

197
197

DE INVLOED VAN DE SAMENSTELLING VAN
BINAIRE MENGSELS OP HET SCHOTELRENDEMENT
IN RECTIFICATIEKOLOMMEN

EFFECT OF LIQUID COMPOSITION ON PLATE EFFICIENCY
IN THE RECTIFICATION OF BINARY MIXTURES

H. A. C. THIJSEN

NN08201.197

Dit proefschrift met stellingen van
HENRICUS ALEXIS CORNELIS THIJSEN,
landbouwkundig ingenieur,
geboren te Amsterdam, 14 October 1927,
is goedgekeurd door de promotor

DR W. R. VAN WIJK,

hoogleraar in de natuurkunde,
meteorologie en klimatologie.

*De Rector Magnificus
der Landbouwhogeschool,*

J. H. BECKING

Wageningen, 20 September 1955

DE INVLOED VAN DE SAMENSTELLING VAN
BINAIRE MENGSELS OP HET SCHOTELRENDEMENT
IN RECTIFICATIEKOLOMMEN

EFFECT OF LIQUID COMPOSITION ON PLATE EFFICIENCY
IN THE RECTIFICATION OF BINARY MIXTURES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE,
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR J. H. BECKING
HOGLERAAR IN DE HOUTMEETKUNDE, DE BOSBEDRIJFSECONOMIE,
DE BOSBEDRIJFSREGELING EN DE HOUTTEËLT EN BOSBESCHERMING IN DE TROPEN,
TE VERDEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT
VAN DE LANDBOUWHOGESCHOOL TE WAGENINGEN
OP VRIJDAG 21 OCTOBER, TE 16 UUR

DOOR

HENRICUS ALEXIS CORNELIS THIJSSSEN



STAATSDRUKKERIJ

UITGEVERIJBEDRIJF

1955

STELLINGEN

I

Een koper-tellurium warmtestroommeter geeft bij temperaturen lager dan 15 °C een goede indruk omtrent het regulerend vermogen van runderen met betrekking tot het stalklimaat.

Jaarverslag Landbouw Fysisch-Technische Dienst 1954

II

Bij de plantenveredeling kan men met vrucht gebruik maken van een pneumatische scheiding van steriele- en fertiele stuifmeelkorrels.

Jaarverslag Landbouw Fysisch-Technische Dienst 1954

III

Het is mogelijk adderende lichtmeters, waarvan de werking berust op het destillatie-principe, te vervaardigen met een meetfout van maximaal 4 %.

IV

De wijze van berekening van de efficiency van proeven met monozygote runder-tweelingen, zoals die door BONNIER, HANSSON en DÜRING wordt toegepast, is aan bedenkingen onderhevig.

Kungl. Lantbr. Akad. Tidskr. 85, (1946) 455

V

De beperkingen in de analogie tussen de stofoverdracht en de warmteoverdracht dienen nader te worden bestudeerd.

J. H. PERRY, Chemical Engineer's Handbook 1950, p. 543

VI

In de literatuur betreffende stofoverdracht in de vloeistoffase is te weinig aandacht besteed aan de invloed van de met deze overdracht gepaard gaande warmte-effecten.

H. TALSMA, dissertatie Delft (1953), pag. 73

VII

Tegen de door Arens gegeven theoretische berekening van het warmtetransport in monsterblokjes, zoals deze worden gebruikt voor het bepalen van D.T.A.-curven, zijn ernstige bezwaren in te brengen.

P. L. ARENS, dissertatie Wageningen (1951), pag. 69, 100

VIII

De door KAMEI en TAKAMATSU gegeven theoretische verhandeling betreffende de invloed van de vloeistofconcentratie op het schotelrendement in destilleerkolommen is onjuist.

S. KAMEI and T. TAKAMATSU, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 15 (1955), no 2

IX

De verklaring van KIRSCHBAUM als zou de afname van het schotelrendement in destilleerkolommen naar lage concentraties van een der componenten worden bepaald door het quotiënt van de verdampingswarmte van een component per mol van het mengsel en het temperatuursverschil tussen de van een ideale schotel afstromende damp en vloeistof, is in strijd met het fysisch gebeuren aan het dampvloeistofgrensvlak.

E. KIRSCHBAUM, angew. Chem. B2O (1948) 333

X

Het belang van een regelmatig ijken en controleren van meetinstrumenten wordt in de landbouwsector nog onvoldoende onderkend.

Het ijken van meetinstrumenten, Wagenings Hogeschoolblad 5 Dec. 1953

XI

Het aantal te bestuderen ingenieursvakken voor de toekomstige richting technologie aan de Landbouwhogeschool dient tot twee te worden teruggebracht; het richtingsvak dient verplicht te zijn, terwijl het tweede vak in verband dient te staan met „de technologie.”

XII

Een stage van enkele maanden in een technologisch laboratorium van de Technische Hogeschool zal veel tot de vorming van de technologen van de Landbouwhogeschool bijdragen.

Aan mijn Vrouw

WOORD VOORAF

Na voltooiing van dit proefschrift stel ik het op prijs een woord van dank te richten tot allen, die aan het tot stand komen er van hebben bijgedragen.

Hooggeleerde VAN WIJK, hooggeachte promotor, op Uw initiatief werd het onderhavig onderzoek ter hand genomen. Aan Uw stimulerende belangstelling voor de theoretische achtergrond van de destillatie en Uw scherpe kritische zin bij het stellen der problemen, dank ik de voltooiing er van. Ten zeerste ben ik U erkentelijk voor het zeer vele, dat ik tijdens mijn assistentschap en later in mijn functie bij de Landbouw Physisch-Technische Dienst van U heb mogen leren.

Hooggeleerde LENIGER, Uw zorgvuldig samengestelde colleges en de door U georganiseerde excursies zijn voor mij van grote waarde geweest.

De medewerkers van het Laboratorium voor Natuur- en Weerkunde van de Landbouwhogeschool dank ik voor de prettige samenwerking. Gaarne dank ik jullie, Dr D. A. DE VRIES en Ir A. S. VOS, voor de verleende medewerking. Beste BOX, de prettige samenwerking bij het experimentele werk heb ik ten zeerste op prijs gesteld. Een woord van hartelijke dank komt toe aan de Heren M. LOOYEN en D. A. VAN LEEUWEN, die voor de constructie van de apparatuur hebben zorggedragen. Beste KLEISS, de goede verzorging van het tekenwerk in dit proefschrift wordt door mij bijzonder geapprecieerd. De hulp van Mej. C. W. PITLO en Mej. E. A. TAKKEN bij het persklaar maken van het manuscript wil ik gaarne memoreren.

De Heer Ir DE HAAS VAN DORSSER ben ik dankbaar voor het welwillend afstaan van apparatuur.

De prettige samenwerking met jullie, beste WERVERS en WARSCHAUER, is voor mij van grote waarde geweest.

Het Centraal Instituut voor Physisch-Chemische Constanten te Utrecht ben ik erkentelijk voor de nauwkeurige bepalingen van de damp-vloeistofevenwichtskrommen.

Een bijzonder woord van dank komt toe aan de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.), die deze studie, door het verstrekken van subsidies, gedurende de eerste twee jaar mogelijk maakte. Tevens ben ik de Redactie van de Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen erkentelijk voor haar bereidwilligheid deze studie in haar Verslagen op te nemen.

INHOUD¹

	Blz.
I. INLEIDING	1
II. PROBLEEMSTELLING EN GEVOLGDE WERKWIJZE	3
III. DE STOFOVERDRACHT OP RECTIFICATIEPLATEN	5
1. Inleiding	5
2. Het damp-vloeistofcontact	5
a. Separaat opstijgende bellen	6
b. Kettingvormig opstijgende bellen	8
c. Het damp-vloeistofcontact op klokken- en zeefplaten	10
3. Het stoftransport tussen de gas- en vloeistoffase	12
IV. HET SCHOTELRENDEMENT	20
1. Het plaatrendement	20
2. Het puntrendement	22
3. De overdrachtseenheid	26
V. INVLOED VAN DE CONCENTRATIE OP HET SCHOTELRENDEMENT	32
1. Literatuur	32
2. Invloed van de helling van de evenwichtskromme op het schotelrendement	34
3. Invloed van de concentratie op de stofoverdrachtscoëfficiënten	35
VI. ENIGE BEREKENINGSMETHODEN VAN HET SCHOTELRENDEMENT	41
1. De correlatieve methoden	41
2. Rendementsberekeningen op fundamentele basis	42
VII. APPARATUUR EN WERKWIJZE	49
1. Beschrijving van de apparatuur	49
2. Werking van de kolom	55
3. Werkwijze	57
VIII. PROEFMENGSEL, CONTRÔLE DAMP-VLOEISTOFEVENWICHTEN EN RENDEMENTSBEREKENING	58
1. Keuze van het proefmengsel	58
2. Thermodynamische contrôle van damp-vloeistofevenwichtskrommen	61
a. De Gibbs-Duhem vergelijking	61
b. Berekening van de damp-vloeistofevenwichtskromme uit de kooklijn	62
c. Exacte contrôle op damp-vloeistofevenwichtskrommen	67
d. Resultaten	68
3. De berekening van het schotelrendement	71

¹ Dit proefschrift verschijnt tevens als No 61.12 in de reeks Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen.

IX. RESULTATEN EN CONCLUSIES	75
1. Het systeem n. heptaan-methylcyclohexaan en methylcyclohexaan-tolueen	75
2. Het systeem aethylalcohol-water	84
3. Conclusies uit de metingen	86
SUMMARY	90
APPENDIX – RESULTATEN IN TABELVORM	94
SYMBOLEN	97
LITERATUUR	101

I. INLEIDING

Bij een vergelijking tussen de chemische industrie zoals wij die op het ogenblik in haar grote differentiatie kennen en de voedingsmiddelenindustrie is het opmerkelijk, dat de betrekkelijk jonge chemische industrie de veel oudere voedingsmiddelenindustrie, vooral wat betreft de kennis van de technologische grondslagen en beheersing van de processen, verre is voorbijgestreefd.

Tot de voedingsmiddelenindustrie behoort een groot aantal op het eerste gezicht sterk uiteenlopende bedrijfstakken. Deze bedrijfstakken zijn afzonderlijk en in hoofdzaak langs empirische weg tot ontwikkeling gekomen. Tot voor kort onderkende men niet of althans onvoldoende dat de bedrijven, hoe uiteenlopend zij ogenschijnlijk ook zijn, toch veel gemeenschappelijks hebben en, zij het dan met vele variaties, dezelfde processen en werkwijzen toepassen. Fundamenteel inzicht in de diverse verwerkingsprocédés ontbrak vrijwel geheel.

Ook de chemische industrie toont een grote verscheidenheid, doch de snelle ontwikkeling van deze industrie is tot stand kunnen komen doordat men zich omstreeks 1920 begon te realiseren, dat in alle bedrijven in wezen dezelfde bewerkingen en processen worden uitgevoerd. Men is toen begonnen de grondslagen van deze „unit-operations” en „unit-processes” op grote schaal te bestuderen. De kennis op dit gebied is de laatste decennia zeer sterk toegenomen en wordt nu in alle chemische bedrijven met succes toegepast. Op grond van deze kennis is het mogelijk geworden met slechts geringe aanpassingen snel nieuwe industrieën te bouwen.

Daar de voedingsmiddelenindustrie van soortgelijke bewerkingen en processen gebruik maakt als de chemische industrie, kan in de voedingsmiddelenindustrie geprofiteerd worden van de in de chemische industrie verzamelde kennis van de technologische grondslagen. Tot op heden is dit echter nog onvoldoende geschied. De oorzaak hiervan dient onder meer gezocht te worden in de omstandigheid, dat de voedingsmiddelenindustrie naast belangrijke overeenkomsten ook grote verschillen met de chemische industrie te zien geeft. Niet alleen dat verschillende bewerkingen en processen van de chemische industrie in de voedingsmiddelenindustrie weinig voorkomen, terwijl andere werkwijzen, die juist in de voedingsmiddelenindustrie van groot belang zijn, in de chemische industrie een geringe rol spelen en dus weinig bestudeerd zijn, doch vooral ook doordat de aard van de grondstoffen in beide industrieën geheel verschillend is.

De grondstoffen van de voedingsmiddelenindustrie hebben een zeer ingewikkelde structuur en chemische samenstelling en vertonen een grote variabiliteit. In tegenstelling met de verwerking van grondstoffen in de chemische industrie gaat de verwerking van plantaardige of dierlijke producten bovendien veelal gepaard met biochemische en/of biophysische veranderingen van het product, waarbij tevens fysiologische factoren een rol kunnen spelen. Door een verwerkingsmethode die op zich juist is en in de chemische industrie met succes wordt toegepast, kunnen dientengevolge kwaliteitsveranderingen optreden, die het eindproduct ongeschikt maken voor de consumptie.

Ook het begrip kwaliteit ligt in de voedingsmiddelenindustrie geheel anders dan in de chemische industrie. Destructie van geurstoffen, smaakstoffen, voedingsstoffen en vitamines kan optreden bij een te lange verblijftijd van het product in de verwerkingsapparatuur, te hoge temperatuur, oxydatie aan de lucht of aantasting door metalen en

legeringen in de apparatuur. Enkele delen per miljoen van bepaalde metaaloxiden veroorzaken reeds een bittere smaak of werken toxisch.

Het is, gezien het bovenstaande, duidelijk dat de voedingsmiddelentechnologie in vele opzichten ingewikkelder is dan de chemische technologie. Dit neemt niet weg, dat het desondanks grote voordelen biedt de kennis van de „unit-operations” en „unit-processes” toe te passen in de voedingsmiddelenindustrie. Dit dient echter op intelligente wijze te geschieden met inachtneming van de typische aspecten van de voedingsmiddelenindustrie. De gegevens, die in de chemische industrie beschikbaar zijn, moeten worden aangepast en soms ook sterk worden uitgebreid. Als typisch voorbeeld kan gewezen worden op de bewerking malen. Hierover is in de chemische industrie zeer veel bekend, doch in de voedingsmiddelenindustrie worden producten met geheel andere eigenschappen gemalen, zodat een afzonderlijke studie hiervan noodzakelijk is. Bij andere bewerkingen is de toepassing van de kennis op de voedingsmiddelenindustrie eenvoudiger, de verschillen zijn kleiner en er is dus minder aanvullende studie nodig. Een voorbeeld van zo'n bewerking is de rectificatie.

Rectificatie is vooral in de alcohol- en in de petroleumindustrie een uiterst belangrijke scheidingsmethode, die zeer uitvoerig is bestudeerd. Voor de meeste systemen kan het scheidend vermogen van rectificatiekolommen dan ook met voldoende nauwkeurigheid worden berekend. Anders wordt dit echter wanneer de concentratie van een der componenten in het mengsel zeer gering wordt. Door enkele onderzoekers is namelijk een sterke rendementsafname naar lage concentraties waargenomen. Daar dit verschijnsel niet belangrijk is voor de chemische industrie, is het concentratie-effect onvoldoende bestudeerd en is hierover tot dusver nog niets met zekerheid bekend.

In de voedingsmiddelenindustrie is een mogelijke afname van het rendement naar lage concentraties evenwel van groot belang bij het winnen van geur- en smaakstoffen o.a. uit vruchtensappen. Bij het rectificeren van deze stoffen uit vruchtensappen kan de concentratie namelijk toenemen van minder dan één deel per miljoen tot vrijwel zuivere geurstoffen.

In dit proefschrift wordt de invloed van de concentratie op het scheidend vermogen van destilleerkolommen voor enkele systemen nagegaan. Speciale aandacht wordt besteed aan een mogelijke rendementsafname naar zeer lage concentraties van een der componenten in de systemen.

II. PROBLEEMSTELLING EN GEVOLGDE WERKWIJZE

Rectificatie is een uitwisseling in tegenstroom tussen de damp- en vloeistoffase van een mengsel van twee of meer componenten. Hierbij vindt overdracht van stof en van warmte plaats. Uit correlaties van CHILTON en COLBURN, berustend op de analogie van REYNOLDS, is gebleken, dat het stof- en warmtetransport door analoge factoren worden beheerst en rectificatie reeds door een der genoemde processen kan worden bepaald.

Een belangrijk onderdeel bij de berekening van een rectificatiekolom vormt de bepaling van het aantal benodigde schotels, waarmee de gewenste scheiding van een systeem in haar samenstellende componenten kan worden bereikt.

Het aantal theoretische of ideale schotels kan volgens diverse methoden worden berekend; hierbij wordt echter aangenomen, dat de damp- en vloeistof, die een schotel verlaten, met elkaar in fasenevenwicht zijn. Daar aan deze voorwaarde slechts zelden wordt voldaan, dient de berekening gecorrigeerd te worden voor het schotelrendement. Het schotelrendement ofwel de verhouding tussen de hoeveelheid overgedragen stof, betrokken op de theoretisch mogelijke overdracht op een schotel, wordt bepaald door het contactoppervlak per mol gas of vloeistof, de contacttijd tussen de fasen op een schotel, de circulaties in die fasen en de fysische eigenschappen van het systeem. Ondanks de zeer omvangrijke destillatieliteratuur is er nog weinig overeenstemming over de invloed van de vele variabelen op het schotelrendement. Zeer sterk komt dit tot uiting bij de onderzoeken naar de invloed van de concentratie op het schotelrendement. Een afname van het rendement naar lage concentraties van een der componenten wordt dikwijls vermeld, doch met zekerheid is hierover tot dusver nog niets bekend. Door enkele auteurs wordt zelfs verondersteld, dat het rendement naar zeer lage concentraties vrijwel nul zal worden.

Verscheidene onderzoekers hebben getracht fundamentele gegevens over rectificatie te verkrijgen door gebruik te maken van de natte-wand-kolom. In een natte-wand-kolom stroomt de vloeistof langs de wand van een verticale buis als een film naar beneden en stroomt het gas binnen deze vloeistofcilinder naar boven. Het voordeel van natte-wand-kolommen is gelegen in het feit, dat het uitwisselend oppervlak bekend is, de stofoverdracht in de vloeistoffase exact berekend kan worden en bij de bepaling van de stofoverdracht in de gasfase gebruik kan worden gemaakt van zeer goede correlaties, die zijn opgesteld aan de hand van absorptie- en desorptiemetingen. Bij deze onderzoeken is een concentratie-effect naar voren gekomen, dat zich niet door de theorie laat verklaren. Daar zowel de circulatie in als het contact tussen de fasen echter geheel verschillend is van dat op rectificatie-platen, zijn de resultaten van dit type kolom slechts in beperkte mate bruikbaar.

In enkele recente onderzoeken wordt getracht het mechanisme van het fractioneerproces in schotelkolommen beter te begrijpen. Belangrijk zijn hierbij de metingen waarbij de weerstand voor de stofoverdracht in de gas- en vloeistoffase separaat wordt bepaald. Na in rekening brengen van de fysische eigenschappen kunnen de resultaten van deze metingen ook worden betrokken op andere systemen. De hieruit berekende schotelrendementen blijken echter zeer grote afwijkingen te vertonen van de experimenteel bepaalde rendementen.

In dit proefschrift wordt een bijdrage tot de studie van het schotelrendement geleverd door:

- a.* Een literatuuroverzicht van de wijze waarop het contact tussen damp en vloeistof plaats vindt. Nagegaan wordt in hoeverre diverse theoretische afleidingen voor de stofoverdracht in de beide fasen met het werkelijk waargenomen contact in overeenstemming zijn te brengen.
- b.* Een theoretische afleiding van de concentratie-invloed op het schotelrendement. Deze wordt getoetst aan experimentele resultaten.
- c.* Mogelijke fouten in de rendementberekening door een verkeerde ligging van de evenwichtskromme te elimineren. Een exacte grafische methode wordt beschreven, waarmede damp-vloeistofevenwichten uit de kooklijn van een systeem kunnen worden berekend.
- d.* Een nauwkeurige bepaling van het schotelrendement in een zeefplatenkolom. Voor de onderzochte systemen n.heptaan-methylcyclohexaan, methylcyclohexaan-tolueen en aethanol-water is de verandering van diverse grootheden met de concentratie, die op het rendement van invloed zijn, zeer gering.

Speciale aandacht wordt besteed aan het onderzoek over de afname van het rendement naar lage concentraties van één der componenten.

III. DE STOF OVERDRACHT OP RECTIFICATIEPLATEN

1. INLEIDING

Rectificatie is een proces waarbij de damp, die uit een kookvat opstijgt, in contact wordt gebracht met vloeistof, gevormd door condensatie van een deel van deze damp. De vloeistof stroomt na dit contact weer terug naar het kookvat. Tijdens dit damp-vloeistofcontact vindt er, voor uit 2 of meer componenten bestaande systemen, stof- en warmte-overdracht plaats. Het gedeelte van de apparatuur, waarin de rectificatie plaats vindt, is meestal uitgevoerd als een verticaal geplaatste cylinder. Een groot contactoppervlak tussen de fasen wordt over het algemeen verkregen door:

1. een cylinder met vullichamen (vulkolom),
2. een cylinder waarin geperforeerde horizontale platen, ook wel schotels genoemd, op regelmatige afstand van elkaar zijn geplaatst (schotelkolom).

In het eerste geval geschiedt de uitwisseling min of meer geleidelijk, in het tweede geval is de uitwisseling trapsgewijs. In het volgende zal alleen de schotelkolom nader worden behandeld.

De vloeistof stroomt in schotelkolommen via valpijpen van plaat tot plaat. Op iedere plaat zorgt een overlooprand er voor, dat er een gewenst schuimniveau op de plaat gehandhaafd blijft. Soms wordt er vóór deze overlooprand ook nog een verticale plaat op enige afstand van het schoteloppervlak bevestigd, die enkele malen hoger is dan de overlooprand. Met een dergelijke combinatie is het mogelijk de werkelijke vloeistofhoogte op de plaat gelijk te houden aan de hoogte van de overlooprand. De valpijp, behorende bij de bovenliggende schotel, mondt uit onder het vloeistofoppervlak of in een vloeistofslot, zodat er geen damp door de valpijpen van plaat tot plaat kan stromen. De meest algemeen toegepaste schoteltypen zijn de zeefplaat en de klokkenplaat. Bij de zeefplaten bevinden zich in de plaat een groot aantal perforaties waardoor de damp kan passeren en vervolgens in de vorm van bellen door de vloeistof naar de dampruimte er boven stroomt. Klokkenschotels hebben één of meer vrij grote ronde openingen, voorzien van korte verticaal geplaatste holle cylinders, waarover een klok is aangebracht. De rand van de klok is lager geplaatst dan de overlooprand en gewoonlijk voorzien van een aantal driehoekige, rechthoekige of trapeziumvormige inkepingen. Hier stroomt het gas door de cylinders omhoog en vervolgens via de inkepingen in de rand van de klok door de vloeistof naar de bovenliggende dampruimte. De valpijpen van de opeenvolgende schotels zijn over het algemeen afwisselend geplaatst, waardoor de vloeistof gedwongen wordt de gehele plaat te doorlopen. Het contact tussen de fasen in schotelkolommen kan dus worden beschreven als een tegenstroom-proces, waarbij een trapsgewijze uitwisseling in dwarsstroom plaats vindt.

2. HET DAMP-VLOEISTOFCONTACT

De interactie van de bellen van naburige perforaties maakt het damp-vloeistofcontact zo gecompliceerd, dat het slechts mogelijk is het proces met behulp van een aantal grove benaderingen te beschrijven. De invloed van diverse factoren zoals gatdiameter, vloeistofhoogte boven het gat, gasdebiet en fysische eigenschappen van gas en vloeistof zijn slechts voor één gat goed te overzien. In het volgende zal dan ook

eerst een overzicht worden gegeven van het damp-vloeistofcontact voor één gat, waarna zal worden getracht de gegevens over te brengen op een plaat met vele gaten, zoals deze voorkomen in schotelkolommen.

VAN KREVELEN en HOFTIJZER (72) maken een onderscheid tussen separaat en in serie gevormde bellen, daar de belgrootte en stijgsnelheid van deze typen door verschillende factoren worden bepaald.

a. Separaat opstijgende bellen

Indien de bellen zich langzaam kunnen vormen, is het mogelijk voor horizontale gaten het belvolume te berekenen als er aan de twee volgende voorwaarden wordt voldaan: 1° volledige bevochtiging van de perforatierand, 2° spherische belvorm.

De kracht, welke in opwaartse richting op de bel werkt, is $\frac{\pi}{6} \delta^3 \Delta \rho g + \frac{8}{\pi^2} \frac{\rho g}{d^4} v_g^2$. De kracht, welke de bel met de rand van de boring verbonden houdt, is $\pi d \sigma$. Bij het loslaten van de bel zijn de twee krachten aan elkaar gelijk, waaruit voor de bel diameter volgt:

$$\delta = \left[\frac{6d\sigma - 1.55 \frac{\rho g}{d^4} v_g^2}{g \Delta \rho} \right]^{1/3} \quad (3.1)$$

De term $\frac{8\rho g}{\pi^2 d^4} v_g^2$, voor de invloed van de kinetische energie van het instromende gas, kan in het gebied van separaat opstijgende bellen geheel worden verwaarloosd. Vergl. (3.1) gaat nu over in:

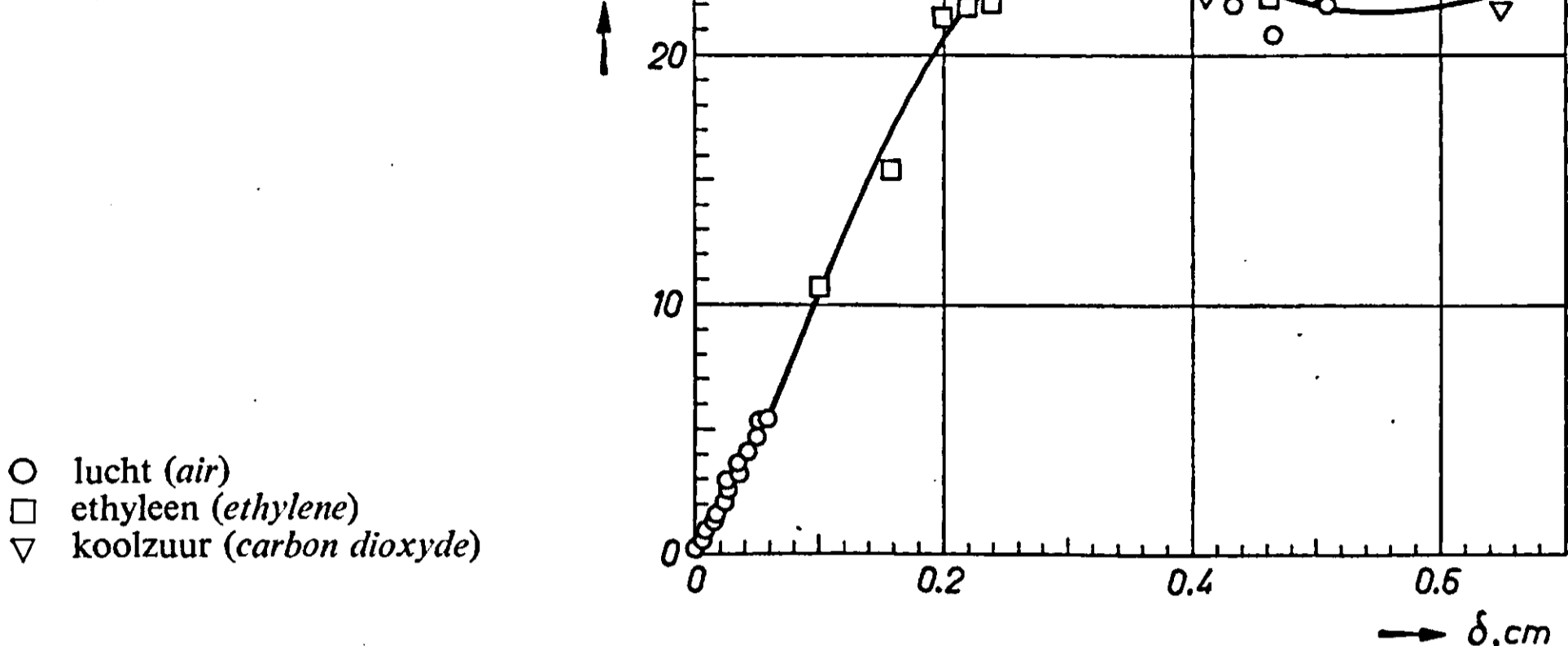
$$\delta = \left(\frac{6d\sigma}{g\Delta\rho} \right)^{1/3} \text{ ofwel het belvolume } \frac{\pi}{6} \delta^3 = C \frac{\sigma d}{\Delta\rho} \text{ waarin } C = \frac{\pi}{g} \quad (3.2)$$

COPPOCK en MEIKLEJOHN (19) gebruiken C als contrôle op de met vergl. (3.2) experimenteel bepaalde invloed van gasdebiet, gatdiameter, druk, temperatuur en fysische eigenschappen van gas en vloeistof op het belvolume. In het temperatuur-traject van 13–60° C blijkt C voor het systeem water-lucht praktisch gelijk te blijven aan de theoretische waarde $\frac{\pi}{g}$. Voor een bepaalde gatdiameter is het gewicht van de gasmassa in de bel evenredig met de druk in de boring. In het onderzochte gatdiameter-traject van 0.06–0.3 cm behoudt C zijn theoretische waarde. Vloeistofdichtheid en oppervlaktespanning oefenen geen invloed uit op C . De stijgsnelheid van de bellen is een functie van de bel diameter en de viscositeit van de vloeistof (zie figuur 1). Bellen met een diameter kleiner dan 0.1 cm zijn spherisch en stijgen als starre bollen rechtlijnig in de vloeistof omhoog. De stijgsnelheid als functie van de bel diameter voldoet voor deze categorie aan de wet van STOKES.

Bij de stroming van gasbellen door een vloeistof of van vloeistofdruppels door een met de druppels niet mengbaar medium kan er door de invloed van de visceuze krachten in dit omringende medium circulatie of zelfs deformatie van de bollen gaan optreden. HADAMARD (49) heeft de wet van STOKES uitgebreid tot het geval, dat de bol bestaat uit een vloeistof of gas.

FIG. 1
Stijgsnelheid van gasbellen in water.

FIG. 2
Ascending velocity of gas bubbles in water.



De wet van STOKES gaat nu over in:

$$\frac{\pi}{6} \delta^3 (\rho_g - \rho_l) g = 3\pi k \eta_l \delta v \quad \text{waarin} \quad k = \frac{3\eta_g + 2\eta_l}{3\eta_g + 3\eta_l} \quad (3.3)$$

Voor het gebied van STOKES volgt hieruit, dat de stijgsnelheid van fluïde bollen, waarin volledige circulatie optreedt, 1.5 maal groter zal zijn dan van starre bollen.

BOND en NEWTON (5) vonden voor de systemen: lucht-water, lucht-stroop, kwik-stroop en water-ricinusolie een volledige inwendige circulatie, wanneer wordt voldaan aan de voorwaarde:

$$\delta \geq \sqrt{\frac{4\sigma}{(\rho_g - \rho_l) g}}$$

waarin σ de grensvlakspanning in dyne/cm en δ de diameter in cm weergeeft. Na substitutie van de vergl. van BOND en NEWTON in vergl. (3.1) voor bellen, die zich langzaam aan een opening kunnen vormen, volgt voor de minimum gatdiameter waarbij volledige circulatie in de gasbellen zal optreden:

$$d_{min.} = 1.33 \sqrt{\frac{\sigma}{g \Delta\rho}}$$

Aangetoond kan worden, dat de gatdiameters, zoals deze voorkomen op rectificatieplaten, bijna altijd groter zijn dan d minimum, zodat er zelfs voor lage gasdebieten, waarbij de bellen nog separaat gevormd kunnen worden, volledige circulatie in de bellen zal optreden.

GARNER en HAMMERTON (35) bepaalden volgens het criterium van HADAMARD de kritische diameter van een aantal systemen (tabel 1, blz. 8) en vergeleken deze met de voorwaarde van BOND en NEWTON. De methodiek geldt uiteraard alleen zolang de gasbellen of vloeistofdruppels nog volledig bolvormig zijn. Vervorming van de bel heeft een sterke daling van het snelheidsquotient HADAMARD-STOKES tot gevolg. Het maximum voor de onderzochte systemen ligt ongeveer bij een kritische diameter van 0,25 cm. De overeenkomst tussen de experimentele waarden en BOND en NEWTON is uit-

TABEL 1. Experimentele en theoretische waarden voor de bel- of druppeldiameter waarbij circulatie gaat optreden

Systeem	Diameter experimenteel (cm)	Diameter volgens BOND (cm)
Lucht in waterglas	0.22	0.50
Lucht in stroop	0.22	0.50
Kwik in stroop	0.24	0.60
Water in ricinusolie	1.54	1.40
Lucht in witte olie	<0.12	0.24
Lucht in glycerol	0.25	0.45
Lucht in water	0.04	0.54
Lucht in water + 2 % cellofas	0.50	0.50
Lucht in aniline	>0.10	0.84
Lucht in olijfolie	0.08	0.346
Lucht in lijnolie	>0.3	—

TABLE 1. *Experimental and theoretical transition diameters of bubbles or droplets in liquids*

gezonderd enkele systemen zeer slecht. Hieruit volgt, dat er nog andere variabelen hun invloed op de circulatie doen gelden en het beeld van BOND en NEWTON met als enige grootheden dichtheid en oppervlaktespanning zeker te simpel is.

Tengevolge van de viscositeit is de energie, benodigd voor het vormen van nieuw oppervlak aan de top van een fluïde bol, groter dan de energie die bij het samenvloeien van het oppervlak vrijkomt (8). De circulatie is maximaal als de oppervlakte-wrijving alle energie levert, die nodig is voor het vormen van nieuw oppervlak aan de top van de bol. Zeer geringe concentraties van gerichte moleculen in het grensvlak kunnen de circulatie volledig tenietdoen (35, 108).

Bij een beldiameter van 0.1 à 0.2 cm (HOEFER (61), BRYN (8), GARNER en HAMMERTON (35)) gaat de bel tijdens de stijging een spiraal beschrijven, de bellen zijn zichtbaar vervormd, de stijgsnelheid neemt iets af bij toenemende diameter. Bij een beldiameter van 0.6 cm stijgen de bellen weer rechtlijnig omhoog, de vervorming is aanzienlijk, de stijgsnelheid neemt nu in geringe mate toe met de beldiameter. Bij toenemend gasdebiet neemt het aantal bellen, dat per tijdseenheid wordt gevormd, toe en blijft de beldiameter constant tot de separate opstijging kettingvormig wordt en de bellen elkaar gaan raken.

b. Kettingvormig opstijgende bellen

GARNER en HAMMERTON en VAN KREVELEN en HOFTIJZER correleren de beldiameter en stijgsnelheid met behulp van de kengetallen:

$$Ex = \frac{g \delta \Delta \rho}{v_b^2 \rho} \quad Re = \frac{v_b \delta \rho}{\eta} \quad (3.4)$$

De expansiegroep Ex is analoog aan de wrijvingsfactor in de bekende Fanning-vergl. Tot een Reynoldsgetal van ca 10 blijkt de relatie tussen Ex en Re zowel voor separaat als in serie opstijgende bellen vrijwel te voldoen aan de wet van STOKES en geldt de vergl. $Ex = 18/Re$. Bij een Reynoldsgetal > 10 treedt er een scherp verschil op voor separaat en in serie gevormde bellen. Voor de in serie gevormde bellen kan worden geschreven $Ex = 2$. De separaat gevormde bellen volgen tot ongeveer $Re = 500$, de curve voor

starre bollen $Ex=18/Re$ waarna Ex weer toeneemt om ongeveer bij $Re=1000$ te voldoen aan $Ex=2.8$. Deze laatste correlatie is alleen op het systeem water-lucht toegepast, zodat haar geldigheid niet als universeel kan worden aangemerkt.

Onder aanname, dat de snoersgewijs opstijgende bellen elkaar net niet raken, komen VAN KREVELEN en HOFTIJZER voor geïdealiseerde spherische gasbellen tot de volgende betrekking tussen gasdebiet, beldiameter en stijgsnelheid:

$$v_g = \frac{\pi}{6} \delta^2 v_b \quad (3.5)$$

Uit vergl. (3.5) en de genoemde relatie tussen Ex en Re volgt voor het kritische gasdebiet waarbij de beldiameter niet meer voldoet aan vergl. (3.1) in het turbulente gebied:

$$v_g = 1.65 \frac{\sigma^{5/6} d^{5/6}}{\rho^{1/2} g^{1/3} \Delta\rho^{1/3}} \quad (3.6a)$$

in het laminaire gebied:

$$v_g = 0.31 [\sigma^4 d^4 / g \eta^3 \Delta\rho]^{1/3} \quad (3.6b)$$

Voor de diameter van de in serie gevormde bellen kan in het turbulente gebied $Re > 10$ worden geschreven:

$$\delta = \left[\frac{72 v_g^2 \rho}{\pi^2 g \Delta\rho} \right]^{0.2} \quad (3.7)$$

en in het laminaire gebied voor zowel separaat als kettingvormig opstijgende bellen:

$$\delta = 3.22 \left[\frac{v_g \eta}{\pi g \Delta\rho} \right]^{0.25} \quad (3.8)$$

De stijgsnelheid van kettingvormig opstijgende bellen kan voor de vermelde aanname worden benaderd door:

$$v_b = \left[\frac{g \delta}{2} \right]^{0.5}$$

EVERSOLE en WAGNER (28) en COPPOCK en MEIKLEJOHN (19) vonden, dat het niet mogelijk was om van glascapillairen meer dan 2500 à 3000 bellen per minuut in water te genereren. Aangezien de stijgsnelheid van elkaar net niet rakende bellen bepaald wordt door de frequentie, waarmee de bellen worden gevormd, houdt dit in, dat bij een toenemend gasdebiet de bellen alleen nog groter kunnen worden en er een open gasverbinding tussen de bellen in de ketting zal ontstaan. Als limiet voor vergl. (3.5) t/m (3.9) moet dus voor water volgen:

$$\frac{v_g}{\delta^3} = 1300 \text{ sec}^{-1}$$

Voor verticale openingen geven SPELLS en BAKOWSKI (99) eveneens voor het systeem water-lucht een maximale frequentie van 1200 bellen per minuut.

c. Het damp-vloeistofcontact op klokken- en zeefplaten

SPELLS en BAKOWSKI (100) vonden, dat het contactproces voor een bubble-cap met 5 perforaties analoog was aan dat voor één gat. Door het sterk schuimen en spatten van de vloeistof bleek het alleen mogelijk fotografische opnamen van de bellen vlak boven de spleten in de klok te interpreteren. Het afsnoeren van de bellen vertoont evenals voor één gat een periodiek karakter; de bellen zijn echter smaller en het maximum aantal bellen, dat per tijdseenheid gevormd kan worden, is groter dan voor één gat. De maximale frequentie voor water bedraagt nu ongeveer 1500 bellen per minuut bij een kritisch gasdebiet van ca $50 \text{ cm}^3/\text{sec}/\text{gat}$. Aan de hand van de filmopnamen bleek het mogelijk het volume van de bellen bij de openingen te bepalen en hieruit bij gegeven debiet en belfrequentie de lek door de bellenketting naar het vloeistofoppervlak in procenten van het gasdebiet te berekenen. Voor een gasdebiet van 300 à $400 \text{ cm}^3/\text{sec}/\text{gat}$ werd een lek, betrokken op belvolume en afsnoerfrequentie, van niet minder dan 90 % berekend. Het bovenstaande is tevens een verklaring voor de slechts geringe toename van de bel diameter bij toenemend debiet boven het kritische gasdebiet. Bij een toename van de vloeistofhoogte boven de perforaties werd door hen bij constant gasdebiet een toename van het belvolume vlak boven de perforaties waargenomen. Dit wijst er op, dat bij een langere af te leggen weg de gaslek afneemt en er toch insnoering gaat optreden.

Het is duidelijk dat een gasbel, die aan een perforatie of klok gevormd wordt, zich door de aanwezigheid van de naburige belproducenten tijdens het opstijgen in een geheel ander milieu bevindt dan de bellen uit een enkel gat. Als alle gaten werkzaam zijn, kan er vooral bij een zeefplaat niet meer van een vloeistoflaag worden gesproken en stijgt de bel in een schuimende massa van betrekkelijk geringe dichtheid omhoog. In grafiek 2 is voor verschillende schoteltypen de schuimdichtheid, gedefinieerd als het quotiënt van de equivalente vloeistofhoogte op de plaat, zoals deze gemeten wordt met een vloeistofmanometer aan het schoteloppervlak, en de schuimhoogte op de plaat, uitgezet tegen de lineaire gassnelheid, berekend op het schoteloppervlak. Bij de berekening van de schuimdichtheid op de klokkenschotels is gecorrigeerd voor de niet geaëreerde vloeistoflaag onder de actieve openingen in de klokken.

Curve A_1 en A_2 zijn bepaald aan klokkenschotels (40) met grote en kleine klokken respectievelijk, curve B_1 , B_2 en B_3 geven de schuimdichtheid voor een zeefplaat met een onderlinge gatafstand van 2.86–1.90 en 0.425 cm resp. weer. Als maat voor de belvorming bij de perforaties is tevens het gasdebiet in $\text{cm}^3/\text{sec}/\text{gat}$ bij de curven geplaatst. De grafiek illustreert wel zeer duidelijk de invloed van het schoteltype op het damp-vloeistofcontact. Bij eenzelfde totaal gasdebiet blijkt de plaat met het grootste aantal perforaties een 2.5 tot 6 maal grotere aëratie te vertonen. De gasbellen worden dan veel homogener door de vloeistof verspreid. Bij een totaal gasdebiet van $50 \text{ cm}^3/\text{sec}$ kunnen, gezien het bovenstaande, de gasbellen van de zeefplaat B_1 zich nog langzaam vormen waar volgens de metingen van BAKOWSKI bij de klokkenschotel A_1 het kritisch gasdebiet reeds veelvoudig is overschreden en het gastransport althans over enige afstand door een open gaszuil zal plaats vinden.

Contacttijd en contactoppervlak per volume-eenheid gas en vloeistof, de bepalende factoren voor de mate van stofoverdracht, nemen dus sterk af bij een afname van het aantal perforaties per oppervlakte eenheid. GERSTER, BONNET en HESS (40) vinden slechts een geringe invloed van het vloeistofdebiet op de schuimdichtheid; een dichtheids-gradiënt met de hoogte kon niet worden aangetoond. Ook uit ons onderzoek

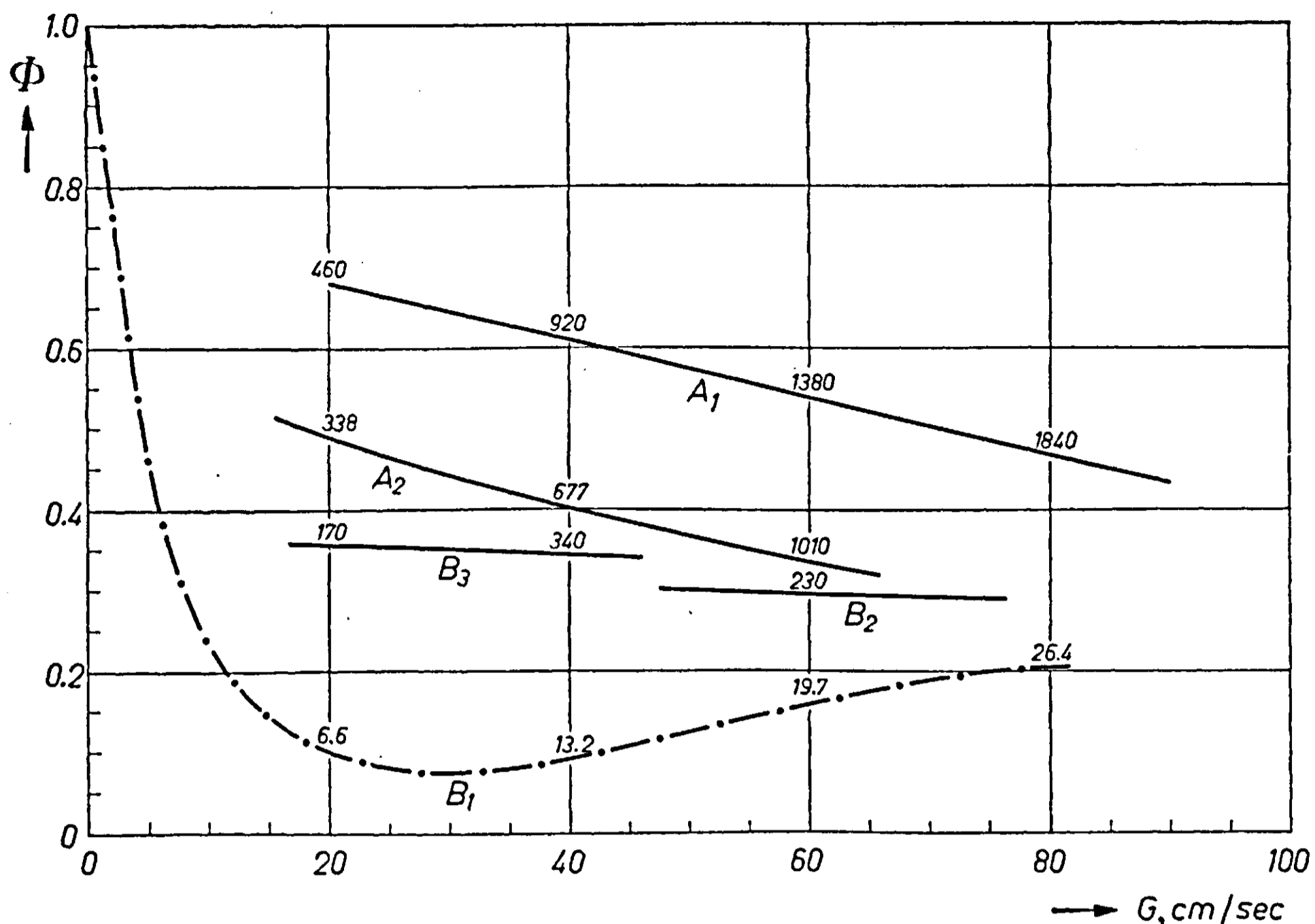


FIG. 2. Invloed van de gassnelheid, betrokken op het effectieve plaatoppervlak, op de schuimdichtheid voor klokken- en zeefplaten.

FIG. 2. Froth density on sieve- and bubble trays as a function of vapour velocity, based on superficial bubbling area.

Curve A₁: zeer grote klokkenschotel met 5 rijen klokken, diameter klokken 17.1 cm, onderlinge afstand van de klokken 24.2 cm (large tray section with 5 rows of 17.1 cm diam. caps on 24.2 cm centers).

Curve A₂: klokkenschotel met een diameter van 33 cm, diameter klokken 4.13 cm, onderlinge afstand 6.35 cm (33 cm diam. tray with 3 rows of 4.13 cm diam. caps on 6.35 cm centers).

Curve B₁: zeefplaat met een diameter van 7.5 cm, diam. perforaties 0.075 cm, afstand perforaties 0.425 cm (7.5 cm diam. sieve tray containing 0.075 cm diam. holes on 0.425 cm centers).

Curve B₂: zeefplaat met een diameter van 33 cm, diam. perforaties 0.317 cm, afstand perforaties 1.90 cm (33 cm diam. sieve tray containing 0.317 cm diam. holes on 1.90 cm centers)

Curve B₃: zeefplaat met een diameter van 33 cm, diam. perforaties 0.317 cm, afstand perforaties 2.86 cm (33 cm diam. sieve tray containing 0.317 cm diam. holes on 2.86 cm centers).

Cijfers in de figuur geven het gasdebiet in cm³/sec per perforatie weer. (Numbers in graph represent the gasrates in cm³/sec/hole or slot).

aan de zeefplaat B₃ volgt een constante dichtheid met de hoogte. Het is duidelijk, dat een toename van het belvolume met een toename van de schuimhoogte op de plaat, zoals dit door BAKOWSKI vlak boven de perforaties werd waargenomen, in strijd is met een constante schuimdichtheid.

Uit fluïdisatieproeven is gebleken, dat de valsnelheid van deeltjes in een gas- of vloeistofstroom bij een dichtheid van ca 0.3, gedefinieerd als volume deeltjes per

volume-eenheid medium plus deeltjes, tot enige honderden malen kleiner kan zijn dan de valsnelheid van een enkel deeltje. Door deze relatief grote wrijving van het gas op de vloeistof zal vooral bij het optreden van lek, welke men zich kan voorstellen als een open gaszuil met insnoeringen, de kinetische energie van het uit de perforaties stromende gas de hydrostatische druk op het schoteloppervlak doen afnemen. Hieruit volgt, dat de hydrostatische druk op het schoteloppervlak geringer kan zijn dan zou volgen uit de totale hoeveelheid vloeistof op de plaat. Het verschijnsel kan quantitatief bestudeerd worden door een zeefplaat te verbinden met een gecalibreerde voorraadfles, uitgevoerd volgens MARIOTTE, en voor een constante hydrostatische vloeistofhoogte op de plaat de vloeistofsuppletie na te gaan bij toenemend gasdebiet. Met deze apparatuur werd door ons bij zeer lage vloeistofdebieten, waar juist alle gaten borrelen, reeds enige vloeistofsuppletie waargenomen. Uit het bovenstaande volgt, dat de werkelijke schuimdichtheid op de plaat groter is dan de experimentele waarden weergegeven in grafiek 2.

Het is opmerkelijk dat alle curven asymptotisch naar een schuimdichtheid van ca 0.25 schijnen te verlopen. Het is niet geoorloofd de schuimformatie bij de asymptotische dichtheid 0.25 analoog te stellen aan die van de dichte bolpakking, daar het duidelijk is, dat bij de hoge gasdebieten per gat een sterk meeslepen van de vloeistof in de damruimte boven het schuim, „entrainment”, gaat optreden.

3. HET STOFTRANSPORT TUSSEN DE GAS- EN VLOEISTOFFASE

Het stoftransport tussen gas- en vloeistoffase wordt bepaald door de afwijking van het evenwicht ofwel de drijvende kracht tussen de fasen, de stofoverdrachtscoëfficiënten in de beide fasen en de stofoverdrachtscoëfficiënt in het grensvlak. Voor een stationnair proces kan de betrekking tussen de stofoverdrachtscoëfficiënten worden geschreven als:

$$\frac{dN}{d\Theta} = k_g(y - y_i) = k_l(x_i - x) \quad (3.10)$$

waarin N het aantal malen overgedragen stof per oppervlakte-eenheid en Θ de tijd voorstelt.

De dubbelfilm-theorie, welke in 1923 door W. G. WHITHMAN (109) werd geïntroduceerd, maakt een zeer eenvoudige betrekking tussen de overdrachtscoëfficiënten mogelijk, daar wordt aangenomen dat de weerstand voor de stofoverdracht in het grensvlak verwaarloosbaar is en bijgevolg de concentraties van de componenten in de twee fasen bij het grensvlak in statisch evenwicht zijn.

Indien K_{OG} en K_{OL} de totale stofoverdrachtscoëfficiënten, betrokken op de gas- en vloeistoffase, voorstellen en K de damp-vloeistofevenwichtsconstante, dan geldt:

$$\frac{1}{K_{OG}} = \frac{1}{k_g} + \frac{K}{k_l} \quad \text{en} \quad \frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{K k_g} + \frac{1}{k_l} \quad (3.11)$$

Een uitstekende bijdrage tot het begrip van de stofoverdracht in grensvlakken is geleverd door R. W. SCHRAGE (96). Uit een toepassing van zijn theorie op gegevens van natte-wand-kolommen volgt, dat bij atmosferische druk de afwijking van het evenwicht in het grensvlak slechts een paar honderdste procenten bedraagt. Voor lage drukken varieert de afwijking echter tussen 1 en 3 %. Opmerkelijk is, dat bij afnemende drijvende kracht de afwijking van het evenwicht toeneemt.

Een uitgebreid onderzoek naar de invloed van onzuiverheden in het damp-vloeistof-grensvlak op de stofoverdracht bij hoogvacuumdestillatie werd verricht door HICKMAN (57) en HICKMAN en TREVOY (58, 59).

Accumulatie van oppervlakte-actieve, niet-vluchtige stoffen bewerkstelligt versterking van het grensvlak en een sterke vermindering van de stofoverdracht tussen de fasen. Een analoog verschijnsel werd door WEST, HERRMAN, CHONG en THOMAS (108) waargenomen bij vloeistof-vloeistofextractie in druppelkolommen.

De additiviteit van de reciproke stofoverdrachtscoëfficiënten in vloeistof-vloeistof-systemen is onderzocht door GORDON en SHERWOOD (44). Daar de distributiecoëfficiënten voor de onderzochte systemen tot 7600-voudig varieerden, vertegenwoordigen hun resultaten een uitstekende bevestiging van de dubbelfilm-theorie. GOODGAME en GORDON (43) verifieerden de additiviteit voor de damp-vloeistofsystemen: water-lucht, koolzuur-lucht, ammoniak-lucht en aceton-lucht.

In analogie met de vloeistof-vloeistofextractie in druppelkolommen kan worden verwacht, dat er drie afzonderlijke gebieden van de stofoverdracht op een rectificatieschotel voorkomen, nl. 1° tijdens de vorming, 2° tijdens het opstijgen en 3° aan het vloeistof- of beter het schuimoppervlak tijdens het uiteenspatten van de gasbellen. Bij grote gasdebieten zal er zich bovendien nog een regen van vloeistofdruppeltjes in de gasfase boven het schuimoppervlak bevinden, die eveneens hun bijdrage tot de totale overdracht zullen leveren.

I. De stofoverdracht tijdens het opstijgen van de gasbellen bij afwezigheid van gascirculatie. Het stoftransport in een homogeen systeem zal bij afwezigheid van circulatie bepaald worden door de moleculaire diffusie volgens de diffusie-vergelijking:

$$\frac{dc}{d\Theta} = D \frac{d^2c}{ds^2} \quad (3.12)$$

Voor gassen moet hierbij als voorwaarde gesteld worden, dat de totale druk constant is. De integratie van vergl. (3.12) uitgevoerd voor een bol met straal r , uniforme beginconcentratie c_0 en constante grensvlakconcentratie c_i , geeft voor de totale hoeveelheid overgedragen stof van het continue medium naar de bol:

$$N = (c_i - c_0)^{r/3} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{Dn^2\pi^2\Theta}{r^2}} \right] \quad (3.13)$$

De fractie niet overgedragen stof, betrokken op de theoretisch mogelijke overdracht na tijd Θ , is:

$$F = \frac{c_i - \bar{c}_\Theta}{c_i - c_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{Dn^2\pi^2\Theta}{r^2}} \quad (3.14)$$

waarin \bar{c}_Θ , de gemiddelde concentratie in de bol na tijd Θ , kan worden berekend met de stofbalans

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\bar{c}_\Theta - c_0) = 4\pi r^2 N \quad (3.15)$$

Na differentiatie van vergl. (3.13) naar Θ en enige substituties volgt voor de stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase na tijd Θ :

$$k_g' = -\frac{r}{3F} \cdot \frac{dF}{d\Theta} \quad (3.16)$$

Na substitutie van $\frac{dF}{d\frac{D\Theta}{r^2}}$ in bovenstaande vergelijking gaat deze over in:

$$\frac{k_g' r}{D} = -\frac{1}{3F} \cdot \frac{dF}{d\frac{D\Theta}{r^2}} \quad (3.16a)$$

F is voor een reeks van waarden van $\frac{D\Theta}{r^2}$ berekend (zie tabel 2).

TABEL 2.

$\frac{D\Theta}{r^2}$	F	$\frac{D\Theta}{r^2}$	F
0.001	0.872	0.0710	0.311
0.0012	0.867	0.0810	0.279
0.0014	0.861	0.0912	0.251
0.0016	0.853	0.1012	0.226
0.002	0.844	0.1215	0.184
0.0025	0.831	0.142	0.150
0.003	0.817	0.162	0.123
0.0035	0.807	0.182	0.100
0.004	0.795	0.203	0.0818
0.005	0.773	0.253	0.0500
0.0101	0.688	0.304	0.0302
0.0202	0.578	0.355	0.0183
0.0304	0.499	0.405	0.0111
0.0405	0.439	0.455	0.0067
0.0506	0.389	0.506	0.0042

In grafiek 3 is $\frac{k_g' r}{D}$ dubbel logaritmisch uitgezet tegen $\frac{D\Theta}{r^2}$.

Voor een starre bol, die zich beweegt in een visceus medium, wordt de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase gegeven door de semi-empirische formule van FRÖSSLING (31):

$$\frac{2 k_i' r}{D} = 2 + 0.552 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/2},$$

waarin Re en Sc respectievelijk het Reynoldsgetal $\frac{\rho v d}{\eta}$ en het Schmidtgetal $\frac{\eta}{\rho D}$ voorstellen. De vergl. is getoetst aan de verdamping van vloeistofdruppels in een luchtstroom bij Reynoldsgetallen variërend van 2–800. RANZ en MARSHALL (91) hebben eveneens de stofoverdracht van vloeistofdruppels in een gasstroom gemeten. Deze gegevens bleken beter te correleren met een factor 0.6 in plaats van 0.552 in de formule van FRÖSSLING. Daar het kengetal van SCHMIDT voor gassen aanzienlijk kleiner is dan voor vloeistoffen, is het twijfelachtig of de exponent van dit kengetal in vloeistoffen ongewijzigd kan blijven. TALSMA (104) komt tot een bevredigend verband tussen de

FIG. 3.
De stofoverdrachtscoëfficiënt k_g in de gasfase voor spherische bel-
len of druppels als functie van $\frac{D\Theta}{r^2}$.

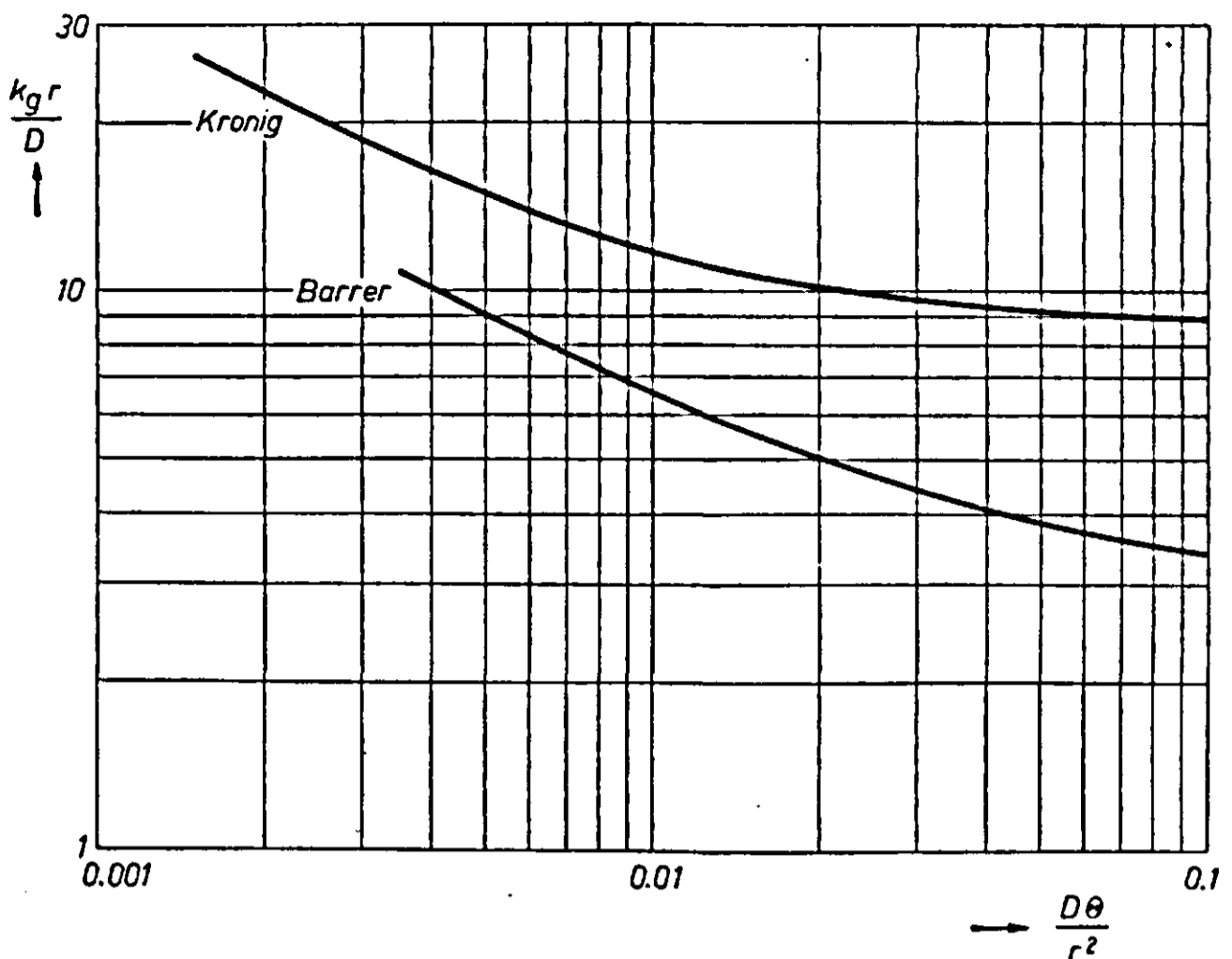


FIG. 3.
Effect of $\frac{D\Theta}{r^2}$ on the mass trans-
fer coeff. k_g in the gasphase for
spherical bubbles or droplets.

stofoverdracht van opstijgende gasbellen en vloeistofdruppels in een vloeistofmilieu voor een exponent 0.5.

II. Invloed van circulatie in de gasbellen op de stofoverdracht. De stofoverdracht in gasbellen met inwendige circulatie zal uiteraard groter zijn dan kan worden berekend met de vergl. voor niet stationnaire diffusie. Uitgaande van de stroomfunctie van HADAMARD voor een fluïde bol, die zich onder invloed van de zwaartekracht in een visceus medium beweegt, hebben KRONIG en BRINK (73) langs theoretische weg de stofoverdracht door diffusie en circulatie berekend. Bij de afleiding werd verondersteld dat:

1. de circulatietijd klein is ten opzichte van de tijd, benodigd om $(c_i - \bar{c}_\Theta)$ tot $\frac{1}{e} (c_i - c_0)$ te doen dalen;
2. de grensvlakspanning σ nul is;
3. de grensvlakconcentratie c_i constant is en er een uniforme beginconcentratie c_0 in de bol heerst.

KRONIG en BRINK vinden voor de fractie niet overgedragen stof, betrokken op de theoretisch mogelijke overdracht na tijd Θ :

$$F = \frac{c_i - \bar{c}_\Theta}{c_i - c_0} = \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 e^{-\frac{16\mu_n D\Theta}{r^2}} \quad (3.17)$$

Analoog aan de afleiding van k_g bij starre bollen kan de dimensieloze grootheid $\frac{k_g' r}{D}$ weer worden uitgedrukt als:

$$\frac{k_g' r}{D} = - \frac{dF}{3 F d \frac{D\Theta}{r^2}} \quad (3.18)$$

Ter vergelijking met de starre bollen is $\frac{k_g' r}{D}$ berekend volgens KRONIG en BRINK

eveneens uitgezet in grafiek 3. Bij de berekening werd gebruik gemaakt van de constanten A_n en μ_n , zoals deze door TALSMA worden opgegeven.

Aan de hand van een eenvoudige berekening kan worden aangetoond, dat door de grote diffusiesnelheid in gassen aan voorwaarde 1 bij de afleiding van KRONIG zeker niet zal worden voldaan en voor $\frac{k_g' r}{D}$ in het laminaire gebied een te hoge waarde wordt berekend. Onder normale rectificatie-omstandigheden bevindt het damp-vloeistof-contact zich echter ver in het turbulente gebied en is de circulatie in de gasbellen aanzienlijk groter dan wordt berekend met de stroomfunctie van HADAMARD, waarbij wordt verondersteld, dat de stroomlijnen zich zonder verstoring om de bol buigen. Volgens GARNER (28) ontstaat er buiten het laminaire gebied een duidelijke scheidingslijn om de bollen waar de stroomlijnen zich scherp van de bol gaan afscheiden. Achter deze scheidingslijn kan zich een wervel opbouwen, welke zich bij een toenemend Reynoldsgetal steeds dichter naar de top van de opstijgende bol zal begeven. De circulatie wordt bovendien versterkt door de onderlinge beïnvloeding en deformatie van de bellen. Bij een dunne vloeistoflaag tussen naburige bellen zal de snelheidsgradiënt aanzienlijk groter zijn dan voor opstijgende bellen in een groot vloeistofbassin. De toenemende wrijving op de bollen bij afnemende schuimdichtheid wordt wel zeer duidelijk geïllustreerd door fluïdisatieproeven. Bij de huidige kennis is het moeilijk na te gaan in welke mate het bovenstaande beperking 1 in de afleiding van KRONIG zal compenseren of wellicht zal overheersen.

Tijdens het opstijgen zal de top van de gasbel steeds verse vloeistof ontmoeten, die zich langs de gasbel zal bewegen om het oppervlak aan de onderzijde van de bel weer te verlaten. Indien de traagheidskrachten verwaarloosbaar zijn, geldt voor de vloeistof om de bel de stroomfunctie (74):

$$\psi = v \sin^2 \alpha \left[\frac{\eta_g}{4(\eta_g + \eta_l)} \cdot \frac{s^3 - r^3}{s^3} - \frac{3\eta_g + 2\eta_l}{4(\eta_g + \eta_l)} \cdot s(s - r) \right] \quad (3.19)$$

De tangentiële snelheid om de bel op afstand s van het centrum van de bel wordt bepaald door:

$$v_\alpha = \frac{1}{r \sin \alpha} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial s} = v \sin \alpha \left[1 - \frac{\eta_g}{4(\eta_g + \eta_l)} \cdot \frac{r^3}{s^3} - \frac{3\eta_g + 2\eta_l}{4(\eta_g + \eta_l)} \cdot \frac{r}{s} \right] \quad (3.20)$$

Voor gas-vloeistofsystemen kan bovenstaande vergl. benaderd worden door:

$$v_\alpha = v \sin \alpha \left(1 - 0.5 \frac{r}{s} \right) \quad (3.21)$$

De gemiddelde contacttijd van de vloeistof, die tussen de gasbel en een bol met straal s om de gasbel doorstroomt, is volgens de definitie van $\bar{\psi}$

$$\bar{\Theta} = \frac{\int_0^{0.5\pi} \left[2\pi \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot d\alpha \right]_{\alpha=\alpha_1} \int_{\alpha_1}^{\pi-\alpha_1} \frac{s d\alpha}{v_\alpha}}{2\pi(\psi_{\alpha=0.5\pi} - \psi_{\alpha=0})} = \frac{2s}{v \left(1 - 0.5 \frac{r}{s} \right)} \quad (3.22)$$

Indien de doordringdiepte van een component uit het grensvlak in de vloeistof gedurende de verblijftijd $\bar{\Theta}$ van de vloeistof om de gasbel geringer is dan de diepte waarop de tangentiële snelheid v_x merkbaar af gaat wijken van de snelheid aan het grensvlak, kan het stoftransport beschouwd worden als een moleculaire diffusie uit een grensvlak in een oneindig dikke laag. De doordringdiepte wordt door ons gedefinieerd als de afstand van het grensvlak waarop de concentratie van een component minder dan 1 % bedraagt van de concentratie van die component aan het grensvlak.

Voor een uniforme beginconcentratie in de vloeistoffase en een constante concentratie in het grensvlak c_i wordt de concentratie na tijd Θ op afstand $(s-r)$ van het grensvlak gegeven door de foutenfunctie:

$$c_{(s-r), \Theta} = c_i \left[1 - \operatorname{erf} \frac{0.5 (s-r)}{\sqrt{D\Theta}} \right] \quad (3.23)$$

Het quotiënt τ van de tangentiële snelheid van de vloeistof op diepte s en de vloeistofsnelheid aan het grensvlak is:

$$\tau = \frac{1 - 0.5r/s}{0.5} = 2 - \frac{r}{s} \quad s = \frac{r}{2 - \tau} \quad (3.24)$$

De snelheid v van de ongestoorde vloeistof t.o.v. de gasbel (vergl. 3.3) wordt benaderd door:

$$v = \frac{r^2 \rho_l g}{3\eta_l} \quad (3.25)$$

Na substitutie van vergl. (3.22), (3.24) en (3.25) in (3.23) kan voor het quotiënt $c_{(s-r), \Theta} / c_i$ worden geschreven:

$$\frac{c_{(s-r), \Theta}}{c_i} = 1 - \operatorname{erf} \left[r^{1.5} (\tau - 1) \left(\frac{\tau}{2 - \tau} \right)^{0.5} \left(\frac{\rho_l g}{48 D_l \eta_l} \right)^{0.5} \right] \quad (3.26)$$

Voor het systeem zuurstof-water is in grafiek 4 het quotiënt van de concentratie aan de onderzijde van de gasbel op diepte s en de concentratie aan het grensvlak uitgezet tegen de straal van de bel met het quotiënt van de tangentiële snelheid van de vloeistof op diepte s en de vloeistofsnelheid aan het grensvlak als parameter. De maximale diameter van gasbellen in water, waarbij de stroming langs de bellen nog geheel laminair is, bedraagt ca 0.15 cm. Uit grafiek 4 volgt, dat bij deze diameter en $c_{(s-r), \Theta} / c_i < 0.01$ de afwijking van de snelheid van de vloeistof ten opzichte van de bel op diepte s ongeveer 1 % bedraagt en het stoftransport dientengevolge bij goede benadering als een moleculaire diffusie uit een grensvlak in een oneindig dikke laag kan worden beschreven. De oplossing van de diffusie-vergl. gaat voor een oneindig dikke laag $s = \infty$ over in:

$$N = 2(c_i - c_0) \left(\frac{D\Theta}{\pi} \right)^{0.5} \quad (3.27)$$

De gemiddelde stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase \bar{k}_l gedurende de verblijftijd $\bar{\Theta}$ van de schijnbaar oneindig dikke vloeistoflaag om de gasbel is gedefinieerd als:

$$\frac{N}{\bar{\Theta}} = \bar{k}_l' (c_i - \bar{c}_{\Theta}) \quad (3.28)$$

FIG. 4. Invloed van de bel diameter op het quotiënt van de concentratie aan de onderzijde van een gasbel op diepte s van het belcentrum en de concentratie aan het grensvlak voor het systeem zuurstofwater met het quotiënt van de tangentiële snelheid van de vloeistof op diepte s en de vloeistofsnelheid aan het grensvlak als parameter.

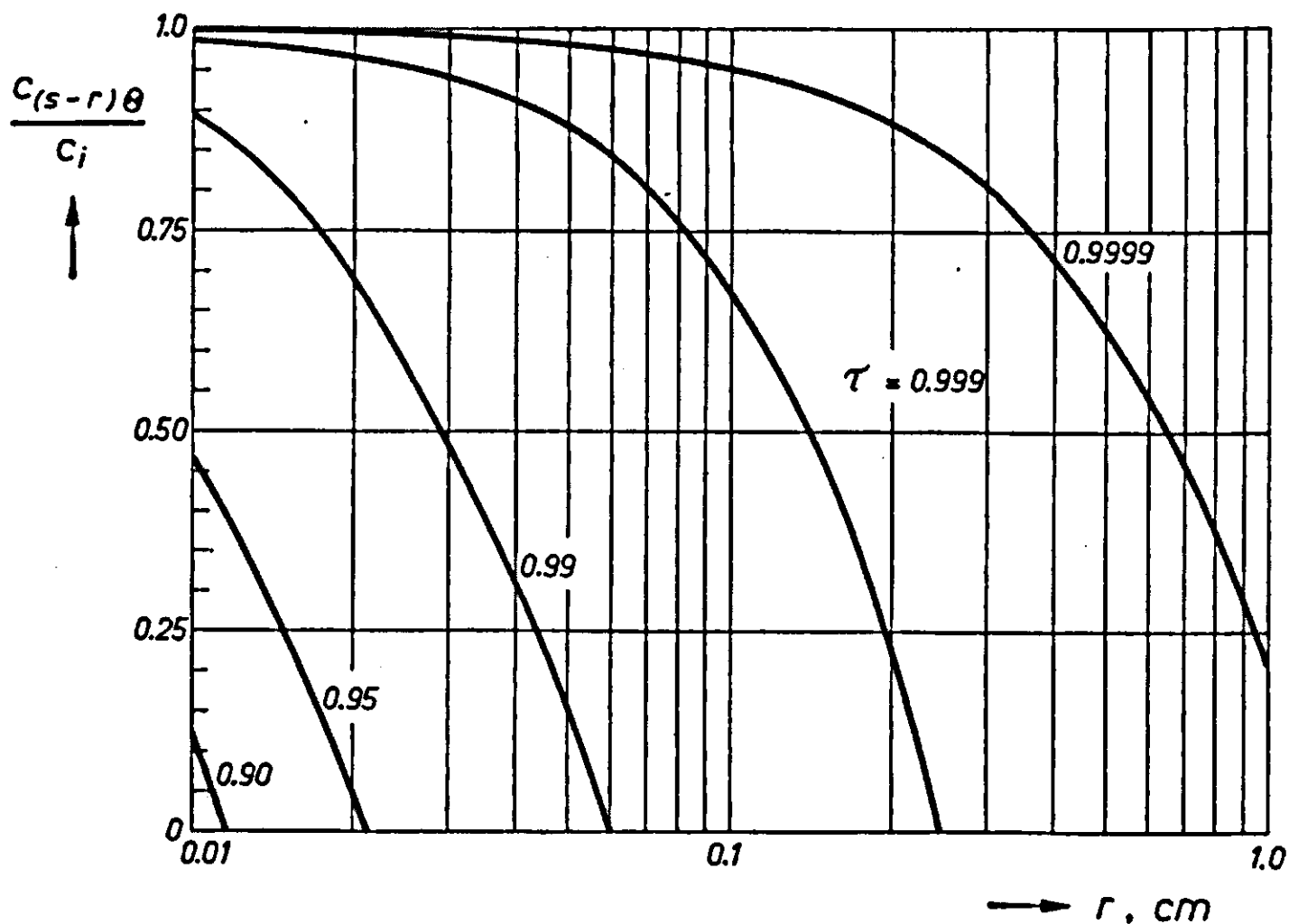


FIG. 4. Effect of bubble diameter for oxygen-water on the ratio of the concentration in the liquid behind the bubble at distance s from the bubble-center and the concentration at the interface with the ratio of the tangential velocity of the liquid at distance s and the liquid velocity at the interface as parameter.

Na substitutie van vergl. (3.27) in (3.28):

$$\bar{k}_l' = 2 \frac{(c_i - c_0)}{(c_i - \bar{c}_\Theta)} \left(\frac{D}{\pi\Theta} \right)^{0.5} \quad (3.29)$$

Uit de onderstelling van een oneindig dikke laag volgt tevens, dat de gemiddelde concentratie in die laag na tijd Θ niet merkbaar veranderd is, dus:

$$\bar{k}_l' = 2 \left(\frac{D}{\pi\Theta} \right)^{0.5} \quad (3.30)$$

Op analoge wijze kan voor k_l' worden afgeleid:

$$k_l' = \left(\frac{D}{\pi\Theta} \right)^{0.5} \quad (3.31)$$

Vergl. (3.30) werd reeds door HIGBIE (60) gegeven en op de vloeistoffase in vul- en natte-wand-kolommen toegepast. Een afleiding met een daaruit volgende beperking op de vergl. werd echter niet geleverd. Na substitutie van Θ uit vergl. (3.22) in vergl. (3.30) kan nu de gemiddelde stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase worden berekend.

Om de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase van gasbellen te vergelijken met de stofoverdracht van starre bollen naar een continu medium zijn door TALSMA de proeven van GUYER en PFISTER (48) over de absorptie van CO_2 -bellen in water omge-

rekend. Hieruit volgt, dat $\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}$ regelmatig stijgt bij toenemende druppeldiameter en eerst bij 0.3 à 0.4 cm een constante waarde van 0.96 bereikt. Het is niet duidelijk waarom dit eerst het geval is bij 0.3 à 0.4 cm diameter, daar GARNER en HAMMERTON voor luchtbelletjes in water reeds bij een diameter van 0.04 cm een volledige circulatie waarnemen.

Volgens de analogie van REYNOLDS kan worden verwacht, dat door een toename van de wrijvingsfactor bij een afname van het poriënvolume (op rectificatieplaten afnemende schuimdichtheid), het quotiënt $\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}$ ofwel k_l' zal stijgen.

III. Stofoverdracht tijdens de vorming van de belletjes en het uiteenspatten aan het schuimoppervlak. De stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase tijdens de vorming zal door de sterke turbulentie in de gasbel, veroorzaakt door het injecteren van het gas uit een relatief kleine opening, groter zijn dan tijdens het opstijgen van de belletjes. Voor kleine inlaatopeningen van het gas in natte-wand-kolommen vindt GREENEWALT (45) een achtmaal grotere stofoverdrachtscoëfficiënt dan bij afwezigheid van een dergelijke turbulentie-bevorderaar. GARNER en SKELLAND (34) vinden in druppelkolommen bij een constante druppeldiameter en vormingstijd van de druppels een sterke toename van de stofoverdrachtscoëfficiënt in de discontinue fase bij een afname van de binnendiameter van de druppeltoevoerbuis.

Bij afwezigheid van een analogie voor het contactproces aan het schuimoppervlak is het nog niet mogelijk om de bijdrage van het schuimoppervlak op de totale stofoverdracht na te gaan. Daar de drijvende kracht voor het stoftransport tussen de fasen aan het schuimoppervlak minimaal is en de contacttijd van het afstromende gas met het oppervlak slechts kort, moet het echter onwaarschijnlijk worden geacht dat, zoals KEYES (64) en SHERWOOD (97) menen, een groot deel van de totale overdracht aan dit grensvlak plaats vindt.

IV. HET SCHOTELRENDEMENT

1. HET PLAATRENDEMENT

In afhankelijkheid van de contacttijd tussen de gas- en vloeistoffase, de circulatie in die fasen en het contactoppervlak per mol gas en vloeistof, is er een grote variatie in de benadering van het evenwicht tussen de van een plaat afstromende fasen. De instelling van het evenwicht hangt bovendien sterk af van de fysische eigenschappen van het te scheiden systeem. Op een ideale of theoretische schotel is volgens definitie de gemiddelde samenstelling van de van een schotel opstijgende damp in fasenevenwicht met de van die schotel afstromende vloeistof. Onder het schotelrendement verstaat men de verhouding tussen het scheidend vermogen van één of n werkelijke schotels en één of n theoretische schotels. Er zijn diverse definities voor het schotelrendement gegeven, waarvan als de meest algemene kunnen worden genoemd het kolomrendement van LEWIS (76) en het schotel- of puntrendement van MURPHREE (80). Het kolomrendement geeft de factor aan waardoor het aantal theoretische schotels gedeeld moet worden om het aantal werkelijke schotels te verkrijgen, waarmee de gewenste scheiding kan worden bewerkstelligd. Dit kolomrendement heeft weinig of geen fundamentele betekenis, daar het bij constant plaatrendement sterk afhankelijk is van de helling van de evenwichtskromme en de refluxverhouding L/V in top en bodemsectie. MURPHREE definieerde het plaatrendement door middel van het contactoppervlak, de contacttijd en de totale stofoverdrachtscoëfficiënt betrokken op de gasfase.

Voor het stoftransport naar of van een volume-eenheid gas, dat door de vloeistof op de plaat stroomt, kan worden geschreven:

$$aN = (c_{n+1} - c_n)g (1 - \varphi) \quad (4.1)$$

waarin N de hoeveelheid stof die per oppervlakte-eenheid wordt overgedragen; a het contactoppervlak per volume-eenheid schuim; c het aantal molen van een component per volume-eenheid gas en φ de schuimdichtheid.

Na differentiatie:

$$\frac{dN}{d\Theta} = \frac{1 - \varphi}{a} \cdot \frac{dc}{d\Theta}, \quad (4.2)$$

waarin

$$\Theta = \frac{h(1 - \varphi)}{G}, \quad (4.3)$$

h de schuimhoogte en G het volume-debiet van het gas per oppervlakte-eenheid van het actieve plaatoppervlak.

Na substitutie van (4.3) in (4.2)

$$\frac{dN}{d\Theta} = \frac{G}{a} \cdot \frac{dc}{dh}.$$

Met behulp van de definitie van de totale stofoverdrachtscoëfficiënt betrokken op de gasfase, $\frac{dN}{d\Theta} = K_{OG}'(c^* - c)$, kan uit bovenstaande vergl. worden afgeleid:

$$\int_{c_{n-1}}^c \left(\frac{dc}{c^* - c} \right)_g = \int_0^h \frac{K_{OG}' a}{G} \cdot dh \quad (4.4)$$

Indien de vloeistof op de plaat zowel in verticale als in horizontale richting volledig wordt gemengd en het contactoppervlak en de stofoverdrachtscoëfficiënt constant zijn met de hoogte, gaat vergl. (4.4) na integratie over in:

$$\ln \left[1 - \left(\frac{c_n - c_{n-1}}{c_n^* - c_{n-1}} \right)_g \right] = - \frac{K_{OG}' a h}{G} = - \frac{K_{OG}' a h O}{V'} \quad (4.5)$$

waarin V' het totaal volume-debiet van het gas en O het actieve plaatoppervlak voorstelt. Voor vergl. (4.5) kan ook worden geschreven:

$$\ln \left(1 - \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \right) = - \frac{K_{OG} a O h}{V} \quad \text{of} \quad \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} = 1 - \exp - \frac{K_{OG} a O h}{V}, \quad (4.6)$$

V is het molaire gasdebiet.

Het MURPHREE-damprendement is nu gedefinieerd als:

$$E_{OG} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad (4.6a)$$

Het is duidelijk dat het MURPHREE-rendement door de vereiste benaderingen nog geen volledige weergave geeft van het contact- en uitwisselingsproces op een schotel.

De afleiding van het MURPHREE-vloeistofrendement verloopt geheel analoog. Stroomt er één volume-eenheid schuim over de plaat, dan geldt voor die volume-eenheid de stofbalans:

$$aN = (c_{n+1} - c_n)l \varphi, \quad (4.7)$$

na differentiatie:

$$\frac{dN}{d\Theta} = - \frac{\varphi}{a} \cdot \frac{dc}{d\Theta} \quad (4.8)$$

De gemiddelde verblijftijd van een vloeistofdeeltje op de plaat is:

$$\Theta = \frac{l b h \varphi}{L'}, \quad (4.9)$$

waarin l = lengte van de plaat; b = breedte van de plaat; L' vloeistofvolumedebiet. Met de definitie voor de totale stofoverdrachtscoëfficiënt betrokken op de vloeistof-fase

$$\frac{dN}{d\Theta} = K_{OL}' (c - c^*)_l,$$

kan uit vergl. (4.8) en (4.9) worden afgeleid:

$$\int_{n+1}^n \left(\frac{dc}{c - c^*} \right)_l = \int_0^l \frac{b h K_{OL}' a}{L'} dl \quad (4.10)$$

Indien K_{OL}' , a en c_l^* weer constant worden genomen gaat vergl. (4.10) na integratie over de gehele schotel over in:

$$E_{OL} = \left(\frac{c_{n+1} - c_n}{c_{n+1} - c_n^*} \right)_l = 1 - \exp - \frac{K_{OL}' a O h}{L'}$$

of wel

$$E_{OL} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x_n^*} = 1 - \exp - \frac{K_{OL} a O h}{L} \quad (4.11)$$

In tegenstelling met het MURPHREE-damprendement heeft het bovenstaande MURPHREE-vloeistofrendement geen enkele fundamentele betekenis. Afgezien van de benadering in K_{OL} is het foutief c_l^* bij de integratie als constant aan te nemen. Tijdens het opstijgen van de dampbellen door de vloeistof heeft er stofoverdracht plaats, waardoor de concentratie in de gasbellen zal veranderen met de hoogte van de bellen in het schuim. Een juiste karakteristiek voor de stofoverdracht in de vloeistoffase kan dus alleen worden verkregen als vergl. (4.10) ook naar de schuimhoogte wordt geïntegreerd. De afleidingen van de damp- en vloeistofrendementen zijn bovendien nog in tegenspraak, daar voor het eerste een volledige menging van de vloeistof op de plaat wordt verondersteld, terwijl voor het vloeistofrendement de integratie alleen kan worden uitgevoerd als de vloeistof zonder menging in horizontale richting over de plaat stroomt.

Voor die gevallen waar een bepaling van het MURPHREE-vloeistofrendement voordelen biedt boven het MURPHREE-gasrendement is het nuttig een betrekking op te stellen tussen E_{OL} en het min of meer fundamentele E_{OG} .

Als de evenwichtskromme over het concentratie-traject van één schotel door een rechte benaderd kan worden, geldt:

$$m = \frac{dy^*}{dx} = \frac{y_n^* - y_n}{x_n - x_n^*}$$

en volgt uit de definities van E_{OG} en E_{OL} :

$$E_{OG} = \frac{\frac{L}{Vm} E_{OL}}{1 + E_{OL} \left(\frac{L}{Vm} - 1 \right)}, \quad (4.12)$$

waarin

$$\frac{L}{V} = \frac{y_n - y_{n-1}}{x_{n+1} - x_n}$$

2. HET PUNTRENDAMENT

Bij de afleiding van het MURPHREE-damprendement werd verondersteld, dat de vloeistof op de plaat volledig wordt gemengd. KIRSCHBAUM (69), GADWA (33), SHILLING, BEYER en WATSON (98) e.a. rapporteren echter op schotels van enkele inches reeds een merkbare concentratie-gradiënt. Bij onvolledige menging zal alleen de vloeistof in de buurt van de overlooppijp dezelfde samenstelling hebben als de vloeistof in de overlooppijp, de overige vloeistof is dan steeds rijker aan de vluchtige component. Het resultaat hiervan kan zijn, dat de damp, die van een bepaalde plaats

van de schotel opstijgt, een hogere concentratie aan de vluchtige component heeft dan de damp in evenwicht met de van de schotel afstromende vloeistof. Voor onvolledige menging heeft E_{OG} dus alleen fundamentele betekenis als de dampconcentraties worden betrokken op één punt van de schotel. Over het algemeen analyseert men echter de vloeistof die van de schotels afstroomt of het dampmengsel vlak onder de schotels en geeft vergl. (4.6a) slechts een overall-rendement of wel een geïntegreerd effect van al de puntrendementen op de plaat weer.

Voor zeefplaten met een diameter van resp. 4.3 en 15.7 inch vond KIRSCHBAUM (66) met het systeem aethanol-water een overall-schotelrendement variërend van 86–128 %. PEAVY en BAKER (84) en KEYES en BYMAN (65) vermelden voor dit systeem op klokken-schotels eveneens rendementen boven de 100 %. SHILLING, BEYER en WATSON analyseerden op een klokkenschotel van $17\frac{1}{4}$ inch zowel de alcoholconcentratie van de op de plaat binnen- en afstromende vloeistof als de samenstelling van de damp vlak onder het centrum van de plaat, direct boven het centrum van de plaat en de vloeistofsamenstelling in het centrum van de plaat. Het puntrendement, berekend uit de monsters van het centrum van de schotel, bleek gemiddeld 85 % te bedragen, terwijl het overallrendement in overeenstemming met de metingen van KIRSCHBAUM e.a. varieerde van 100–150 % (zie figuur 5).

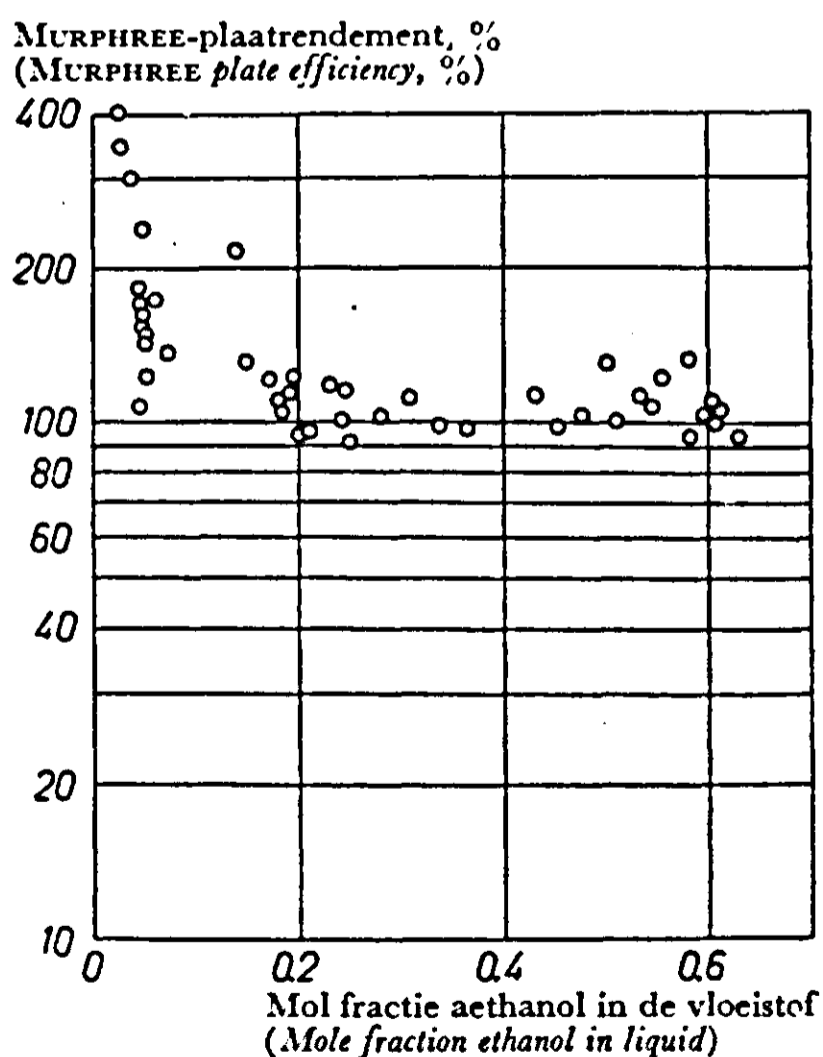
De invloed van de concentratiegradiënt op het schotelrendement is door een aantal onderzoekers bestudeerd (66) (68) (77). LEWIS (77) geeft relaties tussen het punt- en overallrendement voor de drie volgende gevallen:

- I. De damp onder de schotels is volledig gemengd, geen menging in de vloeistof.
- II. De damp stijgt zonder menging van plaat tot plaat, de stromingsrichting op de opeenvolgende platen is afwisselend van richting.
- III. De damp stijgt zonder menging van plaat tot plaat, de vloeistof stroomt op alle platen in dezelfde richting.

Er wordt verondersteld dat: 1° er geen menging van de vloeistof op de schotels plaats vindt; 2° het puntrendement over de gehele schotel constant is; 3° de evenwichts-

FIG. 5.
Invloed van de aethanolconcentratie in aethanol-water op het schotelrendement in een klokkenplaat-kolom. Totale reflux.

FIG. 5.
Effect of ethanol concentration in ethanol-water on plate efficiency in bubble cap column. Total reflux.
SHILLING, BEYER en WATSON (98).



kromme voor het concentratie-interval op de schotel door een rechte kan worden benaderd.

Voor geval I kan voor de betrekking tussen het plaatrendement \tilde{E}_{OG} en het puntrendement E_{OG} worden afgeleid:

$$\tilde{E}_{OG} = \frac{L}{mV} \left\{ \exp \left(E_{OG, I} \frac{mV}{L} \right) - 1 \right\}, \quad (4.13)$$

ofwel

$$E_{OG, I} = \frac{L}{mV} \ln \left(\frac{mV}{L} E_{OG} + 1 \right) \quad (4.14)$$

Het puntrendement kan ook direct uit de x_n en x_{n+1} waarden van de schotels worden berekend m.b.v. de vergl.

$$E_{OG', I} = \frac{L}{V} \int_{n+1}^n \frac{dx}{y^* - Y_{n-1}}, \quad (4.15)$$

waarin Y_{n-1} de gemiddelde samenstelling is van de damp onder de schotel. Het is duidelijk dat in vergl. (4.15) de evenwichtskromme niet door een rechte benaderd hoeft te worden. Voor constante $\frac{dy^*}{dx}$ gaat vergl. (4.15) over in de relatie van LEWIS.

In werkelijkheid treedt er echter altijd enige menging van de vloeistof op en zal het puntrendement ergens tussen de extremen $E_{OG, I}$ en \tilde{E}_{OG} in liggen. Hieruit volgt, dat noch $E_{OG, I}$, noch E_{OG} direct op de stofoverdracht te betrekken zijn en de voorkeur moet worden gegeven aan een relatie, waarin de menggraad van de vloeistof op de schotel kan worden betrokken. Indien er geen menging optreedt, de hoeveelheid vloeistof die tussen twee stroomlijnen stroomt steeds evenredig is met de hoeveelheid damp, die hierdoor opstijgt, en de richting van de dampstroom loodrecht is op die van de vloeistofstroom, kan voor de stofbalans op een schotel worden geschreven:

$$(y' - Y_{n-1}) V dw = -L dx',$$

w verloopt van 0 tot 1 als de vloeistof de gehele plaat doorloopt.

Uit de definitie van E_{OG}

$$y_{n, w'} - Y_{n-1} = E_{OG} (y'_{n^*, w} - Y_{n-1}),$$

en

$$y'_{n^*, w} = mx'_{n, w} + c,$$

volgt

$$y'_{n, w} - Y_{n-1} = E_{OG} (mx'_{n, w} + c - Y_{n-1}),$$

dus

$$(mx'_{n, w} + c - Y_{n-1}) E_{OG} V dw = -L dx'_{n, w} \quad (4.16)$$

Als de damp onder de schotel volledig wordt gemengd en E_{OG} over de gehele schotel constant blijft, gaat vergl. (4.16) na integratie tussen de grenzen x_{n+1} en x_n over in:

$$\ln \frac{x_{n+1} + c - Y_{n-1}}{mx'_{n+1} + c - Y_{n-1}} = E_{OG} \frac{mV}{L},$$

ofwel

$$\exp E_{OG} \frac{mV}{L} = \frac{mx_{n+1} + c - Y_{n-1}}{mx_{n'} + c - Y_{n-1}} = \frac{y_{n+1}^* - Y_{n-1}}{y_{n'}^* - Y_{n-1}} \quad (4.17)$$

daar

$$y_{n'}^* - Y_{n-1} = \frac{1}{E_{OG}} (y_{n'} - Y_{n-1})$$

volgt hieruit voor $y_{n'}$

$$y_{n'} = E_{OG} (y_{n+1}^* - Y_{n-1}) \exp - E_{OG} \frac{mV}{L} + Y_{n-1}. \quad (4.18)$$

Als er geen menging van de vloeistof optreedt, geeft $y_{n'}$ de samenstelling van de damp weer, die bij de overlooppijp van schotel n opstijgt. Uit de definitie van het overall-schotelrendement volgt voor een schotel met lengte l :

$$Y_n = \frac{1}{l} \int_0^l y dl.$$

Bij gedeeltelijke menging zal de concentratie van de damp bij de overlooppijp y_n tussen de extremen $y_{n'}$ en Y_n liggen. De menggraad $1-r$ kan nu als volgt worden gedefinieerd:

$$r = \frac{Y_n - y_n}{Y_n - y_{n'}} \quad (4.19)$$

Uit

$$m = \frac{y_{n+1}^* - y_n^*}{x_{n+1} - x_n} \quad \text{en} \quad \frac{L}{V} = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} \quad (4.20)$$

volgt voor $y_{n+1}^* - Y_{n-1}$

$$y_{n+1}^* - Y_{n-1} = \frac{mV}{L} (Y_n - Y_{n-1}) + (y_n^* - Y_{n-1}) \quad (4.21)$$

Na substitutie van (4.19) en (4.21) in (4.18)

$$\left\{ Y_n - Y_{n-1} - E_{OG} \left[\frac{mV}{L} (Y_n - Y_{n-1}) + (y_n^* - Y_{n-1}) \right] \exp - E_{OG} \frac{mV}{L} \right\} r = Y_{n-1} - y_n$$

Uit de definitie van E_{OG} volgt voor de relatie tussen \bar{E}_{OG} en E_{OG} :

$$\bar{E}_{OG} = \frac{\frac{1}{r} \exp E_{OG} \frac{mV}{L} - 1}{\frac{mV}{L} + \frac{1-r}{r E_{OG}} \exp E_{OG} \frac{mV}{L}} \quad (4.22)$$

Voor volledige menging ($r = 0$) volgt uit vergl. (4.22) $\bar{E}_{OG} = E_{OG}$ bij afwezigheid van menging, ($r = 1$) gaat vergl. (4.22) over in de LEWIS-relatie.

Het is duidelijk dat de menggraad een functie zal zijn van het plaattype; de reflux-verhouding L/V en het quotiënt lengte schotel vloeistofhoogte op de plaat.

Zoals vermeld zijn door SHILLING, BEYER en WATSON voor het systeem aethanol-water op een klokkenschotel met een diameter van $17\frac{1}{4}$ inch zowel de plaat- als punt-

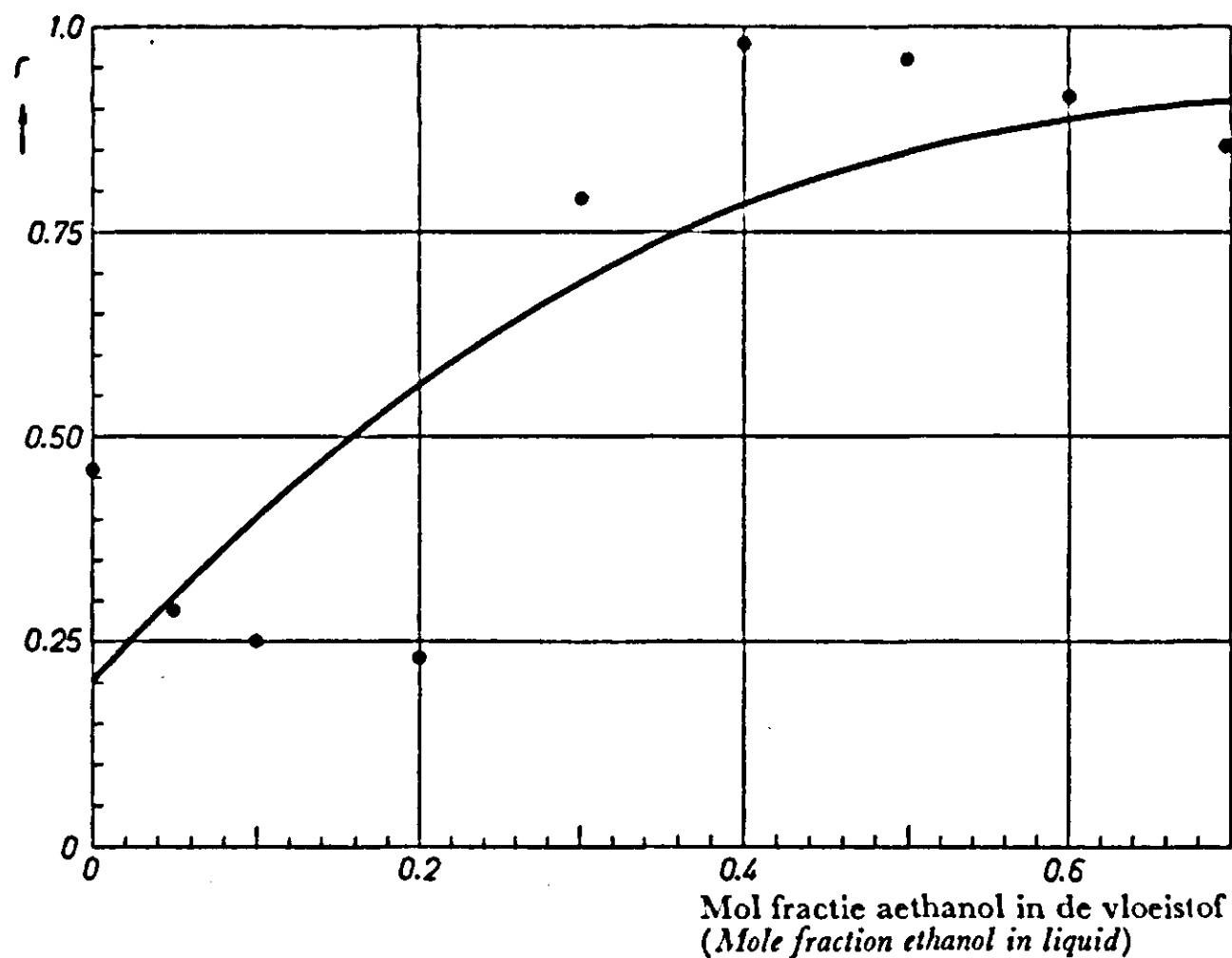


FIG. 6. Invloed van de concentratie op de menggraad van de vloeistof op een klokkenschotel voor het systeem aethanol-water.

FIG. 6. Effect of concentration for ethanol-water on the degree of mixing of the liquid on a bubblecap tray.

rendementen bepaald. Met behulp van vergl. (4.22) is uit deze gegevens de menggraad over het concentratie-traject van 0–70 mol % berekend (zie figuur 6). De gemiddelde waarde van r bleek van 0.2 bij 0 % alcohol geleidelijk toe te nemen tot 0.9 bij 70 %. Voor een constant molair debiet verwacht men ook een afname van de menggraad bij een toename van de alcoholconcentratie, daar de vloeistof bij een toename van de alcoholconcentratie korter op de plaat blijft.

De gevonden variatie is echter wel zeer groot. Door onnauwkeurigheden in de metingen en of evenwichtskromme kunnen echter grote fouten in de berekening van het rendement worden gemaakt.

3. DE OVERDRACHTSEENHEID

Het scheidend vermogen van rectificeerkolommen of van individuele schotels kan ook worden uitgedrukt in het aantal overdrachtseenheden of „number of transfer units”. Deze grootte werd door CHILTON en COLBURN (16) ingevoerd en is gedefinieerd als:

$$N_{OG} = \int_{y_{n-1}}^{y_n} \frac{dy}{y^* - y}$$

Onder restrictie dat de totale stofoverdrachtscoëfficiënt K_{OG} en het contactoppervlak niet veranderen met de schuimhoogte en de verticale menging van de vloeistof op de plaat volledig is, werd voor de bovenstaande integraal afgeleid:

$$N_{OG} = \int_{y_{n-1}}^{y_n} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{K_{OG} ahbl}{V} \quad (4.23)$$

Op analoge wijze kan voor de weerstand voor de stofoverdracht in de gasfase worden afgeleid:

$$N_G = \int_{y_{n-1}}^{y_n} \frac{dy}{y_i - y} = \frac{k_g a h b l}{V} \quad (4.24)$$

De index i heeft betrekking op de concentratie bij het grensvlak.

Bij de afleiding van de weerstand voor de stofoverdracht in de vloeistoffase moet worden verondersteld, dat er geen horizontale menging optreedt.

Uit vergl. (4.7), (4.8) en de definitie voor de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase

$$\frac{dN}{d\Theta} = k_l(c - c_i)l$$

volgt na integratie:

$$N_L = \int_{x_{n+1}}^{x_n} \frac{dx}{x - x_i} = \frac{k_l a h b l}{L} \quad (4.25)$$

Volgens vergl. (3.11) kan nu voor de relatie tussen N_{OG} , N_G en N_L worden geschreven:

$$\frac{1}{N_{OG}} = \frac{1}{N_G} + \frac{mV/L}{N_L} \quad (4.26)$$

Indien de stofoverdracht is betrokken op concentraties in molen per volume-eenheid, geven V en L het gas- en vloeistof-volumedebiet weer en geldt voor m :

$$m = \frac{dy^*}{dx} \cdot \frac{p M_L}{\rho_l z R T}$$

Als V en L uitgedrukt worden in molen per tijdseenheid, is m de helling van de evenwichtskromme over het concentratie-traject onder beschouwing.

De onderstelling k_g constant in de afleiding van het MURPHREE-damprendement en het aantal overdrachtseenheden, geeft in rectificatiekolommen een verkeerd beeld van de invloed van de schuimhoogte op het schotelrendement. Zoals in Hoofdstuk V nader behandeld wordt, is in rectificatiekolommen de weerstand voor de stofoverdracht in de gasfase nl. dominant. Uit Hoofdstuk III is gebleken, dat k_g in het laminaire gebied voor zowel starre bellen als voor bellen met inwendige circulatie afneemt met de verblijftijd van de bel in de schuimmassa. Ook in het turbulente gebied zal er, indien er slechts weinig lek tussen de bellen plaats vindt, een circulatiestroming in de bellen optreden en de drijvende kracht voor het stoftransport bij het grensvlak geringer zijn dan de drijvende kracht betrokken op de grensvlakconcentratie en de gemiddelde concentratie in de gasbel. Eerst ver boven het kritisch gasdebiet, waar het waarschijnlijk kan worden geacht, dat het gas uit de perforaties in de plaat door open gaszuilen opstijgt, zal k_g evenals in natte-wand-kolommen onafhankelijk zijn van de contacttijd. Het is duidelijk, dat ook de relatie tussen de overdrachtseenheden bij een verandering van k_g met de contacttijd niet meer geldig is.

GERSTER, BONNET en HESS (40) bepaalden N_g voor het systeem lucht-water op een klokkenschotel met een diameter van 13 inch. In grafiek 7 is N_G voor dit systeem dubbel logaritmisch uitgezet tegen de schuimhoogte h met de gassnelheid G als para-

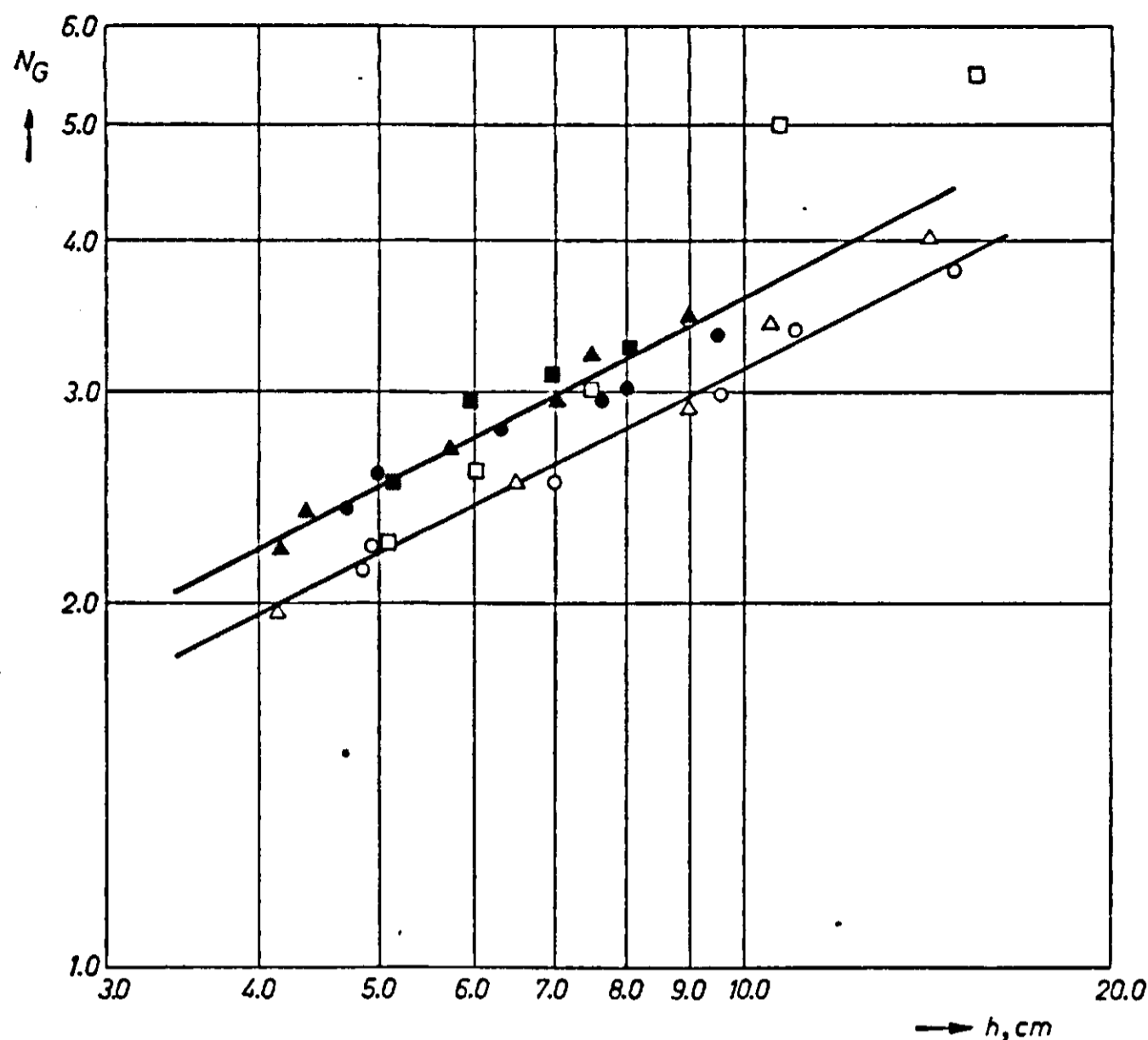


FIG. 7.
Invloed van de schuimhoogte op het aantal overdrachtseenheden in de gasfase voor een klokkenplaat.

FIG. 7.
Effect of foamheight on bubblecap tray upon the number of gasphase transfer units.

Hoogte overlooprand, cm outlet weirheight, cm	Dampsnelheid G vapour velocity	cm/sec cm/sec
5.7	25.4	45.7
8.25	▲	△
10.15	●	○
	■	□

meter. Uit de grafiek blijkt N_G bij constante schuimdichtheid toe te nemen met de schuimhoogte tot de macht 0.5. De gasdebieten per perforatie bedragen 414 en 780 cm^3/sec resp. BAKOWSKI vindt voor een plaat met slechts één cap een kritisch gasdebiet bij 50 cm^3/sec gat. Aangezien het plaatoppervlak tussen de caps op de schotel van GERSTER 72 % is van het vrije plaatoppervlak, zal er bij de genoemde debieten, welke het kritisch gasdebiet vele malen overschrijden, een aanzienlijke lek optreden. Voor dezelfde schotel is in grafiek 8 de invloed van de schuimhoogte bij constant gasdebiet en de invloed van het vloeistofdebiet op het aantal overdrachtseenheden in de vloeistoffase weergegeven. In tegenstelling met N_G blijkt N_L evenredig te zijn met de schuimhoogte in het kwadraat.

De afleiding van N_L is exact, daar uit diverse experimenten is gebleken, dat er inderdaad geen verticale concentratiegradiënt in de vloeistof op de schotels aanwezig is. De onderstelling k_l constant met de contacttijd wordt bevestigd door de metingen met vloeistof-vloeistofextractie in druppelkolommen. De toename van N_l met de schuimhoogte in het kwadraat is dientengevolge alleen mogelijk, als het contactoppervlak toeneemt met de hoogte en/of de vloeistoffilm om de gasbellen dunner wordt bij een toename van de schuimhoogte. Door de kinetische energie van het gas is de werkelijke schuimdichtheid op de plaat groter dan de experimenteel bepaalde dichtheid φ . Deze kinetische energie is uiteraard onafhankelijk van de schuimhoogte

FIG. 8. Invloed van de schuimhoogte en het vloeistofdebiet op de lengte van een overdrachtseenheid in de vloeistoffase op een klokkenplaat.

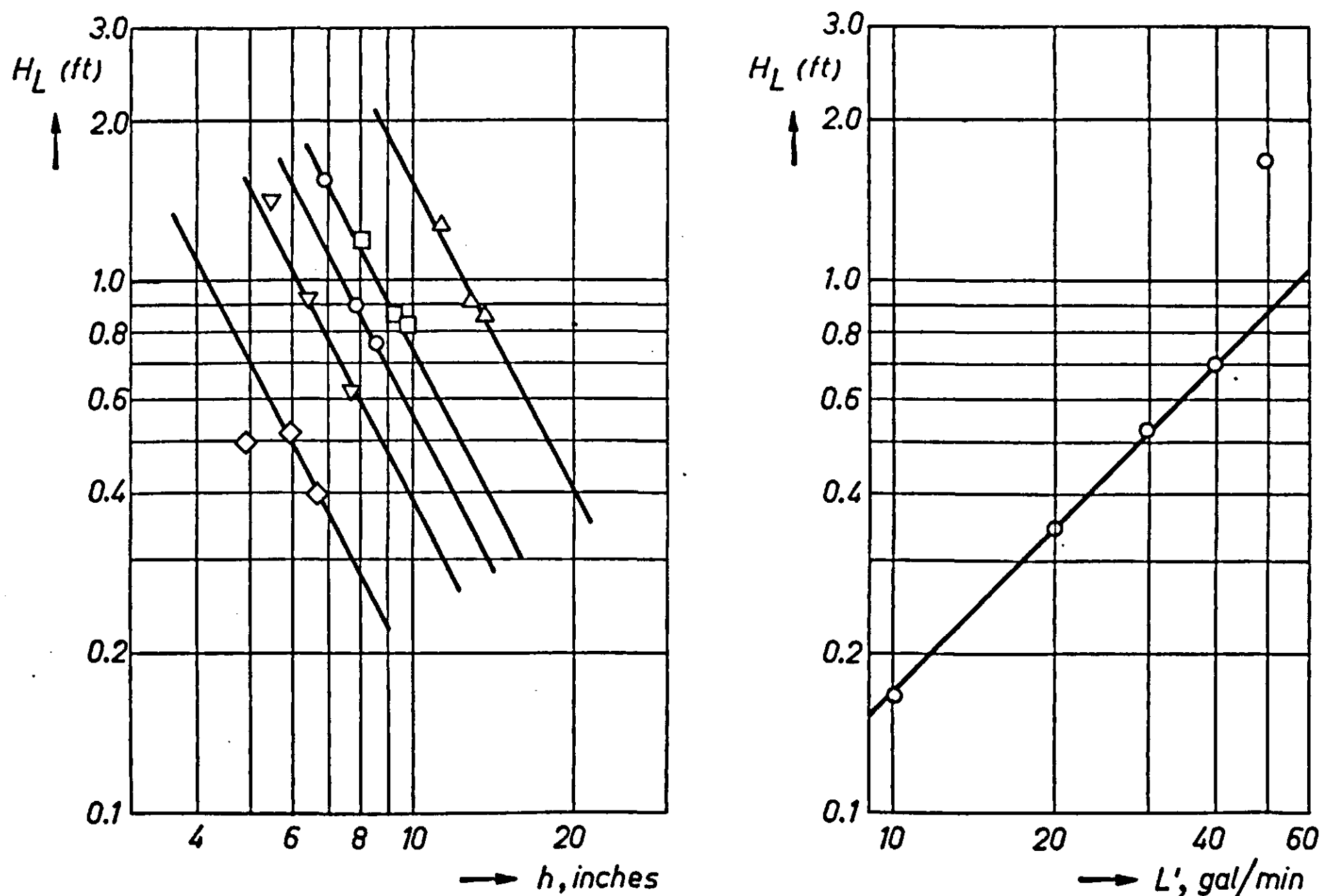


FIG. 8. Effect of foamheight and liquid rate on bubblecap tray upon the length of a liquid phase transfer unit.

Vloeistofdebiet over de plaat, gal./min.
(Clear liquid rate, gal./min).

10 \diamond ; 20 ∇ ; 30 \circ ; 40 \square ; 50 \triangle .

op de plaat, waaruit kan worden afgeleid, dat voor een constante waarde van ϕ en een constant gasdebiet de werkelijke schuimdichtheid zal afnemen met de schuimhoogte. Bij een afname van de schuimdichtheid kan worden verwacht, dat de vloeistoffilm om de gasbellen of gaszuilen dunner wordt en k_l toeneemt. Het effect van de toename van k_l op N_l moet in dit geval sterker zijn dan de hiermee gepaard gaande afname van het contactoppervlak. Volgens KRONIG en BRINK is N_G alleen voor zeer korte verblijftijden evenredig met de contacttijd of de schuimhoogte tot de macht 0.5 (zie fig. 3) en is N_G bij lange verblijftijden evenredig met de schuimhoogte. Een toename van N_G met de schuimhoogte tot de macht 0.5 is in dit licht bezien dus alleen mogelijk als het contactoppervlak constant blijft of afneemt met de schuimhoogte. Uit de metingen van GERSTER, BONNET en HESS kunnen wij nu de volgende conclusies trekken:

1. Bij constant gasdebiet is het product $k_l a$ evenredig met de schuimhoogte. Voor systemen waar de weerstand voor de stofoverdracht in de vloeistoffase dominant is, heeft een geringe verhoging van de overlooppijp dus een sterke toename van de stofoverdracht tot gevolg.
2. Het product $k_g a$ is evenredig met de schuimhoogte tot de macht 0.5.

Als mogelijkheden voor de afname van $k_g a$ met de schuimhoogte kunnen worden genoemd:

- a. Het contactoppervlak neemt af met de schuimhoogte tot de macht 0.5.
- b. Er treden dusdanige circulatiestromingen in de gasbellen op, dat de stofoverdracht in de gasfase op analoge wijze door de contacttijd wordt beïnvloed als werd afgeleid door KRONIG en BRINK uit de stroomfunctie van HADAMARD. De consequentie hiervan moet zijn, dat zelfs bij debieten die het kritisch gasdebiet volgens BAKOWSKI vele malen overschrijden en er dus een sterke gaslek tussen de bellen onderling kan optreden, er nog geen sprake kan zijn van een „wetted-wall” uitwisseling.
- c. De stofoverdracht in de gasfase en dientengevolge ook het schotelrendement neemt af met een afname van de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen.
- d. Een samenwerking van de genoemde punten.

GERSTER en medewerkers menen de invloed van de schuimhoogte op k_g te kunnen verklaren met de theorie van HIGBIE, daar ook uit de formule van HIGBIE een exponent 0.5 voor de contacttijd of in dit geval de schuimhoogte volgt. Uit het volgende zal echter blijken, dat deze theorie niet op de dampfase van rectificatieschotels kan worden toegepast en de interpretatie van de formule van HIGBIE bovendien foutief is.

Bij het opstijgen van gasbellen in een vloeistofmilieu kan men zich voorstellen, dat het gas aan de top van de bel, door de wrijving welke het grensvlak ondervindt met vloeistof, zich ten opzichte van de kern van de bel langs het grensvlak naar de onderzijde van de bel beweegt om van daar weer naar boven te stromen. Ter illustratie zijn in fig. 9 de stroomlijnen in een verticaal vlak door de as van de opstijgende gasbel getekend, welke volgens de theorie van HADAMARD voorkomen in een bel met volledige circulatie. De penetratietheorie van HIGBIE kan op dit geval worden toegepast, als de doordringsdiepte van de moleculaire diffusie in de semi-stagnante gaslaag gering is ten opzichte van de diepte waar de snelheid van de gaslaag aanmerkelijk gaat afwijken van de grensvlaksnelheid. Aan deze voorwaarde wordt voldaan, als de fractie niet overgedragen stof, F , betrokken op de theoretisch mogelijke overdracht, zoals deze volgt uit de afleiding van KRONIG en BRINK, van dezelfde orde van grootte is als de F uit de vergl. van BARRER. Wordt in eerste benadering aangenomen, dat het beschikbare oppervlak voor de gasstroom in het schuim evenredig met met $1 - \varphi$, dan is bij afwezigheid van gaslek tussen de bellen onderling de stijgsnelheid van de bellen

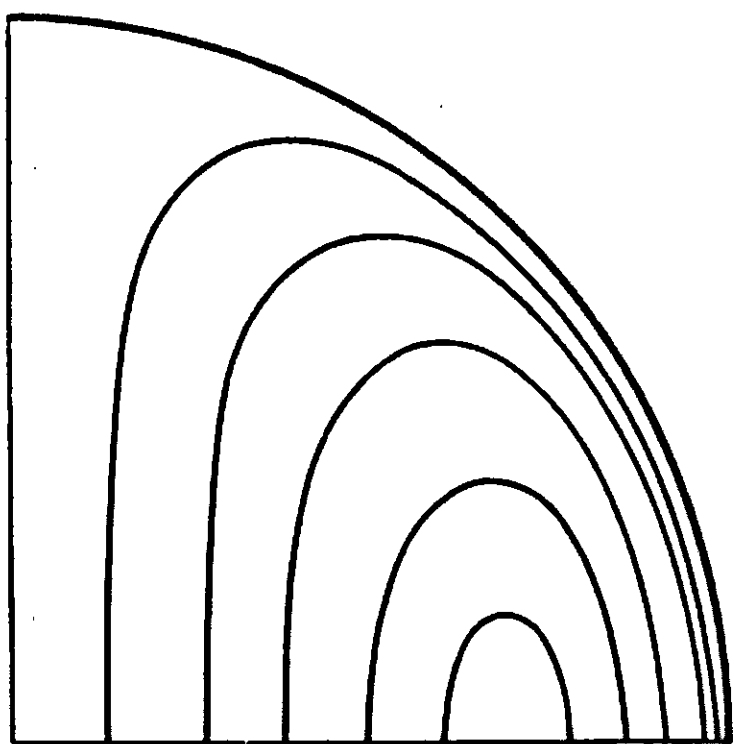


FIG. 9.
Stroomlijnen in een verticaal vlak door de as van een opstijgende gasbel.

FIG. 9.
Streamlines in a vertical plain through the axis of an ascending bubble.

gelijk aan $\frac{G}{1-\varphi}$. Bij een debiet van 0.8 ft/sec volgt uit grafiek 2 een schuimdichtheid 0.45, dus de stijgsnelheid van de bellen is gelijk aan $\frac{0.8 \times 30.48}{1-0.45} = 44.4$ cm/sec. Wordt als straal aangenomen 0.5 cm, dan is de levensduur van de semi-stagnante gaslaag ongeveer $\frac{1.0}{44.4} = 0.0225$ sec. De diffusieconstante voor water in lucht is 0.256 cm²/sec, dus $\frac{D\Theta}{r^2} = 0.023$. Uit deze waarde volgt voor F volgens KRONIG en BRINK 0.35 en volgens BARRER 0.49. Dit grote verschil (40 %), veroorzaakt door de zeer grote diffusie-snelheden in gassen, illustreert duidelijk dat de vergl. van HIGBIE niet op de stofoverdracht in gasbellen kan worden toegepast. Bij geldigheid van HIGBIE zou N_G bovendien slechts evenredig zijn met $\left(\frac{v_b}{2r}\right)^{0.5}$, welke quotiënt geenszins verband houdt met de schuimhoogte.

Om nu de stofoverdracht in de vloeistoffase van separaat opstijgende bellen te kunnen vergelijken met de stofoverdracht in de vloeistoffase op rectificatieplaten, is uit vergl. (4.25) het quotiënt $\left(\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}\right)_l$ afgeleid.

Bevinden zich n bellen in 1 cm³ schuim, dan is het totale gasvolume per cm³ schuim $\frac{4}{3} \pi r^3 n$ en kan voor water volgens de definitie van de schuimdichtheid worden gesteld $(1-\varphi) = \frac{4}{3} \pi r^3 n$. Voor het contactoppervlak per cm³ schuim volgt hieruit:

$$a = 4\pi r^2 n = \frac{3(1-\varphi)}{r} \quad (4.27)$$

De snelheid van het gas v_b ten opzichte van de vloeistof in het schuim is $\frac{G}{1-\varphi}$. (4.28)

Na substitutie van (4.27) en (4.28) in (4.25) kan voor het quotiënt $\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}$ worden geschreven:

$$\left(\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}\right)_l = \frac{N_L L' \delta^{1.5}}{6 b h l [(1-\varphi) D G]^{0.5}} \quad (4.29)$$

Bij een gassnelheid van 35 cm/sec, betrokken op het plaatoppervlak, volgt uit de metingen van GERSTER voor $\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}$ een waarde $10 \delta^{1.5}$. Wordt als minimum beldiameter 1 cm genomen, dan is het quotiënt minimaal 10, terwijl TALSMA uit de metingen van GUYER en PFISTER over de absorbtie van CO₂-bellen in water een maximale waarde 0.96 berekent.

V. INVLOED VAN DE CONCENTRATIE OP HET SCHOTELRENDEMENT

1. LITERATUUR

Vele onderzoekers hebben getracht de invloed van de concentratie op het schotelrendement na te gaan. De invloed van de menggraad van de vloeistof op de platen, welke afhankelijk is van het type plaat en de afmetingen van de plaat, wordt bij deze onderzoeken echter niet in rekening gebracht. Een verwaarlozing van dit effect maakt, dat de resultaten van de verschillende onderzoekers niet of slechts in beperkte mate met elkaar vergelijkbaar zijn.

PETERS (89) vond voor aethylalcohol-water op zeef- en klokkenplaten een afname van het rendement bij toenemende alcoholconcentratie. CAREY, GRISWOLD, LEWIS en MCADAMS (10) vonden voor hetzelfde systeem op klokkenplaten geen verandering van het rendement. Voor het systeem benzeen-tolueen echter constateerden zij een toename van 60 naar 70 % in het lage concentratiegebied, een gelijkblijvend rendement voor concentraties van 20 tot 80 mol % en wederom een rendementstoename bij hoge concentraties. Geen verandering van het rendement met de concentratie voor de systemen methylalcohol-water, aethylalcohol-water en enige andere binaire systemen werd waargenomen door GADWA (32), UCHIDA en MATSUMOTO (106) en RHODES en SLACKMAN (93).

KIRSCHBAUM (69, 71) vond voor aethylalcohol-water in een zeefplaatkolom een maximumrendement bij ca 40 mol % alcohol en voor hetzelfde systeem op een klokkenschotel een maximum bij ca 60 mol %. KEYES en BYMAN (65) rapporteerden voor dit systeem op klokkenschotels een sterke rendementstoename van 5 tot ongeveer 85 % bij een concentratieverandering van 0 tot 10 mol % alcohol en een afname van het rendement in de buurt van de azeotroop. Een zeer sterke rendementsafname bij de azeotroop werd door LANGDON en KEYES (75) waargenomen voor isopropanol-water; tussen 18 en 55 mol % alcohol bleef het rendement echter vrijwel constant. GERSTER, KOFFOLT en WITHROW (37, 38) vonden voor het systeem methanol-water op een klokkenschotel een sterke variatie van het rendement met de helling van de evenwichtskromme. Een verandering van het rendement met de concentratie in drie componenten systemen wordt vermeld door MELVIN NORD (82). Bij een onderzoek naar de invloed van het gasdebiet op het schotelrendement vond KIRSCHBAUM (70) een verandering van de concentratie-invloed bij een verandering van het gasdebiet; ook hier echter weer een sterke rendementsafname bij de extremen van het concentratietraject. Een slechts geringe verandering van het rendement vonden GRISWOLD en STEWART (46) voor het systeem benzeen-tolueen op een klokkenschotel. Geen concentratie-invloed voor de systemen aethylalcohol-water, methanol-water, aceton-water en tetrachloorkoolstof-tolueen werd waargenomen door NANDI en KARIM (81) in een zeefplatenkolom. O'CONNELL (18) vond een sterke afname van het rendement met een toename van de viscositeit van het systeem. WILLIAMS, STIGGER en NICKOLS (111) bepaalden het MURPHREE-plaatrendement voor de systemen aethylalcohol-water, methanol-water, benzeen-tolueen, benzeen-tetrachloorkoolstof, acetaldehyde-water, aceton-water, methylaethylketon-water en tolueen-pentaaen. Een redelijk onderling verband tussen het rendement van elk dezer systemen werd door hen verkregen door het rendement uit te zetten tegen het product van de relatieve vluchtigheid en de viscositeit van de vloeistof. Een sterke verandering van het rendement met de concentratie

voor aethylalcohol-water werd waargenomen door PERTIERRA (88). SHILLING, BEYER en WATSON (98) vonden een sterke afname van het plaatrendement voor aethylalcohol-water op een klokkenschotel bij geringe alcoholconcentraties; de door hen experimenteel bepaalde puntrendementen bleken echter concentratie-onafhankelijk te zijn.

DIMICK en SIMONE (22) bepaalden in een laboratoriumzeefplaatkolom met 40 schotels het percentage phenol, dat uit een 0.005 gew. % phenol in watervoeding kan worden teruggewonnen in het destillaat bij diverse refluxverhoudingen (zie tabel 3). Teneinde ook enige gegevens te verkrijgen over het scheidend vermogen bij deze zeer lage concentraties, zijn door ons de gemiddelde schotelrendementen uit de metingen van DIMICK berekend. In tabel 4 zijn de uit tabel 3 berekende refluxverhoudingen in top- en bodemsectie en molaire samenstellingen van destillaat en residu samengevat. Daar bij eindige reflux een geringe fout in de evenwichtskromme reeds een grote fout

TABEL 3. Het scheidend vermogen van een laboratorium-zeefplaatkolom met 40 schotels voor het systeem phenol-water. Phenolconcentratie in de voeding is 0.005 gew. %

(a) = betrokken op de voeding

(b) = schotels zijn genummerd vanaf de ketel

(c) = bepaald nadat een stationaire toestand in de kolom was bereikt

(d) = kolom met 20 schotels

Meting	Reboiling cm ³ /uur	Voeding cm ³ /uur	Destillaat-afvoer % (a)	No. voeding plaat (b)	% phenol terug- gewonnen in het destillaat
1	950	940	7.2	30	87
2	950	940	5.0	30	84
3	950	940	3.0	30	82
4	950	940	7.2	20	87
5	950	940	5.0	20	83
6	950	940	3.0	20	83
7	950	940	5.2	10	75
8	950	940	3.4	10	73
9	475	470	7.0	20	87
10	985	980	6.0	20	84
11	985	485	5.5	20	87
12	985	1500	4.5	20	65
13 (d)	950	940	6.2	10	71

TABEL 3. *Operating characteristics of a continuous-feed, 40-sieve plate column. Phenol concentration in feed is 0.005 wt %, DIMICK and SIMONE (22)*

TABEL 4. Berekende waarden uit tabel 3 van de refluxverhouding en de destillaat- en residu-concentraties

Meting	V_t, V_b mol/uur	L_t mol/uur	L_b mol/uur	L_t/V_t	L_b/V_b	mol fractie phenol $\times 10^4$	
						in dest.	in res.
2	50.5	48.1	98.7	0.953	1.95	1.61	0.0161
5	50.5	48.1	98.7	0.953	1.95	1.59	0.0171
7	50.5	48.0	98.0	0.951	1.94	1.38	0.0252
12	52.4	48.8	128.5	0.933	2.45	1.38	0.0352
13	50.5	47.5	97.5	0.940	1.93	1.10	0.0296

TABEL 4. *Calculated values from table 3 of the reflux ratio and distillate- and residue concentrations*

in het schotelrendement bewerkstelligt, werd door ons direct uit de metingen van DIMICK een minimumwaarde van de relatieve vluchtigheid berekend. Wordt nl. verondersteld, dat bij meting 12 de quotiënten $L_t/V_t = 0.933$ en $L_b/V_b = 2.45$ de minimum reflux weergegeven, dan kan uit het snijpunt van de twee werklijnen de evenwichtsconstante en de relatieve vluchtigheid worden berekend. Volgens deze methode werd voor α de waarde 1.93 berekend. Uit de evenwichtsconstanten van E. KIRSCHBAUM (66) volgt door grafische extrapolatie van de relatieve vluchtigheden naar concentratie 0 een waarde van ca 2. Met $\alpha = 1.93$ zijn vervolgens voor de metingen 2, 5, 7 en 13 MCCABE-THIELE-diagrammen geconstrueerd, waarin bij inachtnaam van het gegeven aantal schotels in de top en bodemsectie de werkelijke schotels volgens de methode van BAKER-STOCKHARDT (1) zijn getekend. Voor alle metingen bleek het schotelrendement ca 50 % te bedragen. Het is duidelijk, dat het werkelijke schotelrendement zeker lager zal zijn.

2. INVLOED VAN DE HELLING VAN DE EVENWICHTSKROMME OP HET SCHOTELRENDEMENT

Voor de betrekking tussen het MURPHREE-plaatrendement en het MURPHREE-puntrendement werd afgeleid:

$$\bar{E}_{OG} = \frac{\frac{1}{r} \exp E_{OG} \frac{mV}{L} - 1}{\frac{mV}{L} + \frac{1-r}{r E_{OG}} \exp E_{OG} \frac{mV}{L}}$$

De helling van de evenwichtskromme is een functie van de concentratie; de invloed van de concentratie op het plaatrendement zal dientengevolge groter zijn naarmate de variatie van m met de concentratie en het quotiënt V/L toenemen en de menggraad $1-r$ afneemt. De menggraad neemt af met een toename van het schoteloppervlak, een toename van het vloeistofvolumedebiet en een afname van het gasdebiet.

Het puntrendement zelf zal echter ook veranderen met de concentratie. Zeer goed wordt de concentratie-invloed tot uitdrukking gebracht in de betrekking tussen het MURPHREE-puntrendement en de overdrachtseenheden in de gas- en vloeistoffase.

$$\frac{1}{-\ln(1 - E_{OG})} = \frac{1}{N_G} + \frac{mV/L}{N_L} \text{ of } \frac{1}{-\ln(1 - E_{OG})} = \frac{1}{N_G} \left(1 + m \frac{k_g}{k_l} \right) \quad (5.1)$$

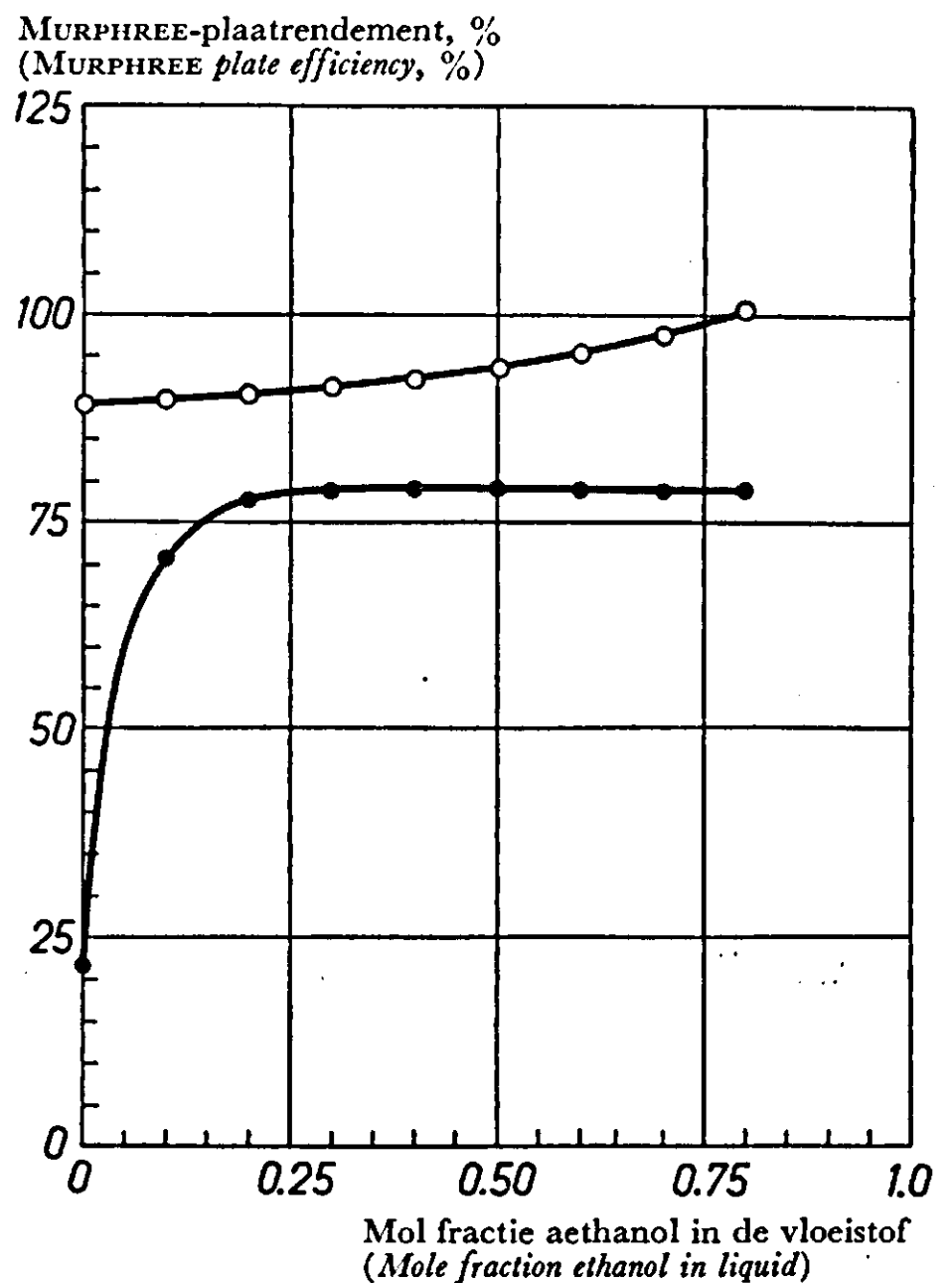
Als de weerstand voor de stofoverdracht in de vloeistoffase niet verwaarloosbaar is ten opzichte van de weerstand voor de stofoverdracht in de gasfase, neemt het puntrendement volgens bovenstaande vergelijking toe met een afname van de helling van de evenwichtskromme. Worden de stofoverdrachtscoëfficiënten k_g en k_l nu in eerste benadering als constant beschouwd, dan blijkt de helling van de evenwichtskromme op het plaat- en op het puntrendement een tegengestelde werking uit te oefenen.

Ter illustratie is het plaatrendement berekend voor het systeem aethylalcohol-water bij totale reflux. Het quotiënt N_L/N_G is willekeurig gekozen. In fig. 10 geeft de bovenste curve de variatie van het plaatrendement met de concentratie weer als er geen menging van de vloeistof optreedt; de onderste curve geeft de variatie weer bij volledige menging. Uit de figuur blijkt, dat op platen waar de menging onvolledig is, het plaatrendement vrijwel onafhankelijk kan zijn van de concentratie, en het plaatrendement op zeer kleine schotels, het puntrendement, zeer sterk concentratiegevoelig

FIG. 10.
Verandering van het plaatrendement met de concentratie voor het systeem aethanol-water, indien de stofoverdrachtscoëfficiënten k_g en k_l constant zijn.

FIG. 10.
Effect of concentration upon the plate efficiency for ethanol-water if the mass transfer coefficients are constant).

- geen horizontale menging van de vloeistof op de plaat (no mixing in horizontal direction of the liquid on the tray).
- volledige horizontale menging van de vloeistof op de plaat (complete mixing in horizontal direction of the liquid on the tray).



is. Het effect wordt uiteraard nog sterker bij eindige reflux. Deze grote invloed van het plaattype en de grootte van de plaat wordt wel zeer duidelijk geïllustreerd door de schijnbaar tegenstrijdige resultaten over de invloed van de concentratie op het schotelrendement zoals deze in de literatuur worden opgegeven.

3. INVLOED VAN DE CONCENTRATIE OP DE STOFOVERDRACHTSCOËFFICIËNTEN

De gasfase. Indien de stroomfunctie van HADAMARD kan worden toegepast op de gasbellen, neemt k_g voor een zeer korte verblijftijd van de bel in het vloeistofmilieu toe met de diffusieconstante tot de macht 0.5. Voor een lange verblijftijd neemt k_g recht evenredig toe met de diffusie constante en geldt bij benadering de betrekking (97)

$$k_g = \frac{D_g P}{z R T}, \quad (5.2)$$

waarin z de dikte van de film, waarin de weerstand voor de stofoverdracht door diffusie gelijk is aan de weerstand voor de stofoverdracht in de gehele gasfase.

Volgens de analogie van CHILTON-COLBURN is k_g recht evenredig met het kengetal van SCHMIDT, $\frac{\eta}{\rho D}$, tot de macht -0.67 . De verandering van D_g met de concentratie volgt uit de kinetische gastheorie (41):

$$D_g = c \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2}}{p (V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \quad (5.3)$$

De vloeistoffase. Zoals onder Hoofdstuk III nader werd uiteengezet, neemt de

stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase volgens de vergl. van HIGBIE toe met de diffusieconstante tot de macht 0.5. Ook buiten het gebied waar deze vergl. exact geldt, werd door TALSMA een bevredigende correlatie tussen verschillende systemen door een exponent 0.5 gevonden. Volgens de analogie van CHILTON-COLBURN neemt k_l weer toe met $Sc^{-2/3}$.

Uit het voorgaande blijkt, dat het niet duidelijk is welke waarde aan de diffusieconstante of het getal van SCHMIDT moet worden toegekend; het is echter wel zeker, dat k_g en k_l toenemen met een afname van het kengetal van SCHMIDT.

Met behulp van de correlaties van WILKE (110) kan de invloed van de concentratie op D_l worden afgeleid uit de vergelijking van STOKES-EINSTEIN,

$$D_l = \frac{k_s T}{6\pi r \eta} \quad (5.4)$$

FIG. 11
Invloed van de helling van de evenwichtskromme m en de reciprook van de helling van de werklijn V/L op de lengte van een overdrachtseenheid, betrokken op de gasfase voor het systeem methanol-water in een vulkolom. Klein concentratie-traject.

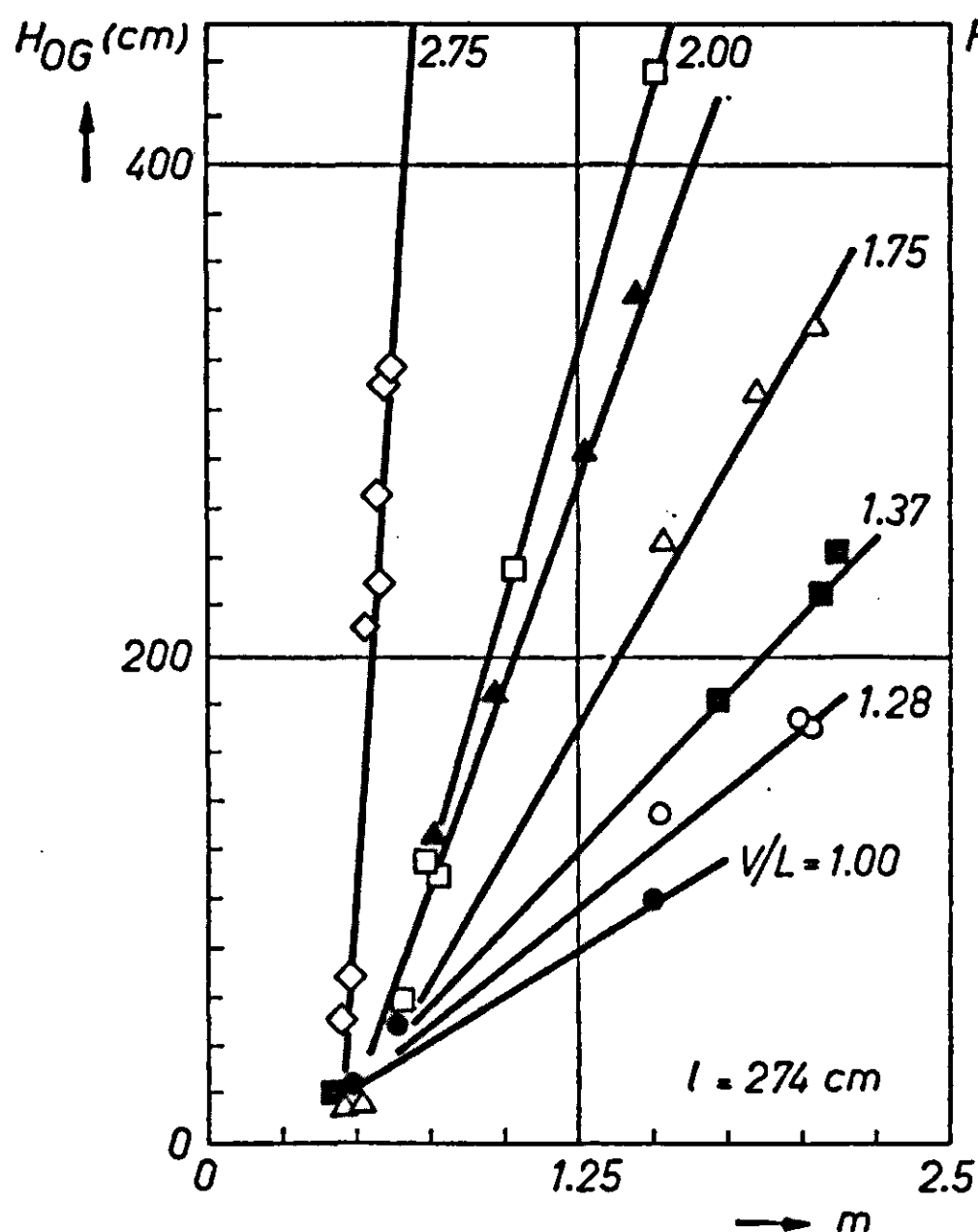


FIG. 11
Effect of slope of equilibrium curve m and reciprocal of slope of operating line V/L upon the length of an overall gasphase transfer unit for methanol-water in a packed tower. Small concentration range. DUNCAN, KOFFOLT and WITHROW (27).

FIG. 12
Invloed van de helling van de evenwichtskromme m en de reciprook van de helling van de werklijn V/L op de lengte van een overdrachtseenheid, betrokken op de gasfase voor het systeem methanol-water in een vulkolom. Groot concentratie-traject.

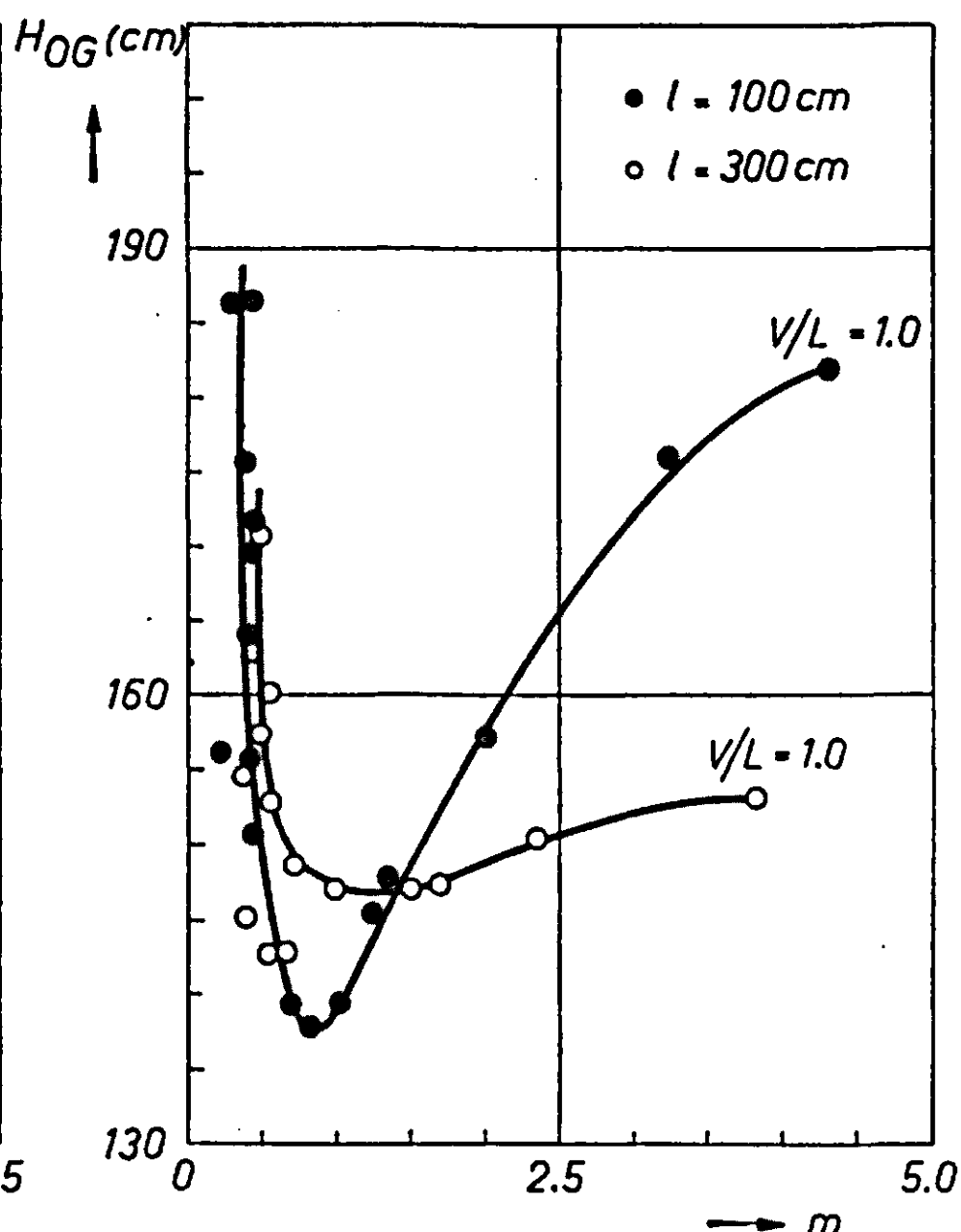


FIG. 12.
Effect of slope of equilibrium curve m and reciprocal of slope of operating line V/L upon the length of an overall gasphase transfer unit for methanol-water in a packed tower. Large concentration range. STORROW (101).

Het is duidelijk, dat voor constante waarden van k_g en k_l het verband tussen de reciprook van de overdrachtseenheid N_{OG} en m lineair moet zijn. Daar de menggraad in vul- of natte-wand-kolommen geen rol speelt, zijn metingen in dit type kolommen uitermate geschikt om de invloed van de concentratie op de stofoverdracht na te gaan. In fig. 11 is de lengte van een overdrachtseenheid ($H_{OG} = l/N_{OG}$, waarin l de kolomlengte), zoals deze is berekend uit de metingen van DUNCAN, KOFFOLT en WITHROW (27) over een klein concentratie-traject van het systeem methanol-water in een vulkolom, uitgezet tegen de helling van de evenwichtskromme met het quotiënt V/L als parameter. Voor eenzelfde kolomtype zijn in fig. 12 de methanol-watermetingen uitgezet van STORROW (101), welke over het gehele concentratie-traject werden uitgebreid. Hieruit blijkt, dat het verband tussen H_{OG} en m over een groot concentratie-gebied geenszins lineair is en de variaties van k_g en k_l met de concentratie terdege hun invloed doen gelden.

De sterke afname van het plaatrendement voor aethylalcohol-water bij zeer lage concentraties en in de buurt van de azeotroop, zoals dit werd waargenomen door KEYES en BYMAN (65) en KIRSCHBAUM (70) (zie fig. 13) en de rendementsafname bij de azeotroop van isopropanol-water (LANGDON en KEYES (75)) laat zich door het voorgaande echter niet verklaren. Een afname van het rendement tot ca 5 % bij enkele procenten alcohol is alleen mogelijk, als de weerstand voor de stofoverdracht in de

FIG. 13.
Invloed van de concentratie op het plaatrendement voor het systeem aethanol-water.

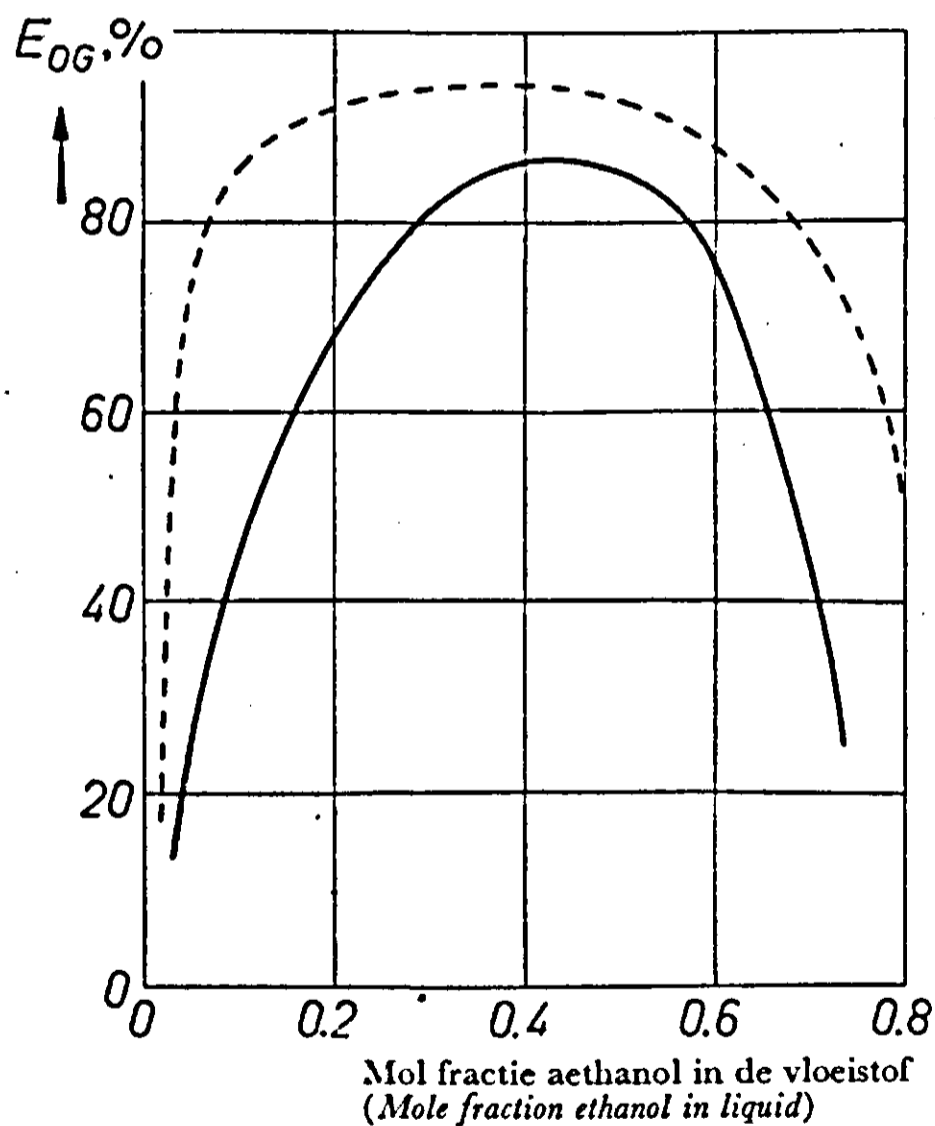


FIG. 13.
Effect of concentration on plate efficiency for ethanol-water.
----- KIRSCHBAUM (70)
———— KEYES and BYMAN (65)

FIG. 14.
Fysische eigenschappen van aethanol-water-mengsels bij kookpunt.

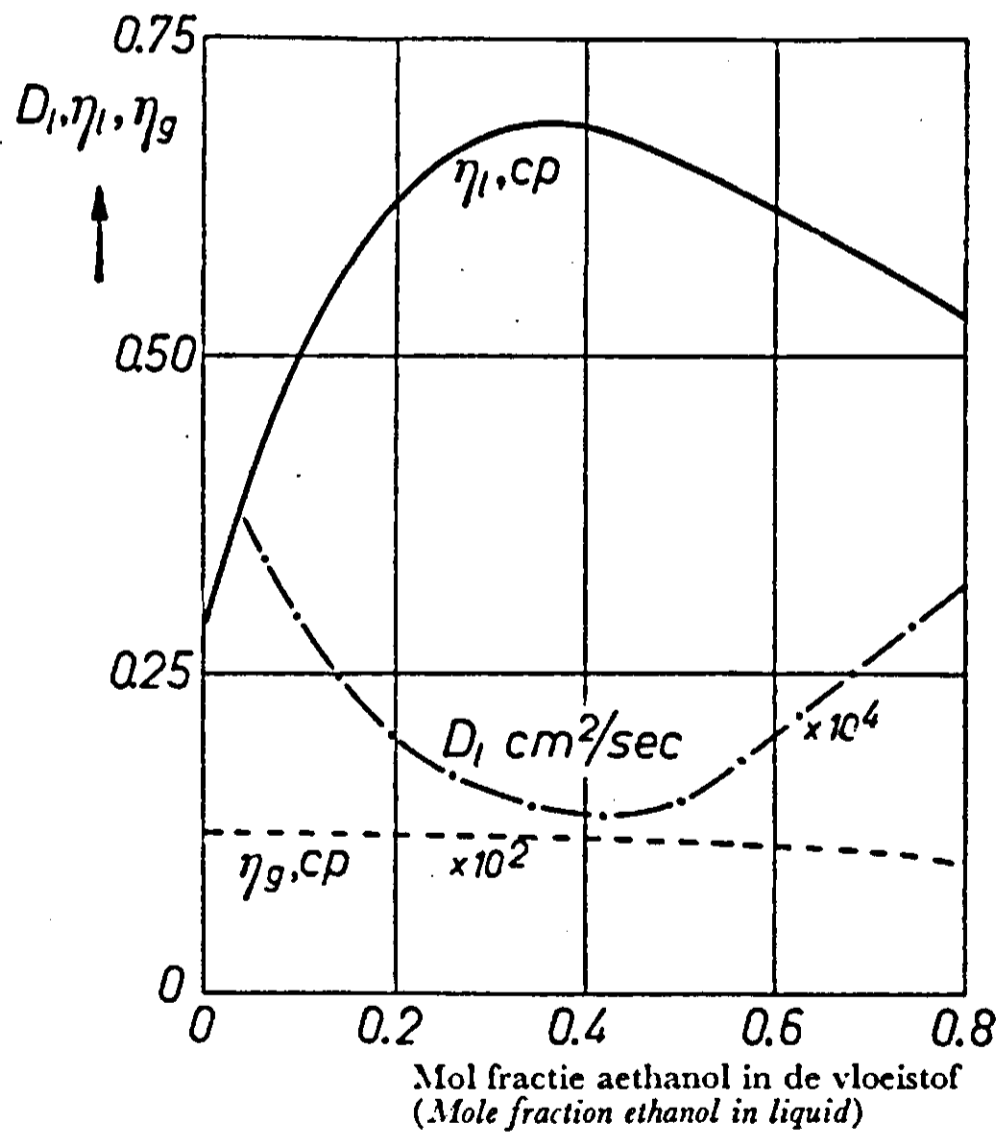


FIG. 14.
Physical properties of ethanol-water mixtures at normal boiling points.

vloeistoffase dominant is. PECK en WAGNER (85) en GERSTER, BONNET en HESS (40) hebben echter aangetoond, dat de weerstand voor de stofoverdracht in de vloeistoffase niet meer dan ca 25 % van de totale weerstand kan bedragen. In de buurt van de azeotroop blijft de helling van de evenwichtskromme vrijwel constant en is ook de verandering van Sc , zoals uit fig. 14 voor het systeem aethylalcohol-water kan worden afgeleid, zeer gering, zodat de rendementsafname ook in dit traject niet door de theorie kan worden verklaard. Dat, zoals door KEYES en BYMAN wordt opgemerkt, het rendement naar zeer lage concentraties nul zou worden, moet zowel op grond van theoretische overwegingen als volgens de resultaten, welke zijn bereikt bij het scheiden van isotopen (2, 24, 25) uit water in rectificatiekolommen als onjuist worden beschouwd. Voor de genoemde rendementsafname zijn nu twee verklaringen mogelijk:

1. De metingen of de evenwichtskromme zijn bij de hoge of lage concentraties in kwestie niet met voldoende nauwkeurigheid bepaald, zodat het effect niet reëel is.
2. De theorie is onvolledig en er zijn nog andere onbekende, tot dusver niet in rekening gebrachte factoren, die bij een verandering van de concentratie hun invloed doen gelden op de stofoverdrachtscoëfficiënten.

Indien er een onverwacht grote concentratie-invloed is op de stofoverdrachtscoëfficiënten, kan worden verwacht dat deze invloed ook tot uiting komt bij rectificatie of absorptie- en desorptiemetingen in vul- en natte-wand-kolommen.

Natte-wand-kolommen. Vergelijking (4.26) kan ook worden uitgedrukt in de lengte van de overdrachtseenheden H_G en H_L voor respectievelijk de gas- en vloeistoffase:

$$H_{OG} = H_G + \frac{mV}{L} H_L \quad (5.5)$$

In analogie met de stofoverdracht voor de verdamping van zuivere vloeistoffen in de turbulente gasfase van een natte-wand-kolom geldt voor H_G : volgens CHILTON en COLBURN (15, 16)

$$H_G = 10.9 d Re^{0.2} Sc^{0.67} \quad (5.6)$$

en volgens GILLILAND en SHERWOOD (42)

$$H_G = 10.9 d Re^{0.17} Sc^{0.56}, \quad (5.7)$$

waarin d de diameter van de natte-wand-kolom.

Voor de lengte van de overdrachtseenheid in de vloeistoffase kan volgens HATTA (52) worden geschreven:

$$H_L = c \frac{Ml}{M_m} \left[\frac{\Gamma^{4/3} \eta^{1/3}}{D l \rho^{5/3} g^{1/3}} \right]^{1/2} \quad (5.8)$$

De vergelijking van HATTA berust op dezelfde onderstellingen als de vergelijking van HIGBIE en kan daaruit ook worden afgeleid.

Na substitutie van vergl. (5.6, 5.7) en (5.8) in (5.5) vindt men:

$$H_{OG} = 10.9 d Re^{p_g} Sc^{q_g} + \frac{mV}{L} c \left\{ \frac{Ml}{M_m} \left[\frac{\Gamma^{4/3} \eta^{1/3}}{D l \rho^{5/3} g^{1/3}} \right]^{1/2} \right\}_l \quad (5.9)$$

FIG. 15.
Invloed van de concentratie in een natte-wand-kolom op de lengte van een overdrachtseenheid, betrokken op de gasfase.

FIG. 15.
Effect of concentration in a wetted wall tower upon the length of an overall gasphase transfer unit
—— aethanol-water
----- methanol-water

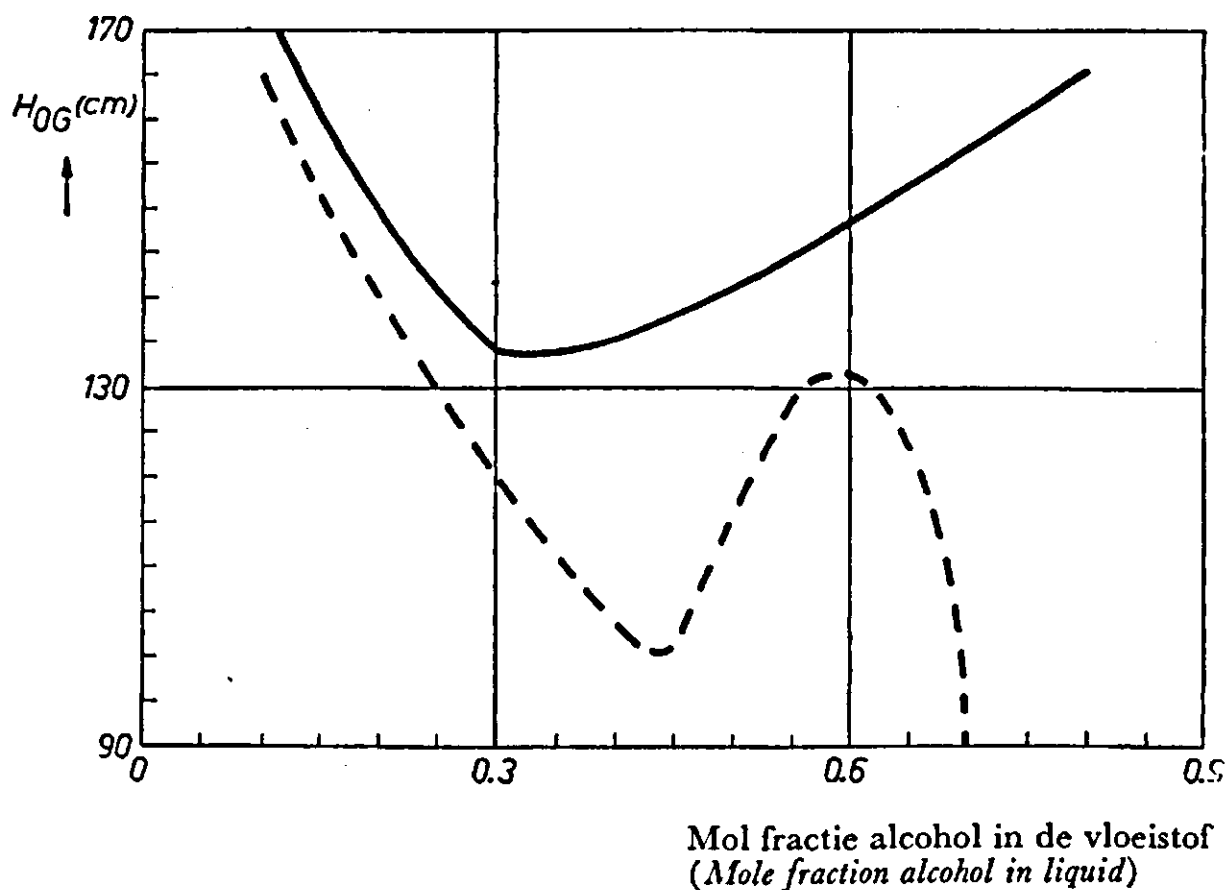


FIG. 16.
Invloed van de vloeistofconcentratie op de stofoverdrachtscoëff. k_l in een vulkolom.

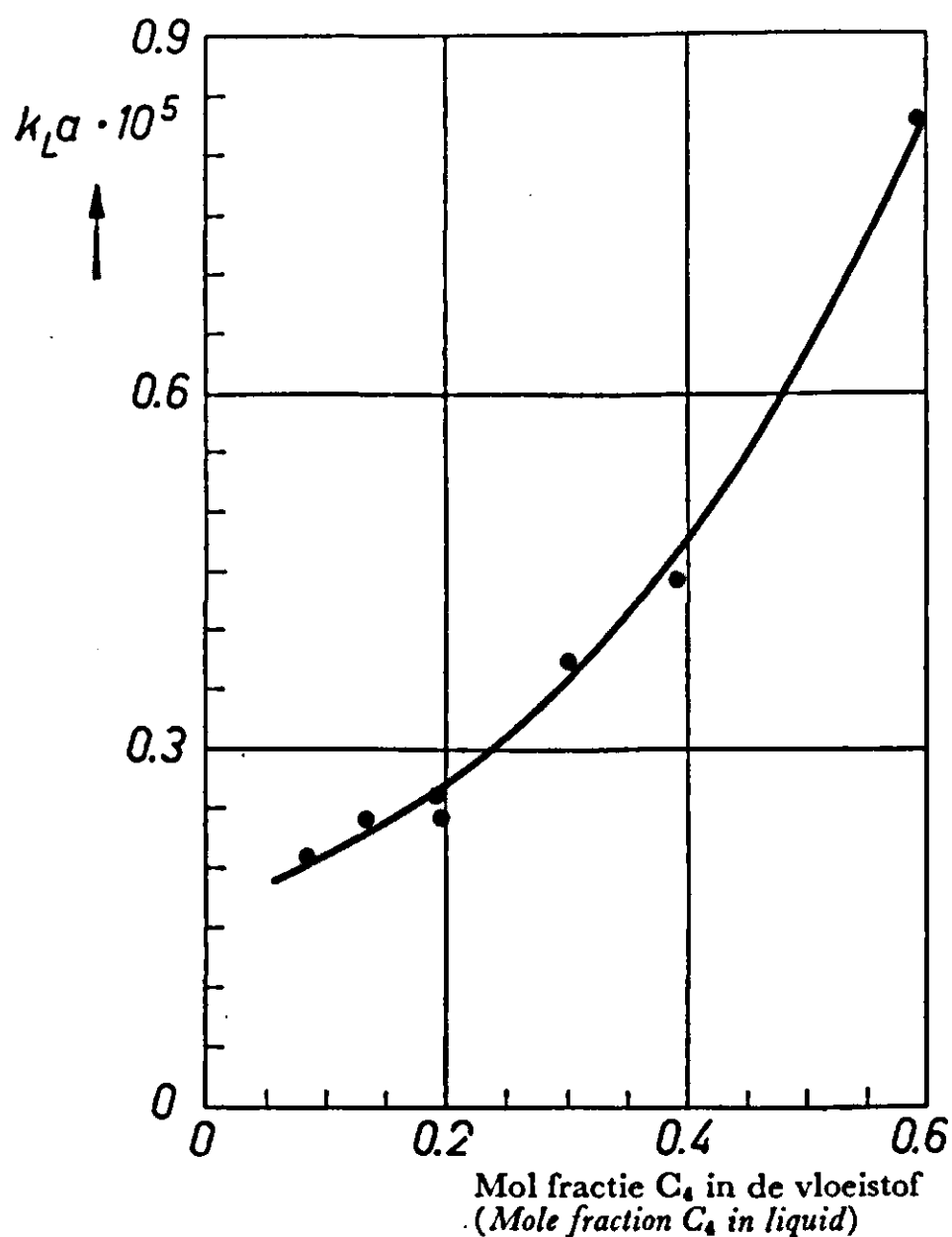


FIG. 16.
Effect of liquid concentration upon the mass transfer coeff. k_l in a packed tower.

FIG. 17.
Verband tussen de lengte van een overdrachtseenheid in de vloeistoffase, H_L , berekend uit de metingen van TIERNEY, STUTZMAN en DAILEADER (105) en H_L berekend volgens de HATTA-vergl.

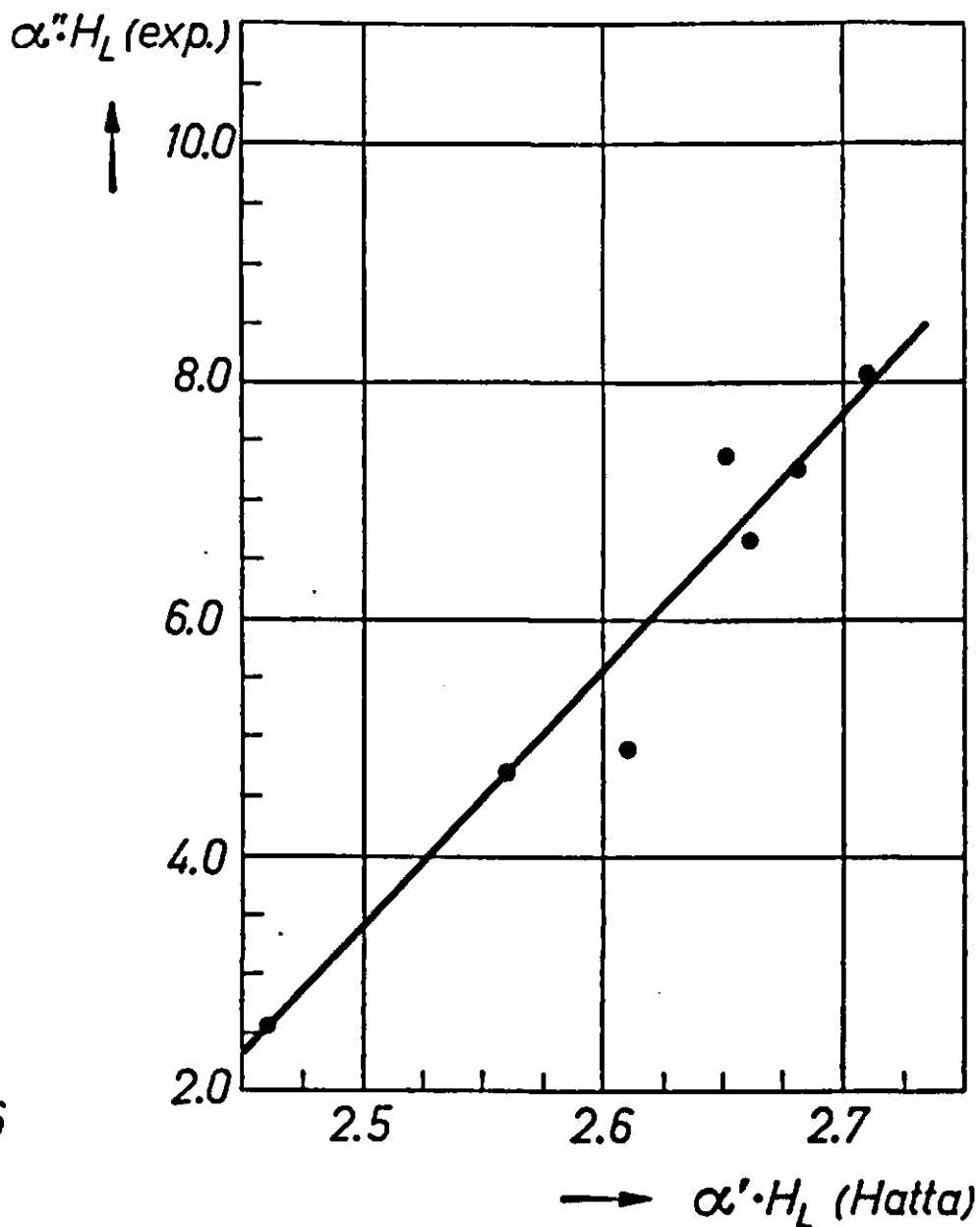


FIG. 17.
Relation between the length of a liquid phase transfer unit in a packed tower calculated from the experiments of TIERNEY, STUTZMAN and DAILEADER (105) and H_L calculated from the HATTA equation).

CHARI en STORROW (14) en STORROW (102) hebben vergl. (5.9) getoetst aan de rectificatie van methanol-water en aethanol-water. De verandering van H_{OG} voor deze systemen met de concentratie is weergegeven in fig. 15. CHAVEKILIAN (13) vond voor het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen een lineair verband tussen N_{OG} en de vloeistofconcentratie. Bij 20 mol % tetrachloorkoolstof bedroeg N_{OG} ca 4.0 en bij 80 mol % ca 2.0.

Voor geen der systemen bleek de vergl. aansluiting te geven bij de meetpunten, de concentratie-invloed op N_{OG} werd in het geheel niet tot uitdrukking gebracht. Ook bij deze metingen treedt er klaarblijkelijk een concentratie-invloed op, die zich door de voorgaande theorie niet laat verklaren.

Vulkolommen. Een zeer sterke verandering van de stofoverdrachtscoëfficiënten in vulkolommen wordt door STORROW en WILSON (103) vermeld voor het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen en methylcyclohexaan-tolueen en door JACKSON en CEAGLSKE (62) voor isopropanol-water. De verandering van de stofoverdrachtscoëfficiënten voor isopropanol-water is echter tegengesteld aan de reeds vermelde rendements-afname bij de azeotroop van dit systeem in een schotelkolom. Uit de desorptiemetingen van TIERNEY, STUTZMAN en DAILEADER (105) met het mengsel 1-butanol, 1-hexanol is door ons de verandering van k_l met de concentratie berekend (zie fig. 16). Ter vergelijking met de theorie zijn de hieruit berekende waarden van H_l in fig. 17 uitgezet tegen H_l , berekend met de vergl. van HATTA, waarin de verandering van de fysische eigenschappen van het systeem met de concentratie zijn verdisconteerd. Het is duidelijk, dat de meetresultaten in het geheel niet voldoen aan de theorie, daar H_l experimenteel over het onderzochte concentratietraject toeneemt met een factor twee, waar H_l berekend met de vergelijking van HATTA slechts weinig verandert.

VI. ENIGE BEREKENINGSMETHODEN VAN HET SCHOTELRENDEMENT

1. DE CORRELATIEVE METHODEN

Voor eenzelfde schoteltype en onder gelijke refluxverhoudingen en gas- en vloeistof-debieten kunnen de stofoverdrachtscoëfficiënten en dientengevolge ook het aantal overdrachtseenheden in de gas- en vloeistoffase volgens de analogie van CHILTON-COLBURN met behulp van het kengetal van SCHMIDT van het ene systeem op een ander systeem worden betrokken.

$$N_{G, L} (\text{systeem I}) = N_{G, L} (\text{systeem II}) \left[\frac{Sc (\text{systeem II})}{Sc (\text{systeem I})} \right]^n, \quad (6.1)$$

waarin n 0.5 à 0.6 bedraagt.

In grafiek 18 is Sc voor een aantal stoffen in lucht uitgezet tegen Sc van diezelfde stoffen in water. Uit de grafiek kan worden afgeleid, dat er een redelijk verband is tussen het getal van SCHMIDT van een systeem in de vloeistoffase en het getal van SCHMIDT van dat zelfde systeem in de gasfase. Na substitutie van de diffusie-constante in het kengetal van SCHMIDT door de relatie van STOKES-EINSTEIN (vergl. 5.4) volgt:

$$Sc = \frac{6\pi r}{k \rho T} \eta^2. \quad (6.2)$$

Daar Sc volgens vergl. (6.2) voornamelijk wordt bepaald door de viscositeit van het vloeistofmengsel, valt het uit het bovenstaande te verklaren, dat voor industriële kolommen, waar zowel schoteltype, refluxverhouding als vloeistof- en gasdebieten van dezelfde orde van grootte zijn, de schotelrendementen bij benadering met de viscositeit van het te scheiden mengsel kunnen worden gecorreleerd.

FIG. 18.
Verband tussen het SCHMIDT-getal van een aantal stoffen in lucht en het SCHMIDT-getal van diezelfde stoffen in water.

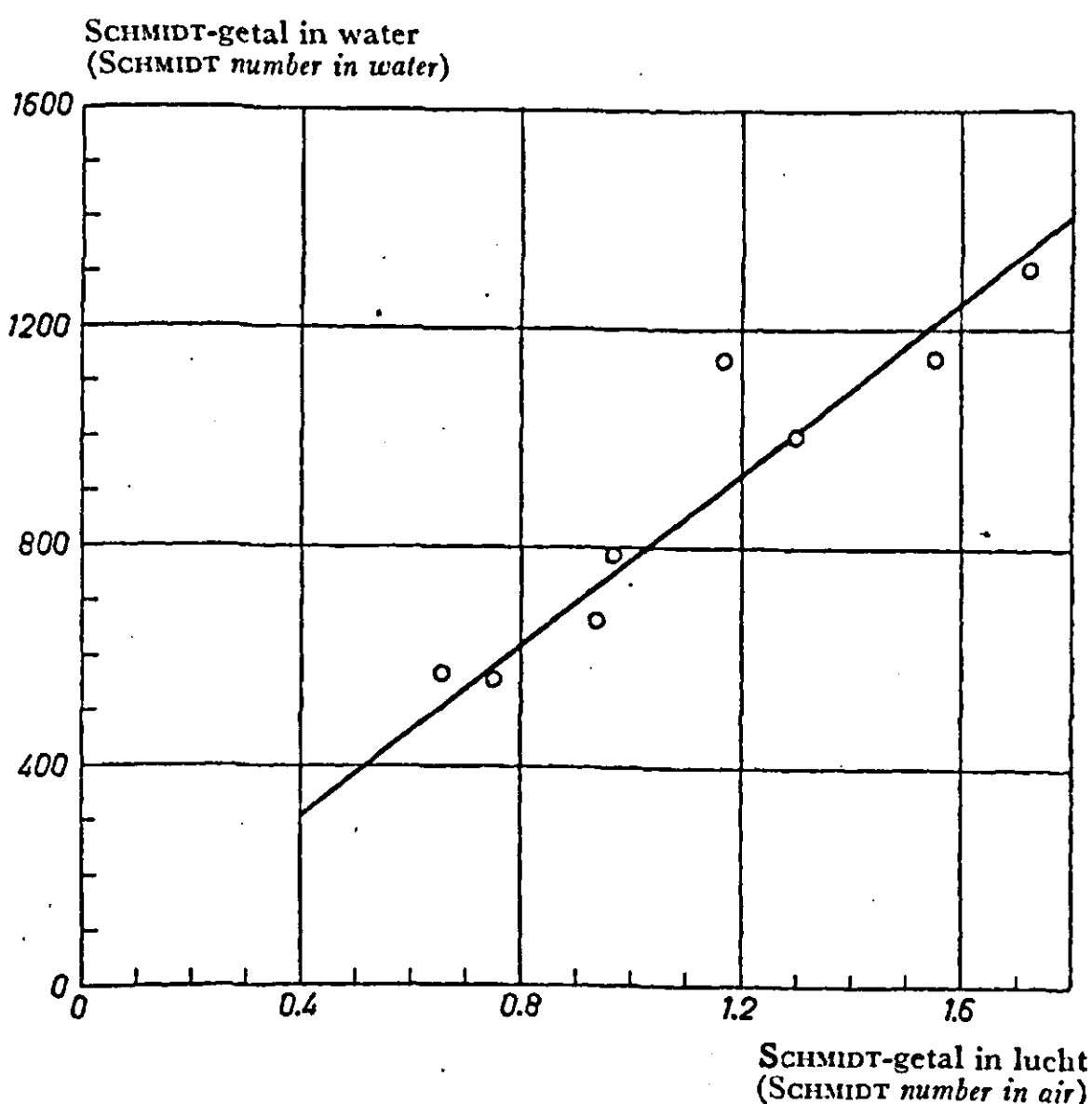


FIG. 18.
Relation between the SCHMIDT number of a number of components in air and the SCHMIDT number of the same components in water.

DRICKAMER en BRADFORD (26) verrichtten metingen aan 54 rectificatie- en absorptiekolommen en correleerden de overall-schotelrendementen met de molair gemiddelde viscositeit van de voeding, berekend op het algebraïsch gemiddelde van residu en destillaattemperatuur. Voor absorptiekolommen werd gecorreleerd met de viscositeit van de met gas beladen olie bij afvloeitemperatuur. Een voordeel van de correlatie van DRICKAMER en BRADFORD is haar geschiktheid voor praktijkproblemen, daar ze niet is gebaseerd op laboratoriummetingen. De bruikbaarheid blijft echter beperkt tot koolwaterstofmengsels, waarin de sleutelcomponenten niet sterk in vluchtigheid uiteenlopen.

De beperking in de correlatie van DRICKAMER en BRADFORD wordt wel zeer duidelijk geïllustreerd door het verschil in schotelrendement bij de absorptie van CO_2 en van NH_3 in water. Voor beide systemen is de viscositeit ongeveer hetzelfde, terwijl het rendement voor $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 1.5–3.5 % en dat voor $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 65–85 % bedraagt. Het verschil wordt hier bepaald door de oplosbaarheid van het gas in de vloeistoffase; de constante van HENRY bedraagt nl. voor CO_2 in water bij atmosferische druk en kamertemperatuur ongeveer 1420 atm/mol fr. comp. in water, terwijl ze voor zeer verdunde NH_3 -oplossingen in water ongeveer 0.76 is. Daar de molaire volumina en de moleculairgewichten niet veel verschillen, zullen volgens vergl. (5.2) en een analoge vergl. voor de vloeistoffase de stofoverdrachtscoëfficiënten van de beide systemen van dezelfde orde van grootte zijn. De invloed van de constante van HENRY laat zich nu goed verklaren door zijn invloed op K_{OG} in vergl. (3.11) en (5.1).

O'CONNELL (18) correleerde overall-rendementen van 28 commerciële en 3 laboratoriumkolommen tegen het product van viscositeit en relatieve vluchtigheid. WILLIAMS, STIGGER en NICKOLS (111) onderzochten de beperking van de correlatie van O'CONNELL aan de hand van rendementmetingen met 8 binaire systemen in een klokkenschotelkolom. Het viscositeit-relatieve vluchtigheidtraject werd gevarieerd van 0.2 tot 40 met een corresponderend rendementtraject van 25–80 %. Slechts voor lage refluxverhoudingen, zoals deze in commerciële kolommen gebezigd worden, bleken de gegevens aan te sluiten bij de curve van O'CONNELL, waaruit volgt, dat de weerstand voor de stofoverdracht in de vloeistoffilm niet te verwaarlozen is ten opzichte van de weerstand in de gasfilm en volgens vergl. (5.1) het rendement tevens wordt beïnvloed door de refluxverhouding.

WALTER en SHERWOOD (107) betrokken het schotelrendement voor absorptiekolommen op de constante van HENRY, de totale druk, de viscositeit van de vloeistof, de gatdiameter en de vloeistofhoogte op de plaat. Een vergl. werd door hen opgesteld uit absorptie-, desorptie-, humidificatie- en rectificatiemetingen in 2- en 5 inch kolommen.

2. RENDEMENTS-BEREKENINGEN OP FUNDAMENTELE BASIS

Bij gebrek aan een juist inzicht betreffende contactoppervlak, contacttijd, stromings-toestand en menggraad in damp- en vloeistof is het noodzakelijk bij berekeningen van het uitwisselend vermogen bepaalde benaderingen in te voeren. Uit het volgende zal blijken, dat de benaderingen echter van dien aard zijn, dat de uiteindelijke resultaten slechts door introductie van een correlatiefactor bruikbaar zijn, hetgeen de methoden hun algemene geldigheid uiteraard doet verliezen.

Methode GEDDES (36)

GEDDES veronderstelt dat de bellen zich langzaam kunnen vormen en het bel-volume berekend kan worden met behulp van vergl. (3.1). Als contacttijd wordt ge-

nomen het quotiënt van de vloeistofhoogte op de plaat bij afwezigheid van gasbellen en de stijgsnelheid van de bellen. De stijgsnelheid wordt berekend met de empirische formule van O'BRIEN en GORLINE (6)

$$v_b = \frac{4 \delta^{0.37}}{\eta^{0.03}},$$

welke is opgesteld voor gasbellen in water en minerale oliën. GEDDES realiseerde zich terdege, dat de stijgsnelheid toeneemt met een toename van het gasdebiet, maar veronderstelde bij gebrek aan nadere gegevens, dat de contacttijd toch constant zou blijven, daar bij toenemend gasdebiet ook de schuimhoogte op de plaat toeneemt. Bij beschouwing van één gasbel gaat vergl. (4.6) over in

$$\ln(1 - E_{OG}) = - \frac{3 k_{OG} \Theta}{\delta}. \quad (4.6a)$$

De stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase k_g wordt berekend met de vergelijking voor niet stationnaire diffusie in een starre bol en k_l met de vergl. van HIGBIE voor niet stationnaire diffusie in een kortstondig stagnante vloeistoffilm. In vergl. (3.1) wordt een factor ingevoerd als correlatieconstante.

Volgens vergl. (3.7) is het belvolume bij gasdebieten onder normale rectificatieomstandigheden vele malen groter dan voor langzaam gevormde bellen, hetgeen een sterke afname van het contactoppervlak per volume-eenheid schuim of vloeistof met zich meebrengt. Deze fout wordt echter ten dele gecompenseerd door de aanname van starre bollen, dus afwezigheid van circulatie in de bellen.

De onjuistheid in de gedachtengang, dat de contacttijd door een compensatie van schuimhoogte en stijgsnelheid van de bellen bij een toename van het gasdebiet constant zou blijven, kan als volgt worden aangetoond.

Aannemend dat het beschikbare oppervlak in dwarsdoorsnede op een plaat evenredig is met $1 - \varphi$, waarin φ de schuimdichtheid (relatief ten opzichte van de vloeistof) voorstelt, is de contacttijd van het gas evenredig met $h(1 - \varphi)/G$, waarin h de schuimhoogte op de plaat en G de gassnelheid, gebaseerd op het vrije plaatoppervlak. De schuimhoogte is de som van de hoogte van de overlooppijp en de schuimhoogte boven de rand van die pijp. GERSTER en medewerkers (40) hebben aangetoond, dat de dikte van de schuimlaag boven een overloop bij benadering kan worden berekend met de formule van FRANCIS. Uit het bovenstaande kan nu de volgende relatie tussen contacttijd en gasdebiet worden afgeleid:

$$\Theta = c_1 \frac{[h + (L'/\varphi)^{2/3} c_2] (1 - \varphi)}{OG}, \quad (6.2)$$

waarin G de gassnelheid in cm/sec, h de hoogte van de overlooppijp in cm, L' het vloeistofdebiet in cm³/sec en c een constante voorstellen. Het is duidelijk, dat vergl. (6.2) nooit kan voldoen aan de verwachting van GEDDES. In grafiek 2, waarin het verband tussen de schuimdichtheid en het gasdebiet voor diverse schoteltypen is uitgezet, blijkt de schuimdichtheid van de zeefplaten B₂ en B₃ zelfs bijna onafhankelijk van het gasdebiet te zijn en is de contacttijd van het gas met de vloeistof op die schotels omgekeerd evenredig met het gasdebiet.

Methode CHU, DONAVAN, BOSEWELL en FURMEISTER (17).

Ook CHU en medewerkers gaan uit van vergl. (4.6a) en trachten de stofoverdrachts-

coëfficiënten, de contacttijd en de diameter van de dampbellen separaat te berekenen. Bij de berekening van de contacttijd en de beldiameter wordt gebruik gemaakt van de door VAN KREVELEN en HOFTIJZER opgestelde criteria voor separaat en in serie opstijgende bellen. Ofschoon deze criteria hun geldigheid verliezen voor meerdere gaten, wordt het contactphenomeen toch aanzienlijk beter benaderd dan met de onderstelling van GEDDES. Als vloeistofhoogte wordt de weg genomen die de bellen bij gasdebiet nul in de vloeistoffase zouden afleggen. Er wordt verondersteld, dat de grotere stijgsnelheid van de bellen op zeefplaten door de onderlinge beïnvloeding der gaten wordt gecompenseerd door de schuimvorming bij onderlinge beïnvloeding, hetgeen een toename van de schuimhoogte tot gevolg heeft. De correctiefactor voor de invloed van het vloeistofdebiet op het belvolume, welke is toegevoegd aan vergl. (3.7) en (3.8), moet als overbodig worden beschouwd (zie par. 1, Hoofdstuk III).

$$Re > 10 \quad \delta = \left[\frac{72 v_g^2 \rho}{\pi^2 g \Delta \rho} \right]^{0.2} \quad (3.7)$$

$$Re < 10 \quad \delta = 3.22 \left[\frac{v_g \eta}{\pi g \Delta \rho} \right]^{0.25} \quad (3.8)$$

Voor in serie opstijgende bellen stellen de auteurs zich voor, dat het stromingsprofiel als analoog aan dat van natte-wand-kolommen kan worden beschouwd en vergeleken een ketting gasbellen met een natte-wand-kolom van dezelfde diameter als die van de gasbellen. De stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase wordt berekend met de analogie van CHILTON-COLBURN voor turbulente stroming in ronde pijpen.

$$k_g = \frac{0.023 v_b}{Re_g^{0.2} Sc^{2/3}} \quad (5.6a)$$

Een recent onderzoek van LINTON en SHERWOOD (78) verifieerde de CHILTON-COLBURN-analogie voor de stroming van water door een bedding van bollen, plaatjes en cylinders in zowel het laminaire als het turbulente gebied bij een 1000-voudige variatie van het kengetal van SCHMIDT. Uit het bovenstaande onderzoek meenden CHU en medewerkers te mogen concluderen, dat vergl. (5.6a) ook kon worden gebruikt voor de berekening van k_l .

De stofoverdrachtscoëfficiënt bij stroming door granulair materiaal kan echter alleen met de stofoverdracht op rectificatieplaten worden vergeleken, als de stromingsprofielen op analoge wijze kunnen worden beschreven. Aan de bovenstaande voorwaarde wordt niet voldaan, daar bij stroming door granulairmateriaal een sterke concentratiegradiënt optreedt, welke door de menging in verticale richting op rectificatieplaten niet of slechts in geringe mate aanwezig is. Uit metingen in natte-wand-kolommen is bovendien duidelijk gebleken, dat indien de kolom niet wordt voorzien van een zogenaamde „calming section” en er in de gasfase door het injecteren van het gas een extra turbulentie optreedt of de vloeistoffilm langs de wand rimpels gaat vertonen, de stofoverdrachtscoëfficiënt vele malen groter kan zijn dan wordt aangegeven door vergl. (5.6a).

Methode BAKOWSKI (3)

De berekeningen van BAKOWSKI zijn gebaseerd op de volgende benaderingen:

1. De perforaties in de klokken staan in open verbinding met het vloeistofoppervlak

2. De effectieve lengte van de gaszuilen kan worden geacht gelijk te zijn aan de af te leggen weg voor de gasbellen bij afwezigheid van dampbellen in de vloeistof.
3. De diameters van de gaszuilen zijn onafhankelijk van het gas- en vloeistofdebiet en de vorm of afmeting van de gaten.
4. Het stoftransport wordt volledig beheerst door de stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase en kan analoog aan dat in een natte-wand-kolom worden beschreven.

Deze laatste onderstelling is zeker onjuist. PECK en WAGNER (85) hebben een methode ontwikkeld, waarmee de relatieve bijdrage van de stofoverdrachtscoëfficiënt in de gas- en vloeistoffase op de totale overdracht bij metingen onder totale reflux kan worden berekend. Een toepassing van deze methode op diverse literatuurgegevens van binaire systemen toonde aan, dat de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase tot 50 % van de totale overdrachtscoëfficiënt kan bedragen. Deze grote invloed van k_l wordt bevestigd door de sterke invloed van de refluxverhouding op het schotelrendement, zoals dit volgt uit het onderzoek van WILLIAMS, STIGGER en NICKOLS (111).

De onjuistheid van veronderstelling 2 en de analogie met de natte-wand-kolom is reeds toegelicht in par. 2, Hoofdstuk IV. Bij de berekening van de stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase gaat BAKOWSKI uit van de vergl. van CAREY en WILLIAMSON (11) voor natte-wand-kolommen.

$$K_{OG} = k_g = k \frac{v_g^{0.75}}{p^{0.25} \delta^{0.25}} \quad (6.3)$$

Voor verdamping onder hoogvacuum in moleculaire destillatie geldt volgens de kinetische gastheorie voor de stofconstante k de betrekking:

$$k \propto c \frac{T^{0.25}}{M^{0.5}} \quad (6.4)$$

Deze vergl. kan ook voor hogere drukken worden toegepast, als de dikte van de gasfilm en de gemiddelde vrije weglengte van de gasmoleculen nog van dezelfde orde van grootte zijn. BAKOWSKI neemt nu aan, dat aan bovenstaande voorwaarde wordt voldaan en k in het moleculair gewicht en de absolute temperatuur kan worden uitgedrukt. Door vervanging van de contacttijd en het contactoppervlak in de vergl. van MURPHREE door het oppervlak van de gaszuil en het gasdebiet, komt BAKOWSKI na substitutie van vergl. (6.3) en (6.4) in de MURPHREE-vergl. tot een uitdrukking voor het schotelrendement, waarin slechts de vloeistofhoogte op de plaat, de temperatuur, het moleculair gewicht, het gasdebiet en de druk voorkomen.

Het is wenselijk vergl. (6.4), welke in zijn geldigheidsgebied te prefereren valt boven ingewikkelde functies van viscositeit, dichtheid en diffusieconstante, te vergelijken met de CHILTON-COLBURN-analogie.

Volgens de vergl. van CHILTON en COLBURN

$$k_g = c \frac{v_g^{0.8}}{\left(\frac{\delta\rho}{\eta}\right)^{0.2} \left(\frac{\eta}{\rho D}\right)^{0.67}}$$

is k_g evenredig met de gassnelheid tot de macht 0.8 waar CAREY en WILLIAMSON een exponent 0.75 geven. Ofschoon D , η en ρ een functie zijn van temperatuur en druk, maakt de combinatie van deze stofconstanten in het kengetal van SCHMIDT dit kengetal volgens zowel de kinetische gastheorie als het experiment onafhankelijk van deze

grootheden. De viscositeit is volgens de kinetische gastheorie onafhankelijk van de druk, indien de gasdichtheid nog zo groot is, dat de vrije weglengte van de moleculen niet van dezelfde orde van grootte wordt als de diameter van het gaskanaal en het totale gasvolume groot is ten opzichte van het door de moleculen ingenomen volume. Volgens BOYLE-GAYLUSSAC is de gasdichtheid rechtevenredig met p . Uit het bovenstaande volgt, dat k_g in de vergl. van CHILTON-COLBURN omgekeerd evenredig is met $p^{0.2}$. Voor het verband tussen de stofconstanten in de CHILTON-COLBURN-vergl. en de absolute temperatuur en het moleculair gewicht kan worden geschreven:

$$M^x T^y :: \left(\frac{\rho}{\eta}\right)_g^{-0.2} \left(\frac{\eta}{\rho D}\right)_g^{-0.67} \quad (6.5)$$

Uit fig. 19, waarin de invloed van het moleculair gewicht op het kengetal van SCHMIDT is uitgezet voor de gassen, vermeld in tabel III pag. 20 van SHERWOOD en PIGFORD's *Absorbtion and Extraction second ed.*, blijkt dat de relatie tussen Sc en het moleculair gewicht kan worden benaderd door $Sc = aM^{0.72}$, waarin a een constante is. Grafiek 20 geeft voor dezelfde gassen bij grove benadering een lineair verband tussen het moleculair gewicht en het quotiënt $\frac{\rho g}{\eta g}$ weer. De viscositeit van de meeste gassen is

FIG. 19. Verband tussen het moleculair-gewicht en het kengetal van SCHMIDT voor een aantal gassen.

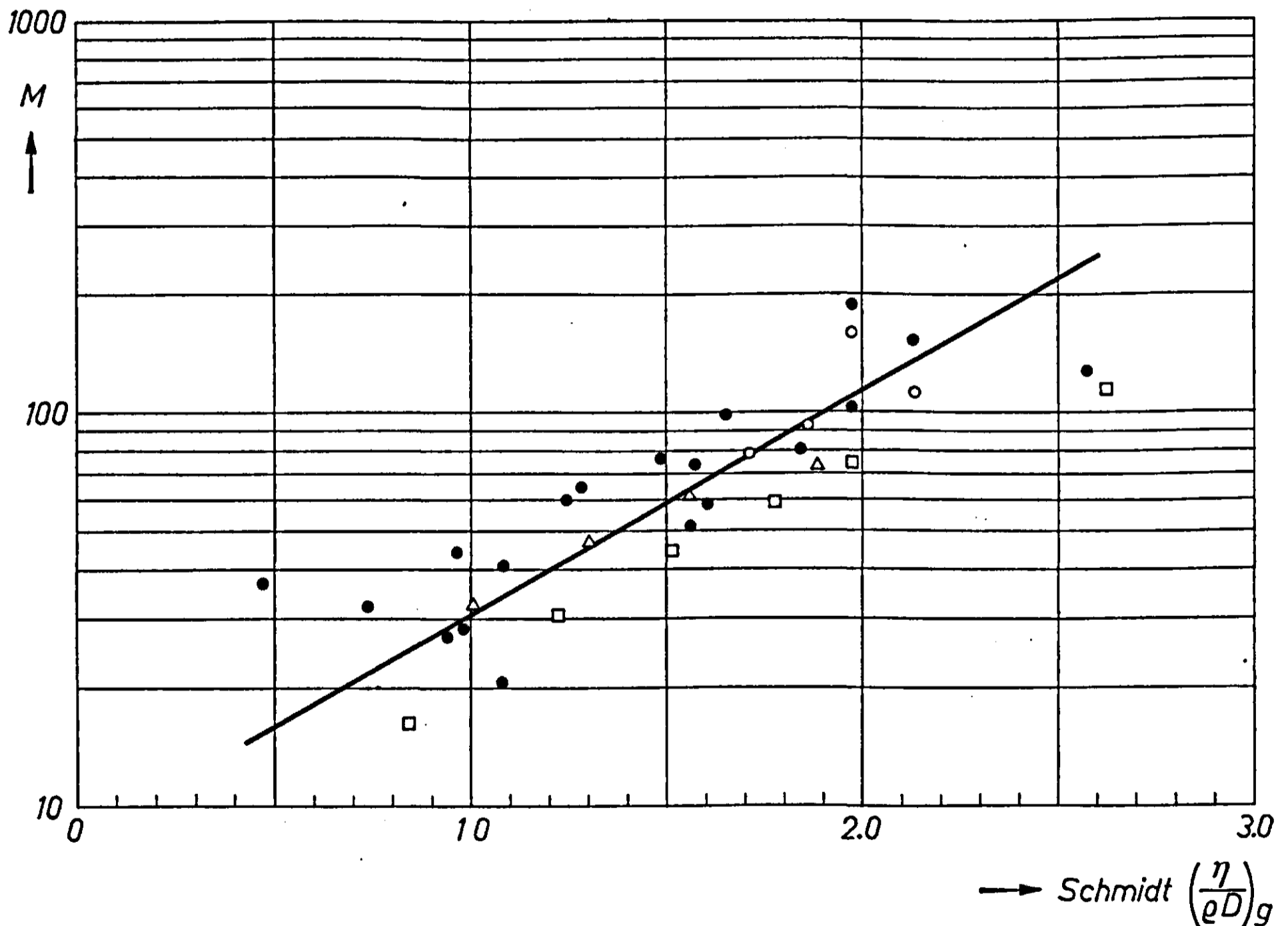


FIG. 19. Relation between molecular weight and SCHMIDT number for gases.

- Aliphaten (aliphatic hydrocarbons) C_1 t/m C_8
- △ Aromaten (aromatic hydrocarbons)
- Alcoholen (alcoholics)
- Overige typen (other types)

FIG. 20. Verband tussen het moleculair gewicht en het quotiënt van de dichtheid en viscositeit voor een aantal gassen.

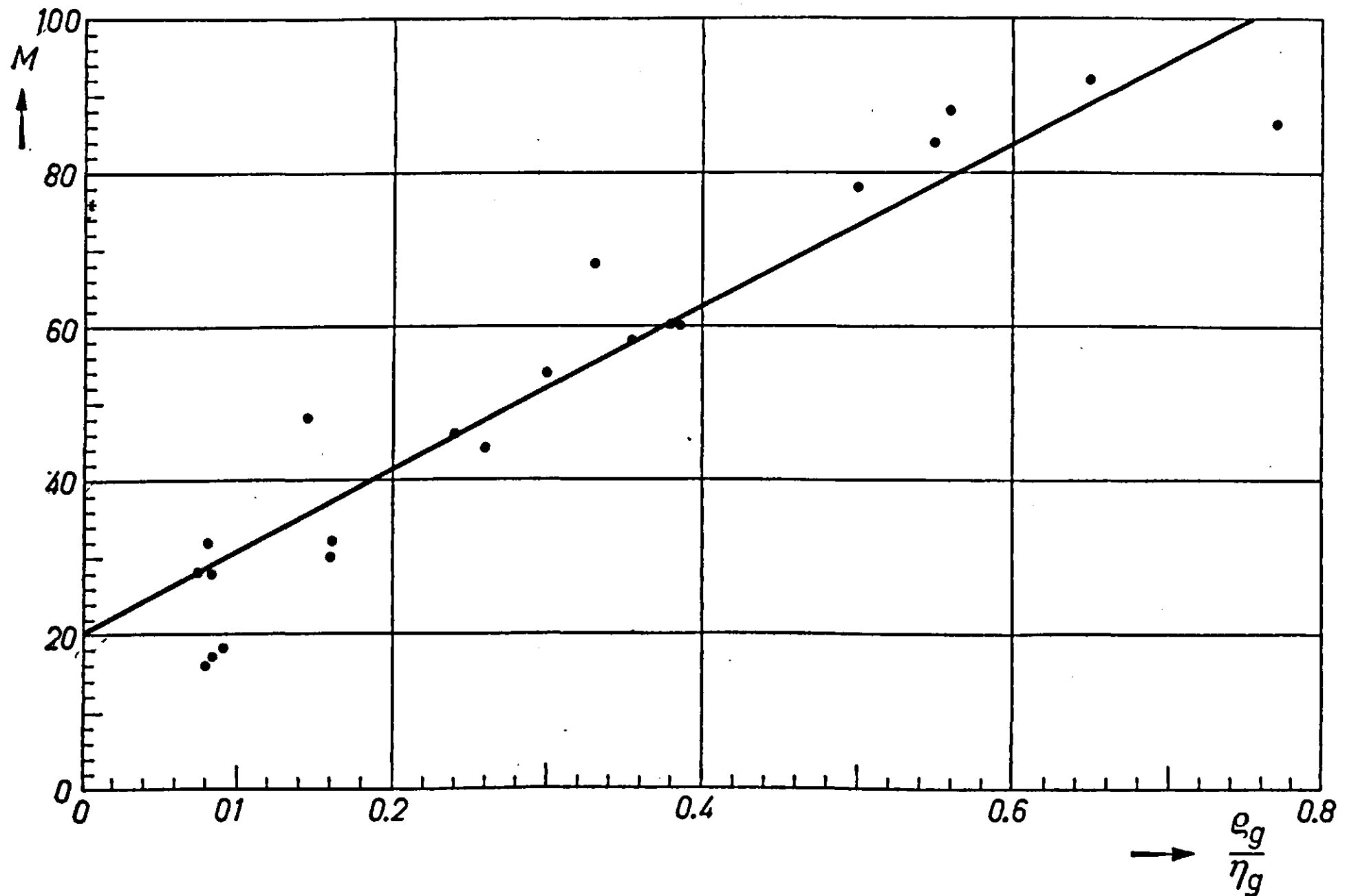


FIG. 20. Relation between molecular weight and the ratio of density and viscosity for a number of gases.

evenredig met $T^{0.8}$. Na substitutie van bovenstaande relaties in vergl. (6.5) volgt voor de exponenten x en y respectievelijk 0.68 en 0.36, ofwel in termen van vergl. (6.4)

$$k :: \frac{T^{0.36}}{M^{0.68}}$$

GILLILAND en SHERWOOD (42) en STORROW (102) vinden voor de exponent van het Reynoldsgetal en het kengetal van SCHMIDT respectievelijk 0.17 en 0.56 (vergl. 5.7). Met deze exponenten gaat vergl. (6.4) over in:

$$k :: \frac{T^{0.31}}{M^{0.57}}$$

Zowel uit de vergl. van CHILTON-COLBURN en GILLILAND-SHERWOOD kan dus worden geconcludeerd, dat bij atmosferische druk de exponenten van T en M in de vergl. van BAKOWSKI een te lage waarde bezitten en aan die methodiek, gezien de grote spreiding van de punten in de grafieken 19 en 20, weinig waarde kan worden gehecht.

Methode GERSTER, COLBURN, BONNET en CARMODY (39)

GERSTER en medewerkers passen een methodiek toe, welke geheel afwijkt van de voorgaande. Zij gaan uit van de relatie

$$\frac{1}{-\ln(1 - E_{OG})} = \frac{1}{N_G} + \frac{m V/L}{N_L}$$

en bepalen N_G en N_L voor die systemen, waarbij de weerstand voor de stofoverdracht in respectievelijk de gas- en vloeistoffase dominant is. Na correctie voor de invloed van de fysische eigenschappen op de stofoverdracht kan met de veronderstelling, dat het damp-vloeistofcontact bij de gebezigde debieten onafhankelijk is van het systeem, met behulp van vergl. (4.26) het MURPHREE-puntrendement berekend worden voor systemen, waarin zowel de gas- als de vloeistoffase hun invloed op het rendement doen gelden. N_G werd bepaald door lucht van een bekende relatieve vochtigheid door water op een klokkenschotel met een diameter van 13 inch te voeren. Het quotiënt van de toename van de waterconcentratie in het gas en de maximaal mogelijke toename van de concentratie is gelijk aan het MURPHREE-puntrendement, waaruit volgens de vergl. $N_G = -\ln(1 - E_G)$ het aantal overdrachtseenheden kan worden berekend. Op analoge wijze werd N_L bepaald voor het systeem lucht-zuurstofrijk water. Bij dit systeem is volgens vergl. (3.11) de invloed van de stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase op de totale stofoverdrachtscoëfficiënt, betrokken op de vloeistoffase, te verwaarlozen door de zeer grote waarde van de evenwichtsconstante $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Uit de gegevens werden grafieken samengesteld, waarin de invloed van de overloophoogte en gas- en vloeistofdebieten op respectievelijk N_G en N_L zijn weergegeven. Voor eenzelfde schoteltype en onder gelijke gas- en vloeistofdebieten kan volgens de analogie van CHILTON-COLBURN N_G voor het systeem water-lucht als volgt op een ander systeem worden betrokken:

$$N_G(\text{systeem I}) = N_G(\text{systeem II}) \left[\frac{Sc(\text{systeem II})}{Sc(\text{systeem I})} \right]^{2.3} \quad (6.1a)$$

Volgens de penetratietheorie van HIGBIE is de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase evenredig met $\left(\frac{D}{\Theta}\right)^{0.5}$. Veronderstellend dat deze theorie ook kan worden toegepast op rectificatieplaten volgt uit vergl. (4.25)

$$N_L(\text{systeem I}) = N_L(\text{systeem II}) \left[\frac{D_l(\text{systeem I})}{D_l(\text{systeem II})} \right]^{0.5}$$

Onder voorbehoud dat de menging op de schotel volledig is, kan dus na correctie voor de fysische eigenschappen met behulp van vergl. (4.26) het MURPHREE-puntrendement voor een willekeurig systeem berekend worden uit de overdrachts-eenheden in de gas- en vloeistoffase.

VII. APPARATUUR EN WERKWIJZE

1. BESCHRIJVING VAN DE APPARATUUR

Ofschoon het scheidend vermogen van zeefplaten beter en de constructie eenvoudiger en goedkoper is dan van klokkenplaten, worden de laatste toch het meest toegepast. Deze voorkeur moet worden toegeschreven aan de veronderstelling, dat zeefplaten sterk belastinggevoelig zijn en er op grote platen door een verschil in vloeistofhoogte op de plaat lek door de perforaties gaat optreden. Recente onderzoeken (79) hebben de onjuistheid hiervan echter aangetoond. Het traject van het gas- en vloeistofdebiet, waarbij er nog een goed contact tussen de fasen op de schotel plaats vindt, is voor beide vrijwel hetzelfde; het rendement van de zeefplaten ligt bovendien gemiddeld 20 % hoger. Gezien het bovenstaande is door ons aan een rectificatiekolom met zeefplaten de voorkeur gegeven.

De kolom is samengesteld uit 5 meet- en 4 glazen segmenten welke afwisselend boven elkaar geplaatst zijn. Elk segment, behalve het bovenste, heeft één zeefplaat. Alle gewenste gegevens, zoals vloeistofdebiet, temperatuur, samenstelling van het mengsel en warmtetransport door de wand, kunnen van een meetsegment worden verkregen. De condensor en refluxverdeler zijn direct op het bovenste segment bevestigd. De meetsegmenten zijn vervaardigd van vernikkeld messingpijp met een wanddikte van 2 mm, de glazen segmenten zijn samengesteld uit 2 flenzen, waartussen door een drietal trekstangen zuiver haaks afgeslepen pyrexglas is bevestigd. Als pakking tussen het glas en de flenzen bleek neopreenrubber voor de onderzochte systemen uitstekend te voldoen. Voor de afdichting van de flensverbindingen tussen de respectievelijke segmenten werden 2 mm dikke loden ringen gebruikt.

De meetsegmenten zijn geïsoleerd met ca 1 cm dik glasdeken, de glazen segmenten door middel van een dubbele glazen wand. Elk segment is omgeven door een ten dele in glas uitgevoerde verwarmingsmantel, waarvan de temperatuur met twee paar verhittingselementen kan worden geregeld. Het ene paar verhittingselementen dient voor een grove instelling van de temperatuur, het tweede paar voor een fijnregeling. De fijnregelementen zijn in serie geschakeld met een 50 ohm, 50 watt potentiometer, welke werd aangesloten op 40 volt wisselspanning; de spanning over het andere paar elementen kon met sprongen van 10 volt worden gevarieerd. Met koper-constantaan thermokoppels, waarvan de ene las in het segment en de tweede op een representatieve plaats in de verwarmingsmantel is geplaatst, bleek het mogelijk de gemiddelde luchttemperatuur van de mantel tot op ca 0.5 °C gelijk te houden aan de temperatuur in het segment.

Teneinde een onderzoek naar de eigenschappen van verschillende typen zeefplaten mogelijk te maken was het noodzakelijk, dat het vrije schoteloppervlak plaats bood voor minstens 2 rijen perforaties met een onderlinge gatafstand van 15 mm. Bij inachtna-me van de vereiste afmetingen van de overlooppijp en het vloeistofslot betekende dit een minimum kolomdiameter van 38 mm. Voor de tot dusver onderzochte systemen werd een gatdiameter van 0.75 mm en een onderlinge afstand (in driehoeksverband) van 3.0 mm gehandhaafd. De samenstelling van een meetsegment is weergegeven in figuur 21, de belangrijkste afmetingen in tabel 5.

Hevel-debietmeter. Voor het meten van het vloeistofdebiet op de schotels werd een nieuw type hevel-debietmeter ontwikkeld, welke een geringe afmeting (7 cm) en

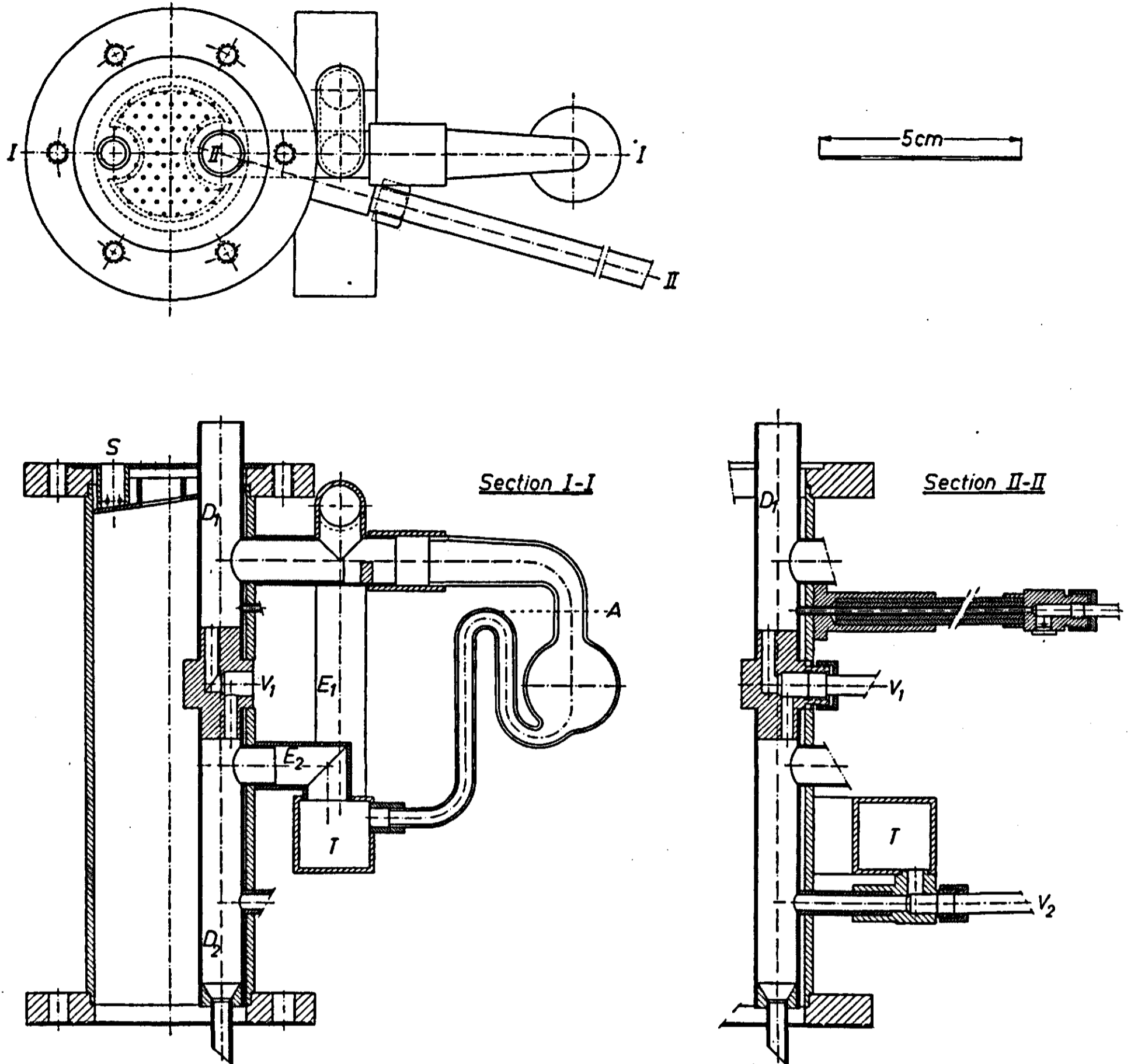


FIG. 21. Meetsegment van de zeefplaatkolom.
 FIG. 21. Measuring section of the sieve plate tower.

TABEL 5. Enige afmetingen van een kolomsegment

Binnendiameter van de kolom (<i>inside diam. of tower</i>), cm	3.8
Afstand tussen de schotels (<i>plate spacing</i>), cm	12.0
Aantal perforaties per plaat (<i>holes/plate</i>)	97
Perforatie diameter (<i>hole diam.</i>), cm	0.075
Boorpatroon (<i>drill pattern</i>) – gelijkzijdig driehoeksverband (<i>equilateral triangular</i>)	
Afstand tussen de perforaties (<i>distance between hole centers</i>), cm	0,3
Hoogte overlooprand (<i>weir height</i>), cm	1,0
Binnendiameter valpijp (<i>inside diameter of downpipe</i>), cm	1,0

TABLE 5. Summary of plate dimensions

FIG. 22.
Heveldebietmeter met buffersysteem.

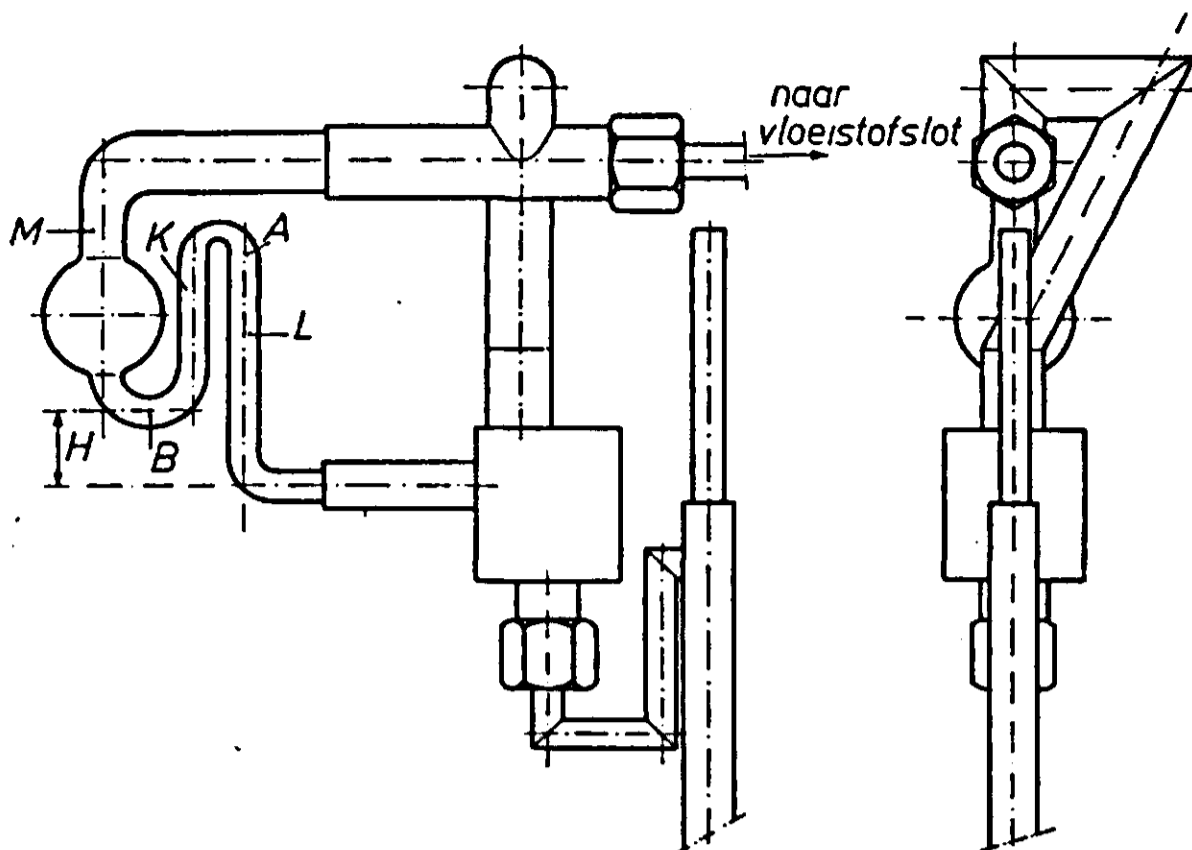


FIG. 22.
Siphon flowmeter with buffersystem.

een meetgebied van 0.01 tot 1 cm³/sec combineert met een nauwkeurigheid van ca 3 %. De debietmeter (figuur 21 en 22) bestaat uit een pyrex hevel, welke door een kitmiddel gasdicht aan een buffersysteem is bevestigd.

Het maximum niveau in been *M*, waarbij het hevelen begint, is afhankelijk van het vloeistofdebiet. Teneinde met een schatting van de maximale stijghoogte in *M* te kunnen volstaan is dit been zo nauw mogelijk gemaakt. Voor debieten variërend van 0.01–1.0 cm³/sec bleek de minimale diameter van been *M* 0.5 cm te bedragen; bij een kleinere diameter stroomt de vloeistof niet meer alleen langs de wand en vult *M* zich geheel, waardoor een goede werking van de hevel wordt verhinderd. Knik *A* bevindt zich precies tegenover het midden van been *M*, zodat ook de maximale en minimale niveau's, waarbij het hevelen een aanvang neemt, zich nog in *M* bevinden. De vernauwing bij knik *A* is vereist om een kruipen van de vloeistof over de knik te voorkomen. Teneinde de invloed van viscositeit en dichtheid op de debietmeting gering te maken dient *H* maximaal te zijn. De hevelperiode *T* wordt voor een hevel met een effectieve inhoud *i* samengesteld uit de tijd, benodigd voor het vullen van de hevel bij een debiet *L'* en tijd *t'* benodigd voor het leeghevelen, dus

$$T = \frac{i}{L'} + t'. \quad (7.1)$$

Bij bekende hevelinhoud en heveltijd *t'* vindt men het debiet door een meting van *T*. De heveltijd *t'*, die een aanvang neemt als de vloeistofmeniscus knik *A* passeert en beëindigd is als de hevel geleedigd is, kan in drie specifieke perioden worden onderverdeeld:

1. Als de meniscus knik *A* passeert, vindt er een versnelling plaats tot een maximale snelheid *V*_{max}. als de meniscus de onderzijde van been *L* bereikt.
2. Nadat *V*_{max}. bereikt is, zal het leegstroomdebiet door een vermindering van het hydrostatische drukverschil geleidelijk afnemen.
3. Als de hevel is leeggestroomd tot *B*, neemt het debiet tot knik *A* door vergroting van het hydrostatisch drukverschil toe, tot de meniscus het punt *A* is gepasseerd.

Bij een vergroting van het debiet stroomt er gedurende het hevelen een grotere hoeveelheid vloeistof in de hevel en neemt periode 2 door de grotere hoeveelheid door te laten vloeistof toe. Periode 1 neemt echter af door de grotere stijgsnelheid van het

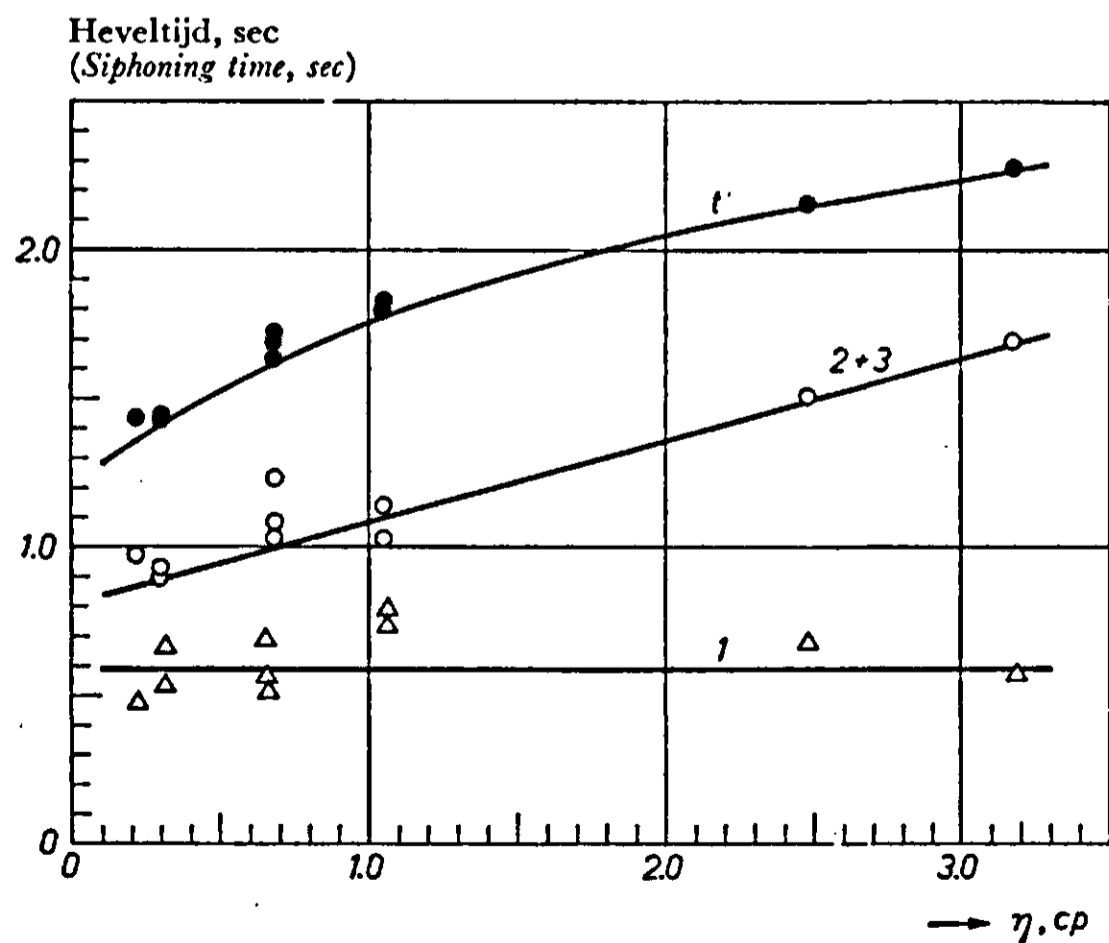
TABEL 6. Invloed van het vloeistofdebiet op periode 1 en 2 + 3 van de heveltijd

Debiet cm ³ /sec	Hevelper. sec	1e per. sec	2e+3e per. sec	t' (totaal) sec	Gecorrig. hevelinhoud cm ³	Gedurende hevelen bijstromende vloeistof (cm ³)
0.0814	48.2	0.98	1.30	2.28	3.79	0.185
0.171	23.8	0.65	1.48	2.13	3.78	0.364
0.390	11.4	0.53	1.54	2.07	3.74	0.807
0.453	10.12	0.42	1.65	2.07	3.73	0.940

TABLE 6. Effect of liquid rate upon period 1 and 2 + 3 of the siphoning time

vloeistofniveau in de hevel, waardoor de maximum snelheid eerder wordt bereikt. Periode 3 is uiteraard onafhankelijk van het vloeistofdebiet. Met behulp van een filmcamera zijn voor een hevel met een effectieve inhoud van 3.81 cm³ de perioden 1 en 2+3 separaat als functie van het debiet gemeten (zie tabel 6). In grafiek 23 is de invloed van de viscositeit op de heveltijd weergegeven.

De vloeistofreflux in de kolom werd zeer nauwkeurig bepaald door het leeghevelen te filmen. De plaats van de meniscus op de film wordt zeer goed waargenomen door horizontaal achter knik *A* een lijnlampje van 3 watt te bevestigen en op de knik een smal zwart verticaal streepje aan te brengen. Met deze belichting geeft een goedkope positieffilm reeds een scherpe beeldweergave. De hevelperiode neemt een aanvang op het moment dat de meniscus de streep bij knik *A* passeert en het beeld van het lijnlampje daar ter plaatse door de vloeistof wordt afgebogen; de periode is beëindigd als het lijnlampje weer scherp zichtbaar is. Ofschoon de hevelperiode eerst is beëindigd als een *L* geheel geleidigd is, kan deze fout wegens het zeer korte tijdsinterval worden verwaarloosd. Daar de voor dit onderzoek gebezigde filmcamera geen constante snelheid heeft, werd op de film een tijdmarkering aangebracht. In serie met het lijnlampje was een weerstand geschakeld, die door een aan een synchronomotor bevestigde schakelaar periodiek werd kortgesloten. De kortsluittijd werd zo gekozen, dat steeds slechts één beeldje op de film wat overbelicht werd. Bij een filmsnelheid van 10 beeldjes per sec bleek een knipperperiode van 5 beeldjes goede resultaten te geven.

FIG. 23. Invloed van de viscositeit van de vloeistof op de heveltijd t' .FIG. 23. Effect of liquid viscosity on the siphoning time t' .

- △ 1e periode (period)
- 2e + 3e periode (period)
- t'

Correcties voor hevelniveau, bijstromende vloeistof en terugvloeiende bellen. De vloeistofhoogte in been M , waarbij het hevelen een aanvang neemt, d.w.z. de meniscus knik A passeert, zal bij toenemend debiet over het algemeen stijgen en het effectieve volume van de hevel doen toenemen. Door een schaalverdeling op dit been aan te brengen kan hiervoor bij bekende diameter worden gecorrigeerd.

Op het moment dat de hevel juist geledigd is, bevindt zich reeds een film van de instromende vloeistof langs de wand van de hevel, waarvan het volume van de hevelinhoud moet worden afgetrokken.

Voor de dikte van een laminair langs een wand stromende vloeistoffilm geldt (29):

$$d_F = \left[\frac{3\eta L'}{g \rho \pi \bar{d}} \right]^{1/3}, \quad (7.2)$$

waarin d_F de dikte van de vloeistoffilm, L' het vloeistofdebiet en \bar{d} de gemiddelde diameter voorstellen.

De gemiddelde diameter kan bij bekende lengte van been M uit de effectieve inhoud van de hevel worden berekend. L' wordt berekend uit de nog niet voor het debiet gecorrigeerde hevelinhoud; ook de viscositeit en dichtheid behoeven slechts bij grove benadering bekend te zijn.

Het is duidelijk dat vloeistofdruppels, die gedurende periode 3 in been K meegetrokken worden, nog tot de gedurende heveltijd t' bijstromende vloeistof behoren, aangezien dit druppeltrekken alleen mogelijk is als het hevelen nog gaande is. Druppels, die na het beëindigen van een hevelperiode weer langs de wand van been K terugvloeien, verminderen dus de effectieve hevelinhoud. Dit druppelvolume moet voor de berekening van het debiet van de hevelinhoud worden afgetrokken. Het druppeltrekken neemt toe bij toenemend vloeistofdebiet. Door verwaarlozing van de correctie voor de instromende vloeistoffilm en het weer terugvloeien van de druppels, dus vermindering van het effectieve volume, wordt een fout van 1–2 % in de berekening van het debiet geïntroduceerd.

Het ijken van de hevel. De effectieve inhoud van de hevel kan op 2 manieren worden bepaald nl. 1° door een meting bij bekend debiet; 2° door wegen.

De debietmeting gaat als volgt: Men laat een hevel bij een zeer gering debiet werken en merkt de hoogte in been M , waarbij het hevelen begint. Bij bekend debiet kan na schatting van de t' hevelinhoud met vergl. (7.1) worden berekend. De hevelperiode T wordt met een chronometer gemeten. Bij de berekeningen werd steeds gebruik gemaakt van het gemiddelde van 10 hevelperioden. De heveltijd hoeft niet nauwkeurig bekend te zijn, daar t' bij een gering debiet zeer klein is ten opzichte van T' . De aldus bepaalde hevelinhoud dient vervolgens nog gecorrigeerd te worden voor de vloeistoffilm en eventueel het terugvloeien van de druppels. Bij de ijking door wegen wordt het verschil in gewicht van de tot de merkstreep in het midden van been M gevulde hevel en de lege hevel bepaald. Het hieruit te berekenen volume wordt vervolgens verminderd met het volume van de kleine hoeveelheid vloeistof die na het hevelen in B achterblijft (ca 0.15 cm³). Het is gebleken, dat voor een goed bevochtigende vloeistof het resterende volume na het hevelen slechts $\frac{2}{3}$ van dat van een goed bevochtigende vloeistof bedraagt. Teneinde de meetnauwkeurigheid nader te controleren werden met een geijkte hevel metingen bij bekende debieten variërend van 0.0637 tot 0.667 cm³/sec verricht. Tabel 7 geeft een overzicht van de verwerking der meetresultaten.

TABEL 7. Invloed van het debiet op de meetnauwkeurigheid van de hevel

T	t'	$T-t'$	Hoogte corr.	Bel corr.	i 1e benad.	L' 1e benad.	Volume-film	i gecorr.	L' gecorr.	Fout
62.05	2.30	59.75			3.81	0.0638	0.020	3.79	0.0635	-0.3%
34.25	22.18	32.07		+0.01	3.82	0.119	0.027	3.79	0.118	-0.8%
21.73	2.04	19.69	-0.038	+0.01	3.78	0.192	0.034	3.75	0.191	-2%
14.27	2.14	12.13	-0.038	+0.03	3.80	0.314	0.043	3.76	0.310	+0.6%
10.55	2.14	8.41	-0.075	+0.06	3.80	0.452	0.052	3.75	0.446	+0.9%
8.70	2.22	6.48	-0.075	+0.06	3.80	0.586	0.059	3.74	0.577	+2.1%
7.68	2.28	5.40	-0.094	+0.05	3.77	0.698	0.065	3.71	0.686	+2.5%

TABLE 7. Influence of liquid rate upon the accuracy of the siphon flowmeter

* Hevelinhoud 3.81 cm³, T is een gemiddelde uit 10 hevelperioden.

Voor de hevels in de aan- en afvoerleidingen van de kolom, dus vloeistof op kamertemperatuur, werd het pulserend effect van de hevels geëlimineerd door de in- en uitlaat van de hevel door vloeistofsloten van de lucht af te sluiten en de onderzijde van de hevel door een pijp met een inwendige diameter van 1.0 cm te verbinden met de bovenzijde van de inlaat van de hevel (zie fig. 22). Er kan nu per tijdseenheid niet meer vloeistof uit het systeem stromen dan er in stroomt. Aangetoond kan worden, dat bij de gegeven afmetingen van de hevel en de buffer de op een constant debiet geïntroduceerde rimpel minder dan 1 % bedraagt. De hevels werden gasdicht aan de buffersystemen bevestigd door aan de glazen in- en uitlaat zeer dun afgedraaide koperen buisjes te kitten met araldiet en die buisjes vervolgens met tinsoldeer aan de buffers te lassen.

Het pulserend effect van de hevels behorende bij de meetsegmenten (vloeistof op kookpunt) wordt enigszins geëlimineerd door bufferbakje T . Afsluiter V_2 kan zo worden afgesteld, dat voor een hevelinhoud van 4 cm³ de rimpel op het gronddebiet 8 % bedraagt. Deze fluctuaties werken niet storend op de rendementbepalingen, daar de hevels alleen tijdens de debietmetingen in werking worden gesteld. Gedurende het monstertrekken stroomt de vloeistof rechtstreeks via de overlooppijp naar de volgende schotel. Pijp E_1 dient voor het ontgassen van de buffertank. Het hevelen moet nl. gepaard gaan met een snelle verwijdering van 4 cm³ gas uit de buffertank T , daar er anders een overdruk ten opzichte van de hevelinlaat zou ontstaan, hetgeen het hevelen belemmert. Grote temperatuurverschillen tussen de opeenvolgende schotels kunnen een sterk opkoken van de vloeistof en dientengevolge een dampflit in pijp D veroorzaken. Dit wordt voorkomen door de ontgassingspijp E_2 en door T , waarin T als vloeistofseparator dienst doet. De grote diameter van de ontgassingspijp is noodzakelijk om te voorkomen, dat vloeistofdruppels de pijpen afsluiten, hetgeen een snelle ontgassing, dus een goede werking van de hevel, zou verhinderen. Teneinde een te grote vloeistofinhoud van de segmenten te vermijden, is de afstand tussen de zeefplaat en het bufferbakje zo gekozen, dat het bakje bij normale belasting van de kolom nog geheel leeg kan lopen. Uit de temperatuurregistraties van de segmenten is gebleken, dat een debietmeting het schotelrendement geenszins beïnvloedt.

De meetresultaten van de hevel-debietmeters zijn uiteraard alleen bruikbaar als er geen lek door de perforaties van de zeefplaten optreedt. Door antilek-platen te be-

vestigen onder de schotels, behorende bij de hevel-debietmeters, is het echter ook mogelijk beneden de lekgrens te meten. De werking van een antilek-plaat is gebaseerd op het principe, dat de druk onder de schotels groter is dan de druk op de bodem van het vloeistofslot S en lekvloeistof uit een verzamelgootje door de draingaatjes in S naar de schotel wordt teruggeperst. Voor de druksprong over een schotel bij een laag gasdebiet, als de bellen nog afzonderlijk worden afgesnoerd, kan nl. de betrekking worden opgesteld:

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{dg} + W + h\rho,$$

waarin de eerste term het oppervlaktespanningseffect van de gasbellen, W de stromingsweerstand van het gas in de perforaties en $h\rho$ de hydrostatische vloeistofdruk op de schotel weergeven. Bij toenemend debiet neemt de eerste term af, het totale drukverval neemt echter toe door een toename van de stromingsweerstand W . De stromingsweerstand voor het gas in de vloeistof gaat nu bovendien een rol spelen, waardoor bovenstaande vergl. correctie behoeft. Daar de lekvloeistof in de vorm van een film langs de onderzijde van het schoteloppervlak naar de rand vloeit en daar afdruipt, kon worden volstaan met een smal ringvormig gootje voor het verzamelen van de vloeistof.

Alle meetsegmenten en twee glazen segmenten zijn voorzien van een monsterkraantje. De monsterkraantjes zijn geschikt voor het aftappen van kleine vloeistofhoeveelheden (0.2 à 0.4 cm³). De inlaat van de dampaftap van segment 6 bevindt zich 0.5 cm onder het centrum van de antilek-schotel. Alvorens een monster te tappen werd de resterende vloeistof in de monsterleiding naar de kolom teruggeperst.

Elk segment is voorzien van een thermo-element. Door een speciale schakeling dient dit element zowel voor temperatuurvoeler van de damp met een gezamenlijke referentielas op bekende temperatuur (damp van kokend water) en als referentielas voor het element in de verwarmingsmantel. Ter voorkoming van een intermitterende werking van de kolom door kookvertraging is in het kookvat een roerder aangebracht.

2. WERKING VAN DE KOLOM

Figuur 24 geeft een overzicht van de meetopstelling. De van de bovenste schotel opstijgende damp wordt geheel gecondenseerd. Bij de metingen onder eindige reflux wordt een continue instelling bereikt door een deel van het condensaat onder invloed van de zwaartekracht via een fijnregelkraan en volledig gebufferde hevel-debietmeter naar het kookvat te doen stromen. Totale reflux voor slechts één component wordt bereikt door één zuivere component uit een fles, uitgevoerd volgens MARIOTTE, via een fijnregelkraan en debietmeter naar het kookvat te voeren, de tweede zuivere component uit eenzelfde systeem naar het midden van de condensor te laten stromen en evenveel destillaat af te voeren als de gezamenlijke toevoer van de zuivere componenten bedraagt. De toevoer van de component in het midden van de condensor voorkomt een verstoring van de warmtebalans en beïnvloeding van het schotelrendement van de kolom. De hevel-debietmeters in de aanvoerleidingen zijn eveneens volledig gebufferd. Het bovenste segment van de kolom bezit geen zeefplaat, zodat de vloeistof uit de refluxverdeler via de overlooppijp of debietmeter direct naar de topschotel stroomt.

Het koelwater stroomt via een overloopvat, regelkraan en rotameter naar de con-

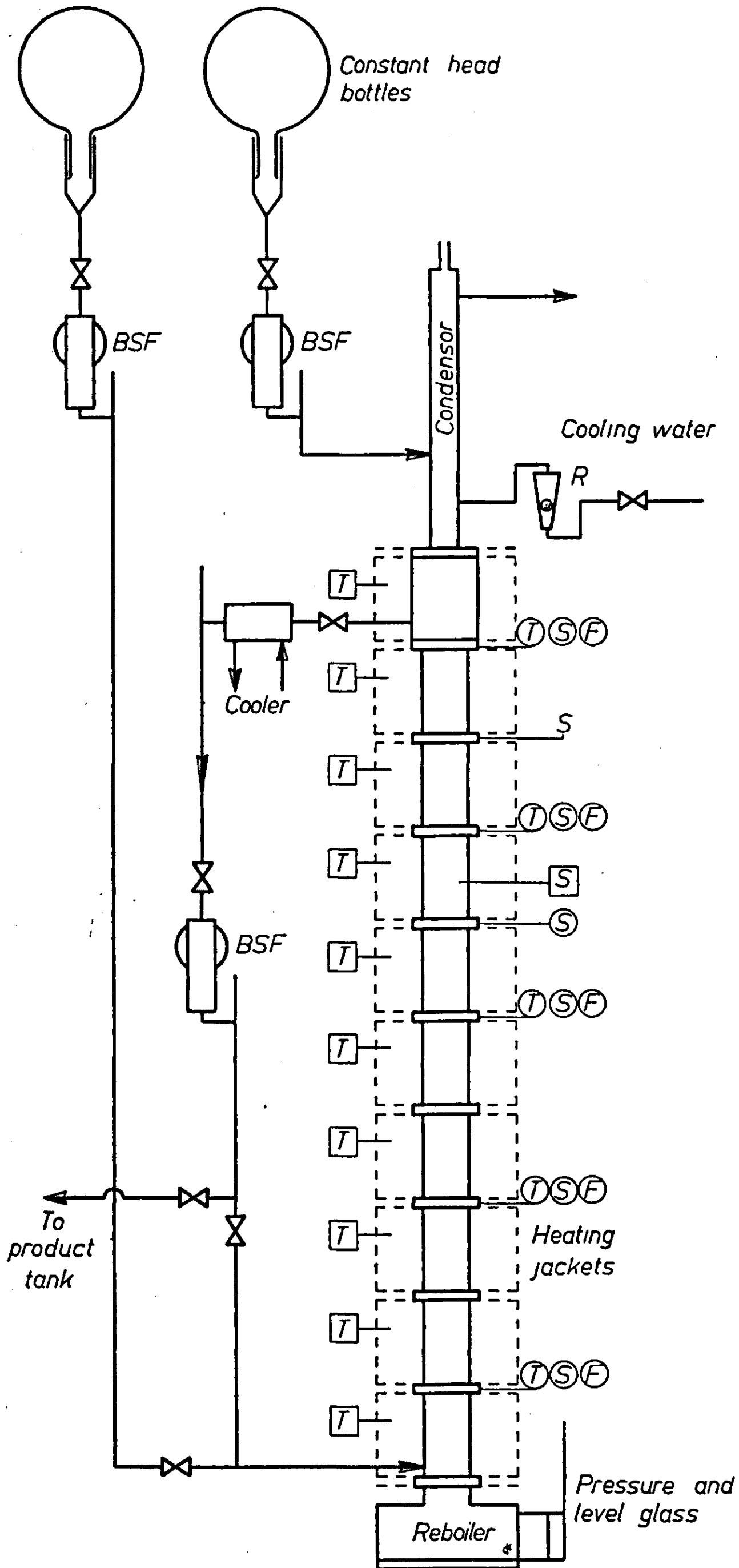


FIG. 24.
Schema van de zeefplaatkolom

FIG. 24.
Flow sheet of the distillation unit.

- B.S.F. = gebufferde hevel-debietmeter
(buffered siphon flowmeter)
- F = hevel-debietmeter
(siphon flowmeter)
- S = monsterkraantje
(sample tap)
- T = thermo-element
- R = rotameter

densor. De in- en uitlaat van de condensor zijn voorzien van een thermometer. De elektrische spanning van de kookplaat voor het kookvat werd op 220 volt gestabiliseerd (0.5 %). De damptemperaturen van alle segmenten werden geregistreerd op een 12-punts Brown-potentiometer.

3. WERKWIJZE

Daar de vele flensverbindingen, lasplaatsen en kraantjes allen een bron van lekken kunnen vormen, werd de kolom voor elke meting op lek gecontroleerd. Nadat de uitlaat van de condensor en de roerder luchtdicht waren afgesloten, werd de kolom met gedroogde lucht opgeperst. Indien de vloeistofmanometer van het kookvat een drukverlaging aantoonde, werd de kolom van verwarmingsmantels en isolatie ontdaan en de druk afgelaten. De kolom werd vervolgens opgeperst met freongas en afgetast met de zuigmond van een „Tilly”-spiritusbrander. Met deze methode kunnen zeer kleine lekjes snel worden gelocaliseerd; een spoortje aangezogen freon geeft reeds een sterke verkleuring van de blauwe spiritusvlam te zien.

Nadat de condensor door middel van een buisje gevuld met droog silicagel van de atmosfeer was afgesloten en het kookvat voor ongeveer de helft met het testmengsel was gevuld, werden achtereenvolgens de volgende handelingen verricht:

1. Het aanzetten van de kolom. Deze werd met behulp van een watt-meter en regeltransformator op het gewenste vermogen ingesteld. Het minimale vermogen waarbij de schotels nog goed werken (nog geen lek door de zeefplaten optreedt) kon worden waargenomen in de glazen segmenten. De bovenste belastinggrens werd bepaald door de afmetingen van de heveldebietmeter.
2. Voor metingen onder eindige reflux, het instellen van de destillaat-terugloop naar het kookvat. Er werd regelmatig gecontroleerd of het debiet zich door vuiltjes in de fijnregelkraan niet wijzigde.
3. Na ca drie kwartier het adiabatisch instellen van de manteltemperaturen. Eerst werden de potentiometers van de fijnregelspiralen op nul gezet en werd aan de grove spiralen zoveel spanning gegeven, dat de mantels nog iets te koud waren. Nadat een constante temperatuur was bereikt, werden de mantels door middel van de potentiometers precies adiabatisch ingesteld.
4. De 5 hevel-debietmeters behorende bij de meetsegmenten successievelijk enkele malen laten hevelen en vervolgens buiten werking stellen.
5. Het langzaam aftappen van ongeveer 50 cm³ destillaat, dit ter verwijdering van mogelijke sporen vluchtige verontreinigingen of water in de koolwaterstofmengsels.
6. Na ca anderhalf uur de resterende vloeistof in de monsterleidingen in de kolom terugpersen en vervolgens 0.4 cm³ aftappen.
7. Nadat de temperatuur-registratie op de Brown-recorder een continue toestand in de kolom weergaf, werd om de 10 minuten een monster van 0.3 à 0.4 cm³ afgetapt. De monsters werden direct geanalyseerd of indien zulks niet mogelijk was, werden de monsterflesjes dichtgesmolten en genummerd. Gedurende deze metingen werden de manteltemperaturen regelmatig gecontroleerd en bijgesteld.
8. Na afloop van het monstertrekken werd achtereenvolgens de vloeistofreflux in de 5 meetsegmenten en de destillaat-afvoer gemeten.
9. Het opnemen van de hydrostatische overdruk in het kookvat, de barometerstand en de stand van de flowrator in de koelleiding.

VIII. PROEFMENGSEL, CONTRÔLE DAMP-VLOEISTOFEVENWICHTEN EN RENDEMENTBEREKENING

1. KEUZE VAN HET PROEFMENGSEL

Een sterke afname van het schotelrendement bij een lage concentratie van een der componenten is waargenomen voor de binaire systemen benzeen-tolueen, aethanol-water en isopropanol-water (zie par. 1, Hoofdstuk V).

Voor deze systemen zijn de helling van de evenwichtskromme, de viscositeit van de damp en vloeistof, de oppervlaktespanning en de contacttijd tussen de damp- en vloeistoffase sterk afhankelijk van de concentratie. De vele variabelen maken het uiteraard onmogelijk na te gaan, door welke factoren het verloop van het schotelrendement wordt beïnvloed. Het verloop kan bovendien worden toegeschreven aan mogelijke onnauwkeurigheden in de evenwichtskrommen. De invloed van de ligging van de evenwichtskromme op de berekening van het schotelrendement neemt namelijk sterk toe naar de extremen van het concentratie-traject. De door ons onderzochte systemen zijn:

n.heptaan-methylcyclohexaan
methylcyclohexaan-tolueen
aethylalcohol-water.

TABEL 8. Fysische eigenschappen van het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan bij kookpunt en 760 mm Hg

Mol fractie n.heptaan	Kookpunt °C	ρ_l gr/cc	η_l cp	V_l cc/mol	D_l cm ² /sec	D_g cm ² /sec	$\left(\frac{\eta}{\rho D}\right)_l$	m
0	100.93	0.700	0.300	140.3	3.12×10^{-5}	0.0388	137	1.076
0.5	99.68	0.658	0.249	151.4	4.16×10^{-5}	0.0386	99	1.000
1.0	98.43	0.617	0.198	162.6	5.21×10^{-5}	0.0385	61	0.931

TABLE 8. *Physical properties of the system n.heptane-m.cyclohexane at normal boiling point*

TABEL 9. Fysische eigenschappen van het systeem m.cyclohexaan-tolueen bij kookpunt en 760 mm Hg

Mol fractie m.cyclo- hexaan	Kookpunt °C	ρ_l gr/cc	η_l cp	V_l cc/mol	D_l cm ² /sec	D_g cm ² /sec	$\left(\frac{\eta}{\rho D}\right)_l$	m
0	110.62	0.78	0.25	118.1	4.26×10^{-5}	0.0459	75	1.54
0.5	103.60	—	—	—	—	—	94	0.88
1.0	100.93	0.70	0.30	140.3	3.78×10^{-5}	0.0441	113	0.93

TABLE 9. *Physical properties of the system m.cyclohexane-toluene at normal boiling point*

Uit de tabellen 8 en 9 blijkt, dat de fysische eigenschappen en de helling van de evenwichtskromme van n.heptaan-m.cyclohexaan en in mindere mate ook van m.cyclohexaan-tolueen slechts weinig variëren met de concentratie en de systemen dientengevolge zeer geschikt zijn voor het beoogde rendementsonderzoek. Het

systeem aethylalcohol-water is alleen in het lage concentratietraject onderzocht, zodat de fysische eigenschappen in dit traject eveneens vrijwel constant zijn.

n.Heptaan werd als „pure grade” betrokken van de Phillips Petroleum Company; m.cyclohexaan als „pure grade” van de British Drug Houses en toluen, proanalyse van Brocades. Na percolatie over droog chemisch zuiver silicagel trad er voor deze stoffen tot in de vijfde decimaal geen verandering in de brekingsindex op. De zuiverheid is tevens gecontroleerd door het Centraal Instituut voor Fysisch Chemische Constanten in Utrecht. De aethylalcohol (96 gew %) was eveneens proanalyse en werd betrokken van Brocades.

Analysemethoden. Teneinde ook een geringe invloed van de concentratie op het schotelrendement te kunnen nagaan, is het gewenst het rendement en dientengevolge ook het concentratieverschil tussen twee opeenvolgende schotels tot op 2 % nauwkeurig te kunnen bepalen. Voor metingen onder totale reflux en een schotelrendement van 100 % is het concentratieverschil Δx tussen twee opeenvolgende schotels gelijk aan de concentratie van de damp y^* verminderd met de concentratie x van de vloeistof waarmee die damp in evenwicht is. Als analysemethoden liggen voor de hand de bepaling van de dichtheid en de bepaling van de brekingsindex. Door de slechts kleine monsters (0.3 à 0.4 cm³) komt voor dit onderzoek echter alleen de bepaling van de brekingsindex in aanmerking. De door ons gebruikte refractometer werd ontwikkeld door en gebouwd op het laboratorium van Prof. VAN HEEL in Delft¹ (55). Met dit toestel kan de brekingsindex tot op 0.000005 nauwkeurig worden bepaald. Tabel 10 geeft een overzicht van de analyse-nauwkeurigheid van het schotelrendement voor de systemen n.heptaan-m.cyclohexaan en m.cyclohexaan-toluene bij totale reflux.

TABEL 10. Invloed van de concentratie op de (analyse)-nauwkeurigheid van het schotelrendement

n.heptaan-m.cyclohexaan				m.cyclohexaan-toluene			
x	Δx	Δn_D^{20}	fout %	x	Δx	Δn_D^{20}	fout %
0	0	0.0	∞	0	0	0.0	∞
10	0.687	0.000282	1.8	10	4.3	0.00392	0.13
20	1.19	0.000476	1.0	20	7.0	0.00595	0.084
30	1.54	0.000602	0.83	30	7.8	0.00624	0.080
40	1.74	0.000645	0.78	40	7.0	0.00546	0.091
50	1.80	0.000647	0.77	50	6.0	0.00437	0.11
60	1.71	0.000581	0.86	60	5.0	0.00345	0.14
70	1.48	0.000488	1.0	70	3.7	0.00237	0.21
80	1.12	0.000358	1.4	80	1.8	0.00110	0.45
90	0.63	0.000189	2.6	90	0.6	0.00033	1.5
100	0	0.0	∞	100	0	0.0	∞

TABLE 10. Influence of the concentration upon the accuracy of the plate efficiency

Voor metingen bij concentraties <10 , of >90 mol % n.heptaan in het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan heeft het voor de berekening van het individuele schotelrendement door de slechts geringe concentratieverschillen tussen de schotels geen zin al de schotels te analyseren. Zoals in par. 3 van dit hoofdstuk nader behandeld wordt,

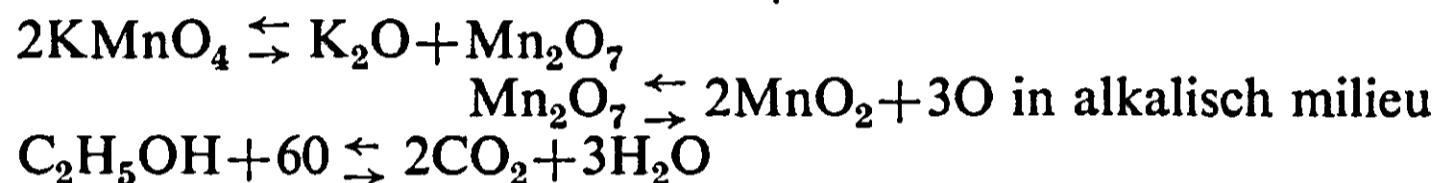
¹ De VAN HEEL-refractometer werd ons in bruikleen afgestaan door Ir DE HAAS VAN DORSSER van het Centraal Technisch Instituut T.N.O.

is het voor dit systeem bij deze concentraties voldoende slechts het top- en het bodemproduct te analyseren.

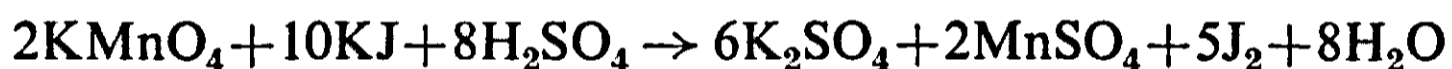
De refractometer werd geijkt met monsters welke uit bekende gewichtshoeveelheden van de zuivere componenten werden samengesteld. De brekingsindices zelf werden niet berekend.

De alcohol-watermetingen werden verricht bij bodem- en topconcentraties van resp. 10^{-5} en 10^{-1} mol fractie aethanol. Voor een quantitative bepaling van de concentraties van de bodemschotel komt alleen een chemische analyse in aanmerking. Gekozen werd de door FRIEDEMANN en KLAAS (30) beschreven oxydatiemethode, waarmee alcoholconcentraties tot 5 d.p.m. nog met voldoende nauwkeurigheid kunnen worden geanalyseerd. Hiervoor zijn echter monsters vereist van ca 25 cm^3 . Voor het verkrijgen van dergelijke monsters is aan de valpijp van de onderste schotel een overloopvatje van 30 cm^3 met een aftapleiding bevestigd. Er kan nu snel 25 cm^3 worden afgetapt, terwijl de hiermede gepaard gaande verstoring nog niet van invloed is op het monster.

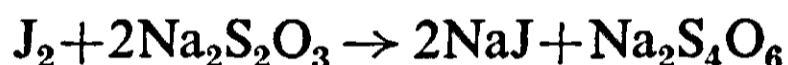
De methode berust op de oxydatie van de alcohol door kaliumpermanganaat volgens de reacties:



De overmaat KMnO_4 , die bepalend is voor het alcoholgehalte, wordt quantitatief geanalyseerd door het in zuur milieu jodium uit KJ te doen vrijmaken:



en dit jodium met natriumthiosulfaat en stijfjel als indicator te titreren:



Er werd uitgegaan van alcoholmonsters van 25 cm^3 . Hieraan werd toegevoegd 10 cm^3 NaOH van ongeveer 5n en 25 cm^3 KMnO_4 van ongeveer 0.005 n. Het KMnO_4 werd verkregen door van een oplossing van 0.1082 n, die ca 3 weken van te voren was klaargemaakt, iedere dag 25 cm^3 te nemen en met gedestilleerd water van goede kwaliteit (op zuiverheid gecontroleerd) aan te vullen tot 50 cm^3 . Na toevoeging van het NaOH en KMnO_4 bij het alcoholmonster in een kolfje van 250 cm^3 werd dit afgesloten met een bekerglaasje van 25 cm^3 en gedurende 20 minuten in een kokend waterbad geplaatst. Na afloop werden 10 cm^3 H_2SO_4 van ongeveer 10 n en enkele korrels zuiver KJ toegevoegd en na goed schudden getitreerd met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ van ongeveer 0.005 n.

De $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werd verkregen door 5 cm^3 van een eveneens 3 weken oude $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oplossing, 0.09488 n, aan te vullen tot 500 cm^3 . De overige reagentia werden reeds van te voren klaargemaakt, zodat ter vermijding van mogelijke storingen in de bepalingen door zuiverheidsverschillen, voor al de alcohol-watermetingen dezelfde stoffen konden worden gebruikt.

Gedurende de oxydatie in het waterbad verandert de kleur van het KMnO_4 . Is er geen of weinig alcohol aanwezig (of andere oxydeerbare verontreinigingen), dan verandert de kleur van paars tot lichtpaars. Voor 4-7 d.p.m. alcohol wordt de kleur blauw en bij nog grotere concentraties groen.

Na het bepalen van ijkcurven uit bekende alcoholoplossingen van 0 tot 50 d.p.m. bleken deze van verschillende dagen niet samen te vallen, ofschoon de punten van één dag een vloeiende lijn opleverden. Dit verloop van de ijkcurven moet worden toegeschreven aan kleine variaties in de kwaliteit van het gedestilleerd water. De volgende werkwijze werd nu gevolgd:

Om de anderhalf uur werd een monster van de onderste schotel getapt en geanalyseerd. Tegelijk werd met behulp van monsters van bekende samenstelling het traject van de ijkcurve vastgelegd, waarin de monsters van die dag liggen. Bij de berekening van de concentraties uit de ijkcurve werd door blanco bepalingen gecorrigeerd voor het gehalte aan oxydeerbare stof in het gedestilleerd water. De nauwkeurigheid van de analyse bedroeg op deze wijze ca 10 %.

Analyse destillaat. Door de grote relatieve vluchtigheid van de alcohol ($\alpha = 8$ à 11) in het concentratie-traject van 1–10 mol %, bevindt zich ca 90 % van de alcohol op de topschotel en bewerkstelligt het nemen van een klein monster reeds een sterke verandering van de gemiddelde samenstelling in de kolom. Hieruit volgt, dat de samenstelling niet door de brekingsindex kan worden bepaald. De sterke variatie van het kookpunt met de concentratie in dit traject maakt het echter mogelijk de samenstelling tot op 0.1 mol % nauwkeurig met behulp van de temperatuur te bepalen. Als temperatuurvoeler werd een koper-constantaan thermo-element gebruikt, waarvan de referentielas in de damp van kokend water was geplaatst.

2. THERMODYNAMISCHE CONTRÔLE VAN DE DAMP-VLOEISTOFEVENWICHTSKROMMEN

Nauwkeurige gegevens van de damp-vloeistofevenwichtskromme zijn voor de berekening van het schotelrendement een eerste vereiste. Veronderstelt men een juiste evenwichtsinstelling in het damp-vloeistofevenwichtapparaat, hetgeen bij enkele typen niet het geval kan zijn, dan is bij de gebruikelijke analysenauwkeurigheid van de monsters de spreiding van de punten om de evenwichtskromme ca 0.2 mol %. Deze nauwkeurigheid is voor de berekening van het rendement in de extremen van het concentratie-traject zeker onvoldoende. Bovendien kan door systematische fouten in de meetapparatuur een ogenschijnlijk goede curve worden samengesteld, welke geenszins hoeft te corresponderen met de werkelijke curve van het onderzochte systeem en dient iedere evenwichtskromme thermodynamisch te worden gecontroleerd. De thermodynamische controle maakt het tevens mogelijk de damp-vloeistofevenwichten bij een zeer kleine concentratie van een der componenten te berekenen.

In het volgende wordt een nieuwe exacte grafische methode beschreven voor het bepalen van damp-vloeistofevenwichten uit de kooklijn van een systeem. De controle op damp-vloeistofevenwichtskrommen, zoals deze werd geïntroduceerd door HERINGTON (56), is uitgebreid tot p constant, T variabel en gecorrigeerd voor de afwijking van het ideale gedrag van de dampfase.

a. De GIBBS-DUHEM-vergl.

De algemene vorm van de GIBBS-DUHEM-vergl. voor binaire systemen bij p en T variabel is:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = V dp - S dT \quad (8.1)$$

Vervangen we de chemische potentialen μ door de fugacity waarbij de fugacity is gedefinieerd door de betrekking:

$$d\mu_1 = RTd \ln f_1 \quad \text{bij } T \text{ constant}$$

en delen we door de som van het aantal molen, dan gaat vergl. (8.1) over in:

$$x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0 \quad \text{bij } T \text{ en } p \text{ constant} \quad (8.2)$$

Na partiële differentiatie van $\ln f$ naar de concentratie van een der componenten wordt de DUHEM-vergelijking verkregen, welke algemeen voor het controleren van damp-vloeistofevenwichten wordt toegepast:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (8.2a)$$

en na vervanging van de fugacity door de activiteitscoëfficiënt volgens de relatie:

$$\gamma_1 = \frac{f_1}{x_1 f_1^0},$$

gaat vergl. (8.2a) over in:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,p} \quad (8.3)$$

Volgens de fasenregel van GIBBS is vergl. (8.3) echter niet geldig als evenwichtsrelatie voor een tweefasensysteem, daar het bij handhaving van het evenwicht niet mogelijk is de samenstelling van een der fasen te veranderen zonder dat zulks een verandering van de temperatuur of druk met zich mede brengt.

BARNET P. DODGE (23) heeft aangetoond, dat zelfs voor betrekkelijk nauw kokende systemen de fout van vergl. (8.3) 10 % of meer kan bedragen in de extremen van het concentratie-traject. Het voordeel van vergl. (8.3) is echter, dat voor de geïntegreerde benaderingen, zoals deze werden ontwikkeld door VAN LAAR (12), MARGULES (12), SCATCHARD (95) e.a. slechts twee experimentele constanten A_1 en A_2 benodigd zijn. Uit een aantal experimenteel bepaalde damp-vloeistofevenwichten kan dus een gemiddelde A_1 en A_2 worden berekend, die bij geldigheid van vergl. (8.3) een nauwkeurige evenwichtskromme opleveren. Theoretisch is reeds de bepaling van het damp-vloeistofevenwicht bij één concentratie voldoende om de twee constanten en dientengevolge ook de gehele evenwichtskromme te berekenen. Een uitstekend overzicht van de genoemde benaderende methoden wordt gegeven door WOHL (112).

Afgezien van de beperkte geldigheid door de aanname p en T constant moet vooral de gelijke invloed van de damp-vloeistofsamenstelling en de temperatuur op de nauwkeurigheid van de activiteitscoëfficiënten als een nadeel worden gezien. Een fout in de analyse of afwijking van het evenwicht wordt zodoende nog versterkt door fouten in de temperatuur.

b. Berekening van de damp-vloeistofevenwichtskromme uit de kooklijn

CARLSON en COLBURN (12) maken gebruik van de relaties:

$$\gamma_1 = \frac{p - \gamma_2 P_2 x_2}{P_1 x_1} \quad \text{en} \quad \gamma_2 = \frac{p - \gamma_1 P_1 x_1}{P_2 x_2} \quad (8.4)$$

Bij gegeven T, x diagram kan γ_1 uit vergl. (8.4) worden berekend als functie van de

vloeistofsamenstelling, als in eerste benadering wordt aangenomen, dat $\gamma_2 = 1$. Op gelijke wijze kan γ_2 worden berekend voor $\gamma_1 = 1$. De eindwaarden van γ_1 en γ_2 worden verkregen door deze pseudo-activiteitscoëfficiënten uit te zetten tegen de vloeistofsamenstelling en te extrapoleren naar $x = 0$ en $x = 1$. De logaritmen van eindwaarden van de activiteitscoëfficiënten zijn de constanten A_1 en A_2 in de VAN LAAR- of MARGULES-vergl.

OTHMER, RICCIARDI en THAKAR (83) vormden de algemene GIBBS-DUHEM-vergl. om tot een vergelijking van x , y en T bij constante druk, waaruit de damp samenstelling door een trapsgewijze integratie kan worden verkregen.

Eenzelfde betrekking is afgeleid door REDLICH en KISTER (92); er wordt echter verondersteld, dat bij constante samenstelling de variatie van de activiteitscoëfficiënten met de temperatuur verwaarloosbaar is. Ofschoon de methode van OTHMER, afgezien van de veronderstelling van een ideale dampfase, thermodynamisch exact is, verdient de methode van CARLSON en COLBURN toch de voorkeur, daar ze de mogelijkheid biedt tot correctie van toevallige fouten. Met de methode van OTHMER wordt de evenwichtskromme vooral in het lage en hoge concentratie-traject buitengewoon gevoelig voor fouten in het T, x diagram.

Voor de berekening van de evenwichtskromme uit de T, x gegevens van QUIGGLE en FENSKE (90) voor het systeem methylcyclohexaan-tolueen werd onder behoud van de mogelijkheid tot correctie van toevallige fouten in het T, x diagram een exacte methode afgeleid, waarmee dit diagram tevens thermodynamisch gecontroleerd wordt.

De verandering van de activiteitscoëfficiënten met de temperatuur bij constante samenstelling en druk kan op de relatieve partiële molaire enthalpie worden betrokken door de betrekking:

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dT} = -\frac{\Delta L_1}{RT^2}, \quad (8.5)$$

waarin ΔL_1 het verschil is van de partiële molaire enthalpie van component 1 in de vloeistof en de enthalpie van die zuivere component bij dezelfde temperatuur en druk.

Daar $\Delta L = \Delta L_1 x_1 + \Delta L_2 x_2$, waarin $\Delta L =$ de totale molaire mengwarmte van het mengsel, kan nu de volgende betrekking tussen de activiteitscoëfficiënten van comp. 1 en 2 worden afgeleid:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = -\frac{\Delta L}{RT^2} dT \text{ bij } p \text{ constant} \quad (8.6)$$

Na partiële differentiatie gaat vergl. (8.6) over in een DUHEM-vergl. welke geldig is voor p constant en T variabel.

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} - \frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_1}, \quad (8.7)$$

of

$$\Delta \ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{1-x_1} \Delta \ln \gamma_1 - \frac{1}{1-x_1} \cdot \frac{\Delta L}{RT^2} \Delta T. \quad (8.7a)$$

Voor de relatie tussen γ_1 en γ_2 kan worden geschreven:

$$\gamma_1 = \frac{p}{x P_1 v_1} - \frac{1-x}{x} \cdot \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{v_2}{v_1} \cdot \gamma_2, \quad (8.8)$$

waarin $v = \exp - (V_1 - B_1) (P_1 - p) / RT$ de correctieterm voor de niet idealiteit van de dampfase is (86, 87).

TABEL 11. T, x gegevens van m.cyclohexaan-tolueen volgens QUIGGLE en FENSKE (90)

Mol fractie m.cyclohexaan in de vloeistof	Kookpunt °C
0.00	110.60
0.05	109.55
0.10	108.55
0.15	107.65
0.20	106.90
0.25	106.20
0.30	105.60
0.35	105.00
0.40	104.50
0.45	104.00
0.50	103.55
0.55	103.15
0.60	102.75
0.65	102.45
0.70	102.15
0.75	101.90
0.80	101.65
0.85	101.40
0.90	101.20
0.95	101.00
1.00	100.85

TABLE 11. T, x data of *m.cyclohexane-toluene* according to QUIGGLE and FENSKE

Met vergl. (8.8) is uit de T, x gegevens van tabel 11 de activiteitscoëfficiënt γ_1 berekend als functie van de vloeistofsamenstelling voor $\gamma_2 = 1$ en evenzo γ_2 voor $\gamma_1 = 1$ (zie fig. 25). De dampdrukgegevens zijn ontleend aan Circular No. C 461 van het

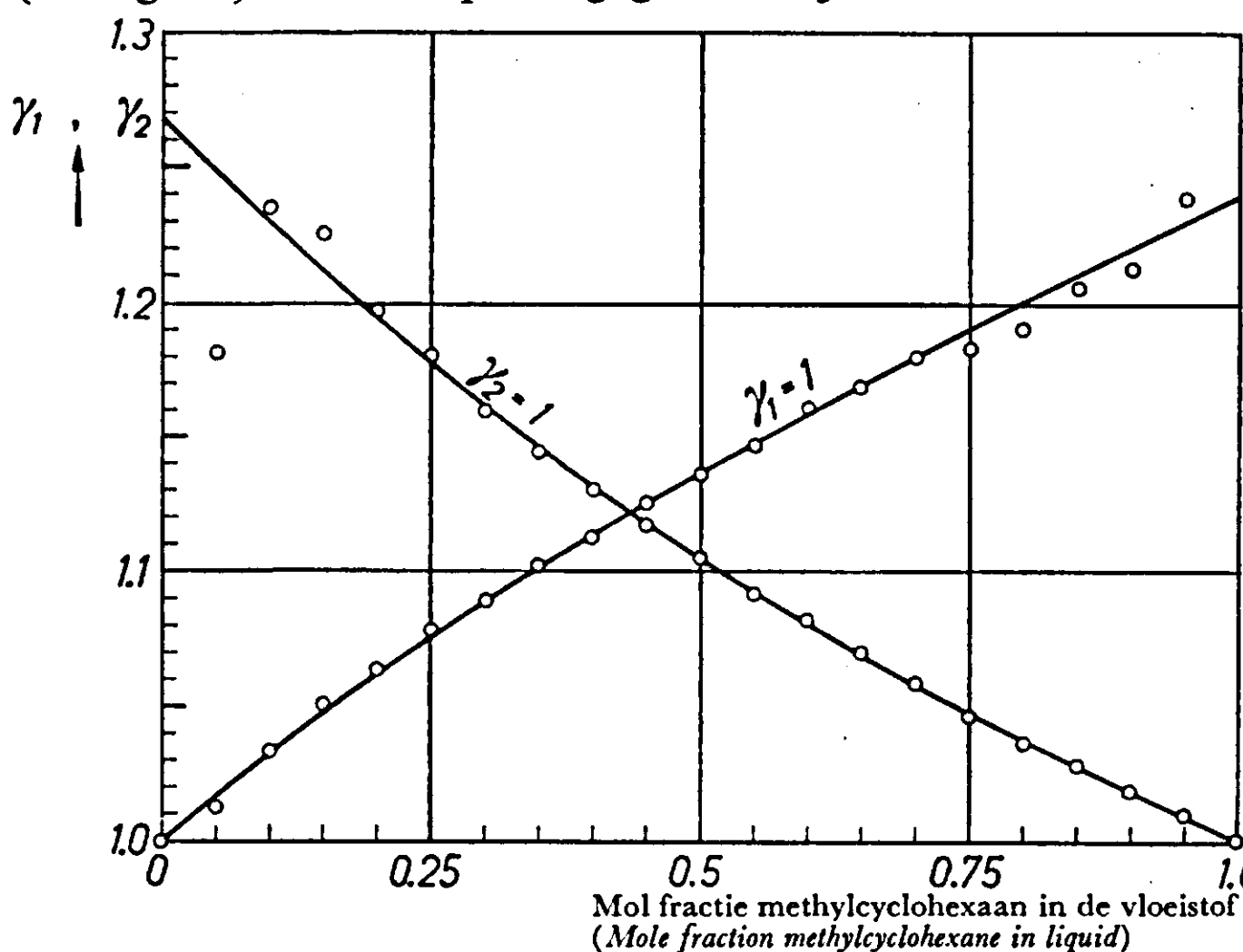


FIG. 25. Verband tussen γ_1, γ_2 en de vloeistofsamenstelling van het systeem m.cyclohexaan-tolueen voor respectievelijk $\gamma_2 = 1$ en $\gamma_1 = 1$.

FIG. 25. Plot of γ_1 and γ_2 vs. liquid composition for $\gamma_2 = 1$ and $\gamma_1 = 1$ respectively

National Bureau of Standards. Daar de verandering van deze pseudo-activiteitscoëfficiënten met de concentratie slechts gering is, kan er goed geëxtrapoleerd worden naar het lage en hoge concentratie-traject, waar de punten een grote spreiding vertonen. Deze grote spreiding bij hoge en lage concentraties wordt veroorzaakt door meetfouten bij de bepaling van het T, x diagram. Volgens vergl. (8.3) is $\frac{d^2\gamma_1}{dx_1^2} \cdot \frac{dx_2^2}{d^2\gamma_2} = 0$ en oneindig voor respectievelijk $x = 0$ en $x = 1$, waaruit volgt dat de snijpunten van de twee curven met de ordinaten in fig. 25 de maximum eindwaarden van de werkelijke activiteitscoëfficiënten voorstellen.

In fig. 26 zijn de logaritmen van de vereffende pseudo-activiteitscoëfficiënten uit

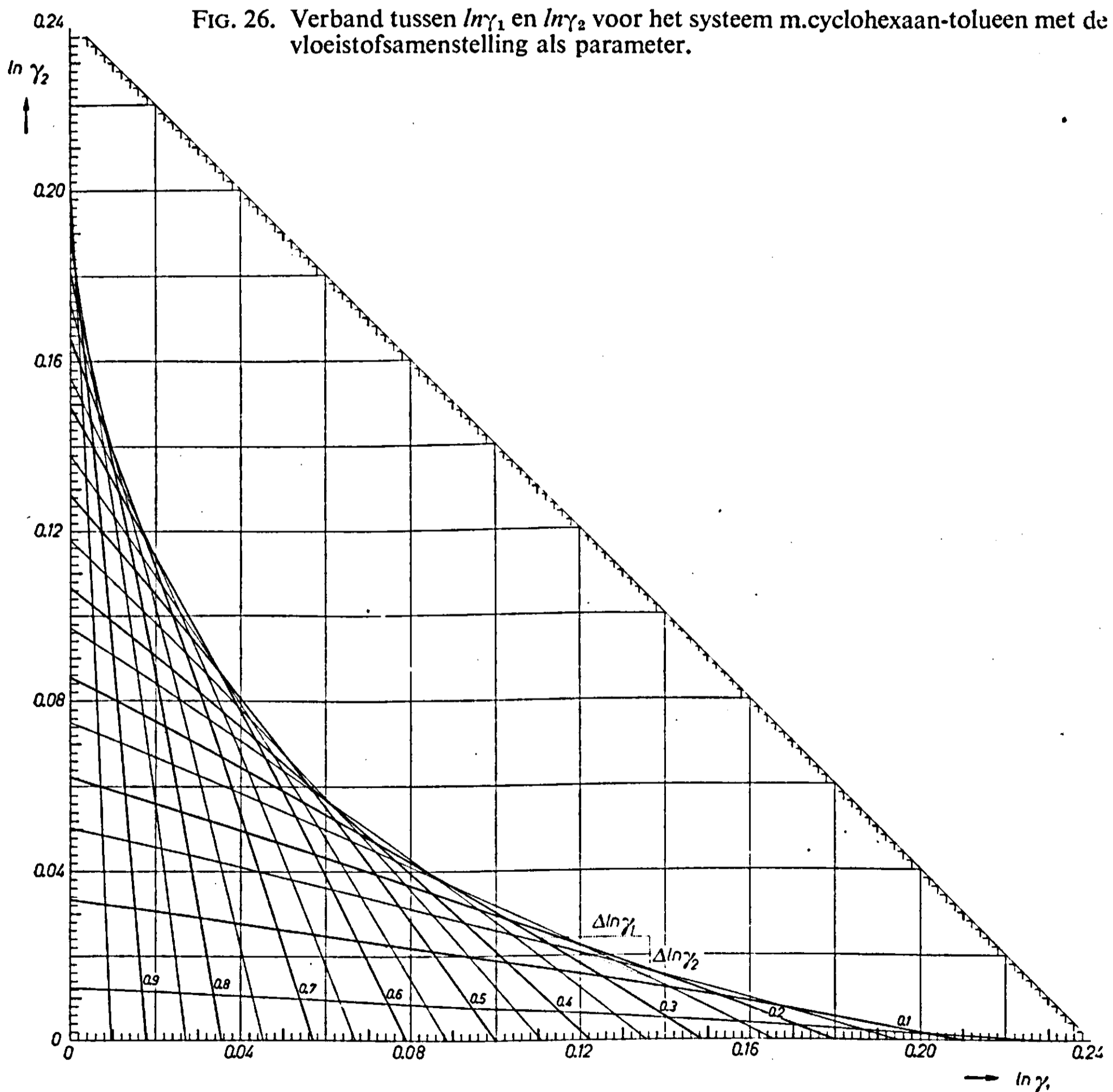


FIG. 26. Relationship between $\ln\gamma_1$ and $\ln\gamma_2$ for m.cyclohexane-toluene with liquid composition as parameter.

fig. 25 gebruikt voor de grafische weergave van vergl. (8.8), met de vloeistofsamenstelling x als parameter. Het is duidelijk, dat bij het overstappen van curve $m\Delta x$ naar curve $(m+1)\Delta x$ de hiermede gepaard gaande verandering $\Delta \ln \gamma_1$ en $\Delta \ln \gamma_2$ moet voldoen aan vergl. (8.7a). Beginnende bij $\ln \gamma_1$ voor $x = 0$ en $\ln \gamma_2 = 0$, welke waarde uit fig. 25 kan worden afgelezen, kan men nu vergl. (8.7a) op fig. 26 toepassen en daaruit het gehele verloop van de activiteitscoëfficiënten met de samenstelling bepalen. Een eenvoudige werkwijze verkrijgt men, wanneer men de betrekking tussen $\ln \gamma_1$ en $\ln \gamma_2$ (vergl. 8.8) op transparantpapier uitzet, onder het transparant een grafiek van vergl. (8.7a) met als parameter de tussenliggende waarden van $(0.5 \Delta x$ $1.50 \Delta x$ $(1-0.5) \Delta x$) plaatst en, beginnende bij γ_1 voor $x = 0$, de curven met hun corresponderende lijn verbindt volgens vergl. (8.7a). Als voorwaarde moet nu gesteld worden, dat de geëxtrapoleerde eindwaarden van γ_1 en γ_2 in fig. 25 gelijk zijn aan de nieuw verkregen waarden van γ_1 of γ_2 uit vergl. (8.7a) of (8.8). Wordt hieraan niet voldaan, dan is het T, x diagram door fouten in het damp-vloeistofevenwichtsapparaat, onbruikbaar.

De aldus verkregen waarden van $\ln \gamma_1$ en $\ln \gamma_2$ zijn samengevat in tabel 12.

TABEL 12. Waarden van $\ln \gamma_1$ en $\ln \gamma_2$ berekend met vergl. (8.7a) en (8.8) uit de T, x gegevens van *m*-cyclohexaan-tolueen, tabel 11

Mol fractie <i>m</i> -cyclohexaan in de vloeistof	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
0.05	0.216	0.0005
0.10	0.201	0.0016
0.15	0.1768	0.0050
0.20	0.1538	0.0098
0.25	0.1364	0.0144
0.30	0.1098	0.0242
0.35	0.0974	0.0300
0.40	0.0788	0.0404
0.45	0.0695	0.0470
0.50	0.0595	0.0558
0.55	0.0452	0.0712
0.60	0.0388	0.0795
0.65	0.0252	0.1016
0.70	0.0189	0.1146
0.75	0.0108	0.1352
0.80	0.0074	0.1476
0.85	0.0036	0.1650
0.90	0.0012	0.1815

TABLE 12. Values of $\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$ calculated according to eq. (8.7a) and (8.8) from the T, x data of *m*-cyclohexane-toluene, table 11

Berekening van de mengwarmte van methylcyclohexaan-tolueen. De mengwarmte ΔL van methylcyclohexaan-tolueen is niet bekend, wel worden opgegeven de systemen (20):

cyclohexaan-tolueen
benzeen-tolueen.

Het verschil tussen cyclohexaan en methylcyclohexaan is één methylgroep. De invloed van één methylgroep op de mengwarmte is bekend voor benzeen-tolueen. Uit de

Kilo Joules per mol van het mengsel
(Kilo Joules per mole of mixture)

FIG. 27.
Verband tussen de mengwarmte van cyclohexaan-tolueen, benzentolueen, methylcyclohexaantolueen en de samenstelling van de vloeistof.

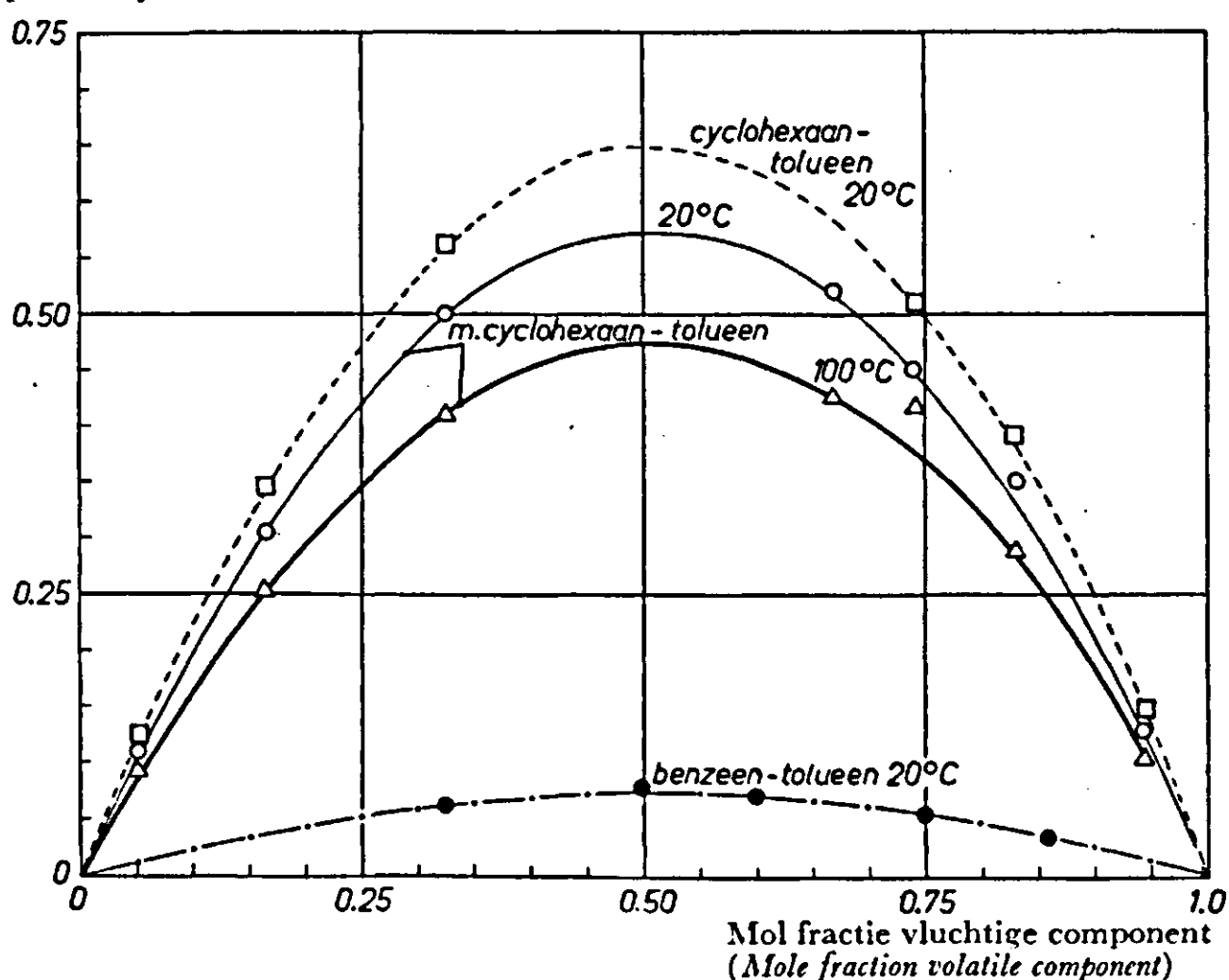


FIG. 27.
Effect of liquid composition upon the heat of mixing of cyclohexane-toluene, benzene-toluene and methylcyclohexane-toluene.

gegevens van cyclohexaan-tolueen kan nu bij benadering de mengwarmte van m.cyclohexaan-tolueen worden berekend door van de mengwarmte van cyclohexaan-tolueen die van benzeen-tolueen af te trekken. De mengwarmte van methylcyclohexaan-tolueen is kleiner dan van cyclohexaan-tolueen, omdat door de methylgroep de componenten van het eerste systeem meer chemisch verwant zijn. In grafiek 27 is de mengwarmte van de genoemde systemen uitgezet tegen de mol fractie van hun vluchtige component.

c. Exacte contrôle op damp-vloeistofevenwichtskrommen

Er is reeds door verschillende auteurs (56, 92) op gewezen, dat de betrekking tussen de term in de vrije mengenthalpie¹ die de afwijking van het ideale gedrag van het vloeistofsysteem tot uitdrukking brengt „excess free energy”, en de relatieve vluchtigheid α bijzonder geschikt is voor het controleren van damp-vloeistofevenwichten. Bij de afleidingen maken zij echter gebruik van de benaderde DUHEM-vergl. (8.3) en wordt er niet gecorrigeerd voor de afwijking van het ideaal gedrag van de dampfase. In het volgende wordt door ons een exacte betrekking afgeleid, waarbij tevens kan worden gecorrigeerd voor de niet idealiteit van de damp.

Uit de definitie van de „excess free energy” volgt:

$$FE = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (8.9)$$

Na deling door de som van het aantal molen en differentiatie naar de molfractie gaat vergl. (8.9) over in:

$$\frac{dFE}{dx} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (8.10)$$

¹ De vrije mengenthalpie kan worden gesplitst in een term voor de mengenthalpie bij ideaal gedrag van de vloeistof en een term voor de mengenthalpie, die de afwijking van het ideaal gedrag tot uitdrukking brengt.

Uit de GIBBS-DUHEM-vergl. geldig bij p constant:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = - \frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}$$

en vergl. (8.10) volgt:

$$\frac{dFE}{dx} = - \frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

Na integratie tussen de grenzen $x = 0$ en $x = 1$:

$$\int_0^1 \left(- \frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} \right) dx + \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \quad (8.10a)$$

Na substitutie van de, voor de afwijking van de idealiteit gecorrigeerde betrekking, voor de activiteitscoëfficiënten (6):

$$\int_0^1 \left(- \frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} \right) dx + \int_0^1 \left(\ln \alpha - \ln \frac{P_1 v_1}{P_2 v_2} \right) dx = 0 \quad (8.11)$$

Vergl. (8.11) is toegepast op de damp-vloeistofevenwichtsgegevens van het systeem methylcyclohexaan-tolueen zoals deze zijn bepaald door QUIGGLE en FENSKE, en het Centraal Instituut voor Fysisch-Chemische Constanten (C.I.P.C.) te Utrecht, en de damp-vloeistofevenwichtsgegevens van het systeem n.heptaan-methylcyclohexaan zoals deze zijn bepaald door BROMILEY en QUIGGLE en het C.I.P.C.

d. Resultaten

Het systeem methylcyclohexaan-tolueen. In fig. 28 is $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ berekend uit de T, x gegevens van QUIGGLE en FENSKE volgens de methode van CARLSON-COLBURN en de exacte methode, tesamen met dFE/dx berekend uit de x, y gegevens van QUIGGLE en FENSKE en het C.I.P.C., uitgezet tegen de vloeistofsamenstelling. De gestippelde lijn geeft het verschil weer tussen de exacte GIBBS-DUHEM-vergl. geldig voor p constant, T variabel en de algemeen toegepaste DUHEM-vergl. geldig voor p en T constant. Het verschil tussen de beide evenwichtsrelaties is gelijk aan

$$\frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}$$

Zoals reeds vermeld bij de behandeling van de GIBBS-DUHEM-vergl. kan vergl. (8.3) in het middengebied van het evenwichtsdiagram vrij goed voldoen en begint de benadering eerst storend te worden bij zeer hoge of lage concentraties. Bij een concentratie van 0.25 mol % is de waarde van $\frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1}$, zoals deze werd berekend uit fig. 27 en vergl. (8.7a) 0.0125 en $\frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} = 0.0007$, zodat het verschil tussen de rechter en de linkerhelft van vergl. (8.3) bij deze concentratie ongeveer 5.6 % is. Uit een vergelijking van het oppervlak dat boven de nullijn in fig. 28 omsloten wordt door de

FIG. 28. Verband tussen $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ of $\frac{dF^E}{dx}$ en de vloeistofsamenstelling voor het systeem methylcyclohexaan-tolueen.

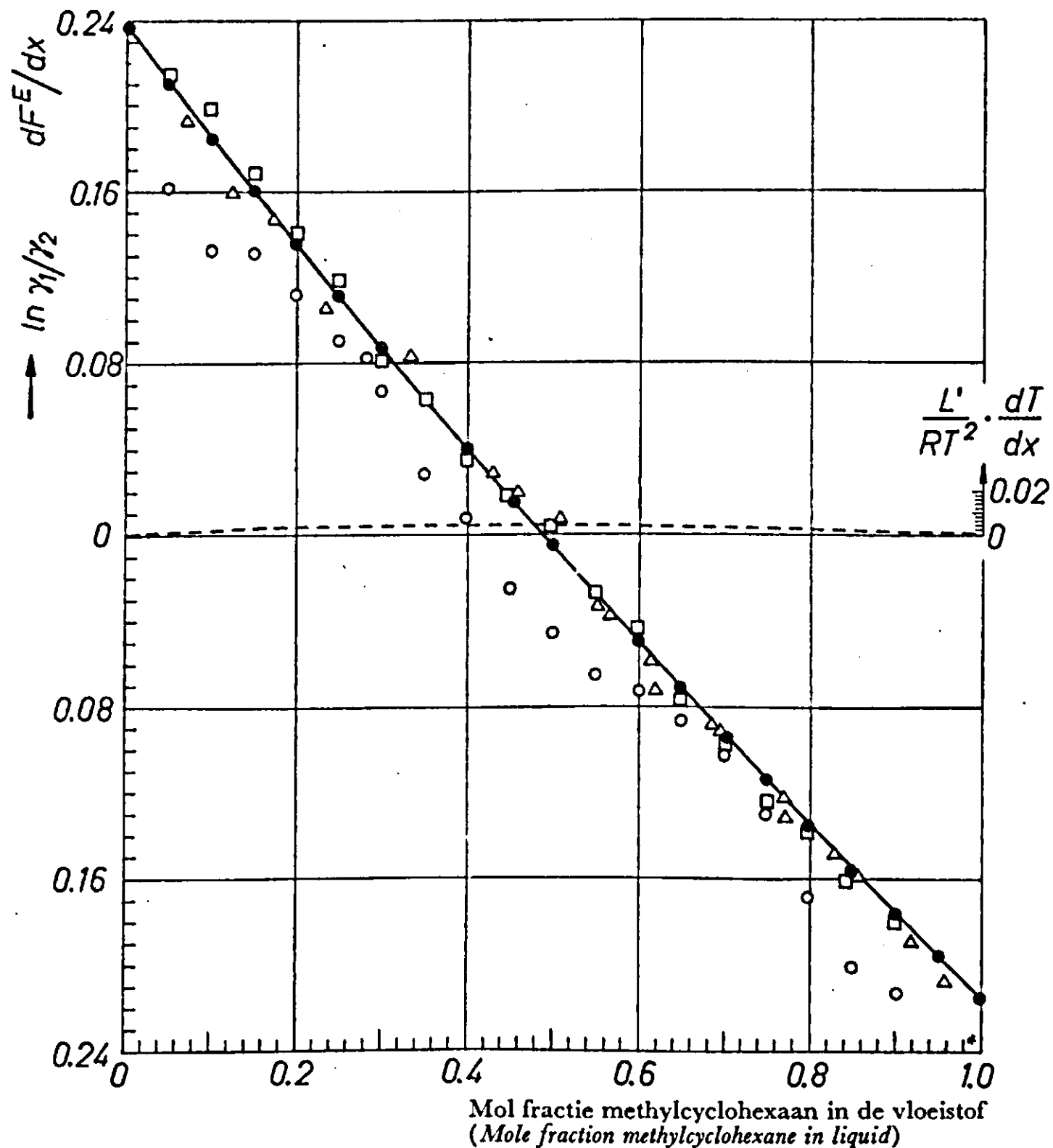


FIG. 28. Plot of $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ or $\frac{dF^E}{dx}$ vs. molal liquid composition for methylcyclohexane-toluene.

$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ heeft alleen betrekking op de methode van CARLSON en COLBURN (refers to the method of CARLSON and COLBURN only)

- CARLSON and COLBURN } T, x data of QUIGGLE and FENSKE
- present author } T, x data of QUIGGLE and FENSKE
- x, y data of QUIGGLE and FENSKE
- △ x, y data of the Central Institute

$\frac{dF^E}{dx}$ en de $\frac{\Delta L}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}$ curve volgt, dat door verwaarlozing van de laatste term de fout van vergl. (8.3), berekend over het gehele concentratietraject, ca 3 % bedraagt. De fout door het benaderend karakter van vergl. (8.3) in de constanten van de MARGULES-vergl. is ca 1.5 %.

De T, x gegevens van QUIGGLE en FENSKE blijken thermodynamisch juist te zijn en stemmen uitstekend overeen met de x, y gegevens van het C.I.P.C. De x, y gegevens van QUIGGLE en FENSKE zijn echter in strijd met elke evenwichtsrelatie.

De gecorrigeerde damp-vloeistofevenwichten zijn opgenomen in tabel 13.

TABEL 13. Gecorrigeerde damp-vloeistofevenwichten van het systeem n.heptaan-methylcyclohexaan en methylcyclohexaan-tolueen en de damp-vloeistofevenwichten van aethanol-water volgens RIEDER en THOMPSON (94)

vloeistof (liquid)	Mol fractie van de vluchtige component in <i>Mole fraction of volatile component in</i>		
	n.heptaan-m.cyclohexaan	m.cyclohexaan-tolueen	aethanol-water
0	0.0000	0.0000	0.0000
0.05	0.0556	0.0772	0.3100
0.10	0.1067	0.1472	0.4300
0.15	0.1595	0.2116	—
0.20	0.2148	0.2710	0.5250
0.25	0.2638	0.3253	0.5510
0.30	0.3153	0.3783	0.5750
0.35	0.3665	0.4281	0.5950
0.40	0.4173	0.4753	0.6140
0.45	0.4677	0.5211	0.6350
0.50	0.5178	0.5654	0.6570
0.55	0.5675	0.6091	0.6780
0.60	0.6169	0.6514	0.6980
0.65	0.6659	0.6937	0.7250
0.70	0.7146	0.7359	0.7550
0.75	0.7630	0.7783	0.7870
0.80	0.8110	0.8208	0.8280
0.85	0.8587	0.8642	0.8550
0.90	0.9061	0.9082	0.8980
0.95	0.9532	0.9534	0.9420
1.00	1.0000	1.0000	1.0000

TABLE 13. *Corrected vapour-liquid equilibria of n.heptane-methylcyclohexane and methylcyclohexane-toluene and the vapour-liquid equilibria of ethanol-water according to RIEDER and THOMPSON (94)*

Het systeem n.heptaan-methylcyclohexaan. De x , y gegevens van BRO-MILEY en QUIGGLE (7) vertonen vooral in het concentratie-traject van 80–100 mol % n.heptaan sterke afwijkingen van de GIBBS-DUHEM-relatie. Op ons verzoek werd de evenwichtskromme opnieuw bepaald door het C.I.P.C. De nieuwe gegevens volgen binnen de nauwkeurigheid, waarmede de evenwichtskromme bepaald kon worden, de wet van RAOULT, hetgeen in overeenstemming is met de metingen van CRÜTZEN HAASE en SIEG (21), die boven de 40 °C voor dit systeem geen afwijking van de idealiteit in de vloeistoffase hebben waargenomen.

Gezien het bovenstaande is door ons de wet van RAOULT toegepast en de evenwichtskromme berekend uit de dampdrukken van de zuivere componenten (zie tabel 13). De dampspanningen van n.heptaan en m.cyclohexaan zijn ontleend aan Circular no. C461 van het National Bureau of Standards.

Het systeem aethylalcohol-water. Wegens het oriënterend karakter van de rendementsmetingen met dit systeem en het grote aantal literatuurgegevens betref-

fende de x, y kromme (9, 47, 53, 66, 94) werd dit systeem niet nader gecontroleerd. Uit een vergelijkend onderzoek bleken de evenwichtgegevens van RIEDER en THOMPSON (94) (zie tabel 13) het meest betrouwbaar.

3. DE BEREKENING VAN HET SCHOTELRENDEMENT

In Hoofdstuk IV, par. 2 is de menggraad als functie van de concentratie berekend voor aethylalcohol-water op een klokkenschotel met een diameter van 44 cm en bleek de menggraad gemiddeld over het gehele concentratie-traject ca 50 % te bedragen. Daar de klokken de menging enigszins verhinderen en de menging sterk afhankelijk is van de afmetingen van de plaat, kan hieruit worden afgeleid, dat de menging op de zeefplaten, zoals deze door ons worden gebruikt, vrijwel volledig is. Bij de interpretatie van de onderzochte systemen wordt dan ook aangenomen, dat het experimenteel bepaalde plaatrendement \bar{E}_{OG} identiek is aan het puntrendement E_{OG} .

Het puntrendement betrokken op de gasfase is gedefinieerd als:

$$E_{OG} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad (8.12)$$

Bij hoge en lage concentraties van het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan wordt de berekening van E_{OG} uit twee geringe concentratieverschillen buitengewoon gevoelig voor meetfouten. Dit wordt voorkomen door het puntrendement in deze concentratie-trajecten, of onder analoge condities bij eindige reflux, te berekenen uit het aantal overdrachtseenheden van de gehele kolom. De probeermethode van BAKER-STOCKHARDT (1) kan tot minder nauwkeurige resultaten leiden en werd door ons derhalve niet toegepast.

Het aantal overdrachtseenheden betrokken op de gehele kolom is gedefinieerd als:

$$N_{OG, T} = \int_{y_1}^{y_n} \frac{dy}{y^* - y} = \sum_1^n \int_{y_{n-1}}^{y_n} \frac{dy}{y^* - y} \quad (8.13)$$

Over het interval y_{n-1} tot y_n verandert $\frac{1}{y^* - y}$ van $\frac{1}{y_n^* - y_{n-1}}$ tot $\frac{1}{y_{n+1}^* - y_n}$.

Als de verandering van $\frac{1}{y^* - y}$ over dit traject als lineair kan worden beschouwd is de gemiddelde waarde hiervan op de schotel

$$0.5 \left[\frac{1}{y_n^* - y_{n-1}} + \frac{1}{y_{n+1}^* - y_n} \right] \quad (8.14)$$

Substitutie van deze gemiddelde waarde in vergl. (8.13) geeft:

$$N_{OG, T} = 0.5 \sum_1^n (y_n - y_{n-1}) \left[\frac{1}{y_n^* - y_{n-1}} + \frac{1}{y_{n+1}^* - y_n} \right] \quad (8.15)$$

en na substitutie van vergl. (8.12) in (8.15)

$$N_{OG, T} = 0.5 \sum_1^n \left[E_{OG, n} + E_{OG, n+1} \times \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n+1}^* - y_n} \right] \quad (8.16)$$

FIG. 29. Relatie tussen E_{OG} , het MURPHREE-PUNTRENDMENT, betrokken op de gasfase en $N_{OG,T}$ het aantal overdrachtseenheden, betrokken op de gasfase van de gehele kolom, volgens vergl. (8.17) met $C = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n+1} - y_n}$ als parameter.

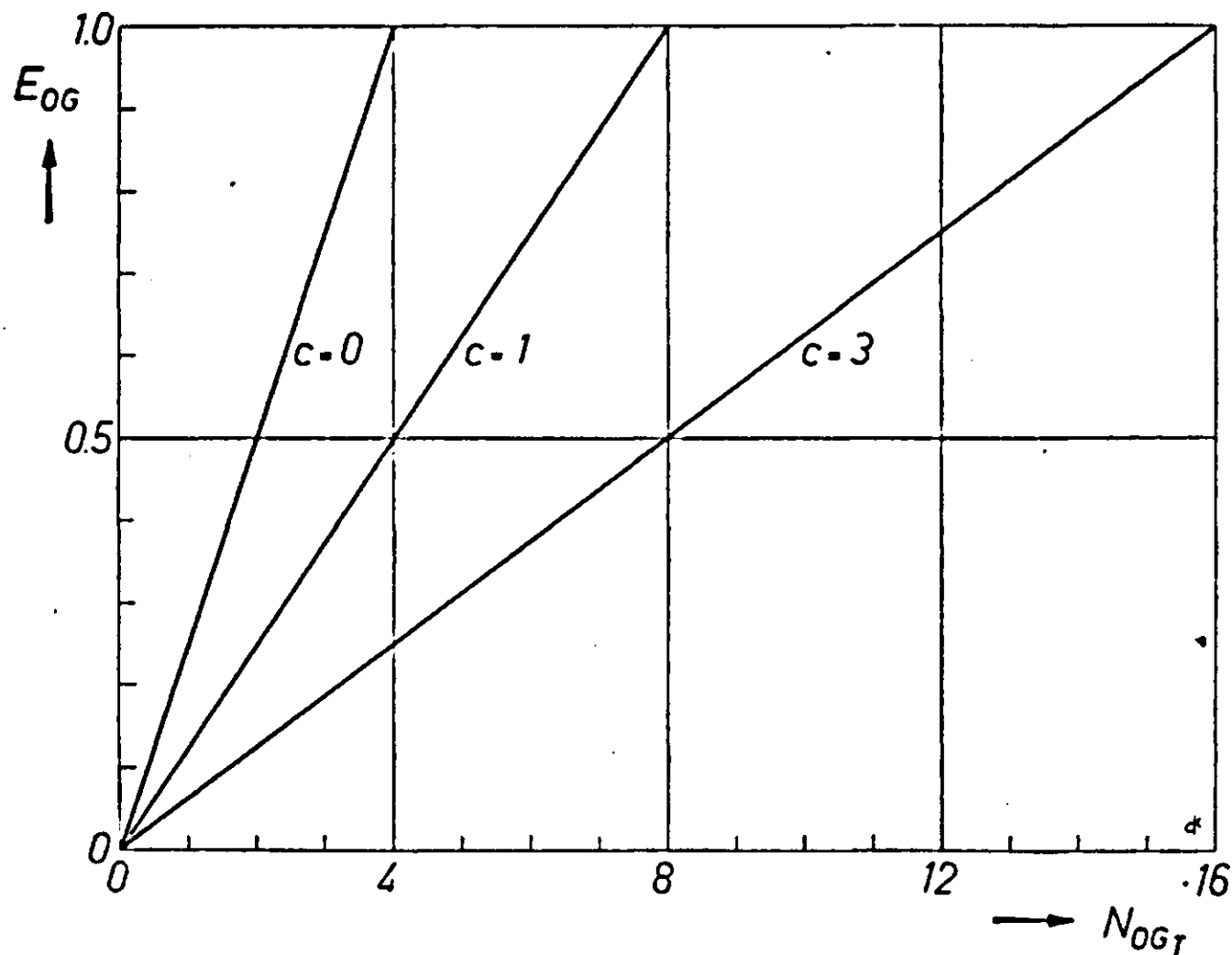


FIG. 29. Relationship between E_{OG} , overall gas plate efficiency, and $N_{OG,T}$ number of overall gas-phase transfer units of the entire column, with $C = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n+1} - y_n}$ as parameter according to eq. (8.17).

Indien de helling van de evenwichtskromme en de helling van de werklijn beide constant zijn over het concentratie-traject en aangenomen wordt, dat E_{OG} onafhankelijk is van de term $y_n^* - y_{n-1}$, kan uit vergl. (8.16) voor de betrekking tussen E_{OG} en $N_{OG,T}$ worden geschreven:

$$E_{OG} = \frac{N_{OG,T}}{0.5 n (1+C)}, \quad (8.17)$$

waarin $C = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n+1} - y_n}$ grafisch kan worden bepaald.

Vergl. (8.17) is weergegeven in fig. 29, waar E_{OG} is uitgezet tegen $N_{OG,T}$ met de term C als parameter. Het is duidelijk, dat de waarde van $N_{OG,T}$ niet zonder meer bepalend is voor het MURPHREE-rendement, aangezien C afhankelijk is van de helling van de evenwichtskromme en de refluxhouding. Bij een toename van de refluxverhouding neemt ook C toe.

Voor de totale refluxmetingen in dit onderzoek geldt vergl. (8.17) streng, daar $y_n^* - y_{n-1}$, m en de fysische eigenschappen over het concentratie traject in de kolom constant zijn. Het MURPHREE-rendement voor de eindige refluxmetingen is zowel uit vergl. (8.17) als uit de vloeistofsamenstelling van de individuele schotels berekend.

Een geheel andere methodiek is toegepast op het systeem m.cyclohexaan-tolueen. Hierbij werd gebruik gemaakt van de slechts geringe variatie van de relatieve vluchtigheid α met de concentratie. Met de veronderstelling dat het rendement op alle schotels bij alle metingen 100 % is, werd uit de concentratie van de schotels een pseudo-

relatieve vluchtigheid α' berekend. Onder totale reflux is de concentratie van de damp, die van schotel $n-1$ opstijgt, gelijk aan de concentratie van de vloeistof, die van schotel n afstroomt, dus $y_{n-1} = x_n$. Door de schotelsamenstellingen uit te zetten tegen hun corresponderend schotelnummer, kunnen door interpolatie ook de concentraties van de schotels 2 en 4, welke niet werden bemonsterd, worden verkregen en zijn de damp- en vloeistofconcentraties op alle schotels bepaald.

Voor de pseudo-relatieve vluchtigheid kan worden geschreven:

$$\alpha' = \frac{y_{n-1} (1 - x_{n-1})}{x_{n-1} (1 - y_{n-1})} = \frac{x_n (1 - x_{n-1})}{x_{n-1} (1 - x_n)} \quad (8.18)$$

Door α' uit te zetten tegen de vloeistofsamenstelling kan er gecorrigeerd worden voor onnauwkeurigheden in de analyse en mogelijke verstoringen in de kolom bij het monstertrekken. Uit de gemiddelde curve door de experimentele punten werden de waarden van α' bij de concentraties 0.05–0.10 t/m 0.95 afgelezen. Uit deze vereffende relatieve vluchtigheden zijn de schotelrendementen berekend volgens de relatie:

$$E_{OG} = \frac{(\alpha - 1) + (\alpha' - 1)(\alpha - 1)x}{(\alpha' - 1) + (\alpha' - 1)(\alpha - 1)x} \quad (8.19)$$

welke werd afgeleid uit de definitie van het schotelrendement en de relatieve vluchtigheid.

Reflux en refluxverhouding. Doordat het destillaat bij de eindige refluxmetingen weer naar de ketel wordt teruggevoerd, kan de gehele kolom als een top- of rectificatiesectie worden beschouwd.

Uit de stofbalansen

$$V_n = L_{n+1} + D \quad \text{en} \quad V_n y_n = L_{n+1} x_{n+1} + D x_D,$$

volgt voor de betrekking tussen de damp, die van schotel n opstijgt en de vloeistof, die van schotel $n+1$ afstroomt

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n} \cdot x_D,$$

waarin $\frac{L_{n+1}}{V_n}$ de helling is van de werklijn in het MCCABE-THIELE-diagram.

De vloeistofreflux en dus ook de refluxverhouding L/V is door een verandering van de verdampingswarmte en de soortelijke warmte met de concentratie over het algemeen niet constant. Voor het systeem m.-cyclohexaan-tolueen neemt de molaire reflux van 0 tot 100 % m.-cyclohexaan toe met 10 %. Voor dit systeem werd uit de debietmetingen van de meetsegmenten de warmtestroom door deze segmenten berekend en uit de gemiddelde waarde van de warmtestroom de vloeistofreflux. Uit de aldus gecorrigeerde vloeistofreflux werd de helling van de werklijn berekend voor de schotels 1 t/m 8.

Een bepaling van de werklijn uit de damp- en vloeistofconcentraties leidt uiteraard tot eenzelfde resultaat; door de grote gevoeligheid voor analyse- en meetfouten is deze methode echter niet toegepast. Daar de verandering van de vloeistofreflux met de concentratie voor het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan verwaarloosbaar klein is,

werd de werklijn direct uit het gemiddelde van de debietmetingen en de destillaat-afvoer berekend.

De vloeistofreflux in de 5 meetsegmenten en de destillaat-afvoer zijn berekend uit 3 debietmetingen van 10 hevelingen elk. Bij de omrekening van het volumedebiet in het molaire debiet is aangenomen, dat de molaire volumina van de samenstellende componenten additief zijn. De dichtheden van n.heptaan, toluen, water en aethyl-alcohol zijn ontleend aan de Critical Tables.

De dichtheid van methylcyclohexaan wordt slechts bij 20 en 25 °C opgegeven en is voor het temperatuurtraject van 98.4 °C tot 110.8 °C als volgt berekend:

Voor de dichtheid bij temperatuur t geldt bij goede benadering:

$$d_t = d_s + 10^{-3}\alpha t + 10^{-6}\beta t^2 + 10^{-9}\gamma t^3 \quad (8.20)$$

Daar de stofconstanten β en γ in het temperatuurtraject van 0–110 °C relatief nog van weinig invloed zijn en n.heptaan en m.cyclohexaan sterk verwant zijn, kunnen deze constanten van beide systemen aan elkaar gelijk gesteld worden. Uit de bekende dichtheden van m.cyclohexaan kunnen nu d_s en α berekend worden en is de dichtheid in het gewenste temperatuurtraject bepaald.

IX. RESULTATEN EN CONCLUSIES

Van de vele verkregen resultaten zijn een aantal representatieve metingen samengevat in Appendix I. Afwijkende metingen door verontreinigingen in het testmengsel of anderszins zijn niet opgenomen.

1. HET SYSTEEM N.HEPTAAN-METHYLCYCLOHEXAAN EN METHYLCYCLOHEXAAN-TOLUEEN

N.heptaan-methylcyclohexaan

Totale reflux. Uit fig. 30 blijkt, in overeenstemming met de literatuur op dit gebied, de invloed van de gassnelheid in de kolom op het puntrendement bij constante drijvende kracht gering te zijn. MURPHREE-rendementen voor een gassnelheid van 16.5–19.3 cm/sec zijn in fig. 31 uitgezet tegen de bijbehorende molaire samenstelling

FIG. 30.
Invloed van de dampnelheid op het schotelrendement voor n.heptaan-m.cyclohexaan bij totale reflux, $y_n^* - y_{n-1} = 1.80$ mol %.

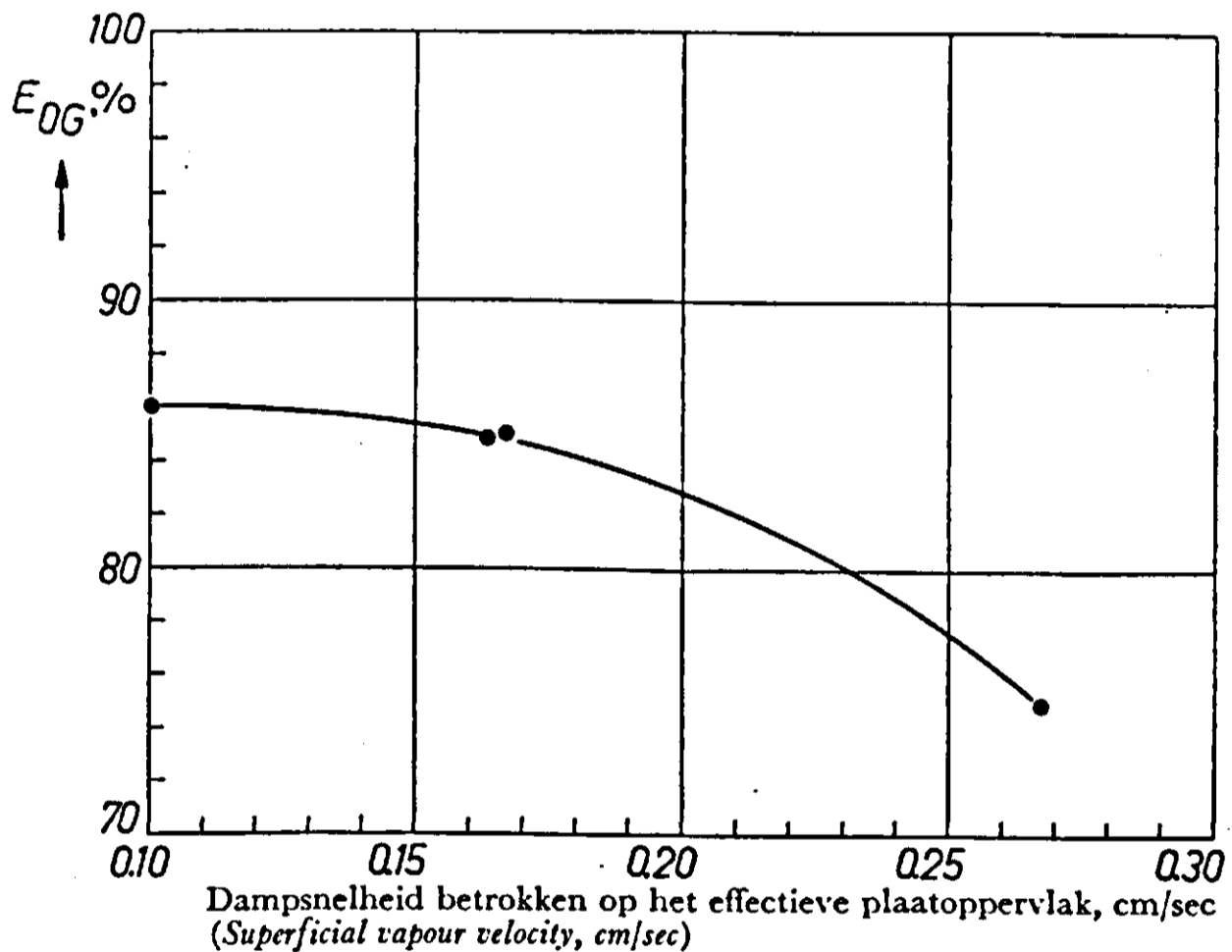


FIG. 30.
Effect of vapour velocity on plate efficiency for n.heptane-m.cyclohexane at total reflux, $y_n^* - y_{n-1} = 1.80$ mole %.

FIG. 31.
Invloed van de vloeistofsamenstelling van n.heptaan-m.cyclohexaan op het schotelrendement bij totale reflux. Gassnelheid betrokken op het vrije plaatoppervlak is 16.5–19.3 cm/sec.

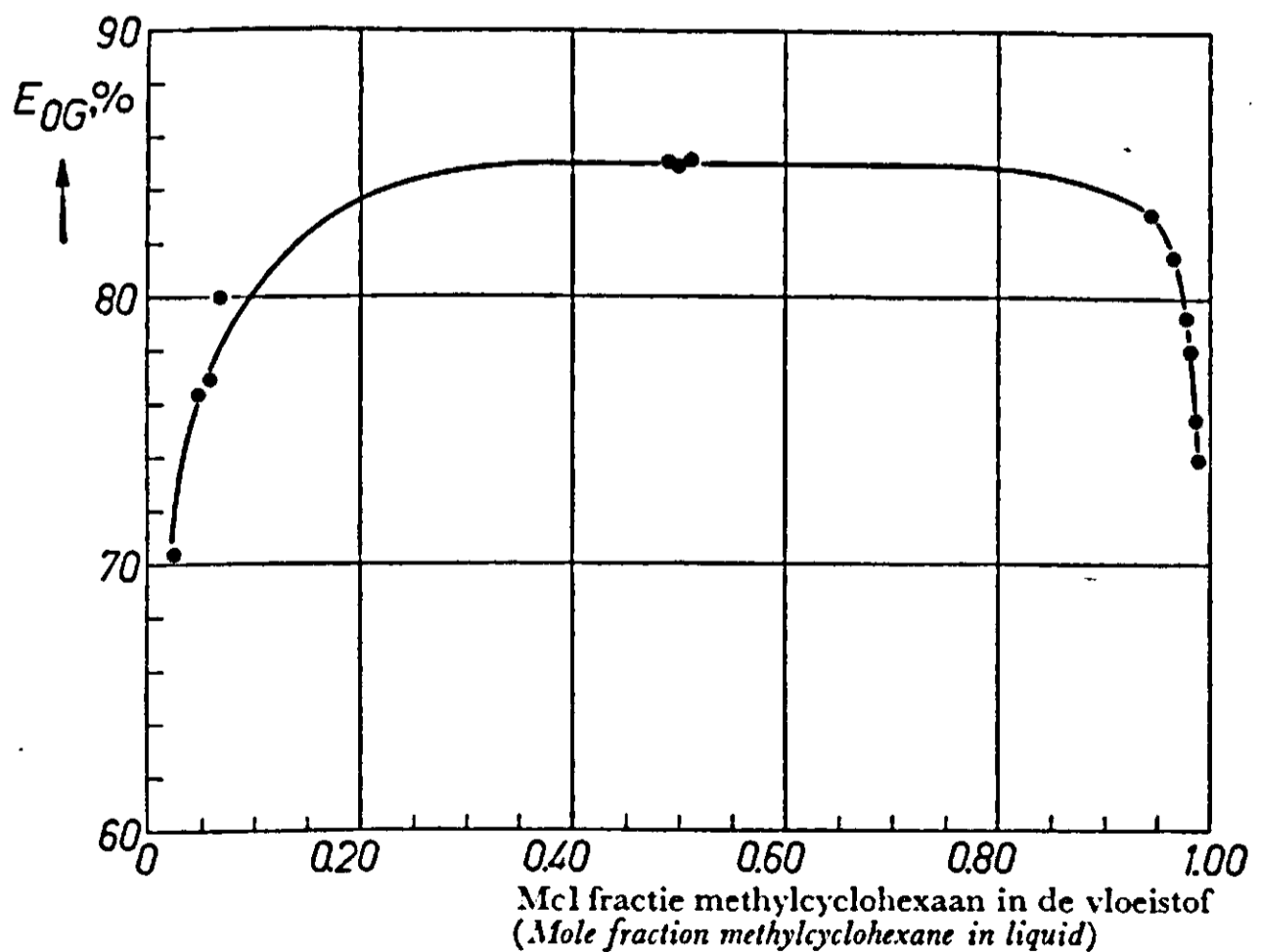


FIG. 31.
Effect of liquid composition of n.heptane-m.cyclohexane on plate efficiency at total reflux. Superficial vapour velocity 16.5–19.3 cm/sec.

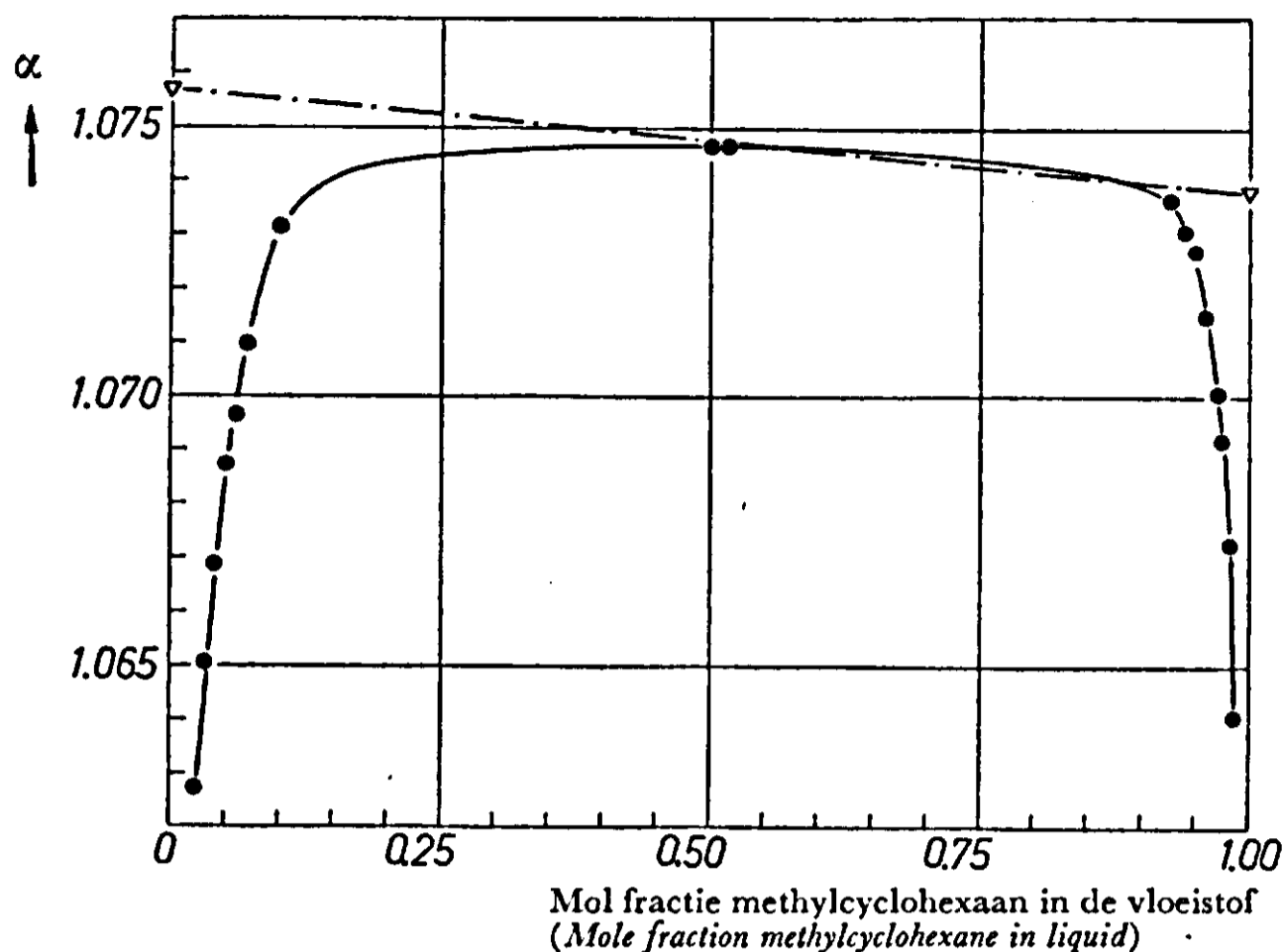


FIG. 32.
Experimentele waarden van de relatieve vluchtigheid, als het rendement niet zou worden beïnvloed door de vloeistofsamenstelling.

FIG. 32.
Experimental relative volatilities if efficiencies are independent of liquid composition.

▽ α ideaal (*ideal*)
● α experimenteel (*experimental*)

van de vloeistof. Uit de figuur volgt een duidelijke variatie van het rendement met de samenstelling van de vloeistof. Deze concentratie-afhankelijkheid kan niet worden toegeschreven aan onnauwkeurigheden bij de metingen of berekening van het rendement (zie nauwkeurigheden van de metingen in Appendix I). Teneinde te kunnen nagaan of deze sterke afname van het rendement in de extremen van het concentratietraject niet wordt veroorzaakt door een geringe afwijking van de idealiteit in de vloeistoffase, werd de volgende contrôlemethode toegepast.

Bij ongeveer 50 mol % zijn de activiteitscoëfficiënten der componenten van de meeste systemen aan elkaar gelijk en volgt de relatieve vluchtigheid schijnbaar de wet van RAOULT. Het rendement bij 50 mol %, zoals dit in fig. 31 is weergegeven, zal dus ongeacht de afwijking van de idealiteit juist zijn. Wordt nu verondersteld, dat het rendement niet verandert met de concentratie, dan kan hieruit een nieuwe evenwichtskromme worden berekend. De relatieve vluchtigheden van deze nieuwe kromme zijn te samen met de ideale vluchtigheden, volgens RAOULT uit de dampdrukken berekend, in fig. 32 uitgezet tegen de vloeistofsamenstelling. De evenwichtsrelatie (8.11), welke voor systemen, die slechts in geringe mate van de idealiteit afwijken, kan worden vereenvoudigd tot:

$$\int_0^1 \left(\ln \alpha - \ln \frac{P_1}{P_2} \right) dx = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0, \quad (8, 11a)$$

werd nu op de voor constant rendement berekende evenwichtskromme toegepast teneinde na te gaan of deze thermodynamisch juist kan zijn. In fig. 33 is de logarithme van het quotiënt van de activiteitscoëfficiënten uitgezet tegen de concentratie. Daar de curve niet voldoet aan bovenstaande evenwichtsrelatie volgt hieruit, dat de verandering van het MURPHREE-puntrendement met de concentratie niet aan fouten in het evenwichtsdiagram kan worden toegeschreven.

Als tweede mogelijkheid voor het rendementverloop dient nog de invloed van het monstertappen te worden nagegaan. In fig. 34 zijn een deel van het MCCABE-THIELE-diagram in het hoge concentratiegebied I, het middengebied III en het lage concen-

FIG. 33.
Thermodynamische contrôle van
de nieuwe evenwichtskromme.

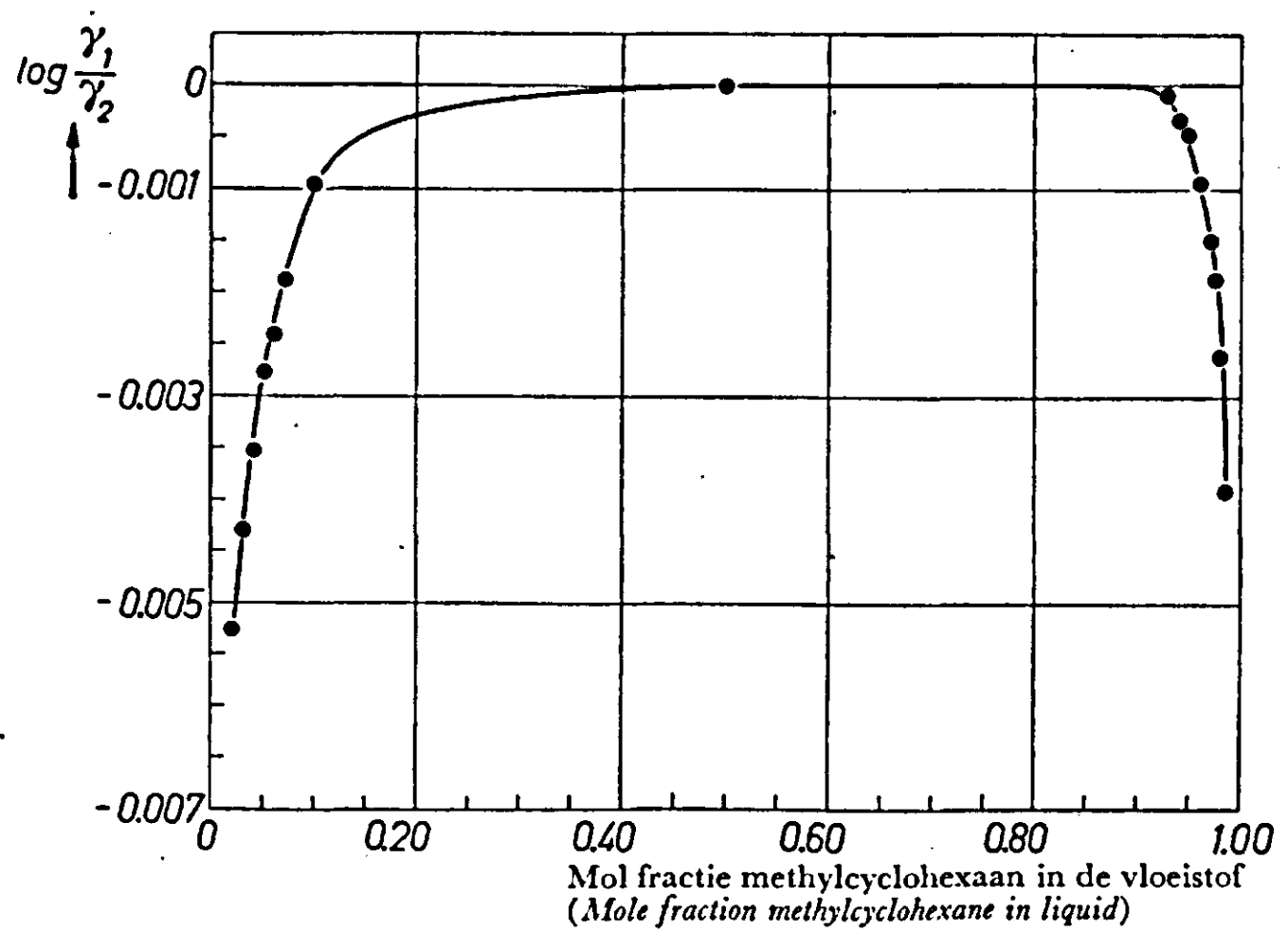


FIG. 33.
Thermodynamic testing graph of
the new equilibrium curve.

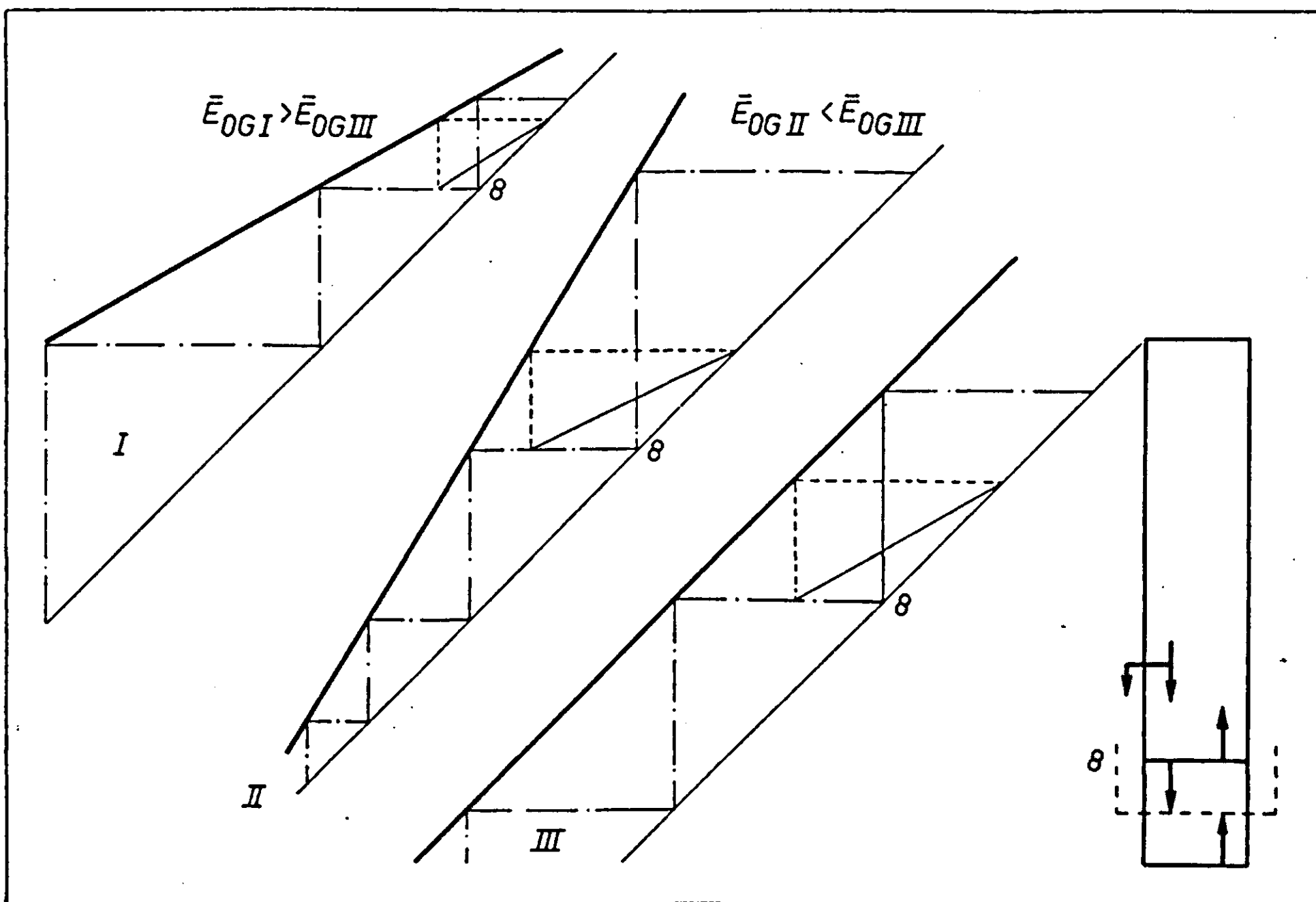


FIG. 34. Invloed van het monstertappen op het gemiddeld schotelrendement.

FIG. 34. Effect of sampling on the averaged plate efficiency.

tratietraject II getekend. Schotel no. 8 correspondeert met de topschotel in de kolom. Daar het tappen van een monster snel geschiedt is het hoogstwaarschijnlijk, dat de verstoring door het tappen van het destillaat zich niet verder uitbreidt dan tot schotel 8.

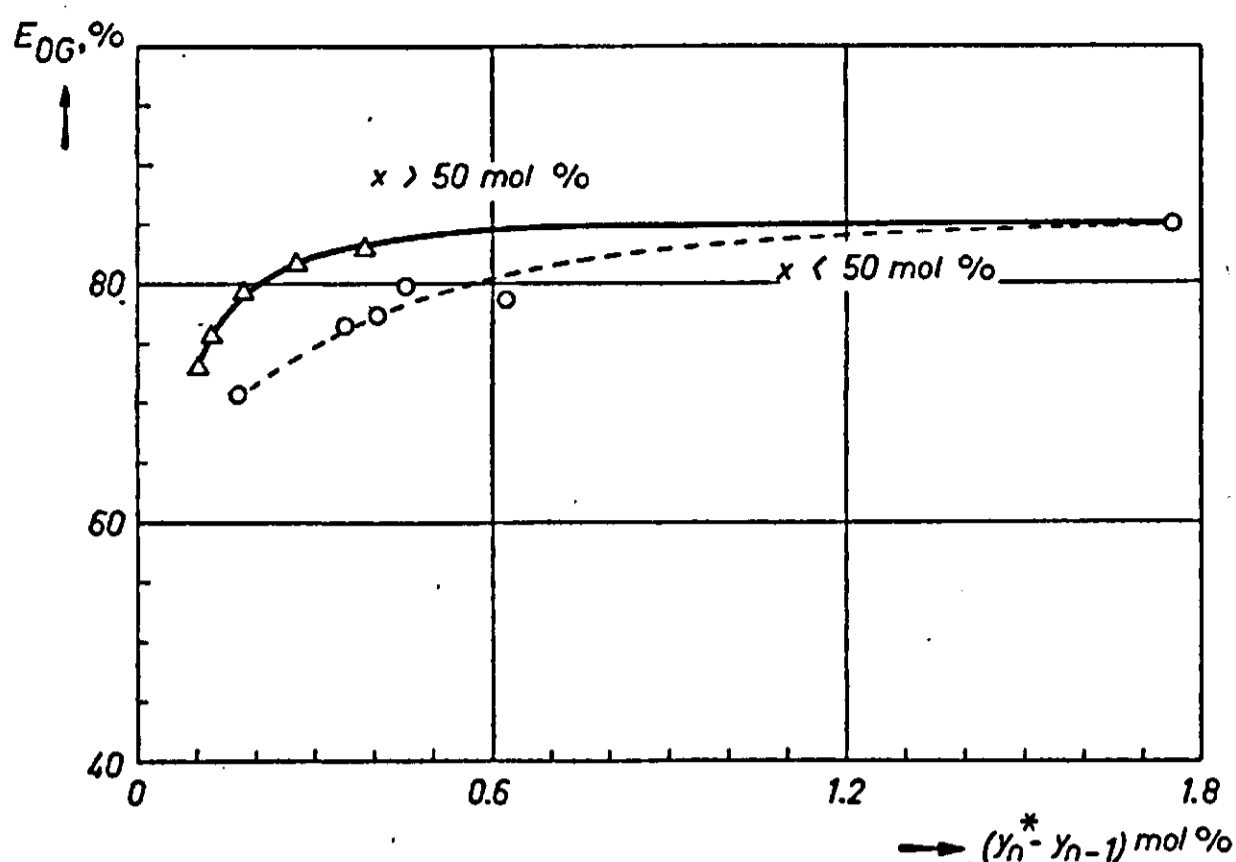


FIG. 35. Verband tussen het schotelrendement van het systeem n.heptaan-methylcyclohexaan en de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen.

FIG. 35. Relation between plate efficiency of n.heptane-methylcyclohexane and diffusional vapour driving force.

Gedurende het tappen zal de refluxverhouding op schotel 8 kleiner zijn dan 1 en door de verkregen routine bij constante belasting van de kolom steeds eenzelfde waarde hebben. Voor een refluxverhouding 0.6 zijn nu de bijbehorende werklijnen in de drie diagrammen getekend en is de nieuwe destillaatconcentratie bepaald. Door een berekening van het nieuwe gemiddelde MURPHREE-rendement uit het aantal overdrachts-eenheden of volgens de methode van BAKER-STOCKHARDT kan nu worden afgeleid:

$$\bar{E}_{OG, I} > \bar{E}_{OG, III} \quad \text{en} \quad \bar{E}_{OG, II} < E_{OG, III}$$

Het bemonsteren van schotel 1 kan door de grote vloeistofinhoud van het kookvat niet van invloed zijn op de werking van de kolom. Bij een mogelijke storende invloed zou dus uit het bovenstaande volgen, dat het gemiddelde schotelrendement bij hoge concentraties groter en bij lage concentraties kleiner is dan het gemiddelde rendement bij 50 mol %. De sterke afname van het rendement in de extremen van het concentratietraject moet derhalve reëel worden geacht.

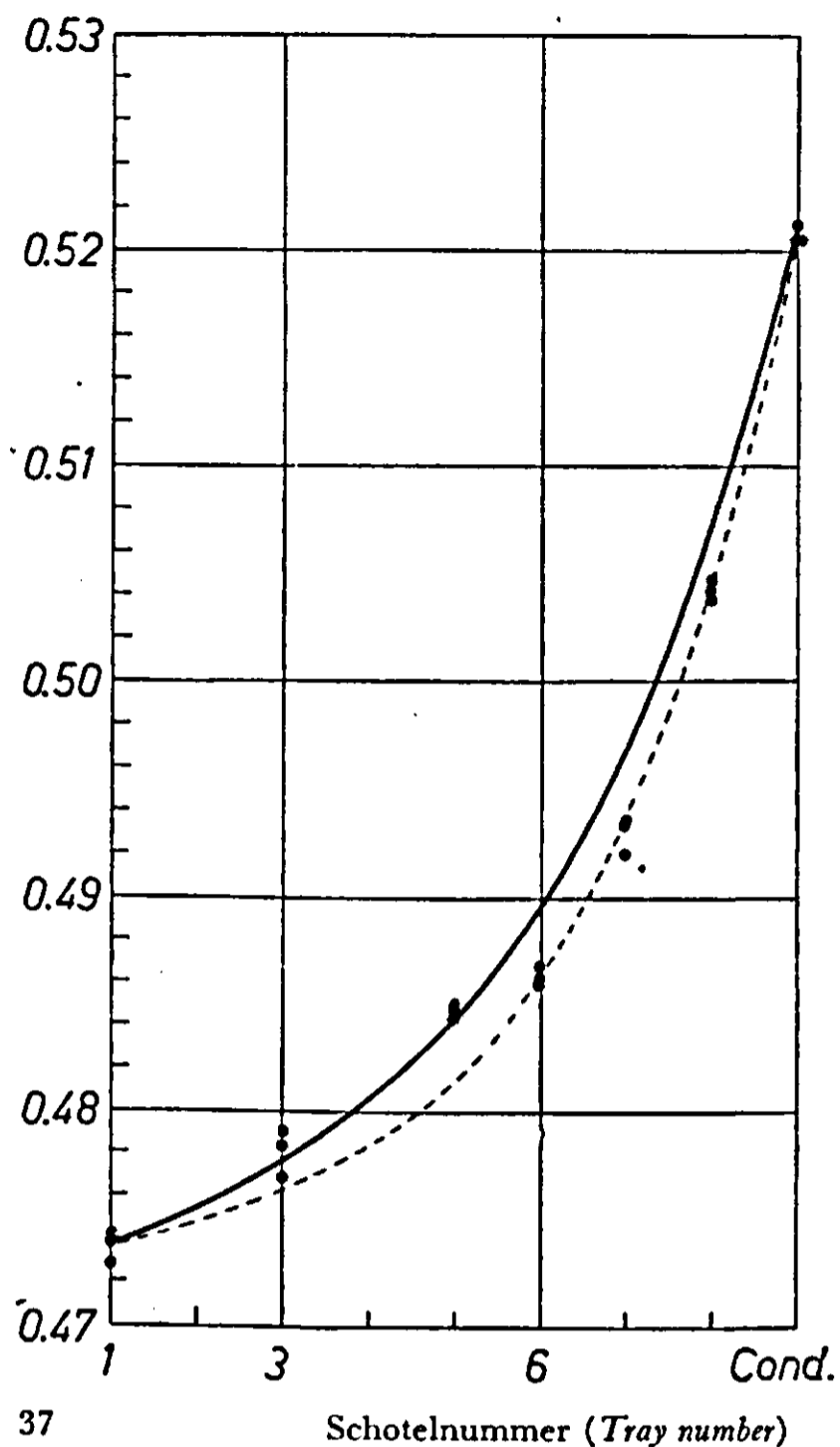
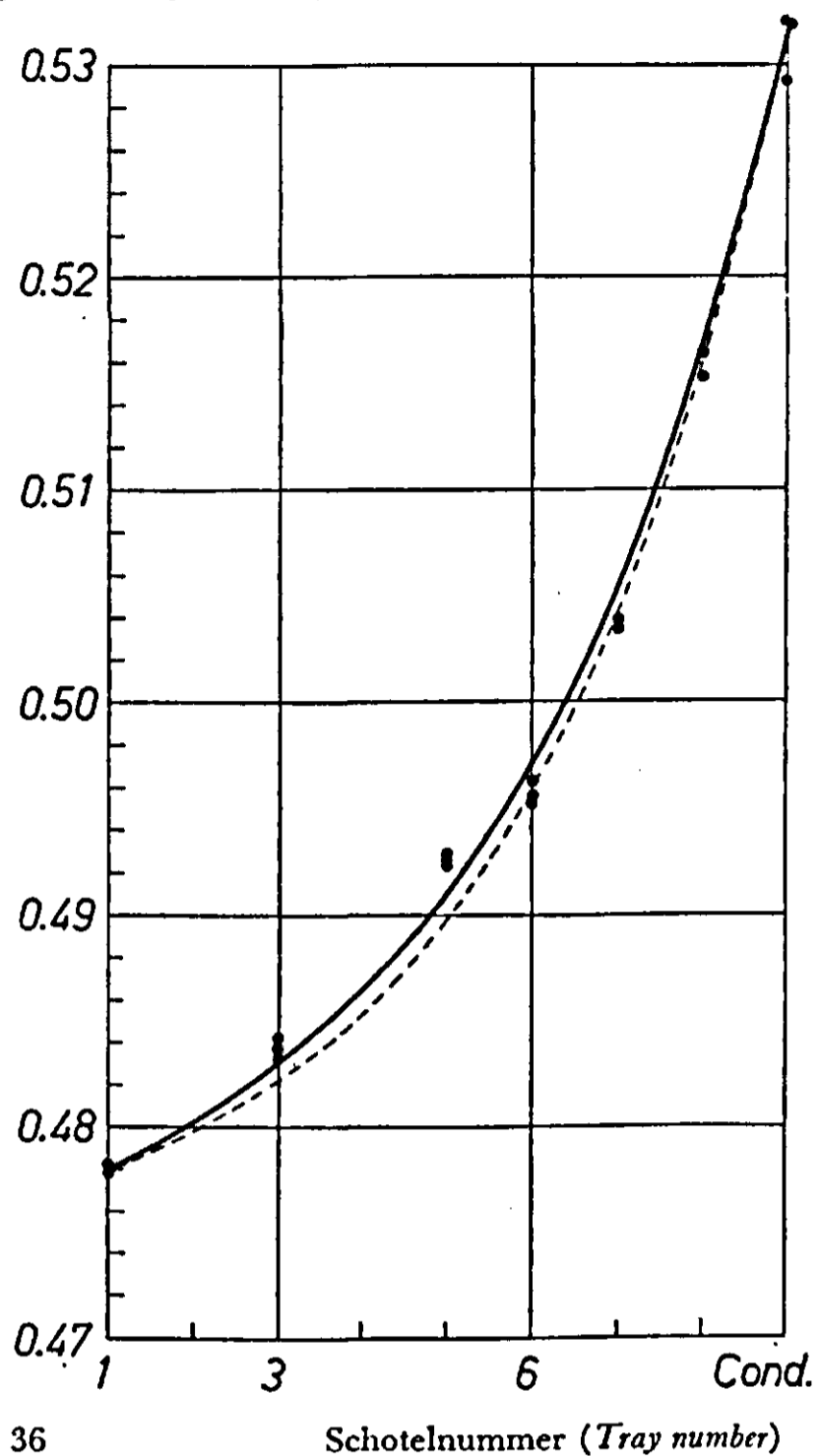
In fig. 35 is het MURPHREE-rendement uitgezet tegen de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen.

Eindige reflux. De monsteranalyses van de metingen 15, 16 en 17 zijn in fig. 36, 37 en 38 respectievelijk uitgezet tegen hun corresponderend schotelnummer. In de figuren geeft curve I de vloeistofconcentraties weer zoals deze worden berekend uit het gemiddelde schotelrendement. Dit gemiddeld schotelrendement werd met behulp van vergl. (8.17) berekend uit het aantal overdrachtseenheden van de gehele kolom. Curve II werd berekend uit het verband tussen het schotelrendement en de drijvende kracht $y_n^* - y_{n-1}$ van de metingen bij totale reflux (zie fig. 35). Uit een separaat onderzoek is gebleken, dat bij het bemonsteren van de schotels 3 en 5 wat gecondenseerde damp kan zijn meegenomen en de monsters dientengevolge een te hoge concentratie aan de vluchtige component bevatten. Ook bij enige metingen onder totale reflux werd dit verschijnsel waargenomen (zie fig. 39). De afwijking is hier door het veel geringere concentratieverschil tussen damp en vloeistof bij totale reflux echter veel minder geprononceerd. Het is dan ook aannemelijk, dat de monsters van schotel 3 en 5 na correctie voor de dampinhoud eveneens door curve II wordt benaderd. Kennelijk wordt dus het schotelrendement bij eindige reflux in dezelfde mate door de drijvende kracht

FIG. 36, 37, 38 en 39: Vloeistofsamenstellingen op de schotels 1, 3, 5, 6, 7, 8 en samenstelling condensaat van de n.heptaan m.cyclohexaanmetingen. 15, 16, 17 en 13 respectievelijk.

Mol fractie n.heptaan in de vloeistof
(Mole fraction n.heptane in liquid)

Mol fractie n.heptaan in de vloeistof
(Mole fraction n.heptane in liquid)



Mol fractie n.heptaan in de vloeistof
(Mole fraction n.heptane in liquid)

Mol fractie n.heptaan in de vloeistof
(Mole fraction n.heptane in liquid)

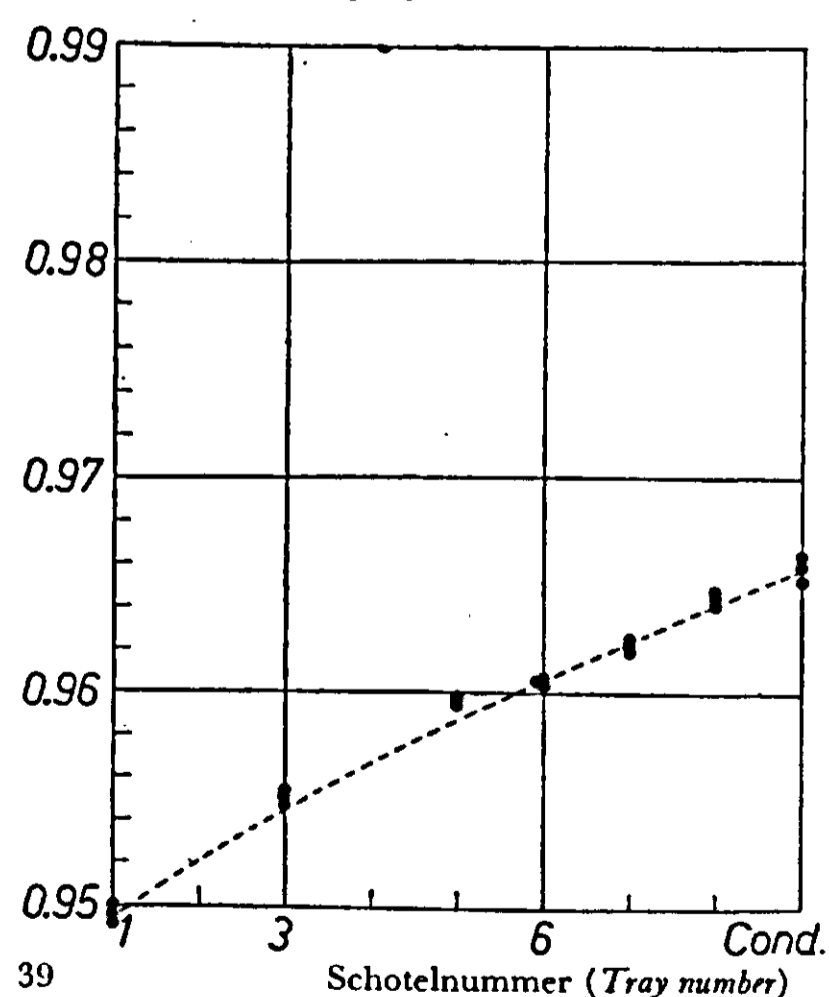
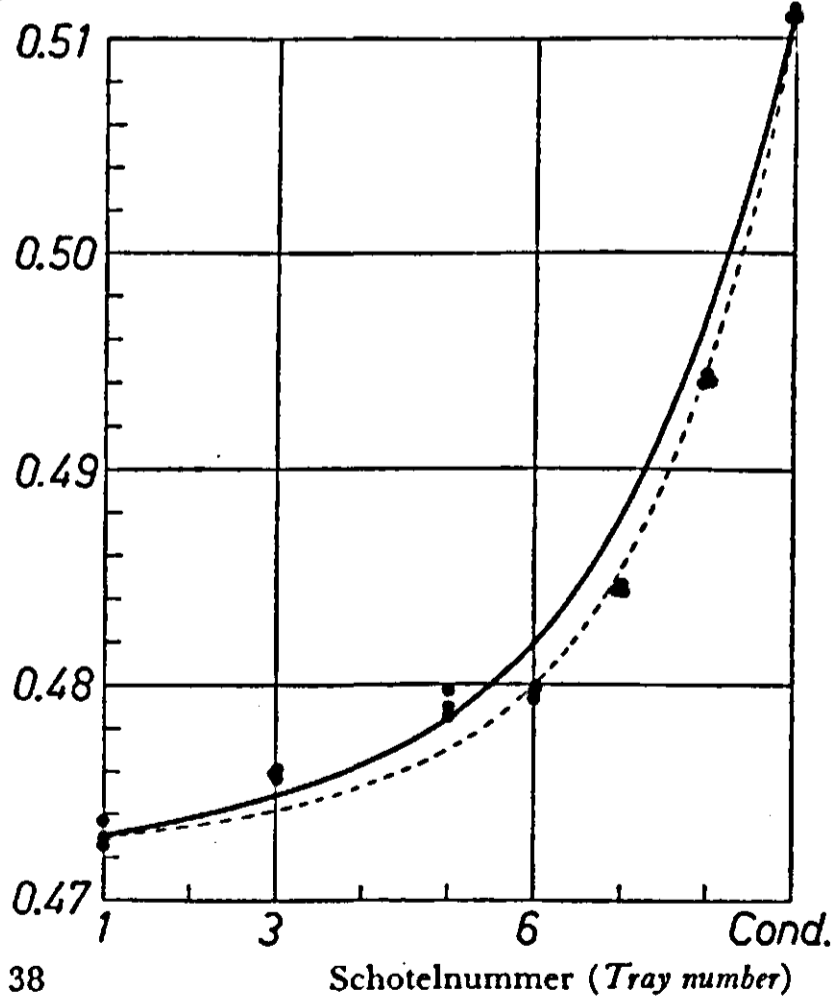


FIG. 36, 37, 38 and 39. Tray compositions of n.heptane-m.cyclohexane runs 15, 16, 17 and 13 respectively.

● analyse vloeistofmonsters (by liquid analysis)

— berekende curve I voor } $E_{og} =$
(calculated curve I for) } constant

--- berekende curve II voor } $E_{og} =$
(calculated curve II for) } $f(y_n^* - y_{n-1})$

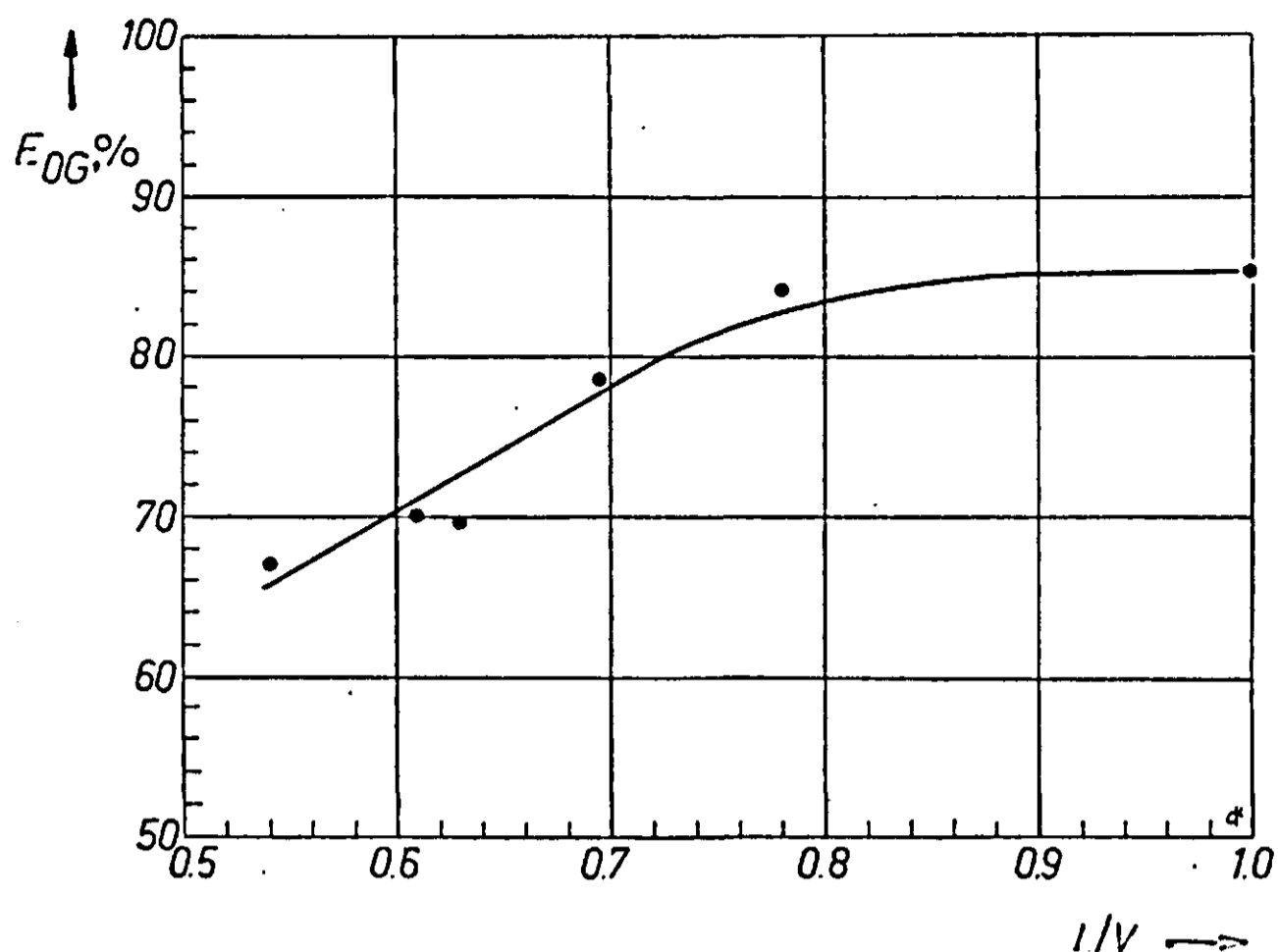


FIG. 40. Invloed van de refluxverhouding op het schotelrendement voor het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan. Gassnelheid, betrokken op het effectieve plaatoppervlak, is 17 cm/sec. Gemiddelde concentratie n.heptaan in de vloeistof is 50 mol %.

FIG. 40. Effect of reflux ratio on plate efficiency. Superficial vapour velocity 17 cm/sec. Average concentration of n.heptane in liquid 50 mole %.

bepaald als volgt uit fig. 35 voor totale reflux en kan de rendementsafname bij de hoge en lage concentraties van de totale refluxmetingen niet aan de fysische eigenschappen van het systeem bij deze concentraties of door mogelijke verontreinigingen worden veroorzaakt.

Een afname van het gemiddeld schotelrendement, berekend uit het totaal aantal overdrachtseenheden, bij een afname van de refluxverhouding wordt geïllustreerd in fig. 40.

Methylcyclohexaan-tolueen

In fig. 41 t/m 43 zijn de pseudo-relatieve vluchtigheden, zoals deze in par. 3 van hoofd-

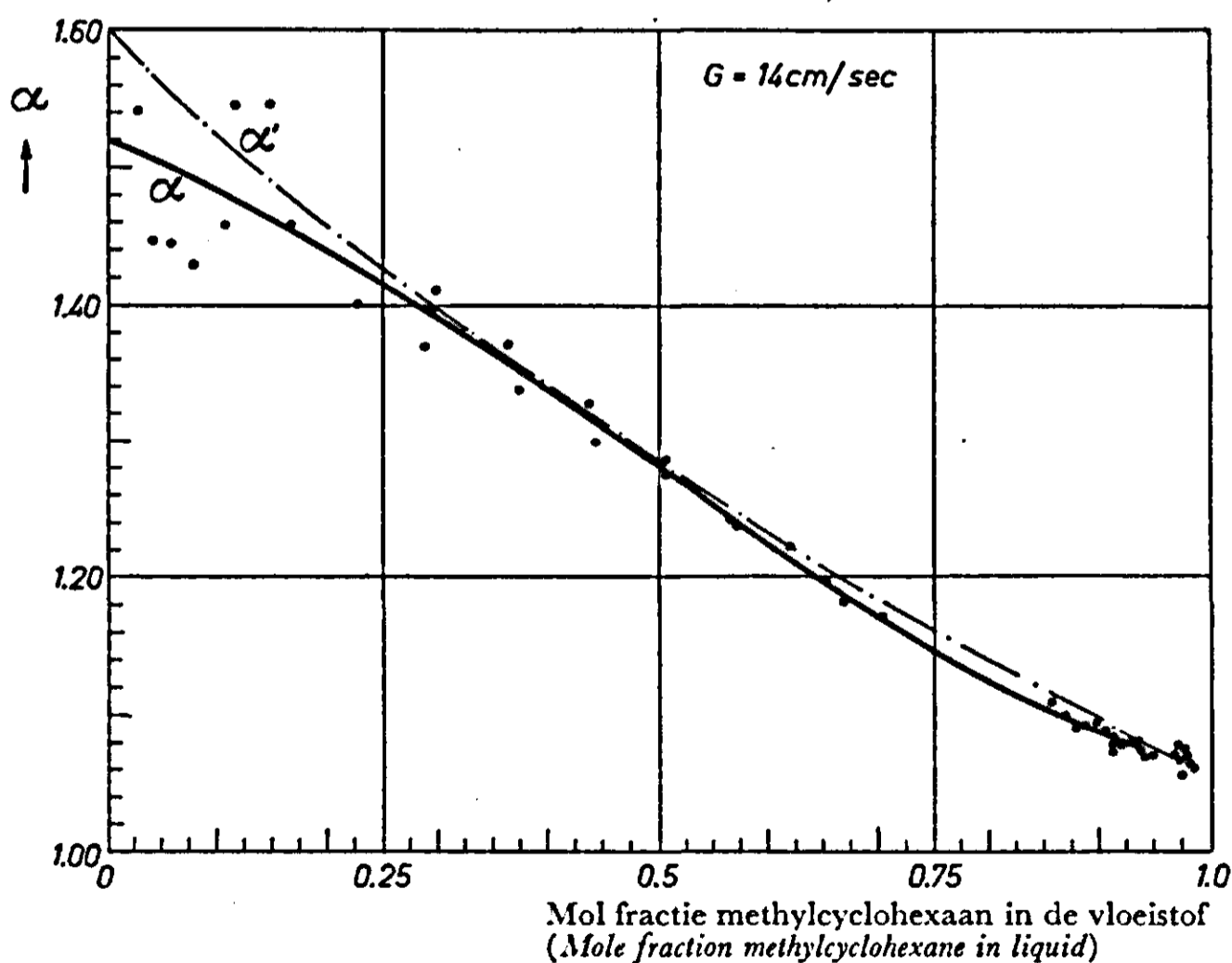


FIG. 41. Uit de m.cyclohexaan-tolueenmetingen berekende relatieve vluchtigheden, als het rendement op alle schotels 100 % is. Gassnelheid, betrokken op het effectieve plaatoppervlak, is ca 14 cm/sec.

FIG. 41. Experimental relative volatilities of m.cyclohexane-toluene if efficiencies are 100 % for all runs. Superficial vapour velocity 14 cm/sec.

— α de gemiddelde curve door de experimentele punten (smoothed curve through data points)
 - - - α' curve als het rendement over het gehele concentratie-traject gelijk zou blijven aan het rendement bij 50 mol% (calculated curve if efficiency is independent of concentration)

FIG. 42.
Uit de m.cyclohexaan-tolueenmetingen berekende relatieve vluchtigheden, als het rendement op alle schotels 100 % is. Gassnelheid, betrokken op het effectieve plaatoppervlak, is ca 18 cm/sec.

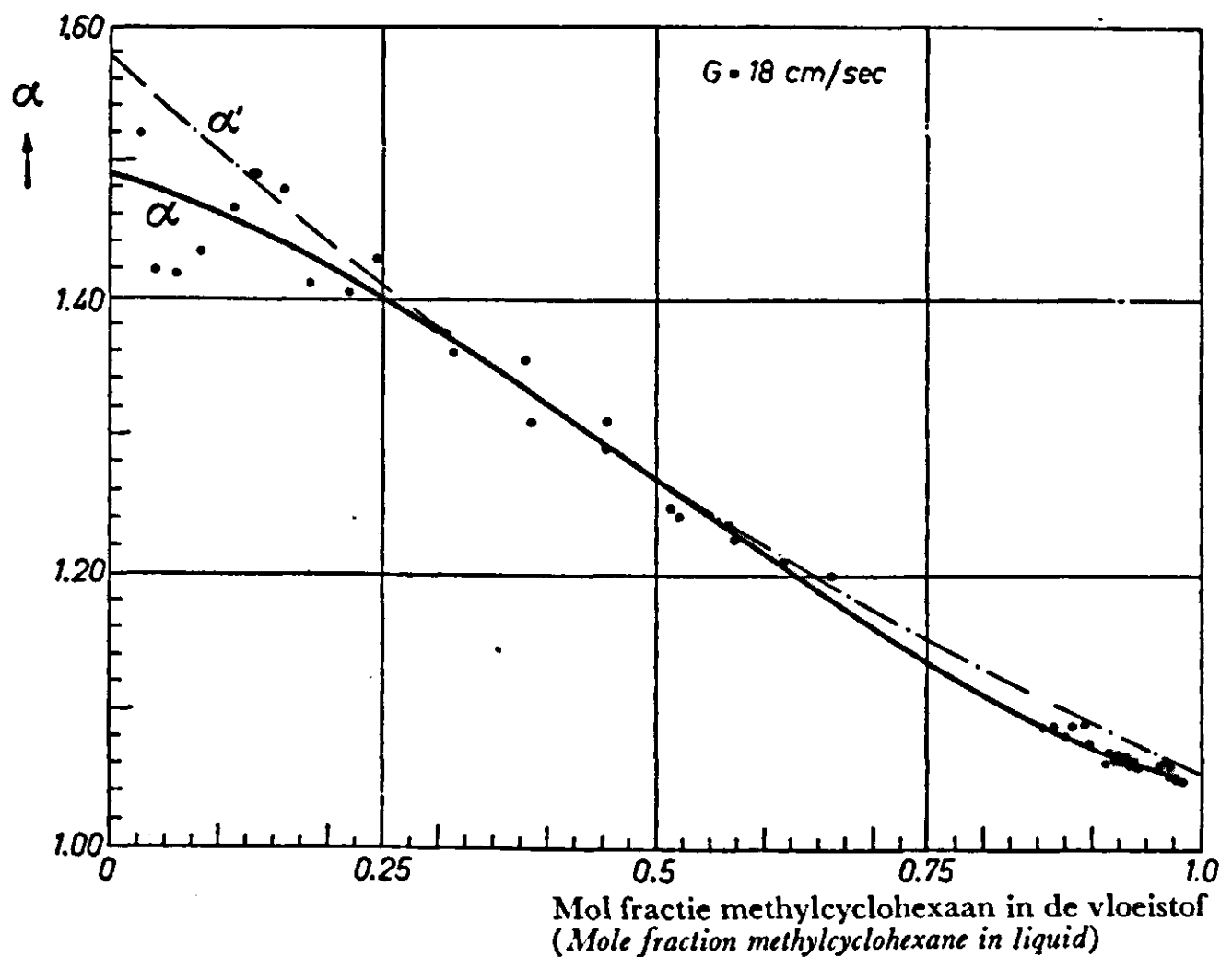


FIG. 42.
Experimental relative volatilities of m.cyclohexane-toluene if efficiencies are 100 % for all runs. Superficial vapour velocity 18 cm/sec

— α de gemiddelde curve door de experimentele punten (smoothed curve through data points)
- - - α' curve als het rendement over het gehele concentratie-traject gelijk zou blijven aan het rendement bij 50 mol % (calculated curve if efficiency is independent of concentration)

FIG. 43.
Uit de m.cyclohexaan-tolueenmetingen berekende relatieve vluchtigheden, als het rendement op alle schotels 100 % is. Gassnelheid, betrokken op het effectieve plaatoppervlak, is ca 27 cm/sec.

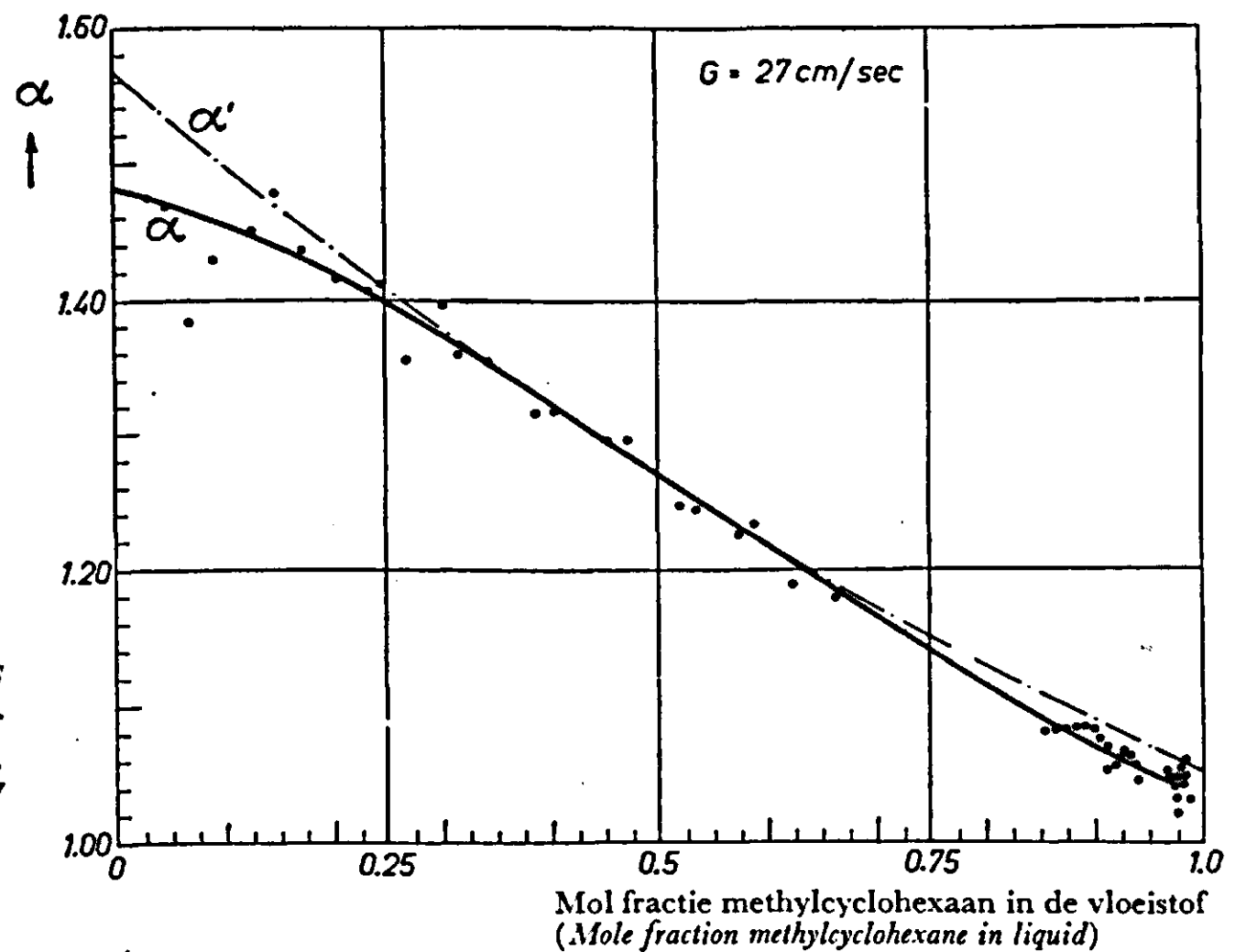


FIG. 43.
Experimental relative volatilities of m.cyclohexane-toluene if efficiencies are 100 % for all runs. Superficial vapour velocity 27 cm/sec.

— α de gemiddelde curve door de experimentele punten (smoothed curve through data points)
- - - α' curve als het rendement over het gehele concentratie-traject gelijk zou blijven aan het rendement bij 50 mol % (calculated curve if efficiency is independent of concentration)

stuk VIII zijn gedefinieerd, bij een gassnelheid betrokken op het vrije plaatoppervlak van ca 14, 18 en 27 cm/sec respectievelijk weergegeven (zie Appendix). Bij het trekken van de gemiddelde curve door de experimentele punten is aan de waarde van α' boven 97 mol % m.cyclohexaan weinig gewicht gegeven. In dit concentratiegebied was

de nauwkeurigheid van de analyse vrij gering. De uit de curven verkregen gemiddelde pseudo-relatieve vluchtigheden zijn samengevat in tabel 14. Met de relatie

$$E_{OG} = \frac{(\alpha - 1) + (\alpha' - 1)(\alpha - 1)x}{(\alpha' - 1) + (\alpha' - 1)(\alpha - 1)x}$$

(waarin α de werkelijke relatieve vluchtigheid van het systeem) zijn uit de vereffende waarde vervolgens de schotelrendementen berekend. De resultaten hiervan vindt men

TABEL 14. Pseudo-relatieve vluchtigheden van de m.cyclohexaan-tolueenmetingen

Mol fractie methylcyclohexaan in de vloeistof <i>Mole fraction methylcyclohexane in liquid</i>	α'		
	$G = 14$ cm/sec	$G = 18$ cm/sec	$G = 27$ cm/sec
0.05	1.502	1.479	1.470
0.10	1.482	1.464	1.455
0.15	1.461	1.446	1.439
0.20	1.438	1.426	1.419
0.25	1.414	1.403	1.399
0.30	1.389	1.377	1.373
0.35	1.363	1.351	1.348
0.40	1.337	1.324	1.321
0.45	1.310	1.297	1.294
0.50	1.280	1.270	1.268
0.55	1.250	1.244	1.242
0.60	1.222	1.218	1.216
0.65	1.196	1.192	1.191
0.70	1.171	1.166	1.165
0.75	1.148	1.142	1.141
0.80	1.125	1.118	1.118
0.85	1.104	1.096	1.095
0.90	1.085	1.077	1.073
0.95	1.070	1.063	1.053

TABLE 14. Pseudo relative volatilities of m.cyclohexane-toluene runs

in grafiek 44. Uit deze grafiek blijkt het rendement eveneens af te nemen naar de hoge en lage concentraties. De afname is hier echter niet beperkt tot de extremen van het concentratie-traject, maar verloopt evenals bij de aethanol-wafermetingen van KEYES en BYMAN en KIRSCHBAUM over het gehele gebied.

Teneinde na te gaan of het rendementsverloop niet wordt veroorzaakt door een verkeerde ligging van de vereffende curven in de grafieken 41 t/m 43 werd hierop de volgende controle toegepast:

Bij ca 50 mol % is het concentratieverschil tussen de schotels maximaal en kan het rendement met een zeer grote nauwkeurigheid worden bepaald. Bij een goede benadering kan dan ook worden aangenomen, dat het berekende rendement bij ongeveer 50 mol % juist is. Wordt nu weer aangenomen, dat er geen rendementsverloop optreedt, dan kan uit het rendement bij 50 mol % een nieuwe curve voor de pseudo-relatieve vluchtigheid worden berekend. Voor de relatie tussen α' (E_{OG} is constant) en E_{OG} kan op analoge wijze worden afgeleid:

$$\alpha' (E_{OG} \text{ constant}) = \frac{(\alpha - 1) E_{OG}}{1 + (\alpha - 1)(1 - E_{OG})x} + 1$$

FIG. 44.
Invloed van de vloeistofsamenstelling van m.cyclohexaan-tolueen op het MURPHREE-schotelrendement bij totale reflux.

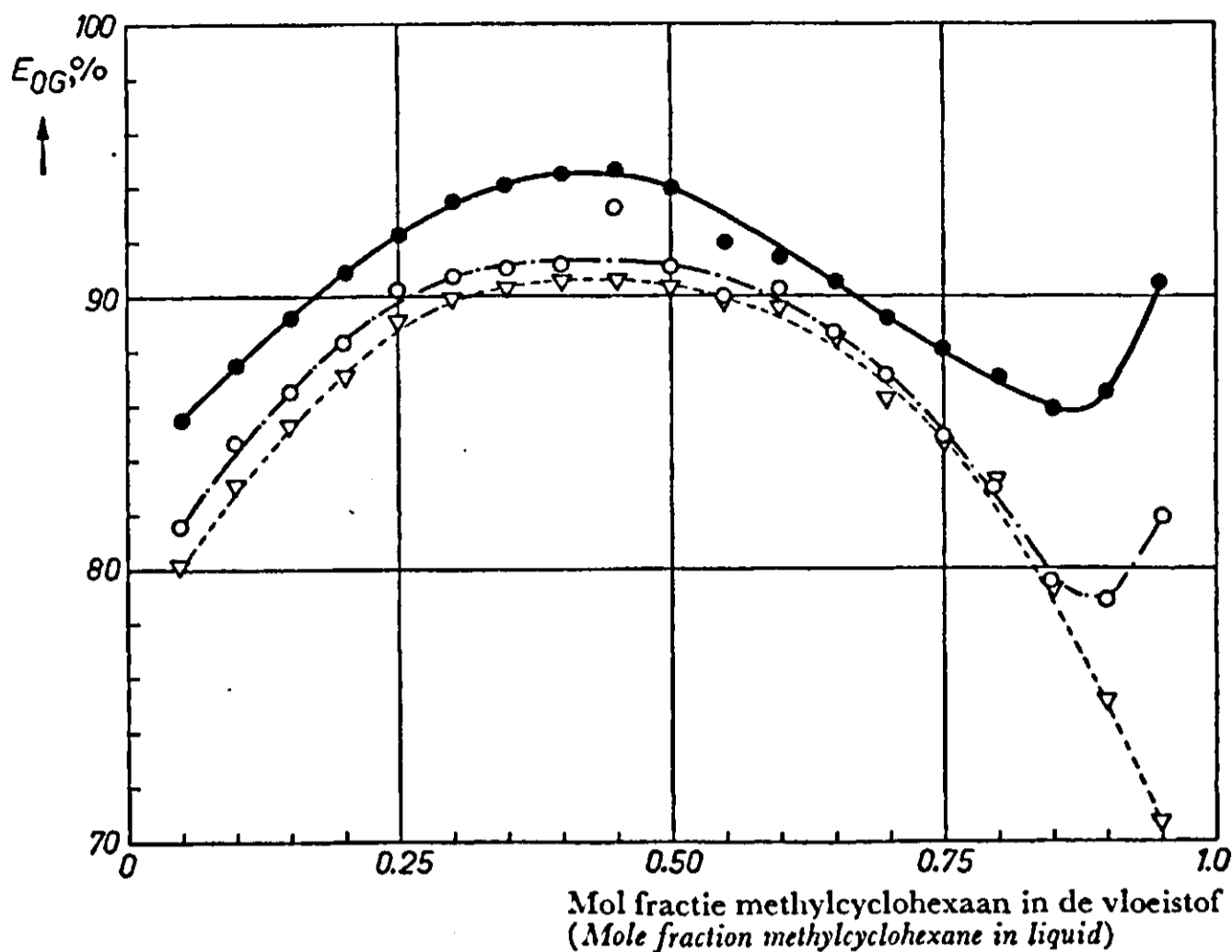


FIG. 44.
Effect of liquid composition in m.cyclohexane-toluene on MURPHREE plate efficiency at total reflux.

Gassnelheid betrokken op het effectieve plaatoppervlak (*superficial vapour velocity*)
 — ca 14 cm/sec - - - - - ca 18 cm/sec ····· ca 27 cm/sec

De aldus berekende waarden van α' zijn in fig. 41 t/m 43 door een stippellijn weergegeven. Uit de figuren blijkt, dat de nieuwe curve te hoog ligt en het rendementsverloop niet aan een foutieve vereffening van de meetpunten kan worden toegeschreven. Om na te gaan of een mogelijke invloed van het tappen van de monsters op de verkregen resultaten aanwezig is, kan weer dezelfde gedachtengang als voor het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan worden toegepast. Uit de thermodynamische controle van de evenwichtskromme moge blijken, dat ook deze geen storende rol kan spelen.

FIG. 45.
Verband tussen de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen en het schotelrendement voor m.cyclohexaan-tolueen. De pijlen geven de richting aan van toenemende m.cyclohexaan-concentratie.

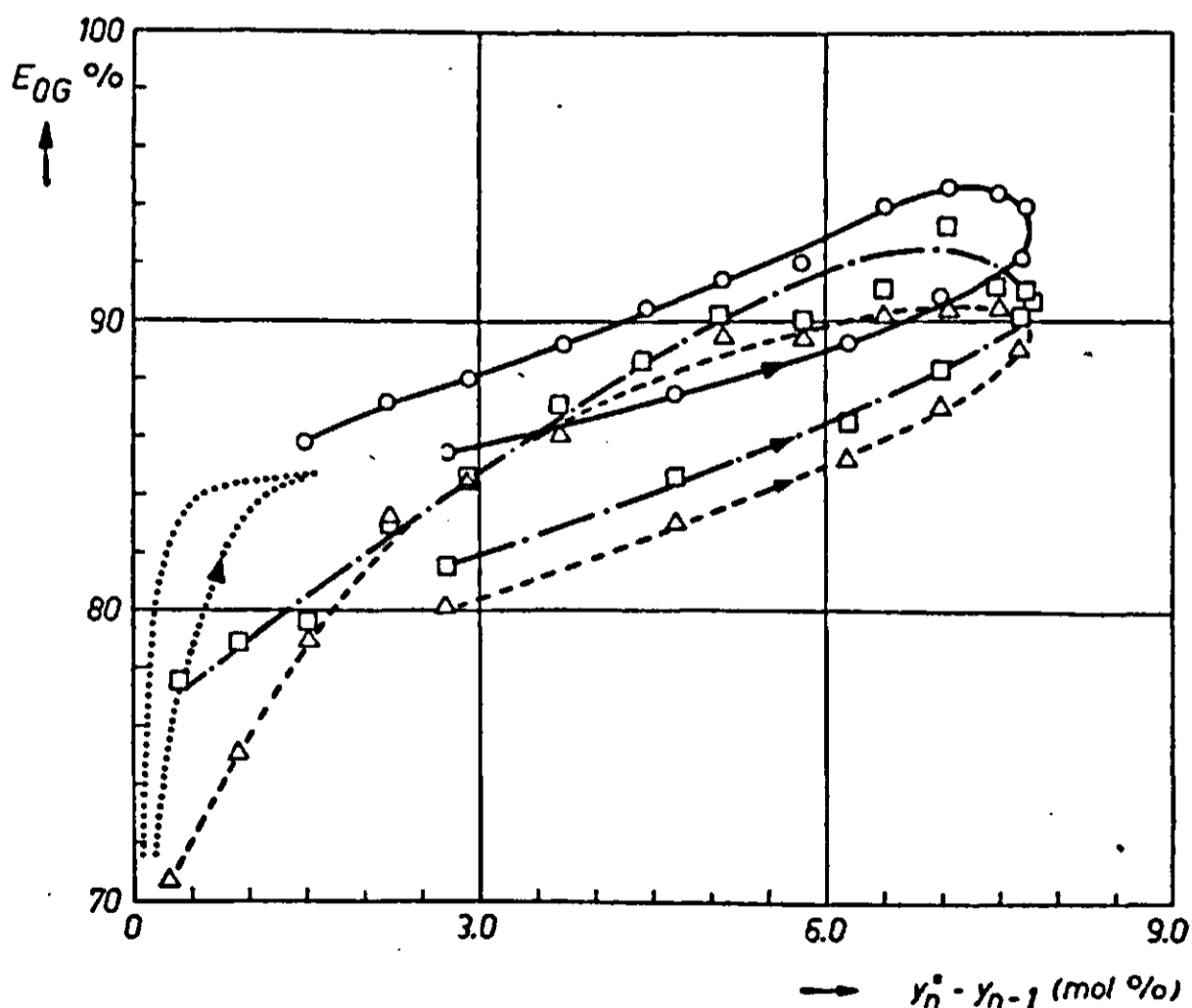


FIG. 45.
Relation between the plate efficiency of m.cyclohexane-toluene and diffusional vapour driving force. The arrow indicates the direction of increasing m.cyclohexane concentration.

Gassnelheid betrokke op het effectieve plaatoppervlak (*superficial vapour velocity*)
 ····· ca 27 cm/sec ca 18 cm/sec (n.heptaan-m.cyclohexaan)
 — ca 14 cm/sec - - - - - ca 18 cm/sec

Mol fractie methylcyclohexaan in de damp
(Mole fraction methylcyclohexane in vapour)

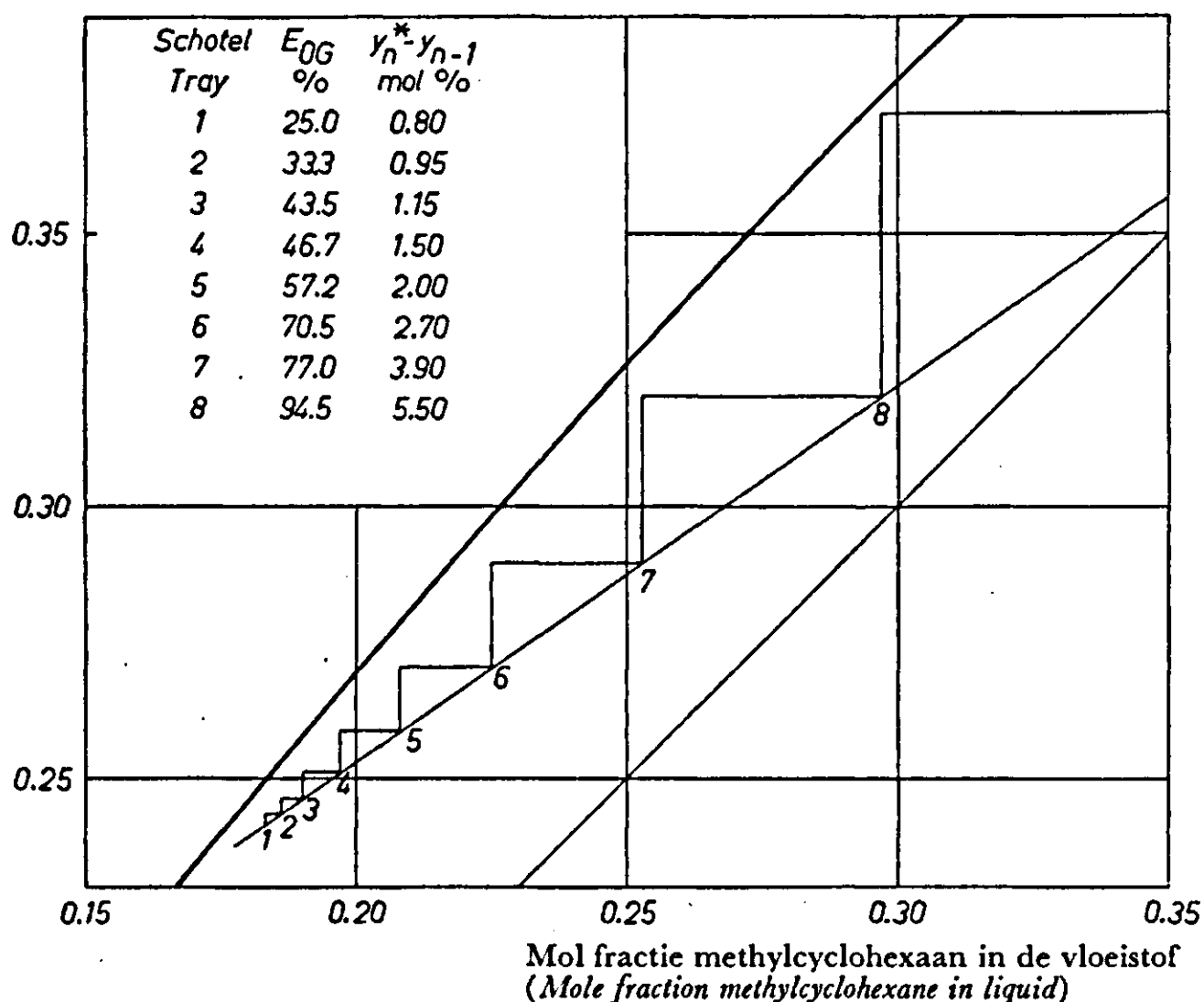


FIG. 46.
McCABE-THIELE-diagram voor
methylcyclohexaan-tolueen,
proef 32.

FIG. 46.
McCABE-THIELE diagram of
methylcyclohexane-toluene,
run 32.

In fig. 45 is het MURPHREE-rendement uitgezet tegen de drijvende kracht $y_n^* - y_{n-1}$. De richting van de pijlen in de lijnen geven de richting aan van de toenemende concentratie van het m.cyclohexaan. Evenals voor het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan blijkt, afgezien van de drijvende kracht, het rendement toe te nemen met een toename van de concentratie. Onder par. 3 van dit hoofdstuk zal hierop nog nader worden teruggekomen.

Eindige reflux. In fig. 46 is het McCABE-THIELE-diagram getekend voor een meting onder eindige reflux. De gassnelheid, berekend op het vrije plaatoppervlak, is 20.2 cm/sec en de refluxverhouding $L/V = 0.69$. In de figuur zijn tevens de hieruit berekende schotelrendementen met de bijbehorende waarden van $y_n^* - y_{n-1}$ opgegeven. Evenals uit de eindige refluxmetingen van het systeem n.heptaan-methylcyclohexaan neemt ook hier het rendement weer af bij een afname van de drijvende kracht. Deze afname is nu echter sterker dan bij totale reflux. Uit de overige metingen kunnen, door een te grote spreiding van de concentraties op de individuele schotels, helaas geen conclusies worden getrokken. De meetgegevens zijn wel opgenomen in de Appendix.

2. HET SYSTEEM AETHYLALCOHOL-WATER

De alcohol-waarmetingen zijn beperkt tot het lage concentratie-traject. De minimale concentratie in het destillaat, welke met behulp van thermo-elementen nog met voldoende nauwkeurigheid kan worden geanalyseerd, is ca 1 mol%. De laagste concentratie, die met de beschreven chemische methode nog goed geanalyseerd kan worden, is ca 10^{-4} mol%. Zowel de minimale destillaatconcentratie als de minimale concentraties op de onderste schotel, welke nog voor een nauwkeurige meting toelaatbaar zijn, zijn door deze waarden bepaald. Bij gegeven relatieve vluchtigheid van het systeem, bij 0% water dicteert dit een maximum van 5 schotels in de kolom. Het is niet

FIG. 47. IJkcurve voor aethanol-water, onderste abscis en rechter ordinaat hebben betrekking op de zuivere alcoholmonsters.

FIG. 47. Calibration graph of ethanol-water, upper axis is corrected for impurities in ethanol samples

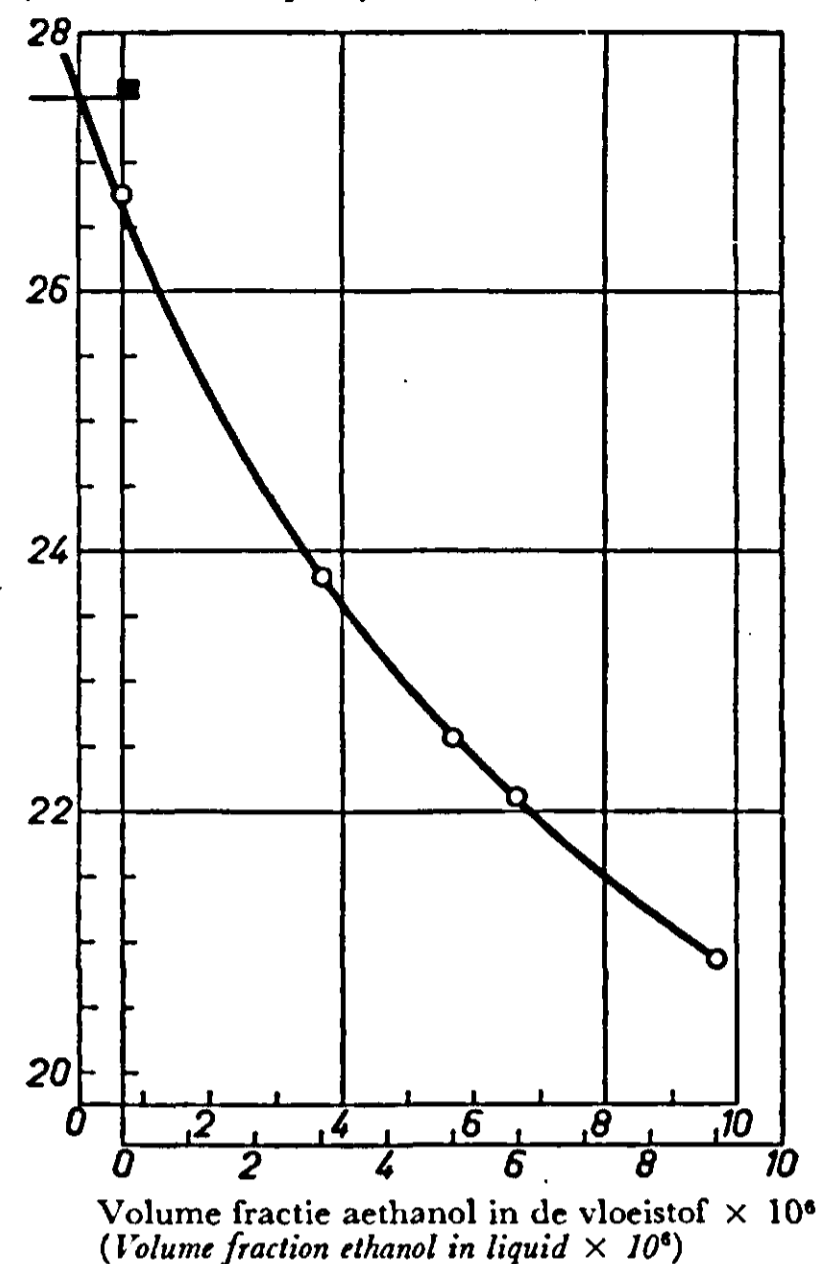
wenselijk de concentratie van de topschotel groter te kiezen dan 1 mol %, daar het dan mogelijk is dat het gemiddelde rendement beïnvloed wordt door een afwijkend rendement van de bovenste schotel, die niet meer in het lage concentratietraject ligt. Door de uiterst geringe verandering van de relatieve vluchtigheid kan het gemiddelde rendement zonder probeermethode volgens de methode BAKER-STOCKHARDT worden berekend.

Bij de chemische analyse bleek, door onzuiverheden in het gedestilleerd water, voor het neutraliseren van het KMnO_4 in de blanco monsters steeds een variabele hoeveelheid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ benodigd te zijn. Een deel van het KMnO_4 , dat bij de ijkmonsters van bekende alcoholconcentratie is gevoegd, wordt dus verbruikt voor het oxyderen van de verontreinigingen in het water. Het water uit de kolommonsters is echter volledig zuiver, vluchtige verontreinigingen in het gedestilleerd water begeven zich naar de top en de zware naar het kookvat. Voor dit zuiverheidsverschil tussen de ijkmonsters en de monsters uit de kolom is als volgt gecorrigeerd:

Er wordt uitgegaan van $10 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$, $25 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ en 25 cm^3 alcohol-water. Zit in alle drie evenveel verontreiniging, dan is de verontreiniging bij het analyseren van de kolommonsters slechts $\frac{35}{60}$ van de verontreiniging bij het opstellen van de ijkcurve. Ter illustratie is in fig. 47 de samenstelling van de ijkmonsters (onderste abscis) uitgezet tegen de hiervoor benodigde hoeveelheid natriumthiosulfaat (rechter ordinaat). Het blanco punt ligt bij 26.75 cm^3 natriumthiosulfaat, het theoretisch equivalentiepunt bij 28.60 cm^3 . Dit verschil wordt veroorzaakt door de verontreiniging in het gedestilleerd water. Het werkelijke blanco punt voor de monsters uit de kolom zou dus bij ca $\frac{25}{60} (28.60 - 26.75) + 26.75 = 27.55 \text{ cm}^3$ natriumthiosulfaat moeten liggen. De waarde op de abscis van dit blanco punt wordt bepaald door het snijpunt van de geëxtrapoleerde ijkcurve met de ordinaatwaarde 27.55. Door de alcoholschaal op de ordinaat op te schuiven naar de nieuwe oorsprong, is de ijkcurve gelijk aan die voor zuivere alcoholmonsters.

In fig. 48 is het MCCABE-THIELE-diagram van dezelfde meting getekend. Teneinde een grafische methode mogelijk te maken zijn de damp-vloeistofconcentraties logaritmisch uitgezet. De concentratie van het destillaat is 13 mol %, die van de bodemschotel 2.07×10^{-4} mol %, de gassnelheid betrokken op het vrije plaatoppervlak is 22.3 cm/sec. Het gemiddelde schotelrendement bedraagt 78 %. Het rendement van de tweede meting onder ongeveer dezelfde omstandigheden is 87 %. Daar het rendement bij hogere concentraties nooit meer dan 100 % kan bedragen volgt hieruit, dat

cm^3 natrium thiosulfaat, 0.004744 n
(cm^3 sodium thiosulphate, 0.004744 n)



Mol fractie aethanol in de damp
(Mole fraction ethanol in vapour)

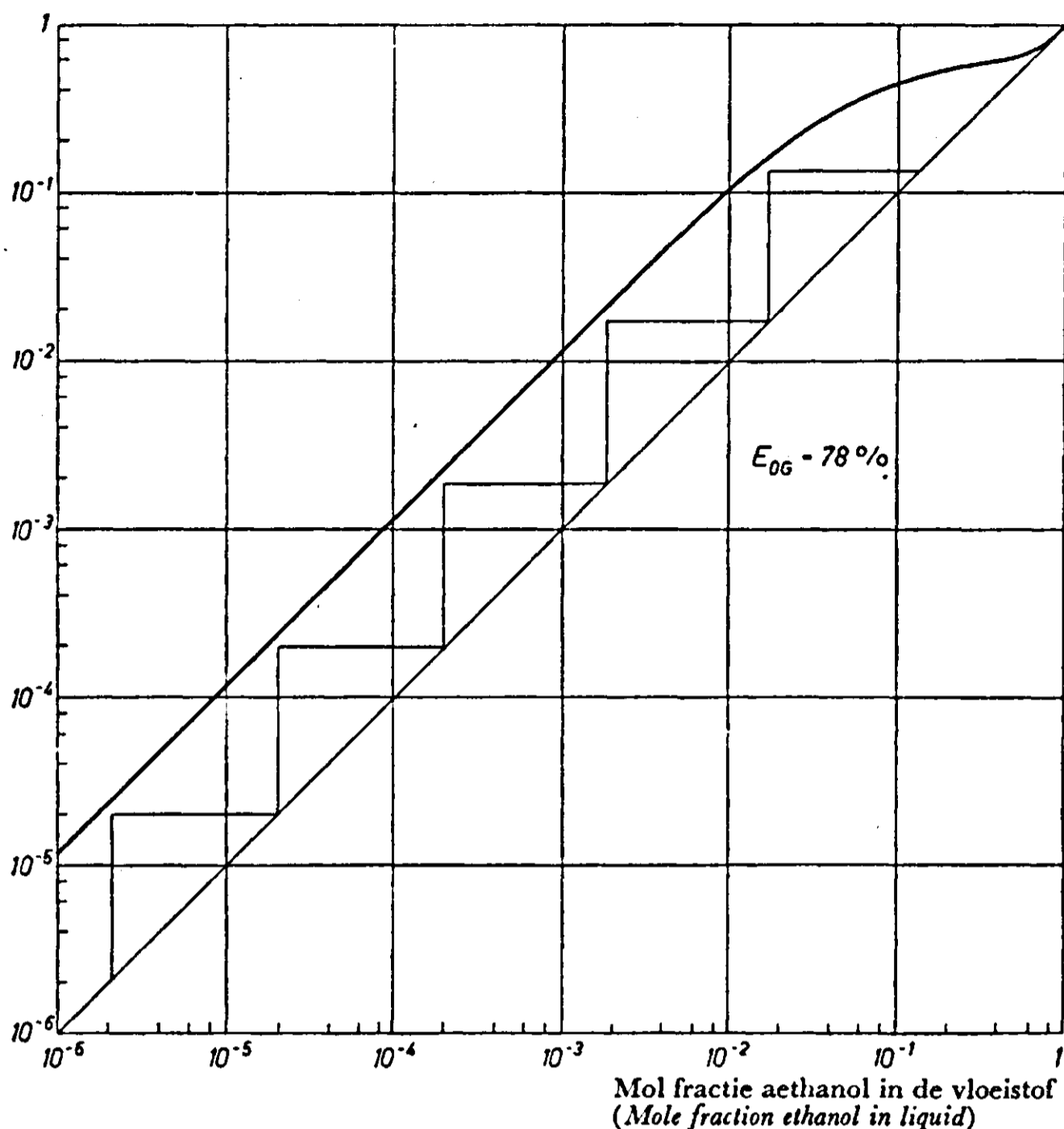


FIG. 48.
MCCABE-THIELE-diagram
van aethanol-water in het
lage concentratie-traject.

FIG. 48.
Modified MCCABE-THIELE
diagram of ethanol-water in
the low concentration range.

de rendementafname naar lage concentraties geringer is dan voor de beide koolwaterstofsysteemen.

3. CONCLUSIES UIT DE METINGEN

De metingen bij een gassnelheid van ca 10 cm/sec, betrokken op het vrije plaatoppervlak, vertegenwoordigen het minimum debiet waarbij er nog juist geen lek door de perforaties optreedt. Bij een verdere verlaging van het gasdebiet blijkt de overdruk in het kookvat ook niet meer af te nemen. Het drukverval over een schotel kan voor dit minimum debiet derhalve worden berekend met de vergl.

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{dg} + W + h\rho$$

Voor het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan bedraagt bij een gasdebiet van 10.1 cm/sec de druksprong per schotel, zoals deze kan worden afgeleid uit de overdruk in het kookvat, 1.25 cm H₂O. De stromingsweerstand van de perforaties in de plaat bedraagt bij dit debiet 0.08 cm H₂O. Hieruit volgt bij een dichtheid van de vloeistof bij het kookpunt van ca 0.655 (concentratie 50 mol%) voor de vloeistofdrukhoogte op de plaat 0.71 cm. De schuimhoogte bedroeg bij alle metingen ca 2 cm, zodat hieruit voor de schuimdichtheid φ wordt berekend $\frac{0.71}{2.0} = 0.355$.

Met de onderstelling dat de bellen homogeen door de schuimmasa verdeeld zijn en er geen gaslek tussen de bellen optreedt, kan de beldiameter nu berekend worden uit de schuimdichtheid. De stijgsnelheid van de bellen is $\frac{G}{1-\varphi} = 15.7$ cm/sec; het aantal bellen dat per seconde gevormd kan worden is dus $\frac{15.7}{\delta}$ waarin δ de beldiameter. Daar het gasdebiet per perforatie bepaald wordt door het belvolume $\frac{\pi}{6} \delta^3$ en de frequentie waarmee de bellen worden afgesnoerd, volgt uit het gegeven debiet van 1.04 cm³/sec, voor de beldiameter 0.357 cm. De beldiameter kan echter ook worden berekend met de empirische vergelijkingen van VAN KREVELEN en HOFTIJZER. Met vergl. (3.6a) wordt voor het kritisch gasdebiet, waarboven de bellen snoersgewijs worden gevormd, 0.23 cm³/sec berekend en blijkt de beldiameter volgens vergl. (3.7) 0.38 cm te bedragen.

Door de sterke agitatie in de vloeistof door de omringende belproducenten moet het echter waarschijnlijk worden geacht, dat, indien er geen samenvloeien van de gasbellen optreedt, de afsnoerfrequentie groter en het belvolume dus kleiner zal zijn dan wordt berekend met de vergl. van VAN KREVELEN en HOFTIJZER. In het licht van het voorgaande moet de uit de schuimdichtheid berekende beldiameter als de meest juiste worden beschouwd.

Met deze beldiameter en de verblijftijd van de bellen in het schuim kan het aantal overdrachtseenheden in de gasfase volgens $N_G = -\ln(1 - E_G)$ worden berekend met de vergl. van KRONIG en BRINK, waaruit bij bekend puntrendement ook het aantal overdrachtseenheden in de vloeistoffase volgens de relatie

$$\frac{1}{-\ln(1 - E_{OG})} = \frac{1}{N_G} + \frac{mV/L}{N_L},$$

kan worden afgeleid.

Uit grafiek 30 volgt voor n.heptaan-m.cyclohexaan bij het minimum gasdebiet en een concentratie van 50 mol% n.heptaan voor het rendement 86 %. Uit de diffusie constante ($D = 0.0386$ cm²/sec, zie tabel 8) en de bovenvermelde beldiameter wordt voor N_G de waarde 4.54 berekend. Voor N_L volgt hieruit 3.48. Door de sterke turbulentie in de gasbellen tijdens de vorming aan de perforaties zal onder voorbehoud van de genoemde beperkingen het werkelijke aantal overdrachtseenheden in de gasfase nog groter zijn dan volgt uit de vergl. van KRONIG.

Ter vergelijking met de experimenten van GUYER en PFISTER over de absorptie van CO₂-bellen in water is uit N_L weer het quotiënt

$$\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}$$

(zie vergl. (4.29)) afgeleid. Het vloeistofdebiet is 0.5 cm³/sec, het plaatoppervlak 10 cm² zodat voor $\frac{Sh}{Re^{0.5} Sc^{0.5}}$ de waarde 0.195 wordt berekend. De minimum waarde van

het quotiënt, zoals dit kan worden berekend uit de metingen van GUYER en PFISTER, is 0.49. De door ons gevonden waarde wordt slechts benaderd door de waarde 0.19, welke wordt berekend met de formule van FRÖSSLING voor starre bollen. Zoals reeds uitvoerig werd behandeld, moet het quotiënt echter minstens 1 bedragen, uit de metingen van GERSTER werd zelfs 10 als minimum berekend. De te lage waarde van N_L of wel te groot berekende waarde voor N_G kan worden veroorzaakt door:

1. een coalescentie van de bellen,
2. een sterke gaslek tussen de bellen, waardoor de perforaties in de plaat door open gasverbindingen met het schuimoppervlak zijn verbonden.

Zoals blijkt uit fig. 30 en 44 is bij eenzelfde concentratie en minimum debiet het rendement voor n.heptaan-m.cyclohexaan 86 %, waar dit voor m.cyclohexaan-tolueen 94 % bedraagt.

Daar de contacttijd en belldiameter voor beide systemen dezelfde zullen zijn, is hieruit voor een aantal waarden van Θ/r^2 het aantal overdrachtseenheden in de gasfase voor beide systemen berekend. Wordt E_{OG} van het eerste systeem gefixeerd, dan kan ook N_L van dit systeem voor de bijbehorende waarde van $\frac{D\Theta}{r^2}$ worden berekend. Zowel de diffusieconstante als het kengetal van SCHMIDT in de vloeistoffase zijn voor beide systemen dezelfde, zodat kan worden verondersteld, dat N_L voor beide systemen eveneens gelijk is. Uit de overdrachtseenheden in de gas- en vloeistoffase van m.cyclohexaan-tolueen is vervolgens het MURPHREE-rendement berekend. De resultaten zijn samengevat in tabel 15. Uit de tabel blijkt, dat voor geen enkele waarde van $\frac{D\Theta}{r^2}$ een

TABEL 15. Berekende waarden van het MURPHREE-puntrendement voor m.cyclohexaan-tolueen uit de MURPHREE-puntrendementen voor n.heptaan-m.cyclohexaan

n.heptaan-m.cyclohexaan $E_{OG} = 86\%$					m.cyclohexaan-tolueen				
N_{OG}	$\frac{D\Theta}{r^2}$	F	N_G	N_L	$\frac{D\Theta}{r^2}$	N_G	N_L	N_{OG}	E_{OG}
1.97	0.06	0.1323	2.02	77.0	0.0698	2.28	77.0	2.21	0.8905
-	0.07	0.1015	2.28	14.3	0.0815	2.59	14.3	2.20	0.890
-	0.08	0.0775	2.55	8.62	0.0930	2.90	8.62	2.17	0.887
-	0.09	0.0620	2.78	6.75	0.105	3.21	6.75	2.17	0.885
-	0.10	0.0455	3.08	5.43	0.116	3.51	5.43	2.13	0.881
-	0.20	0.0031	5.77	2.98	0.233	6.65	2.98	2.06	0.873
-	0.30	0.0002	8.45	2.56	0.349	9.77	2.56	2.03	0.869

TABLE 15. Calculated values of the MURPHREE point efficiency for m.cyclohexane-toluene from the MURPHREE point efficiencies of n.heptane-m.cyclohexane

rendement van 94 % voor m.cyclohexaan-tolueen wordt berekend. Ook bij een omrekening van N_G van het eerste in het tweede systeem met behulp van de analogie van CHILTON-COLBURN (vergl. (6.1a)) is het resultaat niet veel beter. Met de huidige kennis van de stofoverdracht en het contactproces is het derhalve niet mogelijk het verschil in rendement voor de beide systemen alleen uit het verschil in fysische eigenschappen te verklaren.

Uit grafiek 35 en 45, waarin het MURPHREE-rendement is uitgezet tegen de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen, blijkt het rendement voor eenzelfde waarde van $y_n^* - y_{n-1}$ bij concentraties > 50 mol % groter te zijn dan voor concentraties < 50 mol %. Ter verklaring van deze rendements-afname liggen de volgende mogelijkheden voor de hand:

1. de verandering van de fysische eigenschappen van de damp met de concentratie,

2. de verandering van de fysische eigenschappen van de vloeistof met de concentratie,
3. de invloed van de verandering van de helling van de evenwichtskromme met de concentratie.

De diffusieconstanten in de dampfase worden niet in de literatuur vermeld en moesten worden berekend met de vergl. van GILLILAND. Het is dus niet mogelijk een concentratie-invloed op D na te gaan. Daar de molaire volumina van de zuivere componenten in de beide systemen echter vrijwel dezelfde zijn, kan geredelijk worden aangenomen, dat de variatie van D slechts gering is. Wat betreft de vloeistoffase neemt het kengetal van SCHMIDT voor n.heptaan-m.cyclohexaan sterk af en voor m.cyclohexaan-tolueen toe met de concentratie. Voor beide systemen neemt het rendement echter af met toenemende concentratie, zodat ook de fysische eigenschappen van de vloeistoffase hiervoor niet aansprakelijk kunnen worden gesteld. Als enig mogelijke verklaring resteert derhalve de verandering van de helling van de evenwichtskromme. Voor beide systemen neemt de helling af met een toename van de concentratie, hetgeen, als de weerstand voor de stofoverdracht in de vloeistoffase niet verwaarloosbaar is ten opzichte van de weerstand in de gasfase, volgens vergl (5.1) een rendements-toename bij toenemende concentratie tengevolge heeft.

Het behoeft geen betoog, dat de sterke afname van het rendement voor beide systemen naar hoge en lage concentraties in het geheel niet met de bestaande theorieën kan worden verklaard. Uit de metingen volgt namelijk duidelijk, dat het rendement in sterke mate beïnvloed wordt door de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen. Evenals een goede aansluiting werd gevonden voor de rendementen bij totale en eindige reflux van n.heptaan-m.cyclohexaan door deze rendementen uit te zetten als functie van $y_n^* - y_{n-1}$, blijkt ook het rendement van m.cyclohexaan-tolueen, zoals dit werd verkregen bij een bepaalde drijvende kracht, vrijwel gelijk te zijn aan het rendement van n.heptaan-m.cyclohexaan bij eenzelfde drijvende kracht en gasnelheid.

Een analoge invloed van de drijvende kracht is door WEST, HERRMAN, CHANG en THOMAS (108) bij vloeistof-vloeistof-extractie in druppelkolommen waargenomen. WEST veronderstelde, dat door een groter stoftransport door het grensvlak de effectieve grensvlakspanning afneemt, waardoor de inwendige circulatie in de druppels toeneemt. HATCHER en SAGE (51) vonden bij een onderzoek naar de invloed van natuurlijke en gedwongen convectie op de stofoverdracht van n.butaan uit en naar een vloeistofmengsel van hogere koolwaterstoffen een vrij regelmatige afname van de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase met een afname van de drijvende kracht voor de stofoverdracht tussen de fasen. Het effect bleek gering te zijn bij gedwongen convectie in het damp-vloeistofsysteem.

De rendementsafname naar de lage en hoge concentraties is voor de beide systemen n.heptaan-m.cyclohexaan, m.cyclohexaan-tolueen en ook voor aethanol-water, waar de rendementsafname maximaal 25 % kan bedragen, zeker aanzienlijk minder dan wordt gerapporteerd voor methanol-water, aethanol-water en isopropanol-water, zodat deze resultaten als onjuist moeten worden beschouwd.

SUMMARY

EFFECT OF LIQUID COMPOSITION ON PLATE EFFICIENCY IN THE RECTIFICATION OF BINARY MIXTURES

The question has often been raised whether plate efficiency in rectification towers would depend upon the concentration of the components in the mixtures. A decrease in plate efficiency for a low concentration of either one of the components in a binary mixture has been reported by several authors (65, 70, 75). Such a decrease, if it were real, would be very important in designing towers for the separation of components from a mixture in which these components are present in very low concentrations. This problem occurs in the distillation of flavours from fruit juices in which the flavour bearing components may be present in extremely low concentrations, for example, of the order of 1 p.p.m. or less.

The literature on the variation of plate efficiency with plate design, column operation, system studied and concentration of the components is often contradictory. An extensive review of it is given in chapter V.

Only few investigations are known to the author in which it has been attempted to clarify the basic process of rectification. A better understanding of the basic phenomena of the rectification process would be of considerable practical value in explaining apparently contradictory results and in reducing future work if quite different types of mixtures are encountered. An analysis of the data in terms of the resistance to mass transfer in the two adjacent phases should prove advantageous. Such an analysis does not lead to a detailed understanding of mass transfer from the point of view of kinetic theory, but is of value in focusing attention on the possible controlling mechanisms.

In chapter III the process of contacting and mass transfer between the gas and liquid phases are considered. According to VAN KREVELEN and HOFTIJZER, gas bubbles can be formed at an orifice in two different ways, *viz.* bubbles formed separately and in chains. The diameter of separately formed bubbles is independent of the flow rate of the gas through the orifice and it is in proportion to the cube root of the orifice diameter. Chainlike bubbling takes place above a certain critical flowrate. Here bubble diameters are independent of the orifice diameter and increase with increasing flowrate. The dimensionless empirical expressions of the authors mentioned enable a calculation of critical gas velocity and bubble diameter. However, they are restricted in their use since it is impossible to generate more than a definite number of bubbles per unit time from the orifice. Above this maximum frequency, leakage between the successive bubbles must occur, while it was assumed in the derivation of the dimensionless expressions that no leakage occurs. It is discussed in this thesis that by the action of the neighbouring bubble producers on sieve or bubble plates the bubbles will be smaller than is predicted by the equations of VAN KREVELEN. A determination of the foam density enables a straightforward calculation of the bubble diameter and its ascending velocity in case no coalescence nor vapour leakage occurs between the bubbles (see fig. 2). Due to the viscous drag of the liquid and the large bubble diameters gas circulation in bubbles on rectifying plates will be complete. It is concluded that, if no coalescence or leakage occurs, the theoretical equation for mass transfer from a surrounding

fluid to spheres with internal circulation as has been derived by KRONIG and BRINK (73) from the stream function of HADAMARD (49), will give reasonable results for rectifying plates. A downward trend of the theoretical mass transfer coefficient k_g with foam height or contacting time is shown in fig. 3. It is proved that the equation of HIGBIE (60) for unsteady state diffusion in an infinite liquid layer is valid for bubbles formed separately from one orifice but gives a far too low value for the liquid phase on bubble plates.

In chapter IV the general theory of the plate efficiency, point efficiency and transfer unit is discussed. The main restriction in the derivations is that the mass transfer coefficient in the gas phase must be treated as a constant with contacting time. By introducing a term for the degree of mixing of the liquid on the plate an exact relationship between the point and plate efficiencies has been derived. The degree of mixing increases with an increase of foam height, a decrease of the reflux ratio and a decrease of the length of the plate. The theoretical equations giving the number of transfer units in the gas and in the liquid phases are compared with experiments of GERSTER, BONNET and HESS (40). Notwithstanding the large values of $\frac{D\Theta}{r^2}$ (*cf.* fig. 3 and equation (3.17)) the term $k_g a$ calculated from their experiments appears to be proportional to the time of contact or foam height raised to the 0.5 power, *cf.* fig. 7. On the other hand $k_l a$ is proportional to the foam height raised to the 2.0 power, *cf.* fig. 8 whereas a direct proportionality is predicted by theory. To obtain a well founded explanation of these phenomena more detailed experiments are required.

In chapter V the effect of the concentration and physical properties upon the plate efficiency and the point efficiency is discussed. The variation of the efficiency with concentration is chiefly due to a variation of the slope of the equilibrium curve with concentration. This influence increases for increasing values of the ratios $k_g a/k_l a$, m and L/V . The apparent discrepancy in literature concerning the influence of concentration upon efficiency is explained by an opposite influence of mV/L upon the plate- and point efficiencies. The effect of concentration upon plate efficiency is maximal for large trays and zero for small trays if the resistance for mass transfer in the liquid phase is negligible. The effect is opposite if the resistance for mass transfer in the gas-phase is negligible compared with the overall resistance for mass transfer, *cf.* fig. 10. However the sharp decrease in plate efficiency to low concentrations, as has been observed for ethanol-water, (65, 70) and the low efficiency (max. 50 %), as has been calculated by the present author from the experiments of DIMICK and SIMONE (22) for small concentrations of phenol in water, cannot be explained by the existing theories. Similar unexpected influences of concentration have been observed by CHARI and STORROW (14), STORROW (102) and CHAKVEKILIAN (13) in wetted wall towers and by STORROW and WILLSON (103), JACKSON and CEAGLSKE (62) and TIERNEY, STUTZMAN and DAILEADER (105) in packed towers.

In chapter VI a critical review of a number of empirical and semi-theoretical prediction methods for plate efficiency is given. In comparing the latter with results of chapter III, IV and V it must be concluded that no one fulfils the actual transfer mechanism.

The present author investigated the influence of concentration on plate efficiency

in a specially constructed column in which it was possible to determine the efficiency of the individual plates and to study the other factors which might influence plate efficiency separately. The column was composed of nine sections, four of which had a glass wall, the other were of metal and provided with a device for measuring liquid flow rate and a device for sampling. Each section except the uppermost contained a sieve plate. Liquid flowrate, temperature, composition and heat transfer through the wall could be measured in a measuring section, cf. figs. 21, 22 and 24. For the measurements of the liquid rates on the trays a new type of siphon flowmeter was developed which has the advantage of possessing small dimensions (7 cm) combined with a measuring range of 0.01 to 1 cm³/sec and the high accuracy of about 3 %. A detailed description of the column- and flowsheet is given in chapter VII.

In chapter VIII the evaluation and testing of the vapour-liquid equilibrium data and the calculation procedure of the plate efficiency is discussed.

For the binary systems chosen, n.heptane-m.cyclohexane; m.cyclohexane-toluene and ethanol-water, the variation of the slope of the equilibrium curve, viscosity and diffusion constants with composition is small, see tables 8 and 9. The compositions of the samples of the hydrocarbon mixtures were determined by means of the refractive index. With the VAN HEEL refractometer (55) the index of refraction could be determined with an accuracy of 0.000005. The low alcohol concentrations ($\pm 10^{-6}$ mole fraction) were analyzed according to the chemical method of FRIEDEMAN and KLAAS (30).

Accurate data of the vapour-liquid equilibrium curve are prerequisite for the calculation of plate efficiencies. For this reason an exact graphical method for the evaluation of vapour-liquid data from boiling point composition data in a binary mixture has been developed. The variation of the activity coefficients with composition is obtained by successive application of the exact Duhem equation to a graph relating $\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$ with x as parameter, cf. figs. 25 and 26. Further the test for internal consistency of vapour-liquid equilibrium data as introduced by HERINGTON (56) was extended to p constant, T variable and corrected for the non-ideality of the vapour phase. The new equilibrium data of n.heptane-m.cyclohexane and m.cyclohexane-toluene are summarized in table 13.

It is shown that plate and point efficiencies in the present study were almost identical.

For the system n.heptane-m.cyclohexane the compositions of the vapour entering and leaving a plate are nearly equal especially at the low and high composition ranges. Under such conditions the subtraction of two numbers of nearly the same value is likely to give questionable results. In order to avoid this, MURPHREE point efficiencies have been calculated from the number of overall gasphase transfer units of the entire column. The efficiencies calculated from the total numbers of transfer units and the efficiencies determined directly for this system turned out as identical.

The MURPHREE point efficiencies for m.cyclohexane-toluene have been calculated from the smoothed values of the relative volatilities which would correspond to a 100 % plate efficiency, eq. (8.18) and (8.19). These pseudo relative volatilities were calculated directly from the tray compositions. An advantage of this procedure is that the relative volatility varies only moderately with composition. In determining point efficiencies for runs at finite reflux a calculation of the operating line from reflux ratio and liquid samples proved advantageous over a direct calculation from vapour and liquid samples.

In chapter IX results and conclusions of the systems studied are given. The effect of column throughput upon the point efficiency for n.heptane-m.cyclohexane is shown to be small (*cf.* fig. 30), which is in general agreement with the literature on this subject. MURPHREE point efficiencies for the same system at a constant superficial vapour velocity of 16.5–19.3 ft/sec are plotted in fig. 31 as a function of molal liquid composition. It is apparent that the efficiency varies markedly with composition in the range of low and high concentrations. It has been demonstrated that this variation can not be attributed to a lack of precision in the calculation of MURPHREE point efficiency and analysis, to a possible deviation of the liquid state from ideality or to interference with the operation of the column by sampling. A downward trend of efficiency with decreasing reflux ratio is indicated in fig. 40. From a comparison of the runs at total and finite reflux *cf.* figs. 36, 37, 38, 39 and 35 it appeared that efficiencies for both types of runs were influenced equally by the diffusional driving force $y_n^* - y_{n-1}$. As shown in fig. 44 the variation in point efficiency with concentration for m.cyclohexane-toluene is not restricted to the extremes of the concentration range only. It has been demonstrated by a comparison of the theoretical mass transfer in the gas phase and the observed point efficiency that even at minimum gas rates, where the orifices in the plates start leaking, coalescence of the bubbles or vapour leakage must occur. MURPHREE point efficiency at total reflux for n.heptane-m.cyclohexane and m.cyclohexane-toluene could be correlated by plotting it against the corresponding diffusional vapour driving force. The difference in efficiency for both systems could not be attributed to the difference in physical properties only.

The ethanol-water runs were restricted to the low concentration range (10^{-6} to 1 mole fraction). For this system the point efficiency in the low composition range was at most 25 % lower than in the range of medium compositions.

APPENDIX

TABEL I. Metingen bij totale reflux met het systeem n.heptaan-m.cyclohexaan

Proef No.	Overdruk in de ketel (cm H ₂ O)	Vloeisofsamenst. (mol fr. n.heptaan op schotel)								$y_n^* - y_{n-1}$ (mol %)	EOG (%) berekend volgens vergl. (8.17)	Nauwkeurigheid van het rendement (%)	G (cm/sec)
		1	3	5	6	7	8	Cond.					
1	10	0.472	0.502	0.532	0.546	0.5625	0.5755	0.5920	1.80	85	1.5	16.8	
3	10	0.468	0.499	0.531	0.547	0.562	0.577	0.591	1.80	86	1.5	10.1	
4	16	0.490	0.517	0.545	0.558	0.570	0.584	0.596	1.80	75	1.5	26.6	
9	11	0.9852	0.9860	0.9873	0.9881	0.9890	0.9896	0.9902	0.085	74	4.5	16.2	
10	14	0.9729	0.9759	0.9782	0.9792	0.9797	0.9808	0.9815	0.15	67	2.7	22.6	
11	10	0.9725	0.9752	0.9774	0.9795	0.9808	0.9812	0.9822	0.15	78	2.7	13.5	
12	10	0.9507						0.9677	0.267	77	1.6	13.8	
13	13	0.9501						0.9664	0.267	72	1.6	24.2	
18	11	0.4836	0.5136	0.5436	0.5585	0.5732	0.5882	0.6027	1.77	84.5	1.0	16.5	
19	10	0.0199						0.0296	0.18	70.5	2.2	16.8	
20	10	0.0382						0.0586	0.34	76.5	1.2	16.5	
21	11	0.0448						0.0692	0.41	77	1.0	16.5	
22	11	0.0511						0.0794	0.45	80	1.0	16.5	
23	10	0.0728						0.1108	0.62	78.5	1.0	16.5	
24	11.5	0.9777						0.9853	0.123	75.4	3.0	19.3	
25	11.5	0.9689						0.9800	0.169	79.4	2.7	19.3	
26	11.5	0.9541						0.9706	0.246	81.7	1.7	18.7	
27	11.5	0.9318						0.9565	0.36	83.2	1.0	18.7	

TABLE I. *N.heptane-m.cyclohexane runs at total reflux*

TABEL II. Metingen bij totale reflux met het systeem m.cyclohexaan-tolueen

Proef No.	L (mol/sec × 10 ³)							Vloeistofsamenstelling (mol fr. m.cyclohexaan) op schotel								pseudo-relatieve vluchtigheid α' op schotel								G (cm/sec)
	cond.			Dest.				Dest.																
	3	5	7	1	3	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	
33	7.00	7.36	7.36	7.35	0.033	0.069	0.128	0.176	0.235	0.302	0.377	1.477	1.470	1.383	1.431	1.455	1.438	1.408	1.399	21.7				
34	8.11	8.02	8.10	8.07	0.150	0.270	0.405	0.473	0.536	0.590	0.640	1.479	1.417	1.356	1.357	1.318	1.287	1.246	1.235	24.7				
35	8.40	8.11	8.00	8.51	0.248	0.388	0.520	0.575	0.624	0.664	0.700	1.414	1.360	1.317	1.298	1.249	1.226	1.191	1.181	25.2				
36	8.64	9.66	9.13	8.43	0.8586	0.8768	0.8932	0.9008	0.9077	0.9138	0.9190	1.083	1.082	1.083	1.084	1.086	1.083	1.078	1.070	25.9				
37	9.85	9.88	9.43	9.52	0.9160	0.9240	0.9322	0.9362	0.9399	0.9430	0.9453	1.054	1.057	1.062	1.065	1.067	1.066	1.058	1.044	26.5				
38	11.4	10.5	10.9	10.0	0.9675	0.9708	0.9737	0.9749	0.9759	0.9767	0.9772	1.057	1.056	1.056	1.055	1.049	1.042	1.035	1.022	32.7				
39	9.82	9.91	10.1	10.4	0.9826	0.9844	0.9860	0.9867	0.9873	0.9879	0.9883	1.055	1.058	1.062	1.051	1.053	1.047	1.050	1.034	30.9				
40	5.66	5.63	5.36	5.39	0.028	0.060	0.115	0.160	0.220	0.284	0.365	1.522	1.420	1.418	1.435	1.466	1.481	1.406	1.449	16.9				
41	5.33	5.84	5.41	5.44	0.132	0.244	0.380	0.454	0.522	0.576	0.625	1.493	1.412	1.431	1.377	1.357	1.313	1.244	1.227	17.0				
42	6.32	6.01	6.10	6.05	0.244	0.386	0.514	0.569	0.620	0.664	0.704	1.431	1.361	1.312	1.292	1.241	1.239	1.211	1.203	15.7				
43	6.15	6.15	6.30	6.10	-	-	0.867	0.877	0.885	0.894	0.902	-	-	-	1.091	1.090	1.083	1.092	1.091	18.9				
44	6.90	6.60	6.70	6.44	0.9140	0.9236	0.9326	0.9366	0.9404	0.9438	0.9468	1.063	1.070	1.069	1.070	1.067	1.068	1.064	1.060	20.4				
46	6.64	6.10	6.20	6.34	0.9664	0.9702	0.9736	0.9751	0.9765	0.9777	0.9788	1.062	1.066	1.066	1.062	1.054	1.061	1.055	1.053	18.9				
47	4.20	4.10	4.30	3.81	0.025	0.054	0.105	0.146	0.209	0.285	0.353	1.540	1.445	1.444	1.426	1.457	1.545	1.508	1.369	12.5				
48	4.55	4.70	4.55	4.57	0.114	0.225	0.359	0.434	0.504	0.564	0.616	1.547	1.458	1.400	1.395	1.369	1.325	1.273	1.240	14.1				
49	4.52	4.58	4.35	4.27	0.294	0.440	0.566	0.618	0.664	0.700	0.732	1.410	1.338	1.298	1.285	1.240	1.221	1.181	1.170	13.5				
50	4.86	5.00	5.05	4.90	0.855	0.877	0.895	0.903	0.910	0.916	0.922	1.108	1.092	1.089	1.092	1.094	1.088	1.084	1.078	15.1				
52	4.70	4.81	4.87	4.68	0.9102	0.9215	0.9317	0.9364	0.9406	0.9443	0.9478	1.076	1.076	1.077	1.079	1.079	1.075	1.070	1.071	14.6				
53	4.48	4.48	4.33	4.33	0.9674	0.9716	0.9753	0.9778	0.9785	0.9798	0.9810	1.071	1.076	1.069	1.057	1.075	1.070	1.066	1.064	13.5				

TABEL II. M.cyclohexane-toluene runs at total reflux

TABEL III. Metingen bij eindige reflux met het systeem m.cyclohexaan-toluene en n.heptaan-m.cyclohexaan

Proef no	Systeem	L' (mol/sec × 10 ³)							Dest. afvoer (mol/sec × 10 ³)	L/V	Vloeistofsamenstelling (mol fr. vluchtige comp.) op schotel								G (cm/sec)					
		1	3	5	7	7	7	7			8	Dest.	1	2	3	4	5	6		7	8			
28	m.cyclohexaan	6.26	6.50	6.70	7.00	6.81	3.44	0.660	0.223	0.227	0.247	0.268	0.292	0.321	0.391	10	14	60	50	46	42	42	87	31.4
29	- toluene	-	2.96	2.95	3.23	3.15	4.73	0.396	0.687	0.688	0.688	0.689	0.698	0.709	0.738	-	-	-	-	13	24	30	72	23.0
31		4.31	4.30	4.28	4.30	4.35	4.70	0.477	0.6713	0.6748	0.6800	0.6850	0.694	0.7095	0.742	14	17	17	18	25	32	47	90	28.0
32								0.690	0.183	0.190	0.208	0.225	0.253	0.297	0.372	25	33	43	47	57	70	77	94	20.2
2	n.heptaan -	3.66	3.27	3.72	3.83	3.84	1.81	0.670	0.4567	0.4605	0.4670	0.4720	0.4785	0.4880	0.5068	69	64	64	67	71	69	73	107	16.7
5	m.cyclohexaan	3.07	3.09	2.92	3.08	3.19	2.90	0.515	0.4913	0.4934	0.4966	0.4992	0.5028	0.5097	0.5273	-	50	45	46	42	41	57	94	18.3
6		-	3.60	3.68	3.53	3.60	2.27	0.613	0.4899	0.4926	0.4972	0.5005	0.5060	0.5165	0.5340	90	57	60	61	58	68	89	96	18.0
14		-	3.94	3.89	3.85	3.79	1.08	0.783	0.4452	0.4543	0.4660	0.4730	0.4821	0.4946	0.5128	100	88	80	75	69	76	86	100	15.3
15		-	3.66	3.57	3.62	3.48	1.58	0.696	0.4780	0.4841	0.4917	0.4966	0.5036	0.5165	0.5316	-	82	71	68	66	70	81	89	15.9
16		-	3.62	3.70	3.70	3.56	2.037	0.643	0.4736	0.4771	0.4830	0.4870	0.4935	0.5043	0.5204	60	74	68	57	54	70	84	85	17.5
17		-	2.92	3.07	3.06	2.95	2.58	0.539	0.4730	0.4756	0.4792	0.4815	0.4850	0.4941	0.5111	-	64	56	46	38	43	83	88	17.1

TABLE III. M.cyclohexane-toluene and n.heptane-m.cyclohexane runs at partial reflux

SYMBOLLEN

- A_1, A_2 = constanten in de VAN LAAR- of MARGULES-vergl.
 a = contactoppervlak per volume-eenheid schuim, cm^{-1}
 B = viriaal coëfficiënt, cm^3/mol
 b = breedte van een schotel, cm
 C = constante
 c = concentratie, mol/cm^3
 D = destillaat-afvoer, mol/sec
 D = diffusie-constante, cm^2/sec
 d = diameter van de perforaties in de plaat, cm
 E_{OG} = MURPHREE-puntrendement, betrokken op de gasfase
 E_{OGI} = MURPHREE-puntrendement, berekend volgens LEWIS uit \bar{E}_{OG}
 \bar{E}_{OG} = MURPHREE-plaatrendement, betrokken op de gasfase
 E_G = MURPHREE-puntrendement in de gasfase
 E_{OL} = MURPHREE-puntrendement, betrokken op de vloeistoffase
 \bar{E}_L = MURPHREE-plaatrendement in de vloeistoffase, als er geen horizontale menging optreedt
 e = grondtal van de natuurlijke logaritmie
 erf = foutenfunctie
 F = $1 - E_G$
 FE = „excess free energy”
 f = fugacity
 G = gassnelheid in de kolom, betrokken op het effectieve plaatoppervlak, cm/sec
 g = versnelling van de zwaartekracht, cm/sec^2
 H = molaire verdampingswarmte van een zuivere comp., cal/mol
 h = schuimhoogte, cm
 H_{OG} = lengte van een overdrachtseenheid, betrokken op de gasfase, cm
 H_G = lengte van een overdrachtseenheid in de gasfase, cm
 H_L = lengte van een overdrachtseenheid in de vloeistoffase, cm
 i = effectieve hevelinhoud, cm^3
 K = evenwichtsconstante
 K_{OG} = stofoverdrachtscoëfficiënt, betrokken op de gasfase, $\text{mol}/\text{sec cm}^2 \text{ mol}$ fractie
 K_{OG}' = stofoverdrachtscoëfficiënt, betrokken op de gasfase, cm/sec
 K_{OL} = stofoverdrachtscoëfficiënt, betrokken op de vloeistoffase, $\text{mol}/\text{sec cm}^2 \text{ mol}$ fractie
 k_g = stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase, $\text{mol}/\text{sec cm}^2 \text{ mol}$ fractie

k_g'	=	stofoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase, cm/sec
k_l	=	stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase, mol/sec cm ² mol fractie
k_l'	=	stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase, cm/sec
k_s	=	constante van STEFAN-BOLTZMANN, cal/cm ² sec °K ⁴
k	=	stofconstante
L	=	molair vloeistofdebiet, mol/sec
L'	=	vloeistofdebiet, cm ³ /sec
l	=	lengte van een schotel, cm
l	=	lengte-eenheid, cm
ΔL	=	totale molaire mengwarmte, cal/mol
ΔL_1	=	partiële molaire enthalpie van een component in oplossing minus de enthalpie van de zuivere component bij dezelfde temperatuur en druk, cal/mol
m	=	$\frac{dy^*}{dx}$ helling van de evenwichtskromme
M	=	moleculair gewicht
N	=	aantal molen van een component, dat per oppervlakte-eenheid wordt overgedragen, mol/cm ²
N_{OG}	=	aantal overdrachtseenheden, betrokken op de gasfase
$N_{OG, T}$	=	aantal overdrachtseenheden van de gehele kolom, betrokken op de gasfase
N_G	=	aantal overdrachtseenheden in de gasfase
N_L	=	aantal overdrachtseenheden in de vloeistoffase
n	=	aantal schotels
n	=	aantal molen
O	=	effectief schoteloppervlak, cm ²
n_D^{20}	=	brekingsindex voor natriumlicht bij 20° C
P	=	dampdruk van zuivere component, atm.
p	=	totaal druk, atm.
R	=	gasconstante, cm ³ atm/°K
r	=	poolcoördinaat
r	=	straal gasbel, cm
r	=	menggraad
r_d	=	diameter molecule, cm
Re	=	$\frac{\rho v d}{\eta}$ kengetal van REYNOLDS
Sc	=	$\frac{\eta}{\rho D}$ kengetal van SCHMIDT
Sh	=	$\frac{k d}{D}$ kengetal van SHERWOOD
T	=	absolute temperatuur, °K

T	= hevelperiode, sec
t	= temperatuur, °C
t'	= leegheveltijd, sec
V	= molair volume, cm ³ /mol
V	= molair gasdebiet, mol/sec
V'	= gasdebiet in de kolom, cm ³ /sec
v_α	= tangentiële snelheid, cm/sec
v_b	= stijgsnelheid bellen, of gassnelheid in het schuim op de plaat, cm/sec
v_g	= gasdebiet per perforaties, cm ³ /sec
v	= snelheid, cm/sec
v'	= correctieterm voor de afwijking van de idealiteit in de gasfase
x	= molfractie vluchtige component in de vloeistoffase
x^*	= vloeistofsamenstelling in evenwicht met y
y	= molfractie vluchtige component in de gasfase
y^*	= gassamenstelling in evenwicht met x
z	= $\frac{pV}{RT}$, compressiebiliteitsfactor
W	= stromingsweerstand voor het gas in de perforaties, cm H ₂ O
w	= fractie van het plaatoppervlak
Y_{n-1}	= gemiddelde molfractie van een component in de damp onder schotel n
α	= relatieve vluchtigheid
α'	= pseudo-relatieve vluchtigheid indien het schotelrendement voor alle metingen 100 % zou bedragen
α_p	= poolcoördinaat
γ	= activiteitscoëfficiënt
Γ	= vloeistofdebiet, gr/sec cm van de bevochtigde perimeter
δ	= beldiameter, cm
δ_F	= dikte vloeistoffilm, cm
η	= viscositeit, dyne sec/cm ²
Θ	= tijd, sec
$\bar{\Theta}$	= gemiddelde verblijftijd, sec
μ	= chemische potentiaal van een component
ρ	= dichtheid, gr/cm ³
σ	= oppervlaktespanning, dyne/cm
τ	= quotiënt van de tangentiële snelheid van de vloeistof op diepte s en de snelheid van de vloeistof aan het grensvlak
φ	= schuimdichtheid
ψ	= stroomfunctie, cm ³ /sec

INDICES

Θ	= ten tijde Θ
lm	= logaritmisch gemiddelde
t	= topsectie
b	= bodemsectie
i	= aan het grensvlak
o	= begin
g	= gas
l	= vloeistof

LITERATUUR

1. BAKER, T. and J. S. STOCKHARDT *Ind. Eng. Chem.* **22** (1930) 376.
2. BAERTSCHI, P., W. KUHN and H. KUHN *Nature, London* **171** (1953) 1018.
3. BAKOWSKI, S. *Chem. Eng. Sci.* **1** (1952) 266.
4. BARRER *Diffusion in and through solids, Cambridge Univ. Press* 1941
5. BOND, N. W. and D. A. NEWTON *Phil. Mag.* **75** (1928) 794.
6. O'BRIEN and GORLINE *Ind. Eng. Chem.* **27** (1935) 1436.
7. BROMILEY, E. G. and D. QUIGGLE *Ind. Eng. Chem.* **25** (1933) 1136.
8. BRYN, T. *Forsch. Geb. Ingenieurw.* **4** (1933) 27.
9. CAREY, J. S. and W. K. LEWIS *Ind. Eng. Chem.* **24** (1932) 882.
10. CAREY, J. S., J. GRISWOLD, W. K. LEWIS and W. H. McADAMS *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **30** (1933) 504.
11. CAREY, W. F. and G. J. WILLIAMSON *Trans. Inst. Mech. Ing. (London)* **163** (1950) 41.
12. CARLSON, H. G. and A. P. COLBURN *Ind. Eng. Chem.* **34** (1942) 581.
13. CHAKVEKILIAN, M. E. *Comptes Rend.* **236** (1953) 1273.
14. CHARI, K. S. and J. A. STORROW *J. Appl. Chem.* **1** 45 (1951).
15. CHILTON, T. H. and A. P. COLBURN *Ind. Eng. Chem.* **26** (1934) 1185.
16. ——— *Ind. Eng. Chem.* **27** (1935) 255.
17. CHU, J. C., J. R. DONOVAN, B. C. BOSEWELL and L. C. FURMEISTER *J. Appl. Chem.* **1** (1951) 529.
18. O'CONNELL, H. E. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42** (1946) 471.
19. COPPOCK, P. D. and G. T. MEICKLEJOHN *Trans. Inst. Chem. Engrs (London)* **29** (1951) 75.
20. CRITICAL TABLES
21. CRÜTZEN, J. L., R. HAASE und L. SIEG *Z. für Naturforsch.* **5A** (1950) 600.
22. DIMICK, K. P. and M. J. SIMONE *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 2487.
23. DODGE, B. P. *Chem. Eng. Sci.* **2** (1953) 120.
24. DOSTROVSKY, J. and D. R. GILLIS *Bull. of the Research Council of Israël* **1** (1951) 121.
25. DOSTROVSKY, J., D. R. LLEWELYN and J. VROMEN *J. Chem. Soc.* (1952) 3509.
26. DRICKAMER, H. G. and J. R. BRADFORD *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42** (1946) 863.
27. DUNCAN, D. W., J. H. KOFFOLT and J. R. WITHROW *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **38** (1942) 259.
28. EVERSELE, W. G. and G. H. WAGNER *Ind. Eng. Chem.* **33** (1941) 1459.
29. FALLAH, J., T. G. HUNTER and A. W. NASH *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **53** (1934) 368.
30. FRIEDEMANN, T. E. and R. KLAAS *J. of Biol. Chem.* **115** (1936) 47.
31. FRÖSSLING, N. *Gerl. Beitr. Geophys.* **52** (1938) 170.
32. GADWA, T. A. *Sc. D. Thesis; Massachusetts Institute of Technologie* (1936).
Private Communication.
33. ———
34. GARNER, F. H. and A. H. P. SKELLAND *Ind. Eng. Chem.* **46** (1954) 1255.
35. GARNER, F. H. and D. HAMMERTON *Chem. Eng. Sci.* **3** (1954) 1.
36. GEDDES, R. L. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42** (1946) 863.
37. GERSTER, J. A., J. H. KOFFOLT and J. R. WITHROW *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **39** (1943) 37.
38. ——— *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **41** (1945) 393.
39. GERSTER, J. A., A. P. COLBURN, W. E. BONNET and T. W. CARMODY *Chem. Eng. Progr.* **45** (1949) 716.
40. GERSTER, J. A., W. E. BONNET and J. HESS *Chem. Eng. Progr.* **47** (1951) 523, 621.
41. GILLILAND, E. R. *Ind. Eng. Chem.* **26** (1934) 681.
42. GILLILAND, E. R. and T. K. SHERWOOD *Ind. Eng. Chem.* **26** (1934) 516.

43. GOODGAME, T. H. and T. K. SHERWOOD
44. GORDON, K. F. and SHERWOOD
45. GREENEWALT, C. H.
46. GRISWOLD, J. and P. B. STEWART
47. GRUMBT
48. GUYER, A. and X. PFISTER
49. HADAMARD, J.
50. HAPPEL, J. and N. EPSTEIN
51. HATCHER, J. B. and B. H. SAGE
52. HATTA, S.
53. HAUSBRAND, E.

54. HAUSEN
55. HEEL, A. C. S. VAN
56. HERINGTON, E. F. G.
57. HICKMAN
58. HICKMAN and TREVOY
59. ———
60. HIGBIE, R.
61. HOEFER, K.
62. JACKSON, M. L. and N. H. CEAGLSKE
63. JONES, C. A., E. M. SCHOENBORN and A. P. COLBURN
64. KEYES, D. B.
65. KEYES, D. B. and L. BYMAN
66. KIRSCHBAUM, E.
67. ———
68. ———
69. ———
70. ———
71. ———
72. KREVELEN, D. N. VAN and P. J. HOFTIJZER
73. KRONIG, R. and J. C. BRINK
74. LAMB, J.
75. LANGDON, W. M. and D. B. KEYES
76. LEWIS, W. K.
77. ———
78. LINTON, W. H. and T. K. SHERWOOD
79. MAYFIELD, F. D., W. L. CHURCH, A. C. GREEN, D. C. LEE and R. W. RASMUSSEN
80. MURPHREE, E. V.
81. NANDI, S. K. and B. KARIM
82. NORD, MELVIN
83. OTHMER, D. F., L. G. RICCIARDI and M. S. THAKAR
84. PEAVY, C. C. and E. M. BAKER
85. PECK, R. E. and E. F. WAGNER
86. PERRY, J. H.
87. ———
88. PERTIERRA, J. M.
89. PETERS, W. A.
90. QUIGGLE, D. and M. R. FENSKE
91. RANZ, W. E. and W. R. MARSHALL
92. REDLICH, D. and A. T. KISTER
93. RHODES, P. H. and P. G. SLACKMAN
94. RIEDER, R. M. and R. THOMPSON
- Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 37.
Paper presented at Toronto meeting of Amer. Inst. Chem. Engrs. April 26 (1953).
Ind. Eng. Chem. 18 (1926) 1291.
Ind. Eng. Chem. 39 (1947) 753.
Landolt-Börnstein Tabellen, E g. IIb, 1348.
Helv. Chim. A. 29 (1946) 1173, 1400.
Comptes Rendus 152 (1911) 1735.
Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 1187.
Ind. Eng. Chem. 33 (1941) 443.
J. Soc. Chem. Inst. Japan 37 suppl. bind. (1934) 275.
Principles and Practice of Industrial Distillation, Trans. 4th ed., E. H. Tripp., New York, John Wiley and Sons.
Forschungsheft 7 (1936) 177.
Appl. Sci. Research B3 (1953) 119.
Nature 160 (1947) 610.
Ind. Eng. Chem. 44 (1953) 1892.
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1882.
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1903.
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 31 (1935) 365.
Z. Ver. deut. Ing. 57 (1913) 1174.
Ind. Eng. Chem. 42 (1950) 1188.
Ind. Eng. Chem. 35 (1942) 666.

Univ. Ill. Exp. Sta. Bull. 35 (1938).
Univ. Ill. Exp. Sta. Bull. 328 (1941).
Distillation and Rectification (1948).
Forschungsheft 8 (1937) 63.
Forsch. Geb. Ingenieursw. 5 (1934) 245.
Chem. Fabrik 6 (1933) 431.
Chem. Ing. Technik 23 (1951) 213.
Z. Ver. deut. Ing., suppl. Verfahrenstechn. 5 (1938) 131.
Chem. Eng. Progr. 46 (1950) 29.

Appl. Sci. Res. A2 (1950) 142.
Hydrodynamics, New York
Ind. Eng. Chem. 35 (1943) 464.
Ind. Eng. Chem. 14 (1922) 492.
Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 399.
Chem. Eng. Progr. 46 (1950) 258.
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 2238.

Ind. Eng. Chem. 17 (1925) 747.
Ind. and New Ed. 11 (1948) 3.
Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 42 (1946) 863.
Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 1815.

Ind. Eng. Chem. 29 (1937) 1056.
Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 41 (1945) 737.
Chemical Engineers' Handbook 1950, pag. 527.
Chemical Engineers' Handbook 1950, pag. 537.
Ion 6 (1946) 461.
Ind. Eng. Chem. 14 (1922) 476.
J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1829.
Chem. Eng. Progr. 48 (1952) 141.
Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 341.
Ind. Eng. Chem. 29 (1937) 51.
Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2995.

95. SCATCHARD, G. and W. J. HAMER *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1805.
96. SCHRAGE, R. W. Columbia Univ. Press. New York 1953.
97. SHERWOOD, T. K. and PIGFORD Absorbtion and Extraction, 1st ed.
98. SHILLING, G. D., G. H. BEYER and C. C. WATSON *Chem. Eng. Progr.* **49** (1953) 128.
99. SPELLS, K. E. and S. BAKOWSKI *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)* **28** (1950) 38.
100. SPELLS, K. E. *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)* **30** (1952) 189.
101. STORROW, J. A. *J. Soc. Chem. Ind.* **66** (1947) 41.
102. ——— *J. Appl. Chem.* **2** (1952) 120.
103. STORROW, J. A. and B. D. WILLSON *J. Soc. Chem. Ind.* **66** (1947) 79.
104. TALSMA, H. Dissertatie Delft 1953.
105. TIERNEY, J. W., L. F. STUTZMAN and R. L. DAILEADER *Ind. Eng. Chem.* **46** (1954) 1595.
106. UCHIDA, S. and K. MATSUMOTO *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **39** (1936).
107. WALTER, J. F. and T. K. SHERWOOD *Ind. Eng. Chem.* **33** (1941) 493.
108. WEST, F. B., A. J. HERRMAN, A. T. CHONG and L. E. K. THOMAS *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 625.
109. WHITMAN, W. G. *Chem. Met. Eng.* **29** (1923) 146.
110. WILKE, C. R. *Chem. Eng. Progr.* **45** (1949) 218.
111. WILLIAMS, G. C., E. K. STIGGER and J. H. NICKOLS *Chem. Eng. Progr.* **46** (1950) 7.
112. WOHL, K. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42** (1946) 215.