

## 1) Εύρεση στοιχείων ισορροπίας για ένα μίγμα δεκανίου (C-10) – δωδεκανίου (C-12)

1) Χρησιμοποιήστε τα πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμού για το δεκάνιο και δωδεκάνιο από τη δημοσίευση των Morgan και Kobayashi για να κάνετε fit τις παραμέτρους A, B και C στην εξίσωση Antoine:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + T}$$

Ένας εύκολος τρόπος για να το πετύχετε αυτό είναι να κάνετε μη γραμμική παλινδρόμηση (non-linear regression) με κάποιο software. Το excel προσφέρει ένα add-on (solver) που μπορεί να πετύχει αυτό το σκοπό. Μπορείτε να δείτε διάφορα video στο Youtube με τη συγκεκριμένη μέθοδο (π.χ. <https://www.youtube.com/watch?v=DOCzyB8zj-8>). Πειραματιστείτε με τις αρχικές εκτιμήσεις για τις παραμέτρους και τον ορισμό που θα δώσετε για το σφάλμα μεταξύ πειραματικής και εκτιμώμενης τιμής για να πετύχετε όσο το δυνατόν καλύτερη σύγκλιση στα πειραματικά δεδομένα. Προσοχή να αφήσετε ελευθερία στις παραμέτρους να πάρουν αρνητικές τιμές καθώς θα δείτε ότι το C παίρνει αρνητική τιμή. Διαφορετικά το C θα πάρει μηδενική τιμή και θα υπάρχει σημαντική απόκλιση από τις πειραματικές τιμές.

2) Παρουσιάστε σε κοινό διάγραμμα τα πειραματικά δεδομένα για τις τάσεις ατμών για τα δύο συστατικά και την καμπύλη Antoine που βρήκατε να διέρχεται ανάμεσά τους. Επίσης κατασκευάστε parity plots (με τις πειραματικές τιμές στον άξονα y και τις υπολογισμένες τιμές στον άξονα x) και κάντε ένα γραμμικό fit για να δείξετε πόσο κοντά στην x=y είναι η προσέγγισή σας.

3) Θεωρείστε ένα μίγμα των δύο συστατικών σε όλες τις δυνατές συστάσεις σε πίεση P=101.3 kPa. Υποθέτοντας ότι τα μίγματα κοντινών υδρογονανθράκων δεν παρουσιάζουν αποκλίσεις από το νόμο Raoult (όχι αζεοτροπικά σημεία), σχεδιάστε το ισοβαρές διάγραμμα φάσεων T-x-y για τα δύο αυτά συστατικά και το διάγραμμα ισορροπίας x-y. Θα πρέπει να βρείτε πρώτα τα δύο ακραία σημεία θερμοκρασιών βρασμού (για x=0 και x=1) σε αυτήν την πίεση.

4) Επαναλάβετε το 3) για πίεση P=1013 kPa.

5) Επαναλάβετε το 3) για πίεση P=6.67 kPa.

6) Τοποθετήστε σε κοινό διάγραμμα ισορροπίας (y-x) την y=x και τα αποτελέσματα από τα 3), 4) και 5) και εξηγήστε ποια καμπύλη αντιστοιχεί στην περίπτωση που η σχετική πτητικότητα είναι  $a_{ij}=1$ . Για τις άλλες περιπτώσεις υπολογίστε τη σχετική πτητικότητα σε όλα τα σημεία για x μεταξύ 0 και 1 και εξάγετε το μέσο όρο για να βρείτε μία μέση τιμή για το  $a_{ij}$ . Για ποια τιμή της ολικής πίεσης θα έχουμε καλύτερο διαχωρισμό?

## 2) Διαχωρισμός κανονικού πεντανίου (n-C5) με ισοπεντάνιο (i-C5)

Ο διαχωρισμός n-C5 από i-C5 με απόσταξη είναι δύσκολος και συνήθως απαιτούνται περισσότερες από 100 βαθμίδες. Παρόλα αυτά εφαρμόζεται βιομηχανικά. Χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη σχέση Antoine με τις παραμέτρους που δίνονται παρακάτω και με χρήση του νόμου Raoult υπολογίστε τις σχετικές πτητικότητες για αυτό το μίγμα και συγκρίνετε τις τιμές αυτές με τις παρακάτω πειραματικές σε parity plot.

$$\ln P^s = k_1 + \frac{k_2}{k_3 + T} + k_4 T + k_5 \ln T + k_6 T^{k_7}$$

Όπου η θερμοκρασία είναι σε K και η τάση ατμών σε kPa.

	iC5	nC5
$k_1$	13.6106	13.9778
$k_2$	-2345.09	-2554.6
$k_3$	-40.2128	-36.2529
$k_4 \ k_5 \ k_6 \ k_7$	0	0

Temperature (F)	$a_{iC5, nC5}$
125	1.26
150	1.23
175	1.21
200	1.18
225	1.16
250	1.14

### 3) Τάση προς εξάτμιση από K τιμές

Ένα μίγμα υγρού-ατμών στους 250 F και 500 psia περιέχει  $N_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$  και όλες τις κανονικές παραφίνες από μεθάνιο έως επτάνιο. Χρησιμοποιήστε το νομογράφημα των Hadden και Grayson για να εκτιμήσετε τις K τιμές για αυτά τα συστατικά. Ποια θα βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην αέρια φάση?

### 4) Σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για ένα αζεοτροπικό μίγμα

Ο πολύ καλός διαχωρισμός βενζολίου (B) και κυκλοεξανίου (C) με απόσταξη είναι αδύνατος εξ αιτίας αζεοτροπικού σημείου στους 77.6 C και 1 atm. Τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας δίνονται παρακάτω:

T (C)	$x_B$	$x_C$	$\gamma_B$	$\gamma_C$
79.7	0.088	0.113	1.300	1.003
79.1	0.156	0.190	1.256	1.008
78.5	0.231	0.231	1.219	1.019
78.0	0.308	0.308	1.189	1.032
77.7	0.400	0.400	1.136	1.056
77.6	0.470	0.470	1.108	1.075
77.6	0.545	0.545	1.079	1.102
77.6	0.625	0.625	1.058	1.138
77.8	0.701	0.701	1.039	1.178
78.0	0.757	0.757	1.025	1.221
78.3	0.822	0.822	1.018	1.263
78.9	0.891	0.891	1.005	1.328
79.5	0.953	0.953	1.003	1.369

Η τάση ατμών δίνεται από την τροποποιημένη εξίσωση Antoine που δίνεται παραπάνω με τις παρακάτω σταθερές. Οι σταθερές αυτές ισχύουν για μονάδες πίεσης torr και μονάδες θερμοκρασίας K:

	Benzene	Cyclohexane
$k_1$	15.9	15.7527
$k_2$	-2788.51	-2766.63
$k_3$	-52.36	-50.5
$k_4$ $k_5$ $k_6$ $k_7$	0	0

- 1) Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα για να κάνετε το διάγραμμα της σχετικής πιητικότητας του βενζολίου ως προς το κυκλοεξάνιο με τη σύσταση του βενζολίου στην υγρή φάση. Τι συμβαίνει στο αζεοτροπικό σημείο?
- 2) Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Van Laars για να προσεγγίσετε τα πειραματικά δεδομένα για τους συντελεστές ενεργότητας. Θα πρέπει να βρείτε την τιμή του συντελεστή ενεργότητας στο αζεοτροπικό σημείο (όπου  $K_i=1.0$ ) μέσω του ορισμού του  $K$  για μη ιδανικά υγρά διαλύματα σε πιέσεις κοντά στη 1 ατμόσφαιρα  $K_i = \frac{\gamma_{i,L} P_i^s}{P}$  βρίσκοντας τις τάσεις ατμών σε εκείνη τη θερμοκρασία για τα δύο συστατικά. Έπειτα, θα πρέπει να βρείτε τις παραμέτρους  $A_{12}$  και  $A_{21}$  για το σύστημα και τέλος μέσω των εξισώσεων Van Laars να υπολογίσετε τους συντελεστές ενεργότητας.

$$A_{12} = \ln \gamma_1 \left( 1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2 \left( 1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{[1 + (x_1 A_{12}) / (x_2 A_{21})]^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{[1 + (x_2 A_{21}) / (x_1 A_{12})]^2}$$

Σε κοινό διάγραμμα, παρουσιάστε τις πειραματικές τιμές για τους συντελεστές ενεργότητας και αυτές που υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης Van Laars για όλες τις συστάσεις βενζολίου μεταξύ 0 και 1. Πόσο

καλή είναι η προσέγγισή σας? Σχεδιάστε το διάγραμμα ισορροπίας με βάση την  $K_i = \frac{\gamma_{i,L} P_i^s}{P}$  και με βάση

το νόμο Raoult. Τι παρατηρείτε? (Για περισσότερες πληροφορίες ανατρέξτε στην παράγραφο 2.6.5 της τρίτης αγγλικής έκδοσης του Seader και δείτε το διάγραμμα 2.12. Θα πρέπει να εξάγετε κάτι αντίστοιχο).

### 5) Διαγράμματα ισορροπίας για μίγμα βενζολίου-τολουολίου

Η σχετική πτητικότητα  $\alpha$  του βενζολίου ως προς το τολουόλιο είναι 2.5 σε 1 atm. Με βάση αυτήν την τιμή κατασκευάστε τα διαγράμματα ισορροπίας (x-y) και φάσεων (T-x-y) σε πίεση 1 atm. Επαναλάβετε την κατασκευή των διαγραμμάτων T-x-y και x-y χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα τάσεων ατμού για τα δύο συστατικά και τους νόμους Raoult και Dalton. Με βάση αυτά τα διαγράμματα υπολογίστε τα ακόλουθα:

Ένα υγρό μίγμα 70 mol% σε βενζόλιο και 30 mol% σε τολουόλιο θερμαίνεται σε δοχείο σε πίεση 1 atm έως ότου το 25 mol% του αρχικού μίγματος εξατμιστεί. Βρείτε την πίεση σε εκείνο το σημείο. Έπειτα, οι δύο φάσεις διαχωρίζονται μηχανικά και οι ατμοί συμπυκνώνονται. Υπολογίστε τη σύσταση των συμπυκνωμένων ατμών και του υγρού υπολείμματος. Πόσο καλή είναι η προσέγγιση σταθερού  $a_{ij}$  σε όλο το εύρος των συστάσεων?

<b>Benzene</b>	<b>T (C)</b>	-2.6	7.6	15.4	26.1	42.2	60.6	80.1	
	<b>P (torr)</b>	20	40	60	100	200	400	760	
<b>toluene</b>	<b>T (C)</b>	18.4	31.8	40.3	51.9	69.5	89.5	110.6	136
	<b>P (torr)</b>	20	40	60	100	200	400	760	1520