

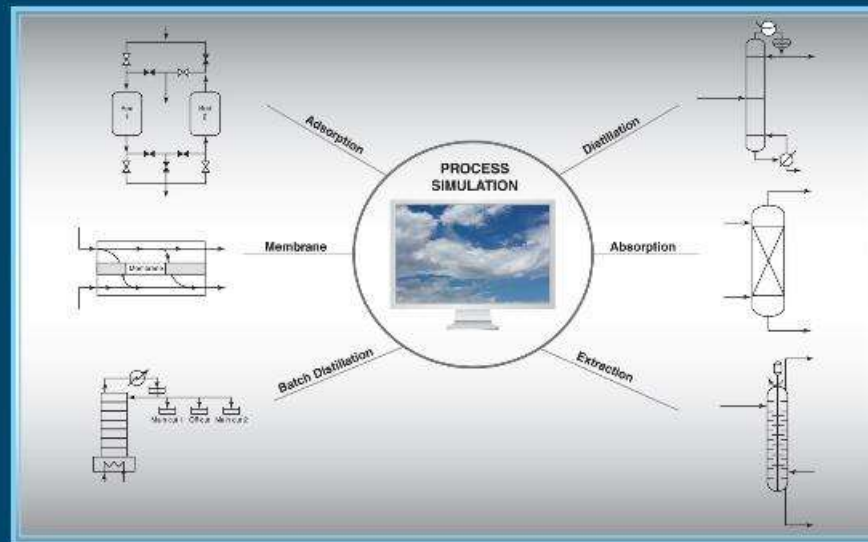
# Φυσικές Διεργασίες Ι

## Χειμερινό Εξάμηνο 2019-20

- Διδάσκων: Χρ. Παρασκευά, Καθηγητής
  - Φροντιστήριο: Μεταπτ. Φοιτητής: ---
  - Εργαστήριο Unisim (HYSYS): Χριστιάνα Αλεξανδρίδου, ΧΜ, ΕΤΕΠ
  - Βασικά Βιβλία: **Αρχές Διαχωρισμού Διαχωρισμών, SEADER**, «Φυσικές Διεργασίες», Ι. Γεντεκάκης, Μ. Ασαέλ (ΑΠΘ)
  - **Παραδόσεις- Φροντιστήρια**
  - 3 Σειρές Ασκήσεων (ΣΑ) **χωρίς μπόνους**, **2 Πρόοδοι (ΠΡ)?**, Τελική Εξέταση
  - Βαθμολογία:
  - Α) Τελική εξέταση 85% + Εργαστήριο 15 %
  - Β) Πρόοδοι (Πρ1+Πρ2) 85% + Εργαστήριο 15 %
  - Το Τελικό Διαγώνισμα, υποχρεωτικό για όσους έχουν (Βαθμό Προόδων + Εργαστήριο) <5
- Τελικός Βαθμός = max (A, B) \* 0.85 + Βαθμός Εργαστηρίου \* 0.15***
- ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΟΥ Aspen HYSYS/UNISIM, ΕΙΝΑΙ ΥΠΟΧΡΕΩΤΙΚΟ, έστω και με βαθμό <5!!!***
- Σχετικό: Εργαστήριο Διεργασιών Ι (4 ασκήσεις ΦΔ + 4 ασκήσεις ΧΔ)***

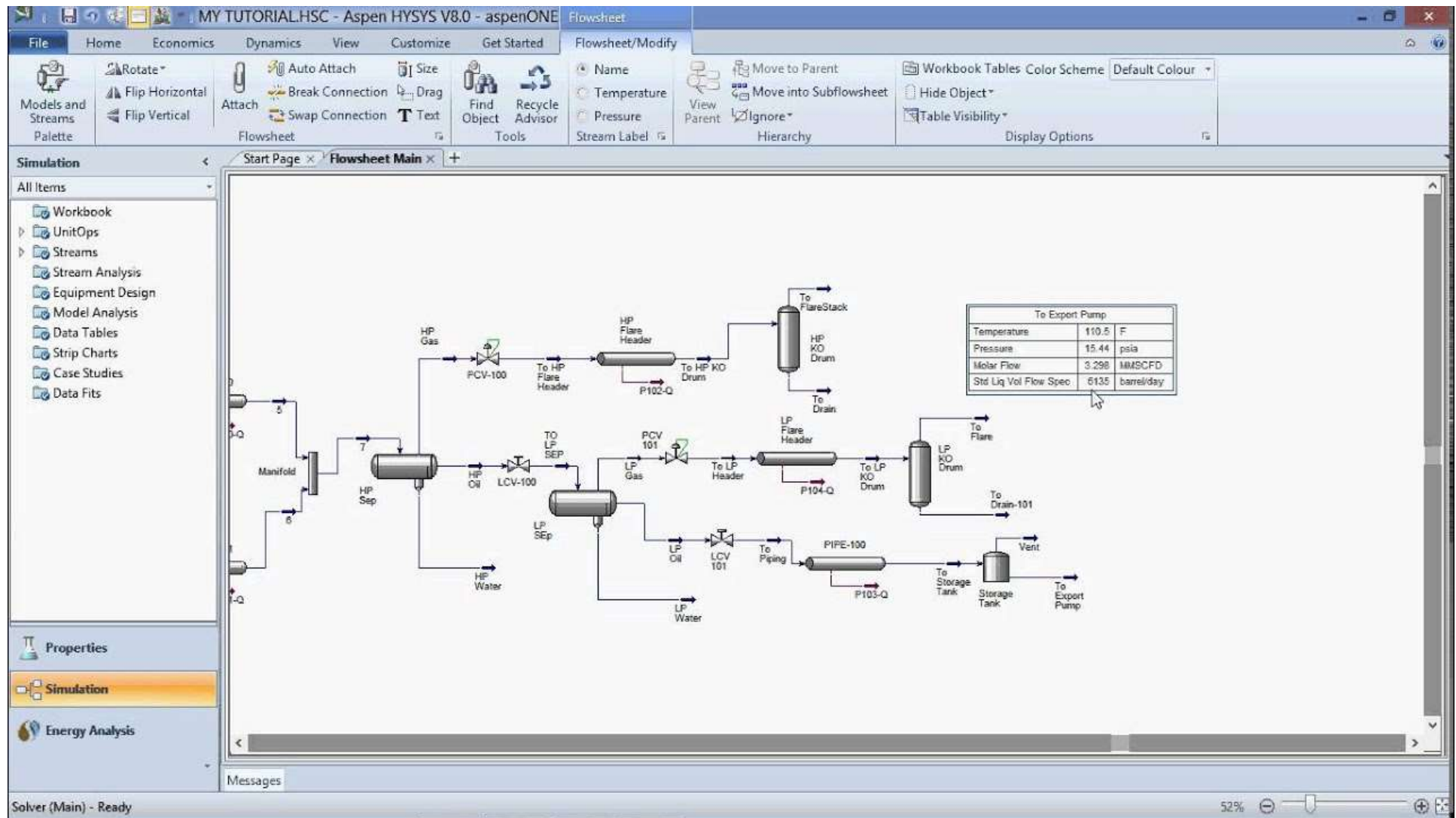
# ΑΡΧΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Εφαρμογές με τη Βοήθεια Εξομοιωτών Διεργασιών



SEADER • HENLEY • ROPER

# UNISIM (Aspen HYSYS)

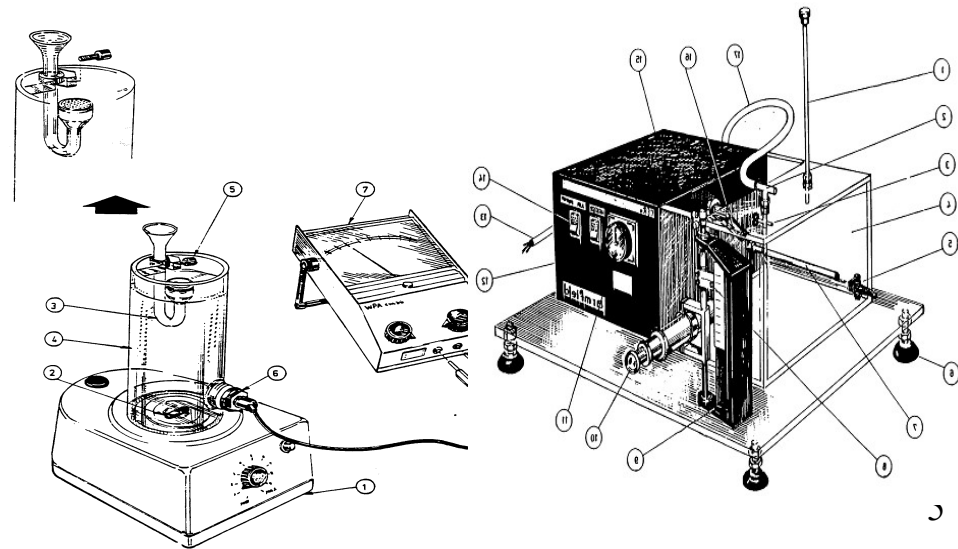
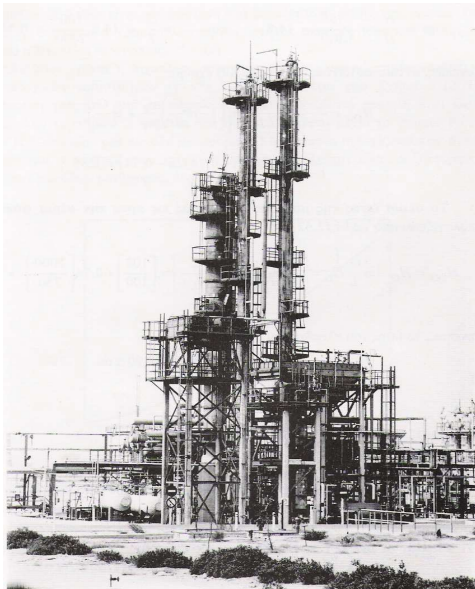
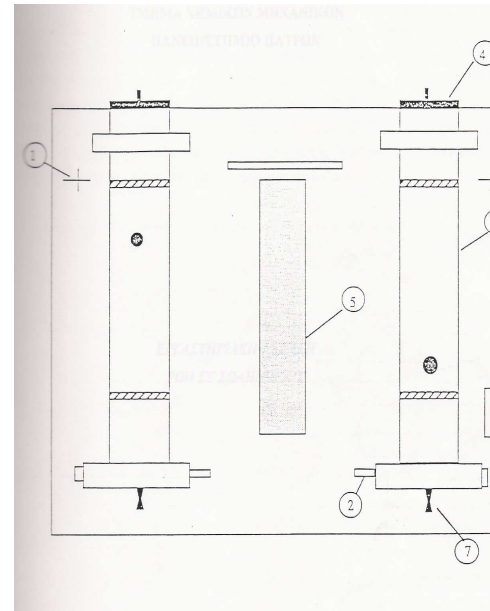


# Περιεχόμενο Μαθήματος

- **Εισαγωγή**
- **Εργαστήριο Διεργασιών - Κλίνες**
- **Ισορροπία ατμών-υγρού**
- **Απόσταξη με έμφαση στην κλασματική απόσταξη**
- *1η πρόοδος*
- **Απορρόφηση Αερίων**
- **Εκχύλιση**
- **Μεμβράνες**
- **Προσρόφηση**
- **Επανάληψη**
- *2η πρόοδος*
- 2 ώρες
- 2 ώρες
- 2 ώρες
- 4 ώρες
- 20 ώρες
- Σάββατο (3 ώρες)
- 16 ώρες
- **4 ώρες**
- 4 ώρες
- **6 ώρες ?**
- 4 ώρες
- Σάββατο (3 ώρες)

Σύνολο: 70 ώρες (?) διαθέσιμες  
13 x 4 + 6 (Σάββατο)=58?)

# Εργαστήριο Διεργασιών Ι (Χρ. Παρασκευά/Αλ. Κατσαούνης/ Δ. Σωτηροπούλου/Suzanne Brosda)



# Εισαγωγή

**Οι διεργασίες διαχωρισμού σε χημικά μείγματα είναι γνωστές εδώ και χιλιετίες.**

**Οι πρώτοι πολιτισμοί ανέπτυξαν διεργασίες για:**

- (1) την εξαγωγή μετάλλων από μεταλλεύματα, αρωμάτων από άνθη, χρωστικών από φυτά και καλίου (ποτάσσας) από απανθρακωμένα φυτά,**
- (2) την εξάτμιση του θαλασσινού νερού για την παραγωγή αλατιού,**
- (3) Τη διύλιση της φυσικής ασφάλτου και**
- (4) την απόσταξη των υγρών.**

**Το ανθρώπινο σώμα δεν θα μπορούσε να λειτουργήσει εάν οι νεφροί του δεν διαχώριζαν το νερό και τα απόβλητα του οργανισμού από το αίμα**

# Εισαγωγή

- Οι χημικοί μηχανικοί **σχεδιάζουν εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας**, οι οποίες χρησιμοποιούν **μεθόδους διαχωρισμού**, οι οποίες συνήθως διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες, οι οποίες χρησιμοποιούνται από τους χημικούς στα εργαστήρια.
- Περιλαμβάνονται όλες οι συνήθεις διεργασίες, όπως η **απόσταξη** (τόσο η συνεχής όσο και η ασυνεχής), **η απορρόφηση αερίου**, **η απομάκρυνση συστατικών (stripping)**, **η εκχύλιση υγρού-υγρού**, **οι διαχωρισμοί με μεμβράνες** και **η προσρόφηση αερίου και υγρού**.
- Αυτές οι μέθοδοι σχεδιασμού ενσωματώνονται σε εμπορικούς, υποβοηθούμενους από υπολογιστή, εξομοιωτές διεργασιών, όπως οι Aspen Plus, **Aspen HYSYS/UNISIM**, CHEMCAD, ChemSep, ProSimPlus και UniSim.

# Εισαγωγή

## ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### *Βιομηχανία πετρελαίου*

- Εξόρυξη, προκατεργασία, απόσταξη, καταλυτική μετατροπή κλασμάτων, ανάμιξη και προσθήκη υλικών, αποθήκευση τελικών προϊόντων (**κλαστική μέθοδος**)

- **Παραγωγή συνθετικού αργού πετρελαίου** από πετρελαιοφόρους άμμους και έγκλειστο πετρέλαιο με χρήση οριζόντιας γεώτρησης ακολουθούμενης από υδρορρηγμάτωση **σχιστολιθικών κοιτασμάτων** (fracking of shale deposits), για την παραγωγή μιας ποικιλίας προϊόντων με βάση τους υδρογονάνθρακες. Για παράδειγμα, από το 1967, ο Καναδάς ξεκίνησε να αυξάνει δραματικά την παραγωγή του σε πετρέλαιο με επεξεργασία των ασφαλτικών άμμων (**tar sands**) στο τεράστιο κοίτασμα του Athabasca στην επαρχία της Alberta.

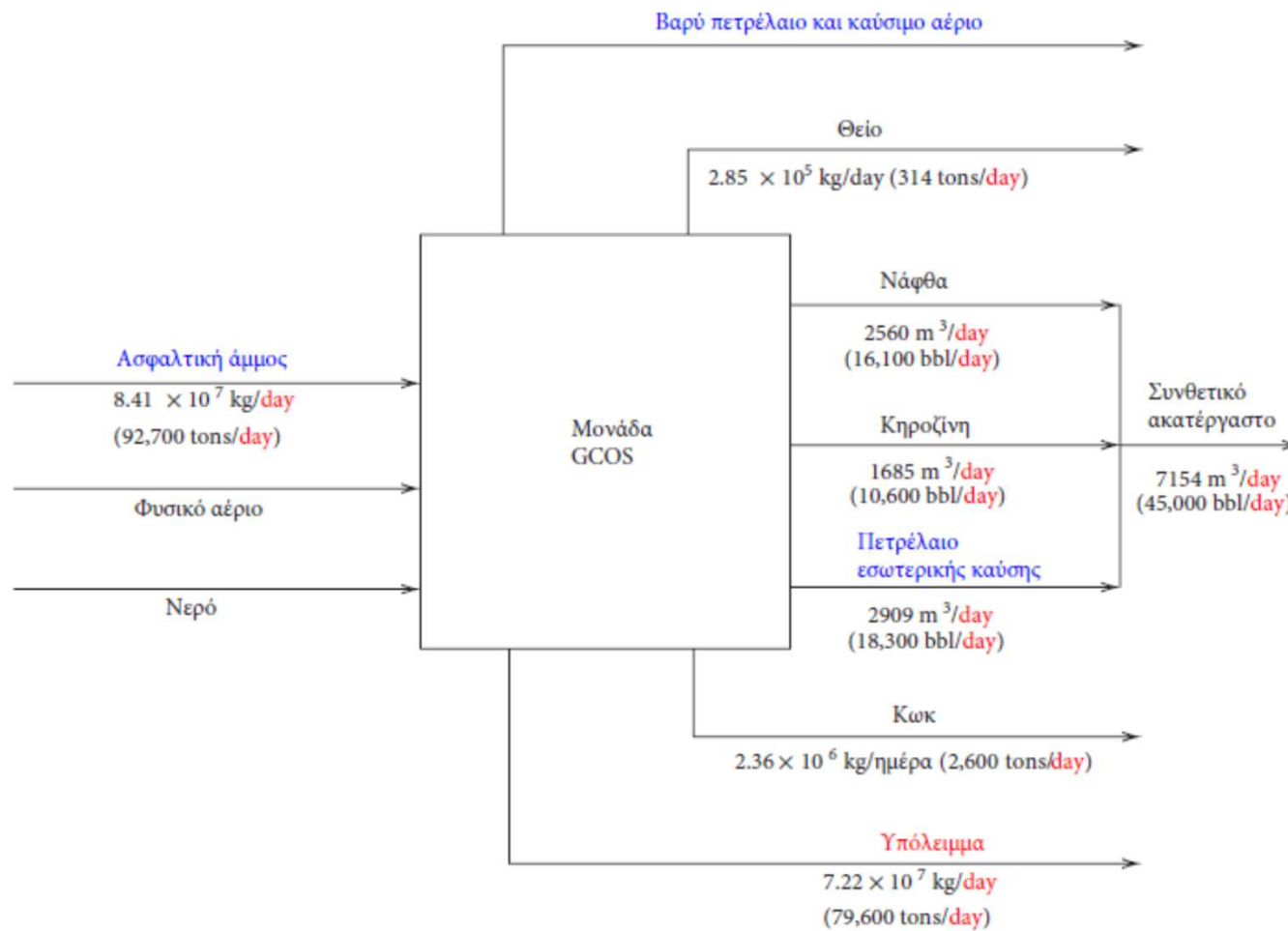
### *Παραγωγή θειικού οξέως*

- Εξόρυξη θειούχων μεταλλευμάτων, διαχωρισμός πυρίτη, προκατεργασία, καύση πυρίτη προς  $\text{SO}_2$ , καθαρισμός αερίων καύσης, καταλυτική μετατροπή  $\text{SO}_2$  σε  $\text{SO}_3$ , ενυδάτωση, αποθήκευση  $\text{H}_2\text{SO}_4$



# Φυσικές Διεργασίες

**Εικόνα 1.1** Διεργασία της GCOS για παραγωγή συνθετικού αργού πετρελαίου από τις πετρελαιοφόρες άμμους της канаδικής Athabasca.



# Φυσικές Διεργασίες

## ΝΑΦΘΑ

Η **νάφθα** είναι *ενδιάμεσο* προϊόν δύλισης του πετρελαίου. Δηλαδή δεν αποτελεί τελικό εμπορεύσιμο καύσιμο, αλλά προϊόν της πρώτης απόσταξης του αργού, ή και προϊόν άλλων διεργασιών όπως η καταλυτική πυρόλυση και άλλες, το οποίο τυγχάνει κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας για να δώσει καύσιμα προϊόντα επιθυμητών προδιαγραφών όπως η βενζίνη<sup>[1]</sup>. Ο όρος **νάφθα** είναι ένας **αρκετά γενικός όρος** και όχι αρκετά ακριβής όρος, διότι κάθε ένα διωλιστήριο δεν είναι ποτέ ακριβώς το ίδιο με κάποιο άλλο και η «νάφθα» που παράγει κάποια μονάδα δεν είναι η ίδια με τη «νάφθα» κάποιας άλλης. Ωστόσο γενικά μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται **για μείγμα υδρογονανθράκων που έχει αρχικό σημείο βρασμού περίπου 35 °C και τελικό σημείο βρασμού περίπου 200 °C και αποτελείται κυρίως από παραφίνες, ναφθένια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες τεσσάρων ως και δέκα ή έντεκα ατόμων άνθρακα.**

Το σημείο ανάφλεξης της **νάφθας** είναι από -2 έως 37 βαθμούς Κελσίου περίπου και το σημείο αυτανάφλεξης στους 227 °C.<sup>[2]</sup>

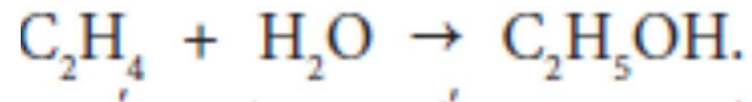
Νάφθα δηλαδή αποκαλείται γενικά, αλλά όχι μόνο, το κλάσμα της απόσταξης του αργού πετρελαίου που βρίσκεται μεταξύ του LPG (δηλαδή των αερίων της κορυφής της απόσταξης) και της κηροζίνης. Το κλάσμα αυτό αποτελείται κυρίως από αλκάνια και ναφθένια με 5 έως 9 άτομα άνθρακα.

Η **νάφθα** ως παράγωγο του πετρελαίου ανήκει στα πετροχημικά προϊόντα.

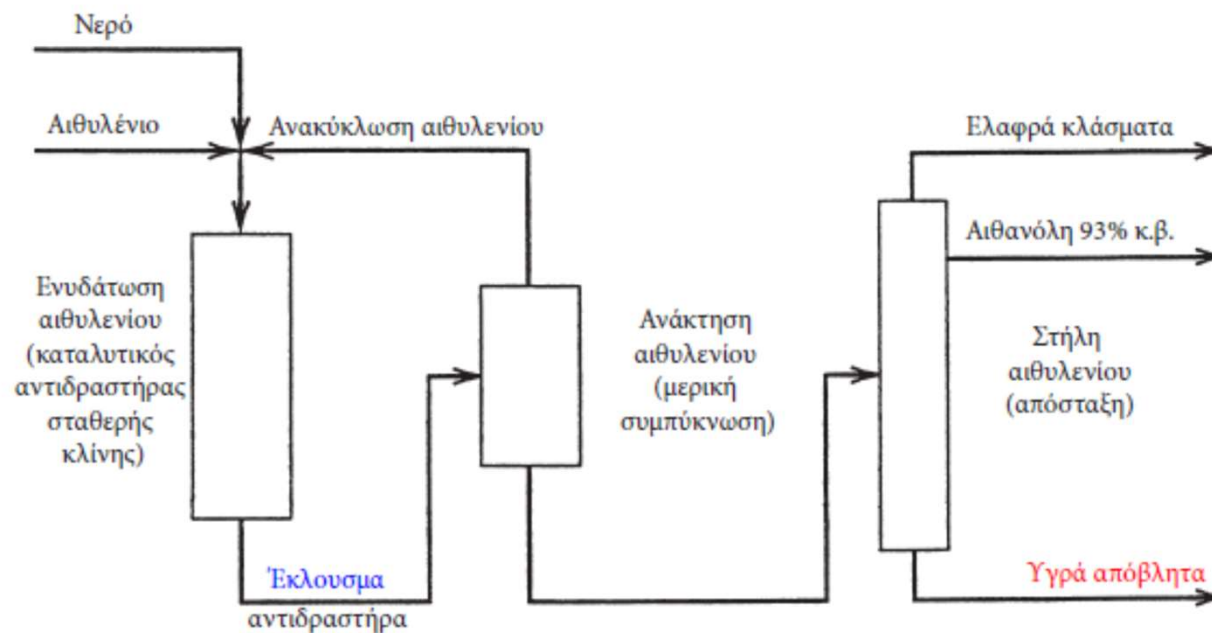
**Με το όνομα **νάφθα** χαρακτηρίζεται και το ακάθαρτο πετρέλαιο καθώς και διάφορα κλάσματα λιθανθρακόπισσας τα οποία περιέχουν κυρίως ξυλόλιο και άλλα ανώτερα ομόλογα**

# Φυσικές Διεργασίες

## Παραγωγή αιθανόλης από καθαρό αιθυλένιο



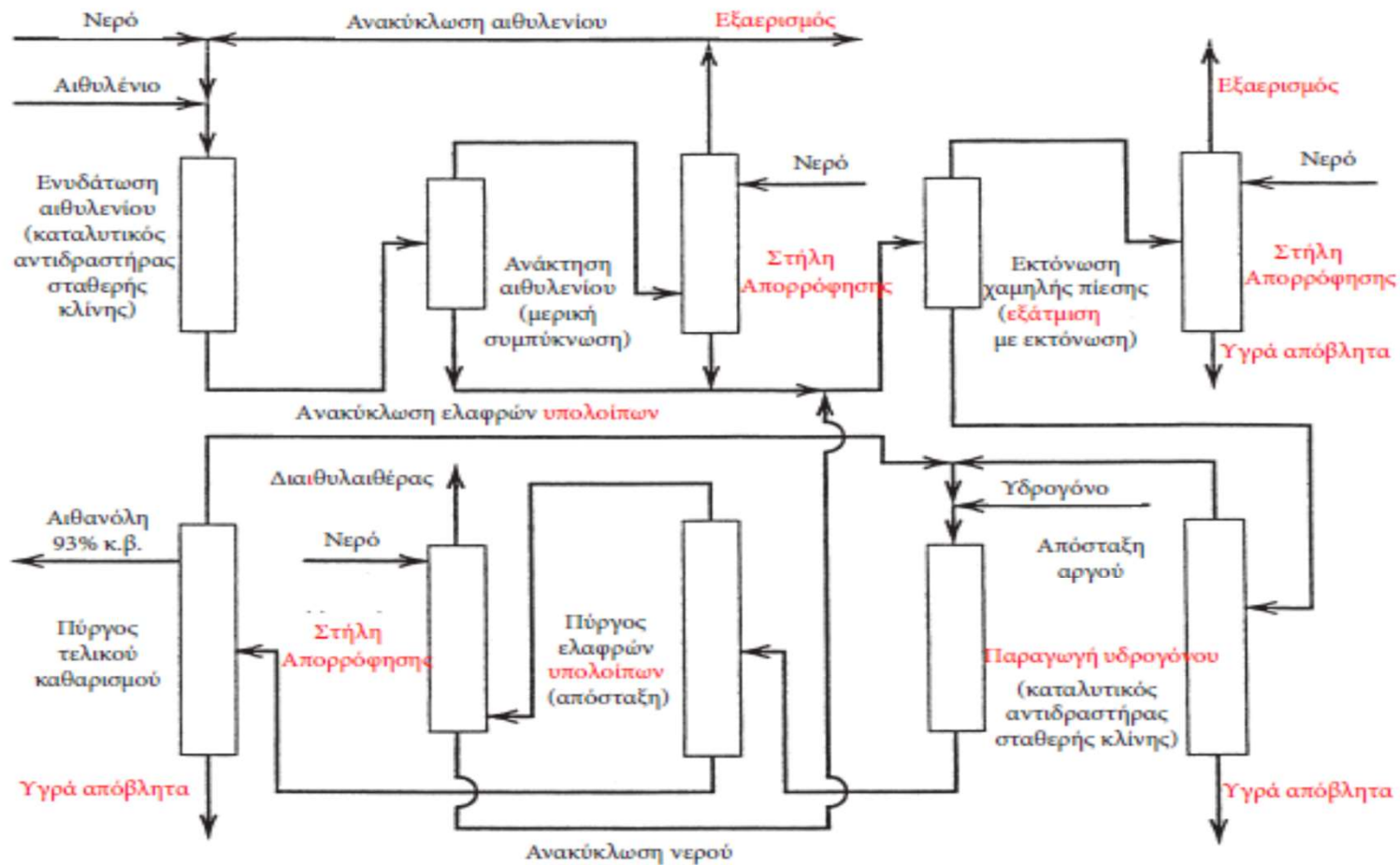
Εικόνα 1.3 Διεργασία ενυδάτωσης του αιθυλενίου προς αιθανόλη.



# Φυσικές Διεργασίες

(... δυστυχώς λόγω προσμίξεων στην τροφοδοσία του αιθυλενίου και λόγω των παράπλευρων αντιδράσεων η διεργασία μεγαλώνει !!!)

Εικόνα 1.4 Βιομηχανική διεργασία για την ενυδάτωση του αιθυλενίου προς αιθανόλη.



# Φυσικές Διεργασίες

*«Το σύνολο των διεργασιών με τις οποίες επιτυγχάνεται η οικονομική παραγωγή αγαθών αποτελεί το αντικείμενο της Χημικής Μηχανικής», The philosophy and logic of Chemical Engineering, H.F. Race, 1961*

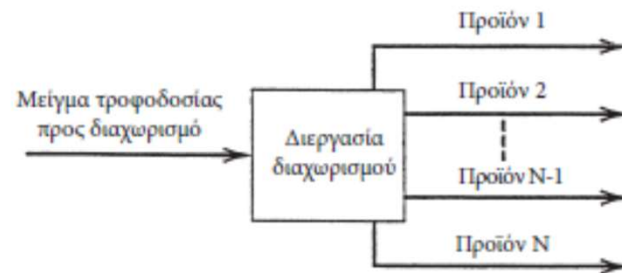
- Χημικές Διεργασίες → μεταβολή της χημικής σύστασης
- Φυσικές Διεργασίες → διαχωρισμού και μεταβολής συνθηκών (απόσταξη, ανάμιξη, θέρμανση, συμπύκνωση)
  - Διαχωρισμού: προϊόντα διαφορετικής σύστασης/ ή και φυσικών ιδιοτήτων
  - Μεταβολής συνθηκών: προϊόντα διαφορετικών συνθηκών

Μια χημική βιομηχανία έχει βασικά τμήματα, (i) το τμήμα κατεργασίας των πρώτων υλών, (ii) το τμήμα των χημικών αντιδραστήρων και (iii) **το τμήμα κατεργασίας και διαχωρισμού των προϊόντων**

(+ και το τμήμα κατεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανικής μονάδας). Το (iii) συχνά αφορά ένα υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος μιας βιομηχανικής εγκατάστασης.

# Φυσικές Διεργασίες ή ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

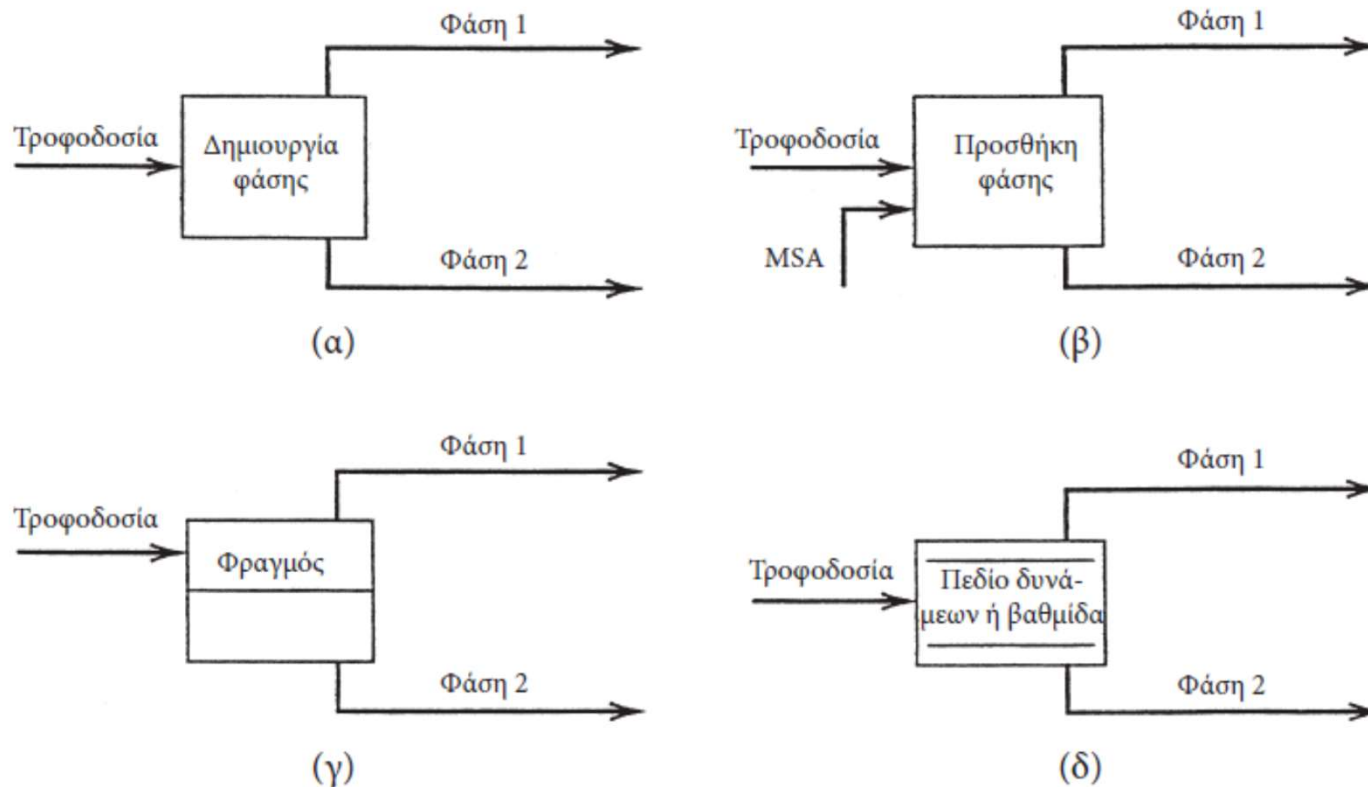
Εικόνα 1.5 Γενική διεργασία διαχωρισμού.



Ο διαχωρισμός ενός χημικού μείγματος στα συστατικά του δεν είναι αυθόρμητη διεργασία, όπως η ανάμειξη με διάχυση διαλυτών συστατικών. Οι διαχωρισμοί απαιτούν ενέργεια κάποιας μορφής. Το προς διαχωρισμό στα μεμονωμένα χημικά του είδη μείγμα είναι συνήθως μια απλή ομοιογενής φάση. Εάν πρόκειται για μείγμα πολλών φάσεων, είναι συχνά καλύτερο να διαχωρίζονται πρώτα οι φάσεις με βαρύτητα ή φυγοκέντρωση και να ακολουθεί ο διαχωρισμός κάθε φάσης του μείγματος.

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

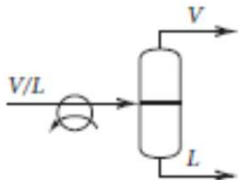
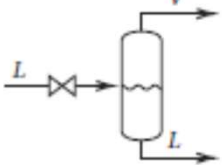
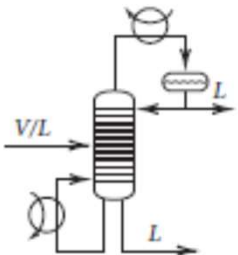
Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού: (α) διαχωρισμός με δημιουργία φάσης, (β) διαχωρισμός με προσθήκη φάσης, (γ) διαχωρισμός με φραγμό, (δ) διαχωρισμός με εξωτερικό πεδίο δυνάμεων ή βαθμίδα.



Ο ρυθμός διαχωρισμού διέπεται από τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας των διαφορετικών συστατικών ενώ η έκταση του διαχωρισμού περιορίζεται από τη θερμοδυναμική ισορροπία.

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

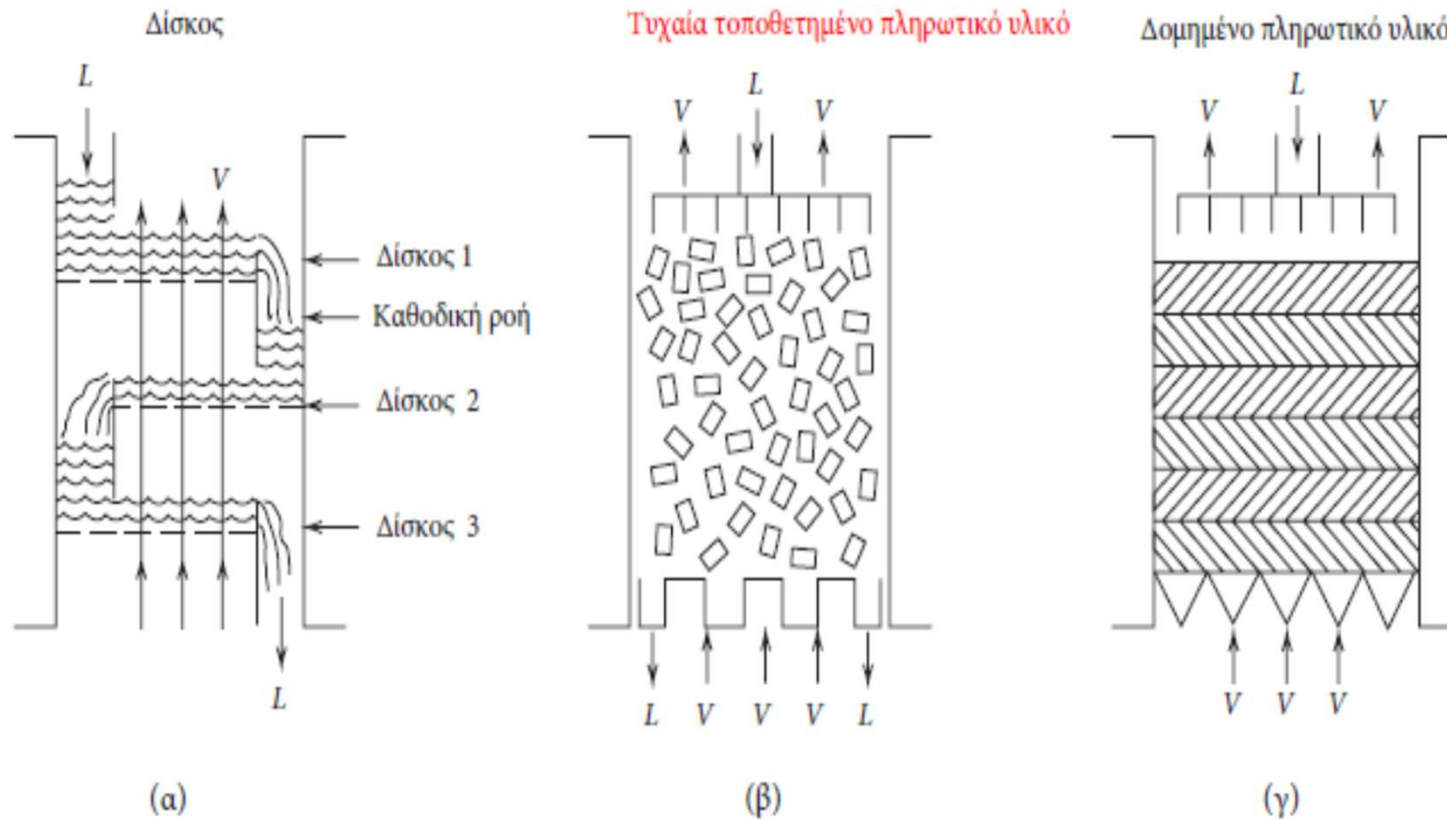
## α) Δημιουργία Φάσης

Διεργασία διαχωρισμού	Σύμβολο	Φάση τροφοδοσίας	Δημιουργούμενη φάση	Παράγοντας(ες) διαχωρισμού
(1) Μερική συμπύκνωση ή εξάτμιση		Ατμός ή/και υγρό	Υγρό ή ατμός	Μεταφορά θερμότητας (ESA)
(2) Εξάτμιση με εκτόνωση		Υγρό	Ατμός	Μείωση πίεσης
(3) Απόσταξη		Ατμός ή/και υγρό	Ατμός και υγρό	Μεταφορά θερμότητας (ESA) και μερικές φορές, αξονικό έργο (ESA)



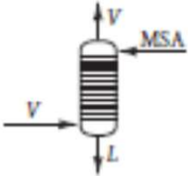
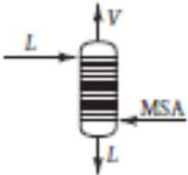
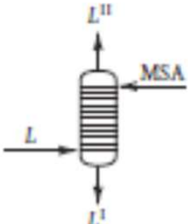
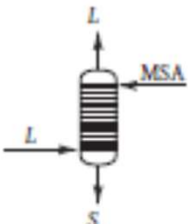
# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης







# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## β) Προσθήκη Φάσης

Πίνακας 1.2	Συνήθεις διεργασίες διαχωρισμού βασισμένες σε προσθήκη φάσης			
Διεργασία διαχωρισμού	Σύμβολο	Φάση τροφοδοσίας	Προστιθέμενη φάση	Παράγοντας(ες) διαχωρισμού
(1) Απορρόφηση		Ατμός	Υγρό	Υγρή απορροφητική ουσία (διαλύτης) (MSA)
(2) Εκρόφηση		Υγρό	Ατμός	Ατμός εκρόφησης (MSA)
(3) Εικόλιση υγρού-υγρού		Υγρό	Υγρό	Υγρός διαλύτης (MSA)
(4) Προσρόφηση		Ατμός ή υγρό	Στερεό	Στερεός προσροφητής (MSA)

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## γ) Φραγμοί

Πίνακας 1.3	Συνήθεις διεργασίες διαχωρισμού βασισζόμενες σε φραγμούς			
Διεργασία διαχωρισμού	Σύμβολο	Φάση τροφοδοσίας	Φραγμός	Παράγοντας(ες) διαχωρισμού
(1) Διαπίδυση		Υγρό	Μικροπορώδης μεμβράνη	Πίεση (ESA)
(2) Αντίστροφη ώσμωση		Υγρό	Μικροπορώδης μεμβράνη	Πίεση (ESA)
(3) Διαπέραση αερίου		Ατμός	Μη πορώδης μεμβράνη	Πίεση (ESA)
(4) Διεξάτμιση		Υγρό	Μη πορώδης μεμβράνη	Μεταφορά πίεσης και θερμότητας (ESA)

## ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού)

### δ) Πεδίο δυνάμεων ή βαθμίδα

Τα εξωτερικά πεδία αξιοποιούν τους διαφορετικούς βαθμούς ανταπόκρισης συγκεκριμένων μορίων. Η φυγοκέντρωση επιβάλλει πεδίο πιέσεων, λόγω του οποίου διαχωρίζονται τα μείγματα αναλόγως του μεγέθους, του σχήματος και της πυκνότητάς των μορίων. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό του 235UF6 από το 238UF6 και ακόμη είναι δυνατό να επιτευχθεί διαχωρισμός μεγάλων μορίων πολυμερών ανάλογα με το μοριακό τους βάρος.

Εάν εφαρμοσθεί θερμοκρασιακή βαθμίδα, σε ομοιογενές διάλυμα οι βαθμίδες συγκέντρωσης, έχουν ως αποτέλεσμα **θερμική διάχυση** εξ επαγωγής. Η θερμική διάχυση έχει χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση του διαχωρισμού ισοτόπων σε διεργασίες διαπέρασης.

Κατά τη διάσπαση νερού, το οποίο περιέχει ατομικό κλάσμα δευτερίου 0,000149, με **ηλεκτρόλυση** προς υδρογόνο και οξυγόνο, η συγκέντρωση του δευτερίου στο υδρογόνο είναι χαμηλότερη από τη συγκέντρωσή του στο νερό. Μέχρι το 1953, η διεργασία αυτή αποτελούσε τον κύριο τρόπο παραγωγής βαρέος ύδατος

Κατά την **ηλεκτροδιαπίδυση**, μεμβράνες, διαπερατές σε κατιόντα και ανιόντα φέρουν σταθερό φορτίο, το οποίο αποτρέπει τη μετανάστευση ειδών ομοσήμου φορτίου. Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού. Συναφής διεργασία, είναι η **ηλεκτροφόρηση**, κατά την οποία αξιοποιούνται οι διαφορετικές ταχύτητες μετανάστευσης των φορτισμένων κolloειδών ή αιωρούμενων σωματιδίων σε ηλεκτρικό πεδίο.

## Ισορροπία ατμών- υγρού

- Κανόνας των Φάσεων (Gibbs)

- $F = C - p + 2$

Όπου  $F$ : βαθμός ελευθερίας

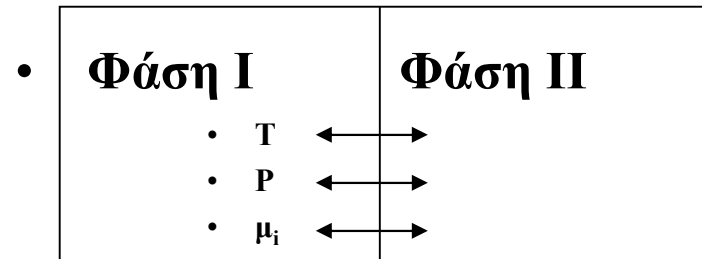
$p$ : αριθμός των φάσεων

$C$ : αριθμός συστατικών

Πχ. Απόσταξη τολουόλιο-βενζόλιο,  $C=2$ ,  
 $P=2 \Rightarrow F=2$

[συνήθως πίεση,  $P$ , θερμοκρασία,  $T$  ή η  
συγκέντρωση ενός συστατικού ( $x_A$ ,  
 $y_A$ ,  $x_B=1-x_A$ ,  $y_B=1-y_A$ )]

$P$ = σταθ.,  $T$  μεταβλητή  $\Rightarrow x_A, y_A$  προκύπτουν  
 $x_A$  μεταβλητή  $\Rightarrow y_A, T$  προκύπτουν  
 $y_A$  μεταβλητή  $\Rightarrow x_A, T$  προκύπτουν



Π.χ. Πολυσύστατα μίγματα,

$$C=N>2, \Rightarrow F=N$$

Μεταβλητές,  $P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}, y_1,$   
 $y_2, \dots, y_{N-1}$ .

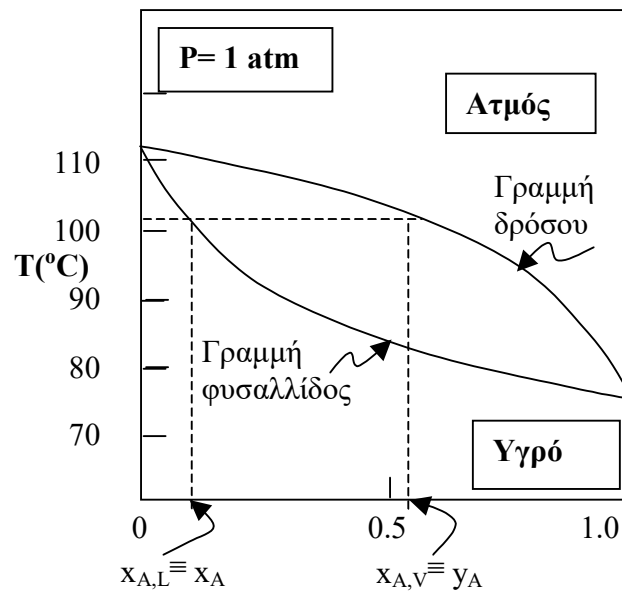
*Η ισορροπία υγρού ατμού δεν  
μπορεί να παρασταθεί από μια  
καμπύλη*

$$\sum_1^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$$

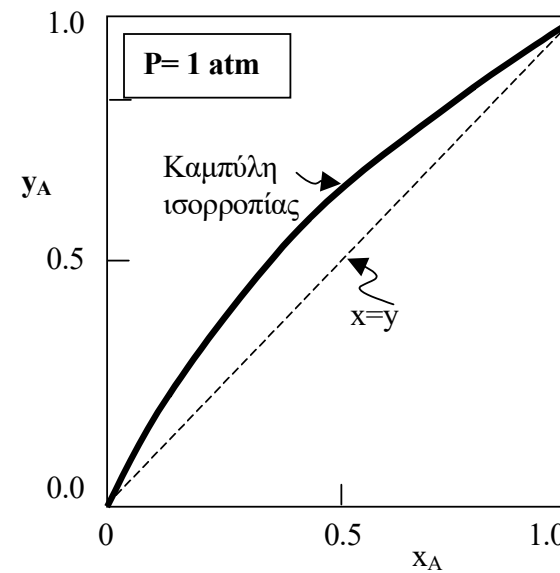
$$\sum_1^n y_i = y_1 + y_2 + \dots + y_n = 1$$

# Διαγράμματα

- Διάγραμμα βρασμού



- Καμπύλη Βρασμού



# Τέλεια Μίγματα

- Η φάση ατμών ενός συστήματος θα θεωρείται τέλεια εάν ακολουθεί τους νόμους των τελείων αερίων ( $P < 10 \text{ atm}$ )
- Ένα υγρό καλείται τέλειο (ή ιδανικό εάν κατά τον σχηματισμό από την ανάμιξη των συστατικών του, δεν επέρχεται μεταβολή όγκου ούτε παρατηρείται έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας)

- Κανόνας Lewis-Randal

$$f_i^L = x_i f_i^0$$

Όπου  $f_i^L$  πτητικότητα του συστατικού  $i$  και  $f_i^0$  η πτητικότητα του καθαρού  $i$  στην θερμοκρασία και πίεση του μίγματος

Στην ισορροπία  $f_i^L = f_i^V$

$dF = RT d(\ln f)$ ,  $T = \text{σταθερή}$  και  $\lim(f/P) \rightarrow 1$  ( $P \rightarrow 0$ )

## Τέλεια Μίγματα (συνέχεια)

- **Νόμος του Raoult (P<10 atm)**

$$P_i = x_i P_i^0$$

- ***P<sub>i</sub>***: μερική πίεση του *i* στο μίγμα.
- ***P<sub>i</sub><sup>0</sup>*** τάση ατμών του καθαρού *i* στην θερμοκρασία του μίγματος
- Για την τέλεια φάση ατμών ισχύει ο **νόμος του Dalton**

$$P_i = y_i P$$

$$P = \sum_1^n P_i = P_1 + P_2 + \dots P_n$$

$$x_i P_i^0 = y_i P$$

- Για διμερές μίγμα **A, B** (ισορροπία)

$$x_A P_A^0 = y_A P$$

$$x_B P_B^0 = y_B P \quad \text{or} \quad (1 - x_A) P_B^0 = (1 - y_A) P$$

- Λύνοντας για **x<sub>A</sub>** και **y<sub>A</sub>** λαμβάνουμε:

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$

$$y_A = \frac{P_A^0}{P} x_A \quad \text{or} \quad y_A = \frac{P_A^0}{P} \frac{(P - P_B^0)}{(P_A^0 - P_B^0)}$$



# Τέλεια Μίγματα (συνέχεια)

- Εξίσωση Clausius –Claperon

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{RT^2/P^0 \Delta z_v} \text{ or}$$

$$\frac{d \ln P^0}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta z_v}$$

Όπου  $\Delta H_v$  και  $\Delta z_v$  αναφέρονται στην διαφορά των ενθαλιπών και των συντελεστών συμπίεστότητας αντίστοιχα, των κορεσμένων φάσεων ατμού και υγρού. Ολοκλήρωση της ανωτέρω εξ.

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T}, \text{ όπου } A \text{ σταθ. ολοκλήρωσης}$$

και  $B = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta z_v}$

- Εξίσωση Antoine

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{C+T}$$

Οι σταθερές **A**, **B** και **C** είναι χαρακτηριστικές της ουσίας, δίδονται σε πίνακες.

*Προσοχή: T σε kelvin, P<sup>0</sup> σε bars*

- Μόνο στην περιοχή T<sub>min</sub>-T<sub>max</sub>
- Άλλες εξισώσεις: Wagner, Gomez and Thodos, κλπ.

# Πραγματικά διαλύματα

- Αέρια φάση

$$f_i^v = \Phi_i y_i P,$$

Όπου  $\Phi_i$ : συντελεστής πτητικότητας

- Υγρή φάση

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$$

Όπου  $\gamma_i$ : συντελεστής ενεργότητας

Εξίσωση ισορροπίας

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0$$

$\Phi_i, \gamma_i, f_i^0$  από συγγράμματα  
φυσικοχημείας

- Συντελεστής κατανομής

$$k_i = \left( \frac{y_i}{x_i} \right) = \frac{\gamma_i f_i^0}{\Phi_i P} \xrightarrow{\text{ιδαν. μίγματα}} \frac{P_i^0}{P}$$

Για ένα διμερές μίγμα Α, Β

$$x_A = \frac{1 - k_B(T, P)}{k_A(T, P) - k_B(T, P)}$$

$$y_A = \frac{k_A(T, P) - k_A(T, P)k_B(T, P)}{k_A(T, P) - k_B(T, P)}$$

$k_i$  ανεξάρτητος από την  
συγκέντρωση

## Σχετική πτητικότητα, $a_{i,j}$

- Για δύο συστατικά A, B

$$a_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \xrightarrow{\text{διμερες (A,B)}} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B} = \frac{k_A(T, P)}{k_B(T, P)} \xrightarrow{\text{τελεια μίγματα}} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

- Θεωρούμε  $i$  ως το πλέον πτητικό,  $a_{ij} > 1$
- Όσο μεγαλύτερο το  $a_{ij}$  τόσο ευκολότερα διαχωρίζονται τα  $i, j$
- Σε μη ιδανικά μίγματα η  $a_{ij}$  εξαρτάται ισχυρά από την συγκέντρωση
- Η σχ. πτητικότητα ασθενής εξάρτηση της θερμοκρασίας, ιδίως για συγγενείς ουσίες

- Για διμερές μίγμα A,B εξάγεται

$$y_A = \frac{a_{AB} x_A}{1 + (a_{AB} - 1)x_A}$$

*Έκφραση της κατάστασης ισορροπίας (συνδέει τις συστάσεις  $y_A$  και  $x_A$  του συστατικού A στην φάση ατμών και του υγρού κατά την ισορροπία) μέσω της σχετικής πτητικότητας.*

## Συνήθεις τρόποι παράστασης της ισορροπίας

- Διαγράμματα πίεσης-συστάσεως (P-x,y) υπό σταθερή πίεση
- Διαγράμματα θερμοκρασίας-συστάσεως (T-x,y) υπό σταθερή P (διαγράμματα βρασμού)
- Διαγράμματα συστάσεων σε ισορροπία υπό σταθερή P (διαγράμματα ισορροπίας)
- Διαγράμματα πίεσης-συστάσεως (P-x,y) υπό σταθερή πίεση