het algemeen is dat niet het geval, en dan is berekening slechts mogelijk met behulp van de wet van Raoult, zoals reeds eerder is beschreven. Tekent men in de samenstellingsdriehoek het punt van de voeding, dat van destillaat en residu, dan is het onmiddellijk duidelijk, dat deze 3 op een rechte moeten liggen



Stellen we het aantal molen voor door n en samenstelling door YX en Y , verwijzen verder de index F naar de voeding, D naar het destillaat en R naar het residu dan is:

zie volgende bladzijde.

$$n_F = n_D + n_R$$

$$n_F X_F = n_D X_D + n_R X_R$$

$$n_F Y_F = n_D Y_D + n_R Y_R$$

$$\therefore \frac{Y_R - Y_F}{Y_F - Y_D} = \frac{X_R - X_F}{X_F - X_D} = \frac{n_D}{n_R}$$

Deze vergelijking beschrijft, dat de punten D, F en R op een rechte liggen.

In de ruimte figuur W-X-Y liggen de punten D, F en R echter op verschillende hoogten boven of onder dit samenstellingsvlak.

De ruimte punten D, F en R behoeven in het geheel niet op een rechte te liggen omdat boven in de kolom warmte wordt onttrokken (condensator) en onder (pot) warmte wordt toegevoegd. Voert men de begrippen in „stofstroom omhoog” M en „stofstroom naar beneden” N, dan liggen F, M en N in de W-Y-X-figuur wel op een rechte zoals we in het vervolg zullen aantonen.

We voeren nu de indices F, M en N in, voor de grootheden W en n resp. de enthalpie/mol en het aantal molen; dan is

$$n_F = n_M + n_N$$

$$n_F X_F = n_M X_M + n_N X_N$$

$$n_F Y_F = n_M Y_M + n_N Y_N$$

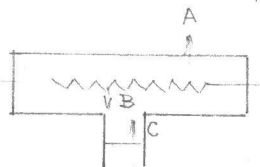
en de warmte balans $W_F n_F = W_M n_M + W_N n_N$

door elimineren van n volgt:

$$\frac{W_F - W_N}{W_M - W_F} = \frac{X_F - X_N}{X_M - X_F} = \frac{Y_F - Y_N}{Y_M - Y_F} = \frac{n_M}{n_N}$$

Dat is wiskundig een formulering voor een rechte door F, M en N in het W-X-Y-diagram.

In de condensator geldt



$$W_C = W_M + W_B$$

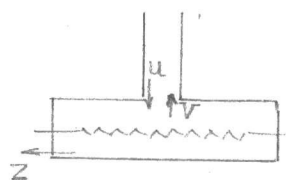
$$W_C = W_A + W_B + Q \quad \text{afvcond./mol A}$$

$$W_M = W_A + Q \quad \text{afcond/mol A}$$

Punt M ligt in de ruimte figuur boven het destillaat punt D.

Is de reflux aan de condensator bijv. 2 dan is de hoeveelheid af te voeren warmte 2 x de condensatiewarmte van de dampstelling A X_A .

Voor het punt N geldt geheel analoog:



$$W_u + Q_{\text{toev/mol Z}} = W_v + W_z$$

$$W_u - W_v = W_N \quad (X)$$

Dus $W_N = W_z - Q_{\text{toev/mol Z}}$.

Punt N ligt verticaal onder het residupunt R

Is bijv. $\frac{U}{V} = \frac{10}{9}$ dan moet per mol Z 9 maal de verdampingswarmte behorende bij de vloeistofsamenstelling X_Z gekozen worden als toe te voeren warmte.

In het W-X-Y-diagram liggen blijkens verg. (X) gecombineerd met een molen en componenten balans de punten N, u en V op een rechte in de ruimte.

Het punt N is te contrueren doordat het verticaal onder Z ligt en tevens op de lijn door M en F. Het punt V ligt op het dampvlak en heeft een samenstelling, die als coëxisterende phase van Z te berekenen is uit de dampspanningslijnen zoals is aangegeven bij de methode van Lewis en Matheson.

Het punt U is dan te construeren als snijpunt van het vloeistofvlak met de rechte door N en V.

Zo is dan uit de residu-samenstelling en de damp, die daarmee coëxisteert, de vloeistofsamenstelling bepaald.

Uit de scheve parellel-projectie is de vloeistofsamenstelling simpel te construeren en af te lezen. Uit de zo gevonden waarde berekent men weer met „trial and error” uit de dampspanningscurven de damp die van de eerste plaat ontwijkt.

De verbindingslijn van dit punt in het dampvlak met het punt N snijdt het vloeistofvlak in de vloeistofsamenstelling van de tweede plaat.

Het reeds beschreven probleem werd op deze wijze eveneens opgelost. De gegevens voor de verdampingswarmten bij de kookpunten zijn aan de literatuur ontleend.

1. CCl_2F_2 . Een volledig diagram voor de enthalpie als functie van p en t voor vloeistof en damp geven

F.O.Ellenwood en C.O.Mac Kay, Thermodynamic Charts, London 1945.

Voor 7 at. corresponderend met $28.1^\circ \text{C} = 82.6^\circ \text{F}$ vindt men voor het verschil in enthalpie tussen vloeistof en damp 60.2 BTU/lb .

Dit bedrag stemt overeen met de waarde afgelezen uit het diagram van W.B.Lawrence, Refr.Eng. vol 24 (1932), 286

$$1 \text{ lb} = 0.4536 \text{ Kg.}$$

$$1 \text{ K cal} = 3968 \text{ BTU.}$$

$$1 \text{ BTU/lbs} = \frac{1}{1.800} \text{ K cal/Kg.} \quad \leftarrow \text{7-c}$$

$$60.2 \text{ BTU/lb} = \frac{60.2}{1.800} = 33.4 \text{ K cal/Kg.}$$

$$\text{mol. verd. warmte 7 at} = 33.4 \cdot 120.9 = 4040 \text{ cal/mol}$$

2. CCl_4 . Door interpolatie van een tabel in International Critical Tables vindt men voor de verdampingswarmte bij 7 at (= 158.0°C.) 160.2 joule/gram.

$$1 \text{ joule/gram} = 0.2389 \text{ cal/g}$$

$$160.2 \text{ joule/g} = 38.3 \text{ cal/g}$$

$$\text{Per mol (=153.8 gr)} = \underline{5590 \text{ cal/mol}}$$

3. CCl_3F . Het kookpunt bij 7 at is 90.8°C. (zie grafiek dampspanningen). A.F.Benning en R.C.Mac Harness (Kin.Chem. Corp.) Ind.Eng.Chem. 31, 912 (1939), hebben uit de dampspanningslijn de verdampingswarmten berekend bij verschillende temperaturen.

Uit deze grafiek kan men voor de waarde van de verdampingswarmte bij 90.8°C aflezen 36.5 cal/gram

$$\text{Dat is per gram mol } 137.4 \cdot 36.5 = \underline{5015 \text{ cal/mol}}$$

Voor de condensatiewarmte van het destillaat vindt men $0.995 \cdot 4040 + 0.005 \cdot 5015 = 4045 \text{ cal/mol}$

Bij totale condensatie moet, bij een refluxverhouding van 2, 3 x de condensatiewarmte in de condensor worden afgevoerd per mol destillaat.

$$\text{Dat is dus } 3 \times 4045 = \underline{12.14 \text{ K cal/mol dest.}}$$

De hoeveelheid warmte die aan de pot moet worden toegevoegd is te berekenen uit de verg.:

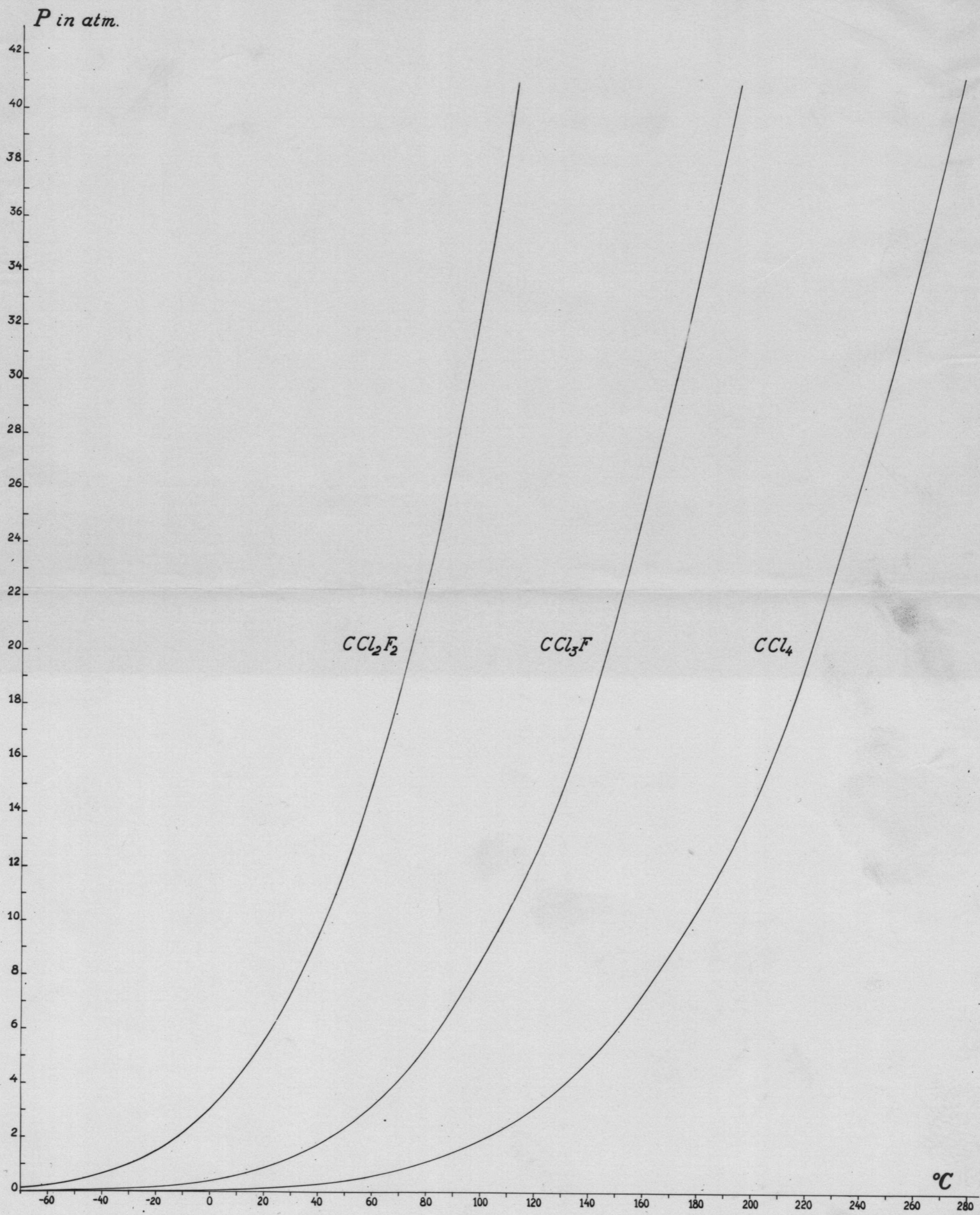
$$\frac{W_F - W_N}{W_M - W_F} = \frac{X_F - X_N}{X_M - X_F}$$

$$-W_N = 12.140 \quad \frac{0.200 - 0.793}{0.005 - 0.200}$$

$$W_N = -12.140 \quad \frac{0.593}{0.195} = \underline{36.920 \text{ K cal/mol residu.}}$$

Hulpberekeningen voor de constructie van de plaatsamenstellingen.

	Stof	X	P	X P	$\frac{X P}{\sum X P}$
pot Temp. = 98.0° C	di	0.005	31.47	0.157	0.0224
	tri	0.793	8.19	6.49	0.926
	tetra	0.202	1.81	0.366	0.0522
	$\sum = 7.01$				
pl. 1 Temp. = 91.0° C	di	0.019	27.70	0.52	0.074
	tri	0.910	7.03 ⁵	6.40	0.920
	tetra	0.072	1.50 ⁵	0.108	0.0154
	$\sum = 7.03$				
pl. 2 Temp. = 84.0° C	di	0.0674	24.37	1.64	0.234
	tri	0.897	5.94	5.32	0.759
	tetra	0.0368	1.21 ⁵	0.0447	0.0064
	$\sum = 7.005$				
pl. 3 Temp. = 69.2° C	di	0.210	18.19	3.820	0.553
	tri	0.764	4.01 ⁵	3.067	0.444
	tetra	0.0274	0.79	0.0216	0.0031
	$\sum = 6.909$				
pl. 4 Temp. = 50.0° C	di	0.494	11.99	5.923	0.838
	tri	0.482	2.36	1.138	0.161
	tetra	0.0244	0.40	0.0098	0.0014
	$\sum = 7.07$				
pl. 5 Temp. = 37.0° C voedingsplaat	di	0.753	8.78 ⁵	6.615	0.9464
	tri	0.225	1.62 ⁵	0.366	0.0524
	tetra	0.0216	0.25	0.0054	0.0008
	$\sum = 6.99$				
pl. 6 Temp. = 30.4° C	di	0.921	7.44	6.85	0.986
	tri	0.078	1.30 ⁵	0.102	0.0146
	tetra	0.0012	0.20	0.00024	0.00003
	$\sum = 6.95$				



pl. 7
Temp. = 28.8° C

Stof	X	P	X P	P / X P
di	0.980	7.13	6.99	0.996
tri	0.020	1.24	0.025	0.004

$$= 7.01^5$$

Conclusie: Kookpot + 7 theoretische platen, indien gewerkt wordt met totale condensatie, terwijl de vijfde plaat voedingsplaat is.

Overzichtstabel.

plaat no.	di		tri		tetra		T° C
	vlst.	damp.	vlst.	damp.	vlst.	damp.	
pot	0.005	0.0224	0.793	0.926	0.202	0.0522	98.0°
1	0.019	0.074	0.910	0.910	0.072	0.0154	91.0°
2	0.0674	0.234	0.897	0.759	0.0368	0.0064	84.0°
3	0.210	0.553	0.764	0.444	0.0274	0.0031	69.2°
4	0.494	0.838	0.482	0.161	0.0244	0.0014	50.0°
5	0.753	0.946	0.225	0.0524	0.0216	0.0008	37.0°
6	0.921	0.986	0.078	0.146	0.0012	0.0003	30.4°
7	0.980	0.996	0.020	0.004	--	--	28.8°

Vergelijking van de resultaten.

Het aantal theoretische platen is gelijk op beide manieren berekend.

Vergelijken we bij een zelfde refluxverhouding, juist onder de kop, de berekende hoeveelheid warmte die we in beide gevallen in de condensor moeten afvoeren en in de kookpot moeten toevoeren, dan krijgen we het volgende beeld.

Kookpot a/ Vereenvoudigde Ponchon-Savarit-methode.

$$W_M = 36.92 \text{ K cal/mol residu.}$$

b/ Methode met const.reflux en gem.warmte inhoud.

Bij een constante reflux moet per mol residu worden verdampt $\frac{225.75}{24.75}$ mol. Als gemiddelde verdampingswarmte voor de vloeistof in de kolom, moet die worden genomen van de voeding berekend uit de mol verdampingswarmte van de componenten.

$$\Delta W \text{ gem.} = 0.75 \cdot 4040 + 0.20 \cdot 5015 + 0.05 \cdot 5590 = \underline{4313. \text{ cal/mol}}$$

$$\text{Per mol residu is toe te voeren: } \frac{225.75}{24.75} \cdot 4313 = \underline{\underline{39.28 \text{ K cal.}}}$$

Dat is 6 % te hoog.

Condensor. Bij totale condensatie af te voeren:

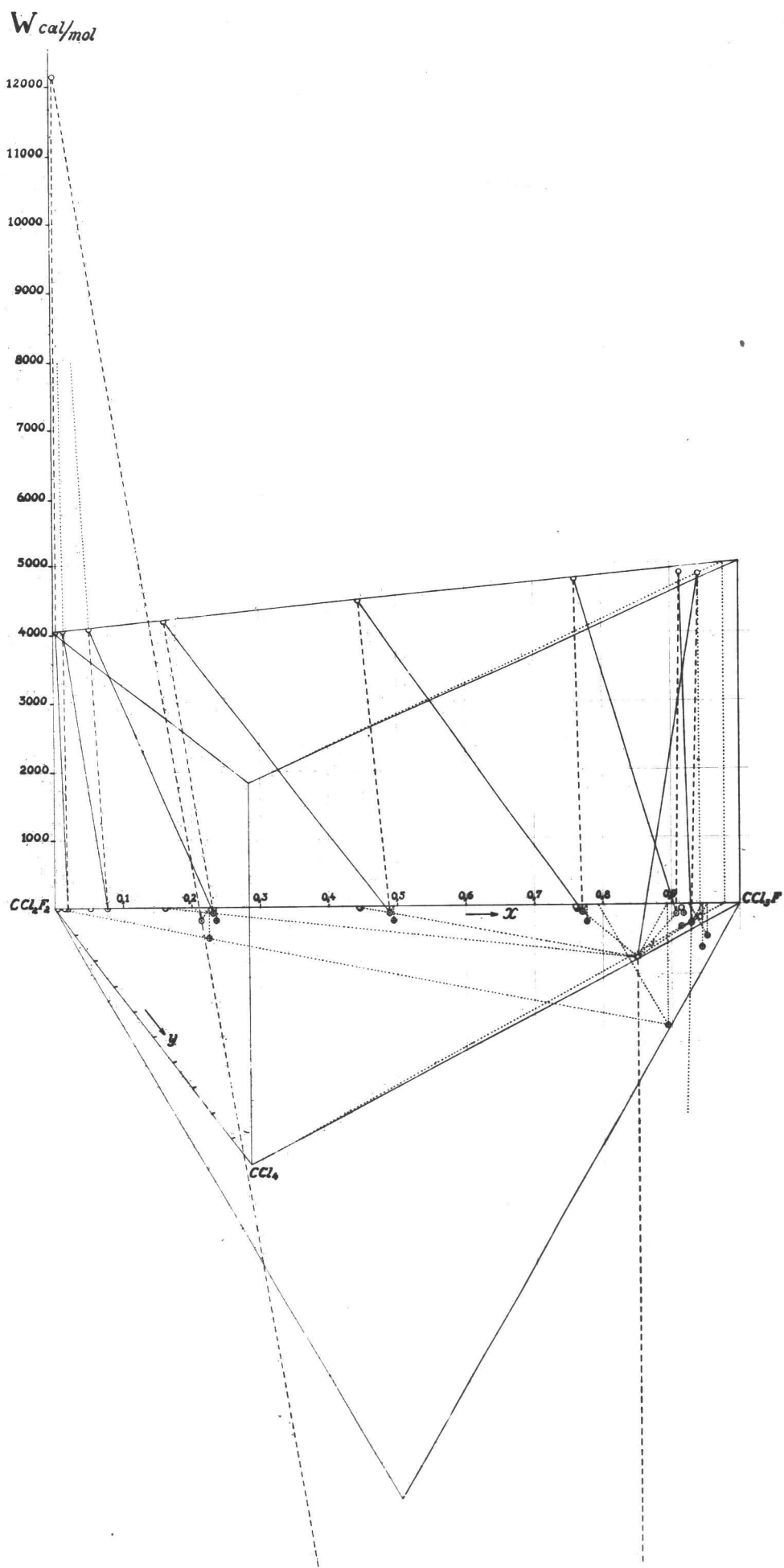
a/ volgens Ponchon-Savarit 12.14 K cal/mol prod.

b/ volgens constante reflux en gem. warmte inhoud:

$$3 \cdot 4313 = \underline{\underline{12.94}} \text{ K cal/mol prod.}$$

Dat is 7% te hoog.

Handwritten mark



Literatuurlijst.

B.P. 553.569 (1943)

U.S.P. 2.005.707

U.S.P. 2.062.742

A.A.Chizhik C.A. (1942), 2092

B.P. 468.447

U.S.P. 2.110.369

Macbee c.s., Ind.Eng.Chem. 39, 405 (1947)

U.S.P. 2.058.453

B.P. 463.970

Th.Midgley Jr, A.L.Henne, Ind.Eng.Chem. 22, 542 (1930)

J.E.Deneboude, Rev. gen. du froid 19, 39 (1938)

U.S.P. 2.005.705

U.S.P. 2.005.709

U.S.P. 2.005.710

Final Report 112, item N^o 22 B I O S

U.S.P. 2.345.696

M.G.Fontana, Ind.Eng.Chem. 39, Maart, (1947)

Robinson and Gilliland, Elements of fractional distillation
New York 1939

J.E.Haggenmacher, J.Am.Chem.Soc. 68, 1123 (1946)

Dampspanningstabellen Ind.Eng.Chem. April 1947

Collegedictaat Prof.Heertjes.

F.O.Ellenwood, C.O.Mac Kay, Thermodynamic Charts, London 1945

W.B.Lawrence, Refr.Eng. 24, 286 (1932)

A.F.Benning, R.C.Mac Harness, Ind.Eng.Chem. 31, 912 (1939)

→ Bios rapport 112 - Treue 12 in Deutschland mit H₂O!