

Ισορροπία φάσεων
και
Απλές αποστάξεις

Φροντιστήριο 2

Σύντομη επανάληψη

Θέματα συζήτησης: Δυαδικά μίγματα 2 φάσεων (ατμός-υγρό) σε ισορροπία.
Απόσταση ισορροπίας και διαφορική απόσταση

x_i : γραμμομοριακό κλάσμα υγρού

y_i : γραμμομοριακό κλάσμα ατμού

Ιδανικά μίγματα για χαμηλές πιέσεις ($P < 10 \text{ atm}$)

Νόμος Raoult (υγρή φάση): $P_i = x_i P_i^0$

Νόμος Dalton (αέρια φάση): $P_i = y_i P$

Όπου P_i^0 η τάση ατμών του καθαρού συστατικού στην θερμοκρασία του μίγματος και P_i η μερική πίεση του συστατικού i στο μίγμα.

Στην ισορροπία: $P_i(\text{υγρού}) = P_i(\text{ατμού}) \rightarrow x_i P_i^0 = y_i P$

Τρόποι κατασκευής διαγραμμάτων ισορροπίας

- 1) Από δεδομένα x , y ή δεδομένες τάσεις ατμών για τα συστατικά συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- 2) Από τους συντελεστές κατανομής των συστατικών K_i

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad K_i = \frac{\frac{P_i}{P}}{\frac{P_i}{P_i^0}} \quad K_i = \frac{P_i P_i^0}{P_i P} \quad K_i = \frac{P_i^0}{P}$$

- 3) Μέσω της σχετικής πτητικότητας

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{\frac{P_A^0}{P}}{\frac{P_B^0}{P}} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

Εξισώσεις Clausius-Clapeyron και Antoine

Για τέλεια μίγματα:

$$\frac{dP^o}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{RT^2/P^o \Delta z_v} \quad \text{ή} \quad \frac{d \ln P^o}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta z_v}$$

Όπου $\Delta V_v = RT/P^o$, ΔH_v η διαφορά ενθαλπιών των κορεσμένων φάσεων ατμού και υγρού και Δz_v η διαφορά συντελεστών συμπιεστότητας κορεσμένου ατμού και κορεσμένου υγρού.

Ολοκληρώνοντας προκύπτει η εξίσωση Antoine.

Εξισώσεις Clausius-Clapeyron και Antoine

Ολοκληρώνοντας προκύπτει η εξίσωση:

$$\ln P^o = A - \frac{B}{T} \text{ με } B = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta z_v}$$

1^η περίπτωση Antoine:

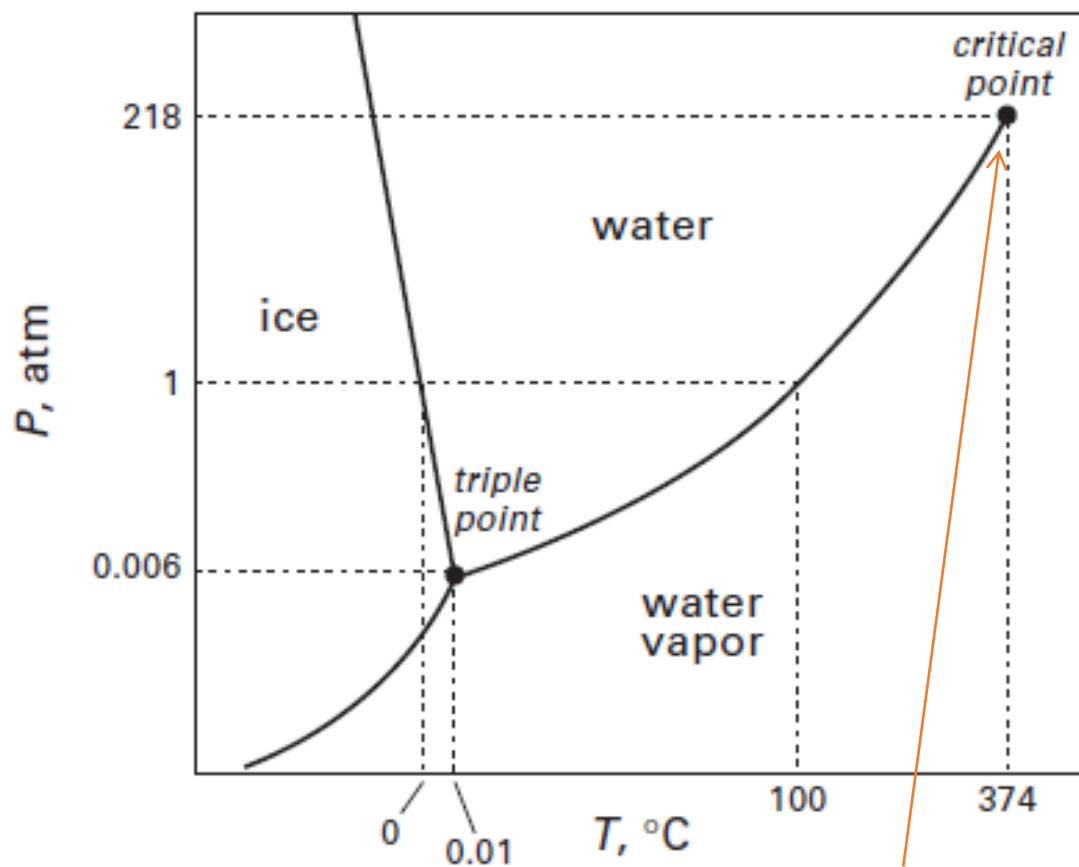
$$\ln P_i^o = A - \frac{B}{c+T} \longrightarrow P_i = e^{A - \frac{B}{c+T}}$$

P_i σε atm, T σε K
 P_i σε mm Hg, T σε °C

2^η περίπτωση Antoine:

$$\log_{10} P_i^o = a - \frac{b}{c+T} \longrightarrow P_i = 10^{a - \frac{b}{c+T}}$$

Διαγράμματα Ισορροπίας (κανόνας Gibbs)



Πέρα από το κρίσιμο σημείο δεν μπορεί να συνυπάρξει ένα υγρό με τους ατμούς του.

$F = C - p + 2$,
F: βαθμοί ελευθερίας,
C: αριθμός συστατικών,
p: αριθμός φάσεων

Αν $C=1$ (π.χ. νερό),

Για $p=1$, τότε $F=2$ και μπορούμε να μεταβάλλουμε μια εκ των T, P γιατί η άλλη μεταβλητή είναι η σύσταση.

Για $p=2$, τότε $F=1$ και έχουμε καθορισμένα T για συγκεκριμένες P και αντίστροφα (γραμμές διαγράμματος)

Για $p=3$, τότε $F=0$ και για συγκεκριμένη σύσταση τα T, P είναι καθορισμένα (τριπλό σημείο).

Διαγράμματα Ισορροπίας (Κανόνας μοχλού σε T-x, γ και P-x, γ διαγράμματα)

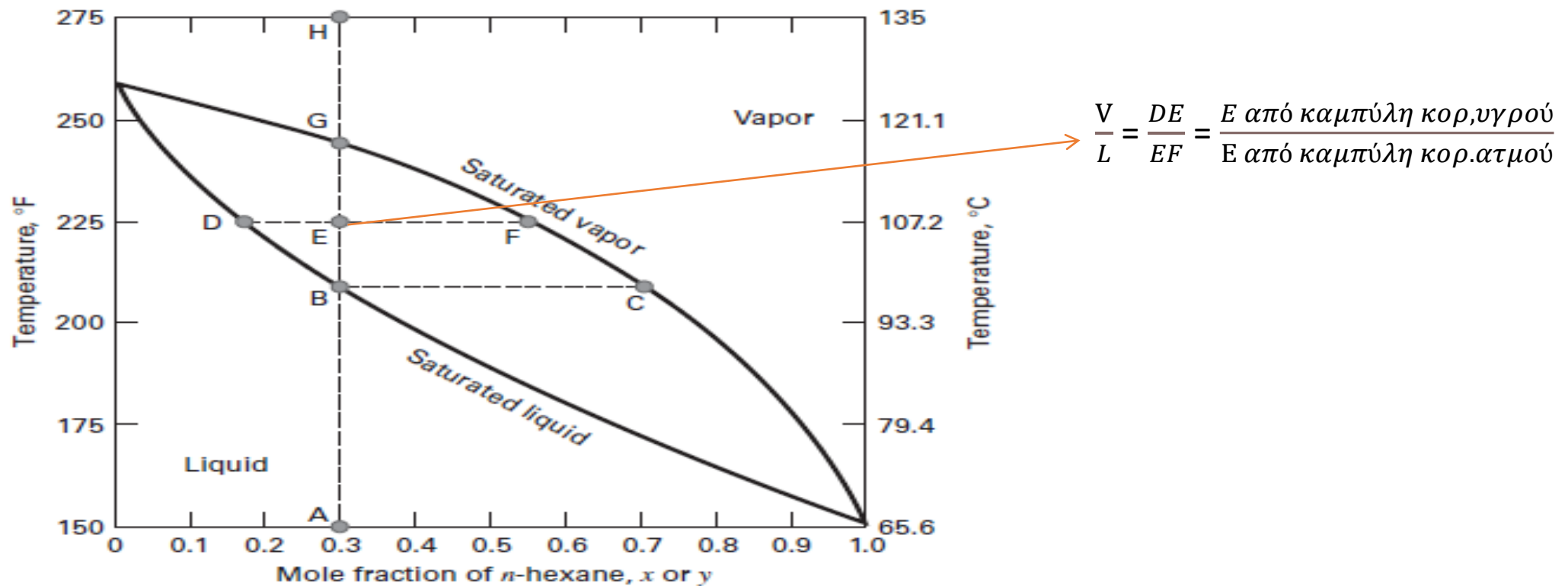
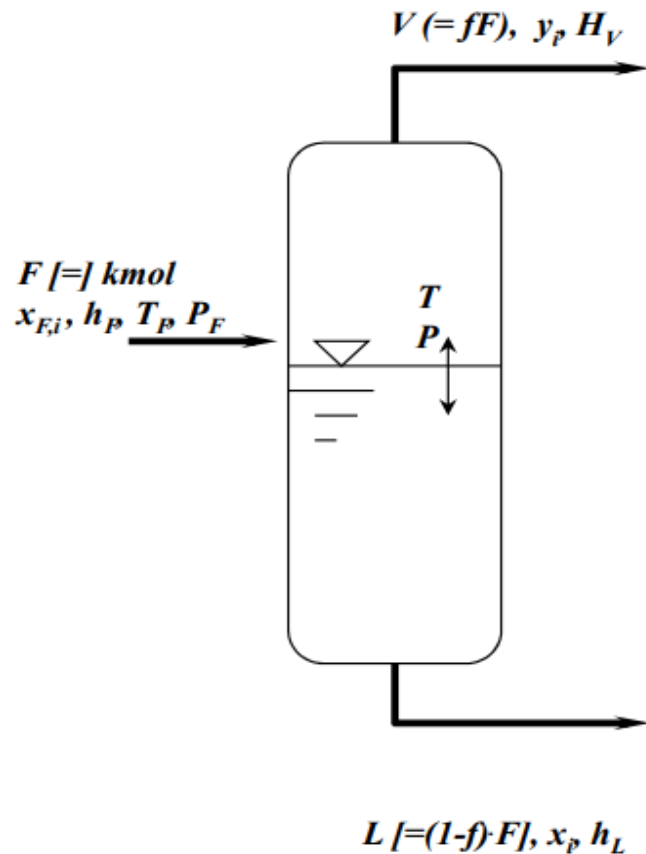


Figure 4.4 *T*-*y*, *x* phase equilibrium diagram for the *n*-hexane-*n*-octane system at 1 atm.

Απλές Αποστάξεις – Απόσταξη Ισορροπίας



- F η συνεχής τροφοδοσία σε kmol/h
- $x_{F,i}$ το γραμμομοριακό κλάσμα του πτητικότερου συστατικού στην τροφοδοσία
- P_f η πίεση τροφοδοσίας
- T_f η θερμοκρασία τροφοδοσίας
- h_f η ειδική ενθαλπία της τροφοδοσίας
- V η φάση ατμών στην έξοδο σε kmol/h
- L η φάση υγρού στην έξοδο σε kmol/h

Απλές Αποστάξεις – Απόσταξη Ισορροπίας

Ορίζουμε f το κλάσμα στιγμιαίας εξάτμισης: $f = V/F$

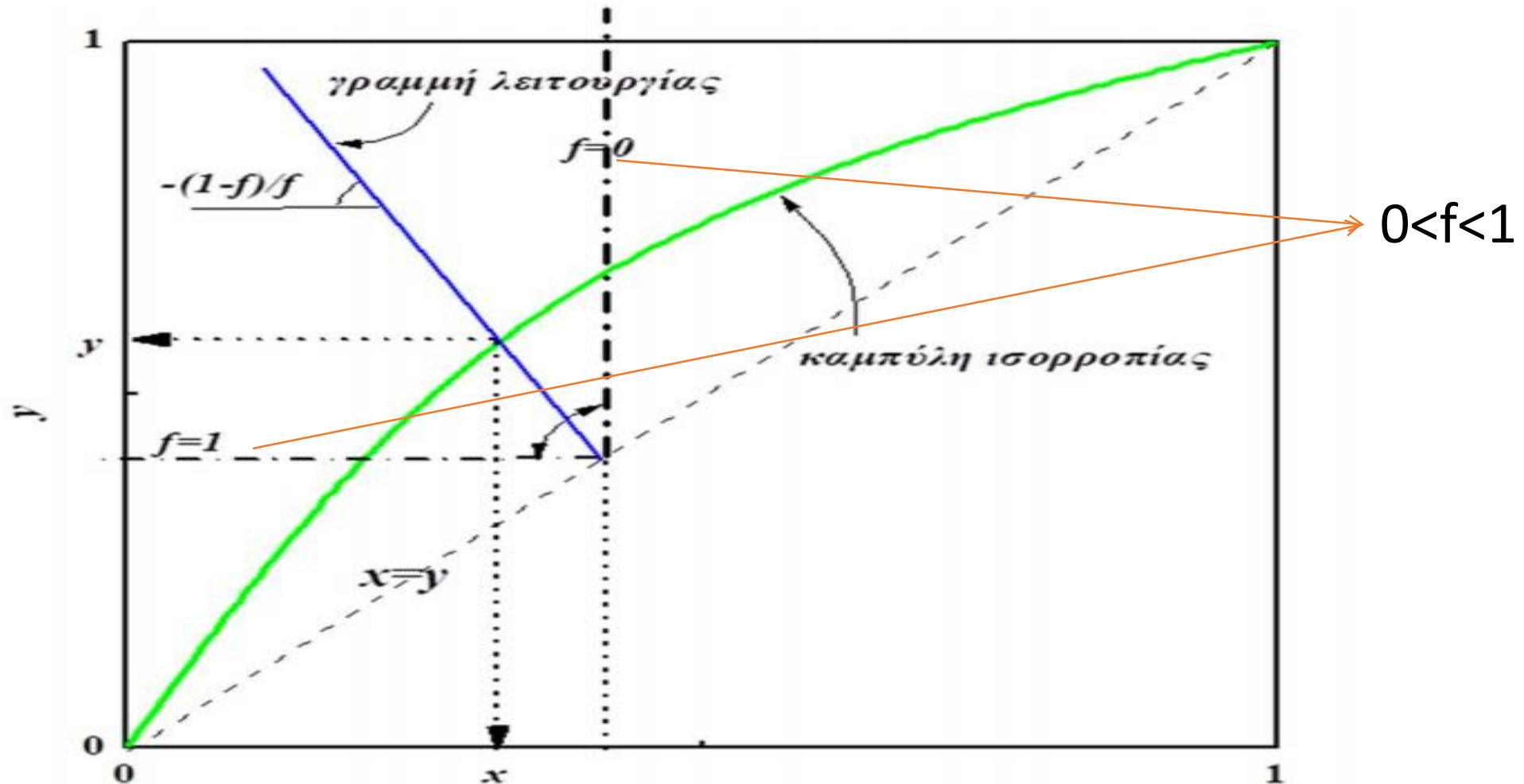
Για το αέριο και το υγρό ισχύει: $V = fF$ και $L = (1 - f)F$

Από το ολικό ισοζύγιο μάζας: $F = V + L$

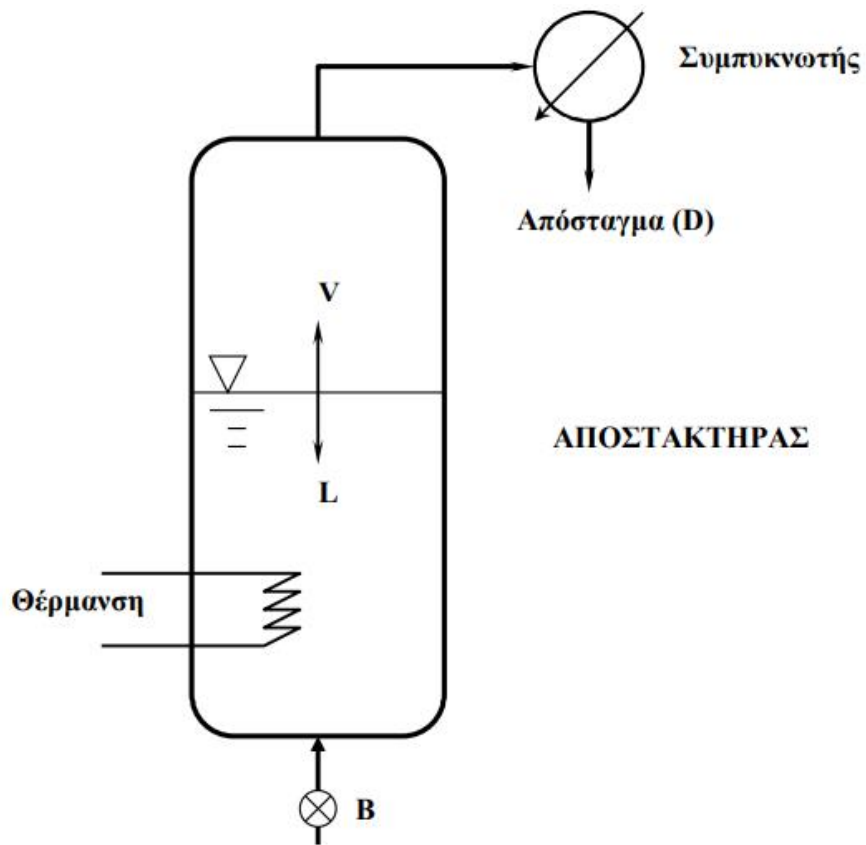
Από το ισοζύγιο μάζας του πτητικού συστατικού:

$$F x_{F,i} = V y_i + L x_i \longrightarrow y_i = -\frac{1-f}{f} x_i + \frac{1}{f} x_{F,i} \quad \text{γραμμή λειτουργίας}$$

Απλές Αποστάξεις – Απόσταξη Ισορροπίας



Απλές Αποστάξεις – Διαφορική Απόσταξη



$$d(y_i V) = -d(Lx_i) \quad \longrightarrow$$

$$\longrightarrow y_i dV + V dy_i = -x_i dL - L dx_i$$

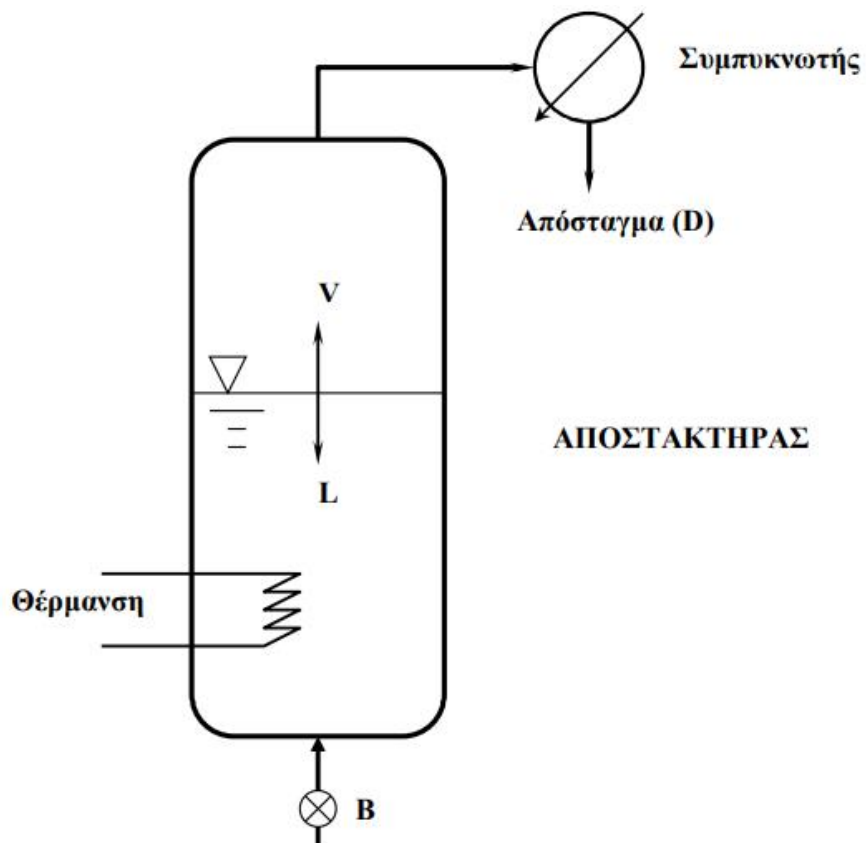
Όμως $V dy_i = 0$,

$$y_i dV = -x_i dL - L dx_i \quad \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_{i,2}}^{x_{i,1}} \frac{dx_i}{y_i - x_i} \quad \text{Rayleigh}$$

$$\text{ή} \quad \ln \frac{V_1}{V_2} = \int_{y_{i,2}}^{y_{i,1}} \frac{dy_i}{x_i - y_i}$$

Απλές Αποστάξεις – Διαφορική Απόσταξη



Το y_i μπορεί να αντικατασταθεί από την σχέση:

$$y_i = \frac{a_{ij}x_i}{1+(a_{ij}-1)x_i}$$

Και προκύπτει:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{1}{(a_{ij} - 1)} \ln \frac{x_{i,1}(1 - x_{i,2})}{x_{i,2}(1 - x_{i,1})} + \ln \frac{(1 - x_{i,2})}{(1 - x_{i,1})}$$

Παράδειγμα 1

Ισομοριακό μίγμα ατμών κανονικού εξανίου και κανονικού επτανίου βρίσκεται υπό ολική πίεση 300 mm Hg και θερμοκρασία 80 °C. Το μίγμα συμπιέζεται αργά και ισοθερμοκρασιακά με τρόπο ώστε να υπάρχει πάντα καλή ανάμιξη και ισορροπία μεταξύ των φάσεων. Με την παραδοχή ότι ισχύουν οι νόμοι Raoult και Dalton, να υπολογιστούν:

1. Η πίεση στην οποία θα αρχίσει η υγροποίηση.
2. Η σύσταση της πρώτης σταγόνας νερού.
3. Η πίεση στην οποία η σύσταση του υγρού θα είναι 60 mol% επτανίου.
4. Η σύσταση των ατμών στο παραπάνω ερώτημα.
5. Η πίεση στην οποία θα τελειώσει η υγροποίηση.
6. Η σύσταση των τελευταίων ατμών πριν την τελική υγροποίηση.

Οι σταθερές της εξίσωσης Antoine, $\ln P^o = A - \frac{B}{(T+C)}$ (P^o σε psi και T σε °F), για τα 2 συστατικά είναι:

Ουσία	A	B	C
Εξάνιο	12,126018	5085,758	382,7940
Επτάνιο	11,899503	5278,902	359,5259

Αφού το αέριο μίγμα είναι ισομοριακό: $y_6=y_7=0.5$.

Ψάχνουμε P_i, x_i, y_i για $T=80\text{ }^\circ\text{C}=176\text{ }^\circ\text{F}$

$$(\text{ }^\circ\text{F} - 32) \times \frac{5}{9} = \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\ln P^o = A - \frac{B}{(T+C)} \quad (P^o \text{ σε psi και } T \text{ σε } ^\circ\text{F})$$

$$1 \text{ atm} = 14.7 \text{ psi}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

$$P_6^o = 1064.1 \text{ mm Hg} \text{ και } P_7^o = 398.5 \text{ mm Hg}$$

1) Ισχύουν οι νόμοι Raoult και Dalton:

$$P = P_6 + P_7$$

$$P_6 = y_6 P$$

$$P_7 = y_7 P$$

$$y_6 = y_7$$

$$P_6 = P_7 \text{ (μερικές πιέσεις)}$$

$$P_6 = x_6 P_6^0$$

$$P_7 = x_7 P_7^0$$

$$P_6 = P_7$$

$$x_6 P_6^0 = x_7 P_7^0$$

$$x_7 = 1 - x_6$$

$$x_6 = \frac{P_7^0}{P_6^0 + P_7^0} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow x_6 = \frac{398.5}{1064.1 + 398.5} = 0.272 \text{ σύσταση πρώτης σταγόνας (έναρξη υγροποίησης)}$$

5) Όταν όλοι οι ατμοί υγροποιούνται, το υγρό θα έχει σύσταση $x_6 = x_7 = 0.5$ (αρχική σύσταση ατμών).

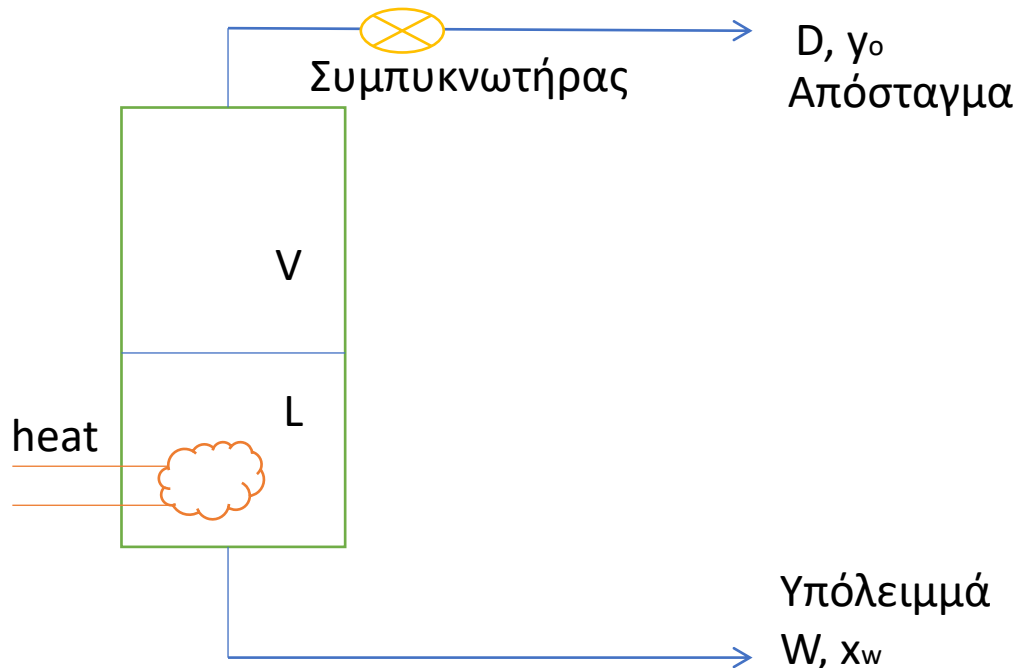
$$P = x_6 P_6^o + (1 - x_6) P_7^o = 0.5 \times 1064.1 + 0.5 \times 398.5 = 731.3 \text{ mm Hg}$$

(πίεση κατά το πέρας της υγροποίησης)

$$6) y_6 = \frac{P_6^o x_6}{P} = 0.73 \text{ (σύσταση ατμών πριν την ολική υγροποίηση)}$$

Παράδειγμα 2

Μίγμα περιέχει 50% κατά mole n-7 και n-8. Πρόκειται να διαχωριστεί με διαφορική απόσταξη σε πίεση 1 atm. Πρέπει να αποσταχθεί το 60% της αρχικής τροφοδοσίας. Να υπολογιστεί η σύσταση του αποστάγματος και του υγρού υπολείμματος αν δίνεται ότι $\alpha=2.15$.



Για την διαφορική απόσταξη θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Rayleigh:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_{i,2}}^{x_{i,1}} \frac{dx_i}{y_i - x_i} \quad (1)$$

Γνωρίζοντας την σχετική πτητικότητα $\alpha = 2.15$ χρησιμοποιούμε και την σχέση:

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + x_A(\alpha - 1)} \longrightarrow y_A = \frac{2.15x_A}{1 + 1.15x_A} \quad (2)$$

Από τις 1,2 σχέσεις:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_{i,2}}^{x_{i,1}} \frac{dx_1}{y_1 - x_1} = \int_{x_{i,2}}^{x_{i,1}} \frac{dx_i}{\frac{2.15x_i}{1 + 1.15x_i} - x_i} \quad (3) \text{ και πρέπει να αποσταχθεί το}$$

$$60\% \text{ του αρχικού όγκου υγρού, } L_2 = 0.4L_1 \quad (4)$$

Τι όρια ολοκλήρωσης θα χρησιμοποιήσουμε;

Για ισομοριακή τροφοδοσία $x_{n7,1} = 0.5$

Κάνοντας τις πράξεις από τις σχέσεις 3, 4 προκύπτει:

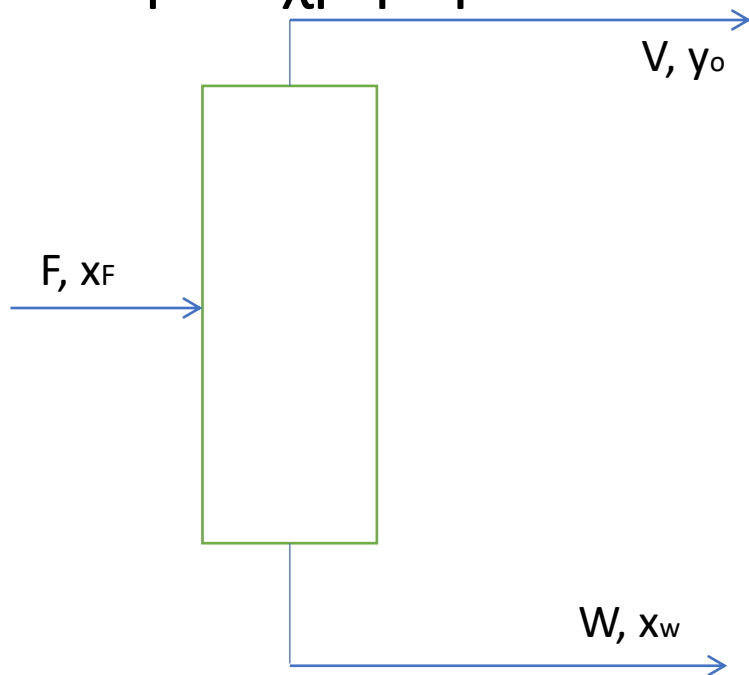
$$x_{n7,2} = x_W = 0.33 \text{ και } x_{n8,2} = 0.67$$

Για την σύσταση στη αέρια φάση έχουμε ότι το ισοζύγιο μάζας είναι:

$$\begin{aligned} F x_F &= D y + W x_W \longrightarrow F x_F = (0.6F) y + (0.4F) x_W \longrightarrow \\ \longrightarrow 0.5 &= 0.6 y + 0.4 x_W \longrightarrow y_{n7} = 0.613 \text{ και } y_{n8} = 0.387 \end{aligned}$$

Παράδειγμα 3

Ένα μίγμα περιέχει 50% mole n_7 και 50% mole n_8 . Το μίγμα υποβάλλεται σε συνεχή απόσταξη και πίεση 1 atm. Εξατμίζεται το 60% των mole της τροφοδοσίας. Να υπολογιστούν οι συστάσεις υγρού και ατμού χρησιμοποιώντας τα ισοζύγια. ($\alpha=2.15$)



Πρόκειται για συνεχή απόσταξη:

$$V = F \cdot f$$

$$f = V/F$$

$$W = F(1-f)$$

Από την εκφώνηση έχουμε $x_F = 0.5$ και το κλάσμα στιγμιαίας απόσταξης είναι $f = 0.6$ ($1-f=0.4$).

Θέτουμε ως βάση υπολογισμών τα 100 kmol τροφοδοσίας.

Από το ισοζύγιο του πτητικού συστατικού (n7):

$$F x_F = F f y_D + F(1 - f)x_W \longrightarrow x_F = f y_D + (1 - f)x_w \longrightarrow$$

$$\longrightarrow y_D = \frac{x_F}{f} - \frac{1-f}{f} x_W \longrightarrow y_D = \frac{0.5}{0.6} - \frac{0.4}{0.6} x_W \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \boxed{y = -\frac{2}{3}x + \frac{5}{6}} \quad (1) \text{ η γραμμή λειτουργείας}$$

Πρέπει να κατασκευαστεί η καμπύλη ισορροπίας για το διμερές μίγμα επτανίου- οκτανίου και για αυτό χρησιμοποιείται η σχέση:

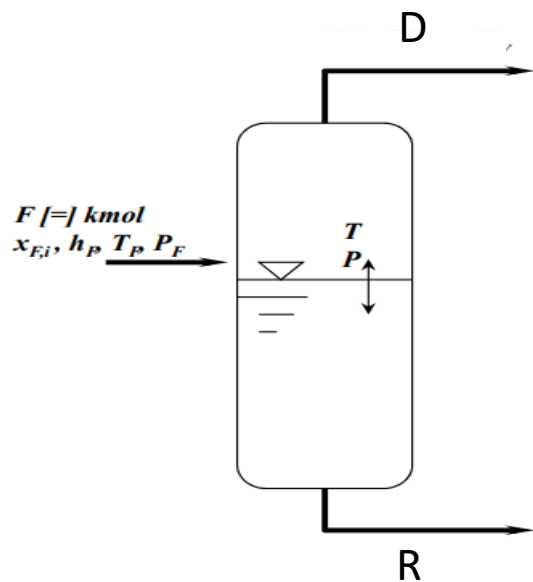
$$y_A = \frac{a_{AB}x_A}{1+x_A(a_{AB}-1)}, \text{ όπου το } a_{AB} = 2.15 \text{ και άρα}$$

$$y_A = \frac{2.15x_A}{1+1.15x_A} \quad (2)$$

Λύνοντας το σύστημα των εξισώσεων (1), (2) : $x = 0.387$ και $y = 0.576$

Παράδειγμα 4

Μία τροφοδοσία που περιέχει 60% A και 40% B διαχωρίζεται σε αποστακτική στήλη. Θέλουμε το απόσταγμα να περιέχει 95% από το A και το υπόλειμμα 87% από το B. Εάν η τροφοδοσία είναι 100 mol/h βρείτε τις ποσότητες D και R στην κορυφή και στον πυθμένα.



Στην τροφοδοσία έχουμε:

$$F = 100 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$x_{F,A} = 0.6 \text{ και } x_{F,B} = 0.4$$

Στο τέλος θέλουμε:

$$y_A = 0.95 \text{ και } y_B = 0.05$$

$$x_A = 0.13 \text{ και } x_B = 0.87$$

Το ισοζύγιο μάζας δίνεται από την σχέση:

$$F = D + R \quad (1)$$

Για το πτητικό συστατικό A:

$$F x_{F,A} = D y_A + R x_A$$

$$0.6F = 0.95D + 0.13R \quad (2)$$

Για το μη πτητικό συστατικό B:

$$F x_{F,B} = D y_B + R x_B$$

$$0.4F = 0.05D + 0.87R \quad (3)$$

Από το σύστημα των εξισώσεων 1,2,3: $D=57.3 \text{ mol}$ και $R=42.7 \text{ mol}$.

Παράδειγμα 5

Τροφοδοσία 60% σε A και 40% σε B διαχωρίζεται σε αποστακτική στήλη.

A) Εάν η επιθυμητή ανάκτηση του A στο απόσταγμα είναι το 90% και του B στο υπόλειμμα είναι 96% βρείτε τις ποσότητες D, R.

B) Χρησιμοποιώντας την ίδια τροφοδοσία, απαιτείται προϊόν κορυφής με 95% σε A. Επιπλέον, 90% από το A της τροφοδοσίας ζητείται να ανακτηθεί στο προϊόν κορυφής (απόσταγμα). Υπολογίστε το D.

Γ) Η ίδια τροφοδοσία διαχωρίζεται έτσι ώστε το προϊόν κορυφής να περιέχει 98% A και 2% B. Για κάθε 100 mol/h τροφοδοσίας, 50 mol/h λαμβάνονται σαν απόσταγμα. Υπολογίστε τα moles των A και B στο απόσταγμα.

A) $F = 100 \text{ kmol/h}$ (βάση υπολογισμών)

$F_A = 60 \text{ kmol/h}$ και $F_B = 40 \text{ kmol/h}$

Αφού θέλουμε ανάκτηση 90% του πτητικού: $D_A = 0.9 \cdot 60 = 54 \text{ kmol/h}$
και στο υπόλειμμα ανάκτηση του B 96%: $R_B = 0.96 \cdot 40 = 38.4 \text{ kmol/h}$.

Από ισοζύγια μάζας:

$$F = D + R \quad (1)$$

$$F x_A = D y_A + R x_A \rightarrow F_A = D_A + R_A \quad (2)$$

$$F_B = D_B + R_B \quad (3)$$

$$R_A = 6 \text{ kmol/h}$$

$$D_B = 1.6 \text{ kmol/h}$$

και

$$D = 55.6 \text{ kmol/h}$$

$$R = 44.4 \text{ kmol/h}$$

Β) Θέλουμε να πάρουμε προϊόν κορυφής 95% σε Α και το 90% του Α της τροφοδοσίας να βρίσκεται στο προϊόν κορυφής.

$$D_A = \frac{90}{100} * \frac{60}{100} * 100 = 54 \text{ kmol/h}$$

Όμως αυτά τα 54 kmol είναι το 95% του προϊόντος κορυφής D:

$$D = 54 * \frac{100}{95} = 56.8 \text{ kmol/h}$$

Γ) Το 98% του αποστάγματος (D) είναι Α:

$$D_A = \frac{98}{100} * 50 = 49 \text{ mol A/h}$$

Και $D_B = 50 - 49 = 1 \text{ mol B/h}$. (αφού $D = y_A D + y_B D$)