

# 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**

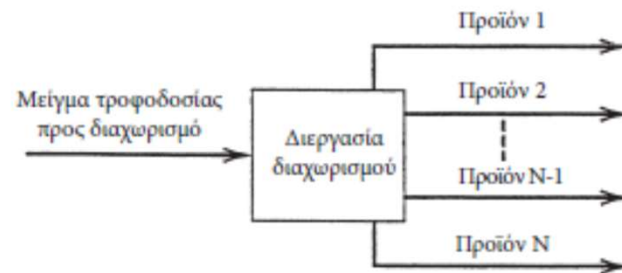
- Χημικές Διεργασίες -> μεταβολή της χημικής σύστασης
- Φυσικές Διεργασίες-> διαχωρισμού και μεταβολής συνθηκών (απόσταξη, ανάμιξη, θέρμανση, συμπύκνωση)
  - Διαχωρισμού: προϊόντα διαφορετικής σύστασης/ η και φυσικών ιδιοτήτων
  - Μεταβολής συνθηκών: προϊόντα διαφορετικών συνθηκών

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

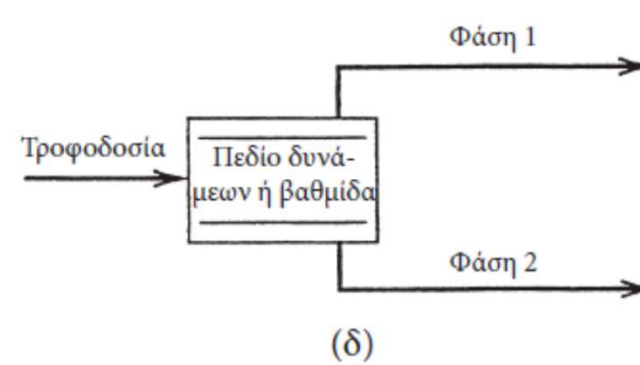
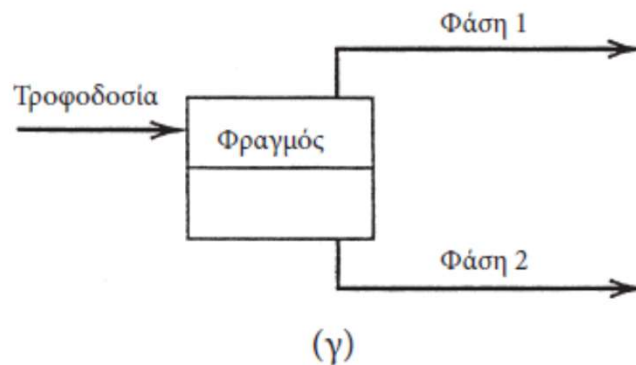
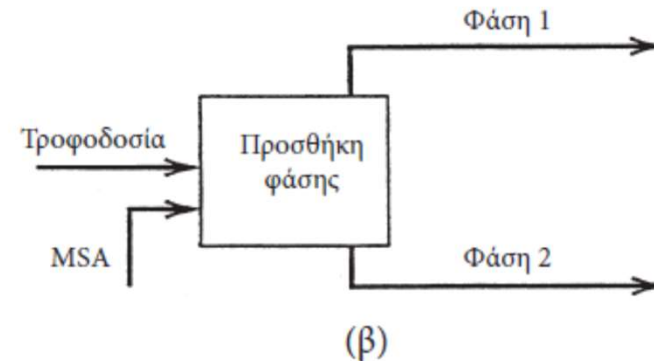
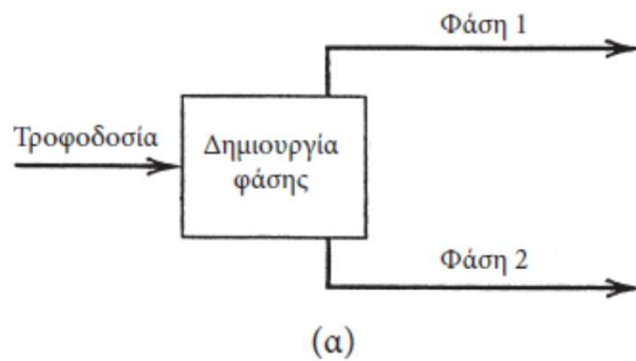
Εικόνα 1.5 Γενική διεργασία διαχωρισμού.



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

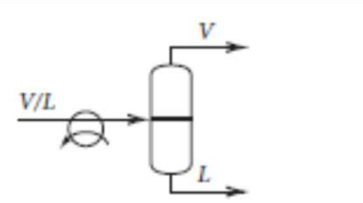
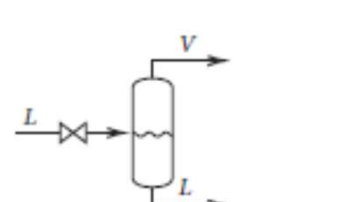
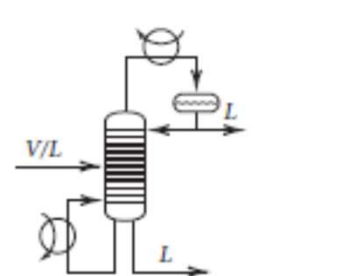
Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού: (α) διαχωρισμός με δημιουργία φάσης, (β) διαχωρισμός με προσθήκη φάσης, (γ) διαχωρισμός με φραγμό, (δ) διαχωρισμός με εξωτερικό πεδίο δυνάμεων ή βαθμίδα.



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

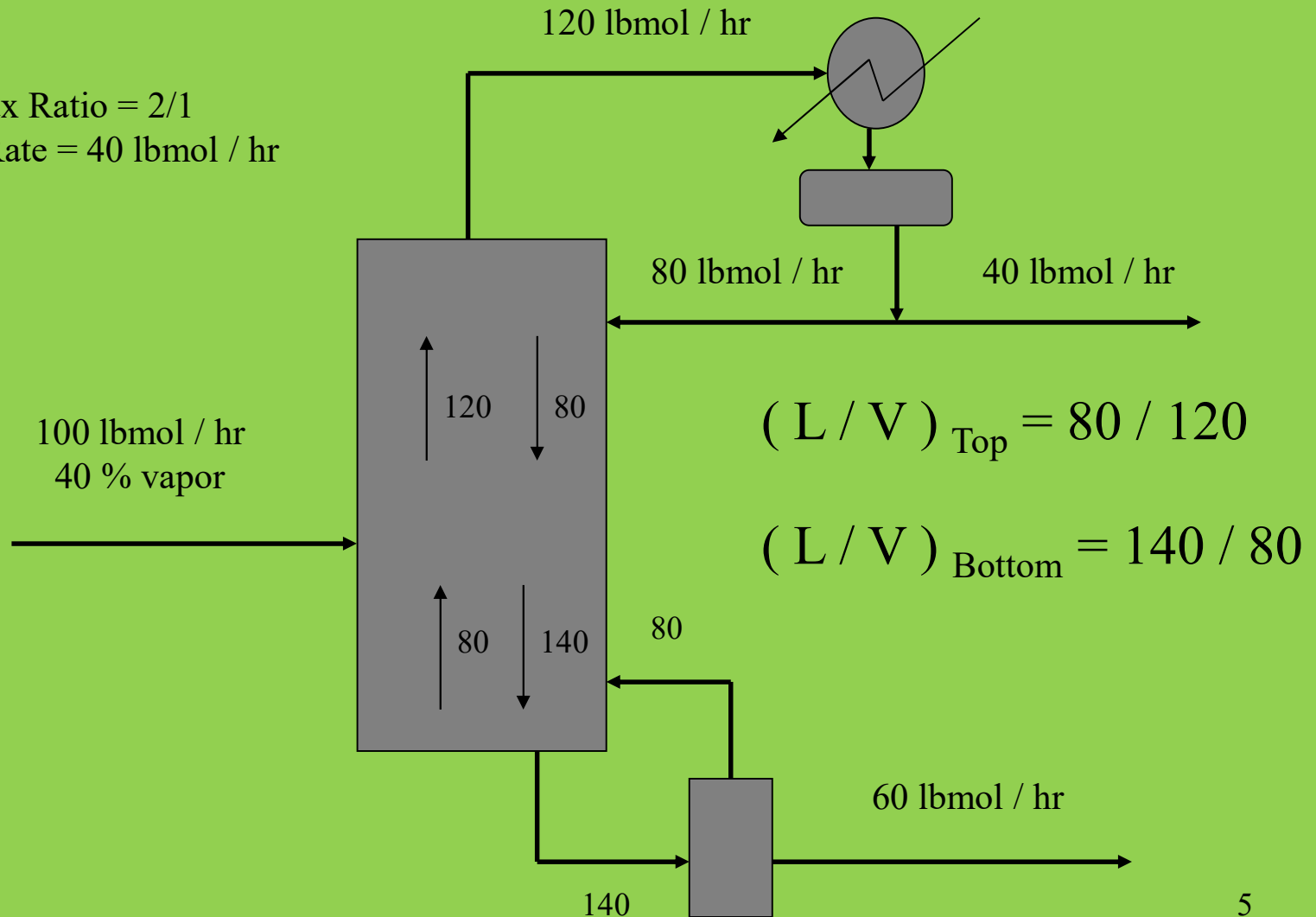
# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης

Πίνακας 1.1	Συνήθεις διεργασίες διαχωρισμού βασιζόμενες στη 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)

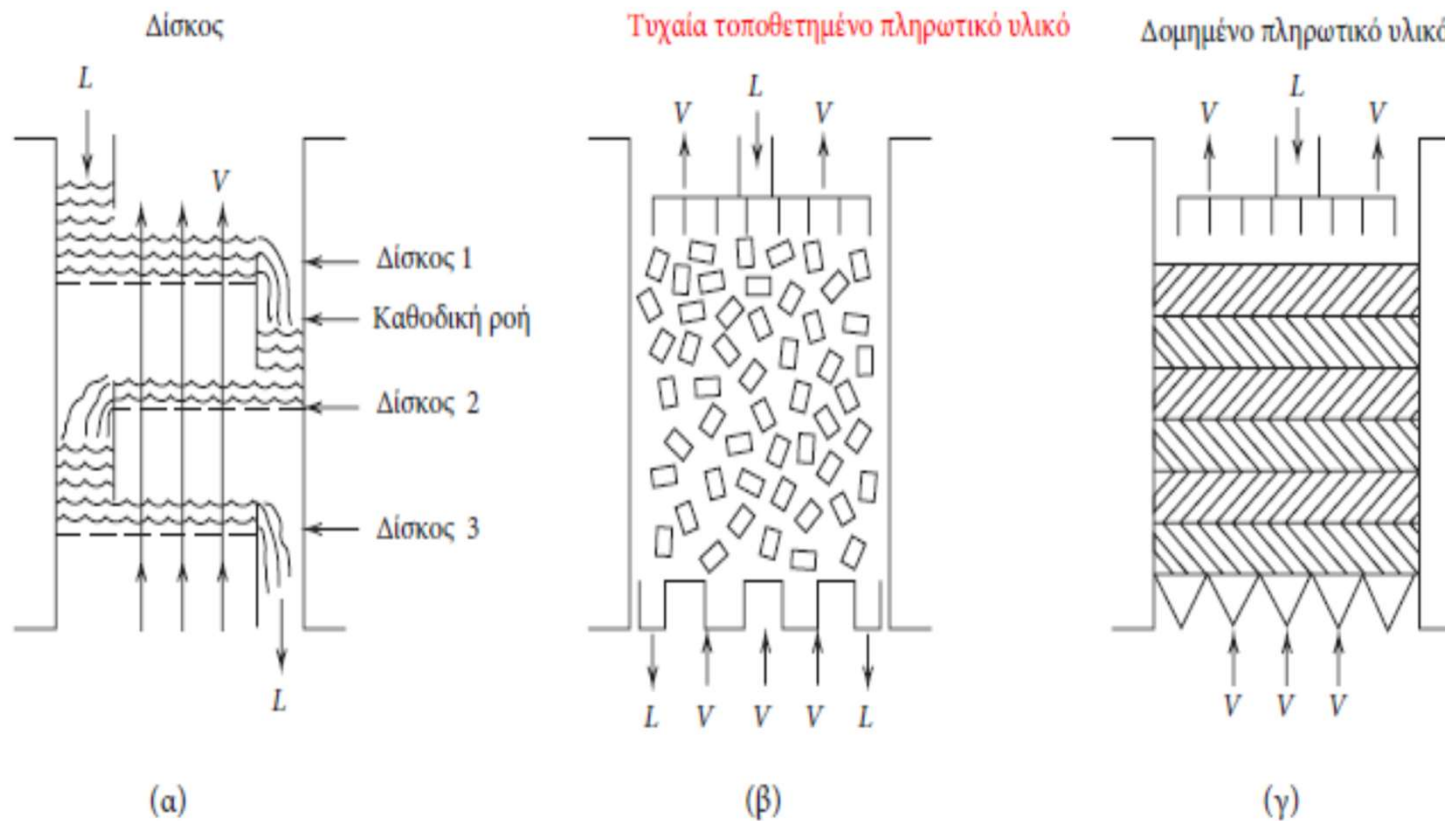
# McCabe Thiele Method

Reflux Ratio = 2/1  
 Distillate Rate = 40 lbmol / hr

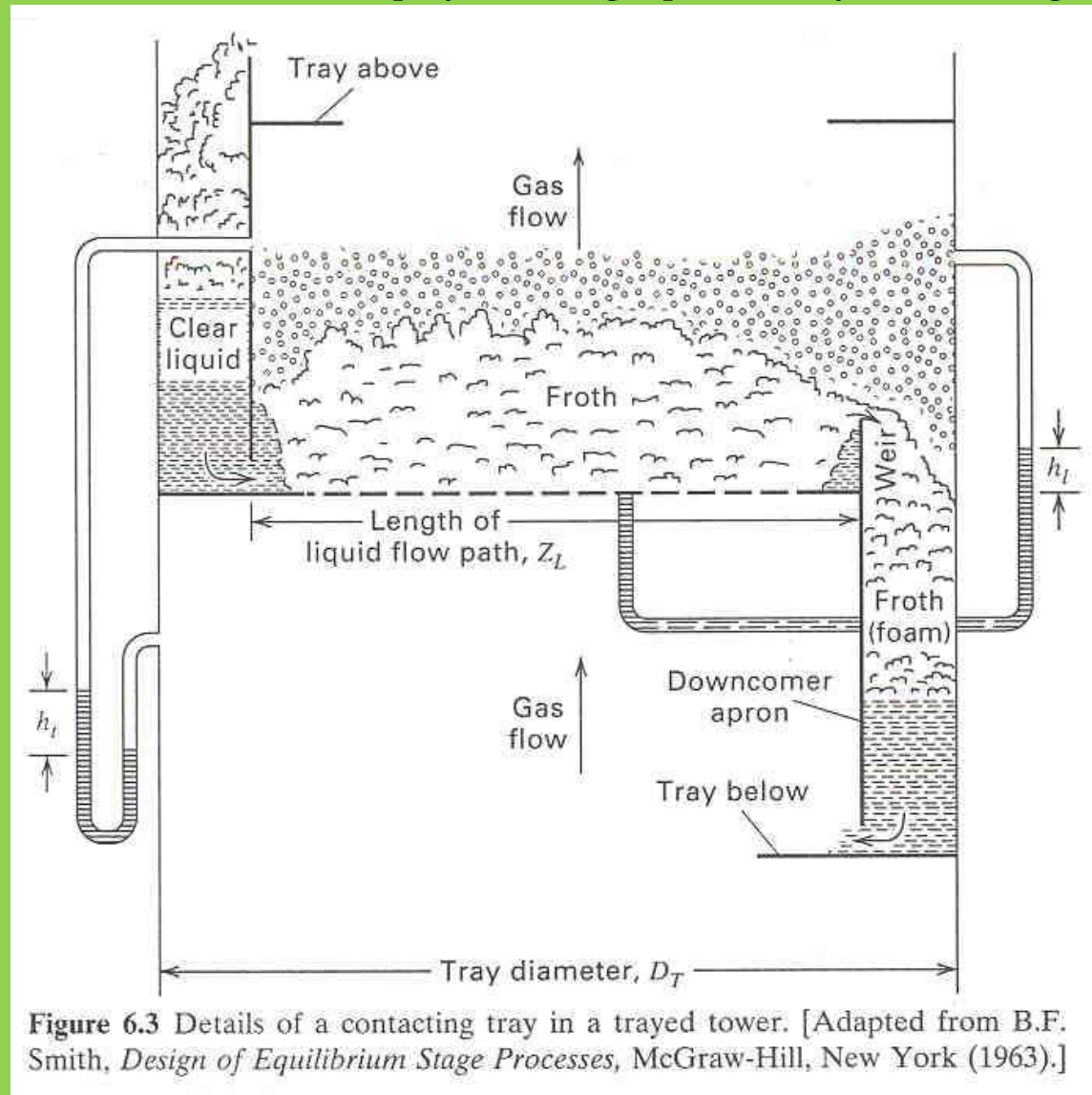


# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης



# Απόδοση μιας βαθμίδας



# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΞΗ



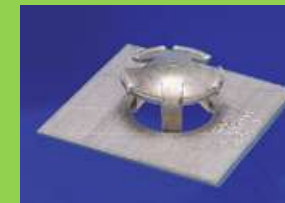
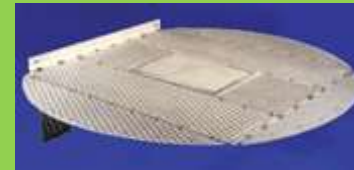


**ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού**  
**α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΞΗ**



# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΞΗ



# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΞΗ



# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΣΗ

# Random Packing



**ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού)**

**α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΞΗ**

## Structured Packing



# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (Διεργασίες) Διαχωρισμού

## α) Δημιουργία Φάσης- ΑΠΟΣΤΑΞΗ

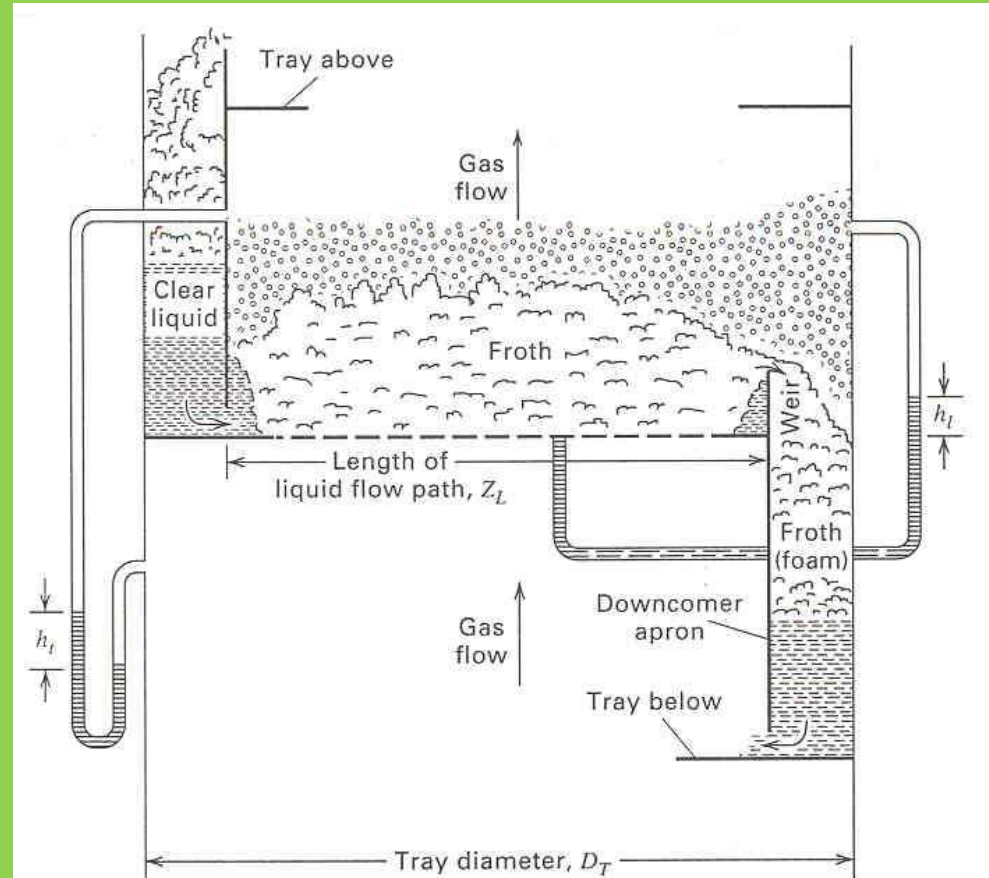
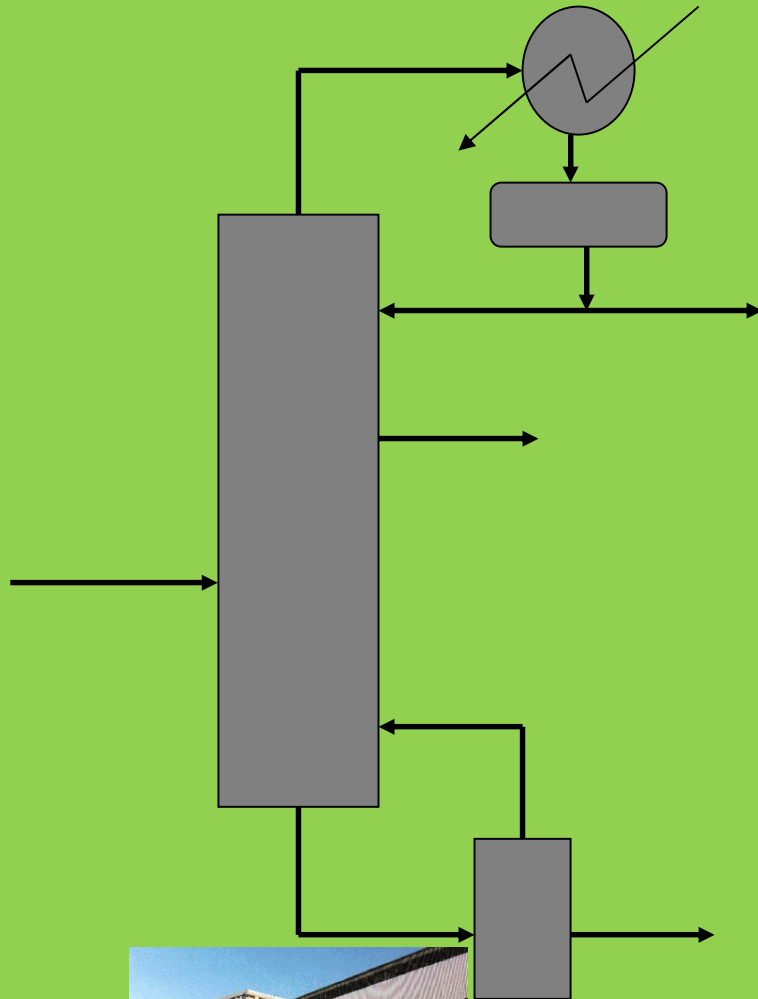
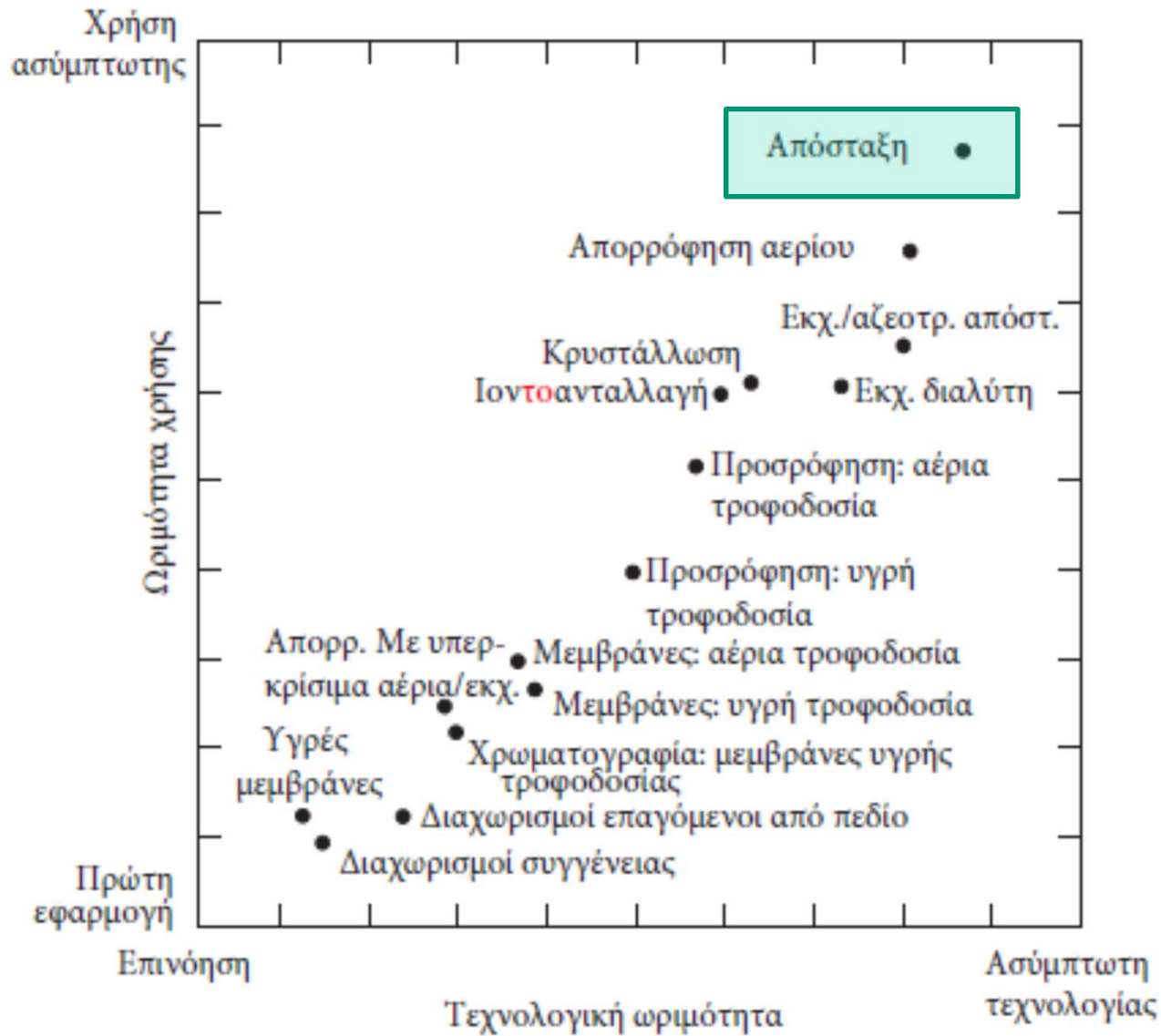


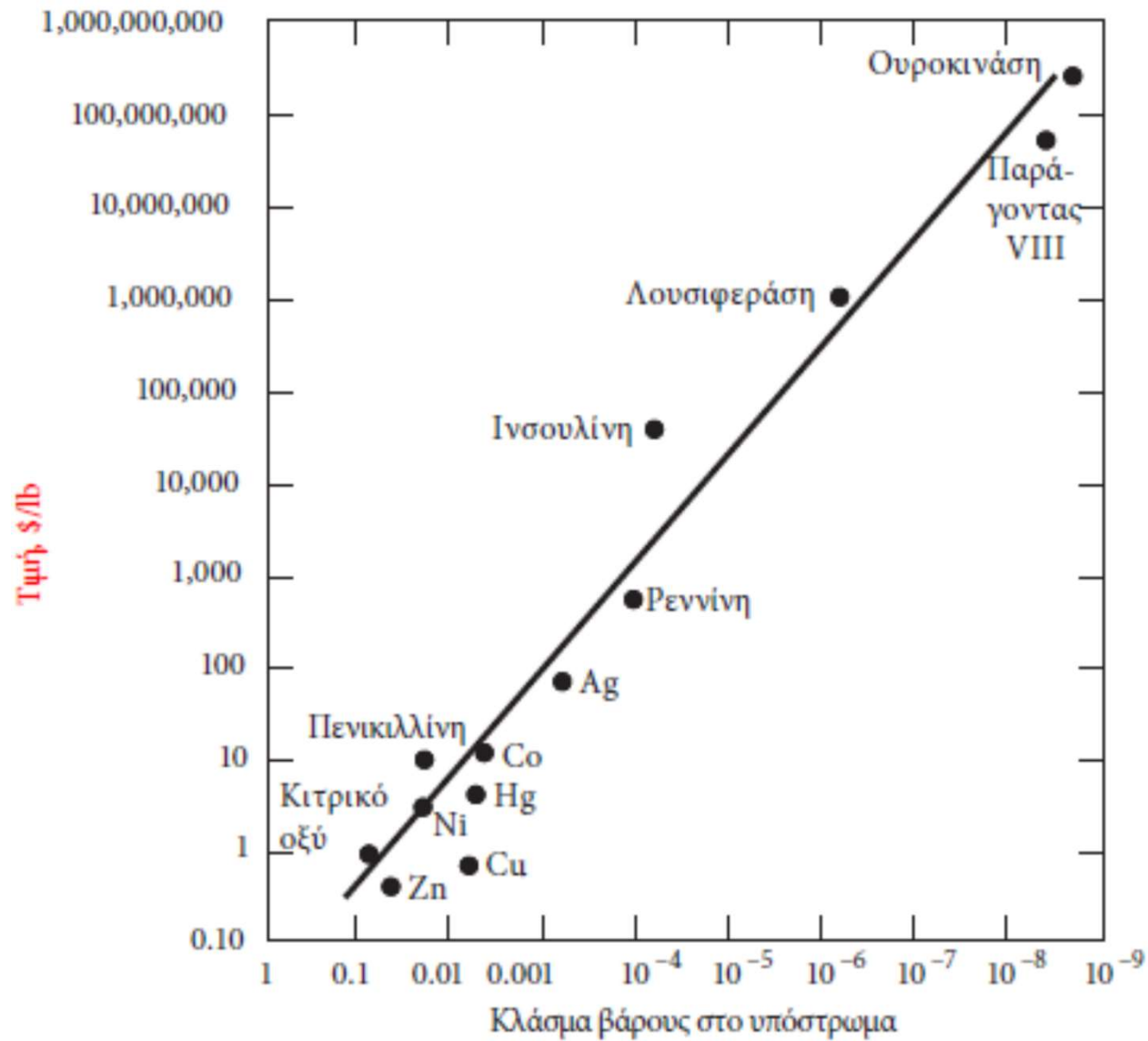
Figure 6.3 Details of a contacting tray in a trayed tower. [Adapted from B.F. Smith, *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill, New York (1963).]

# Διεργασίες διαχωρισμού



Τεχνολογική ωριμότητα και ωριμότητα χρήσης των διεργασιών διαχωρισμού!<sup>15</sup>

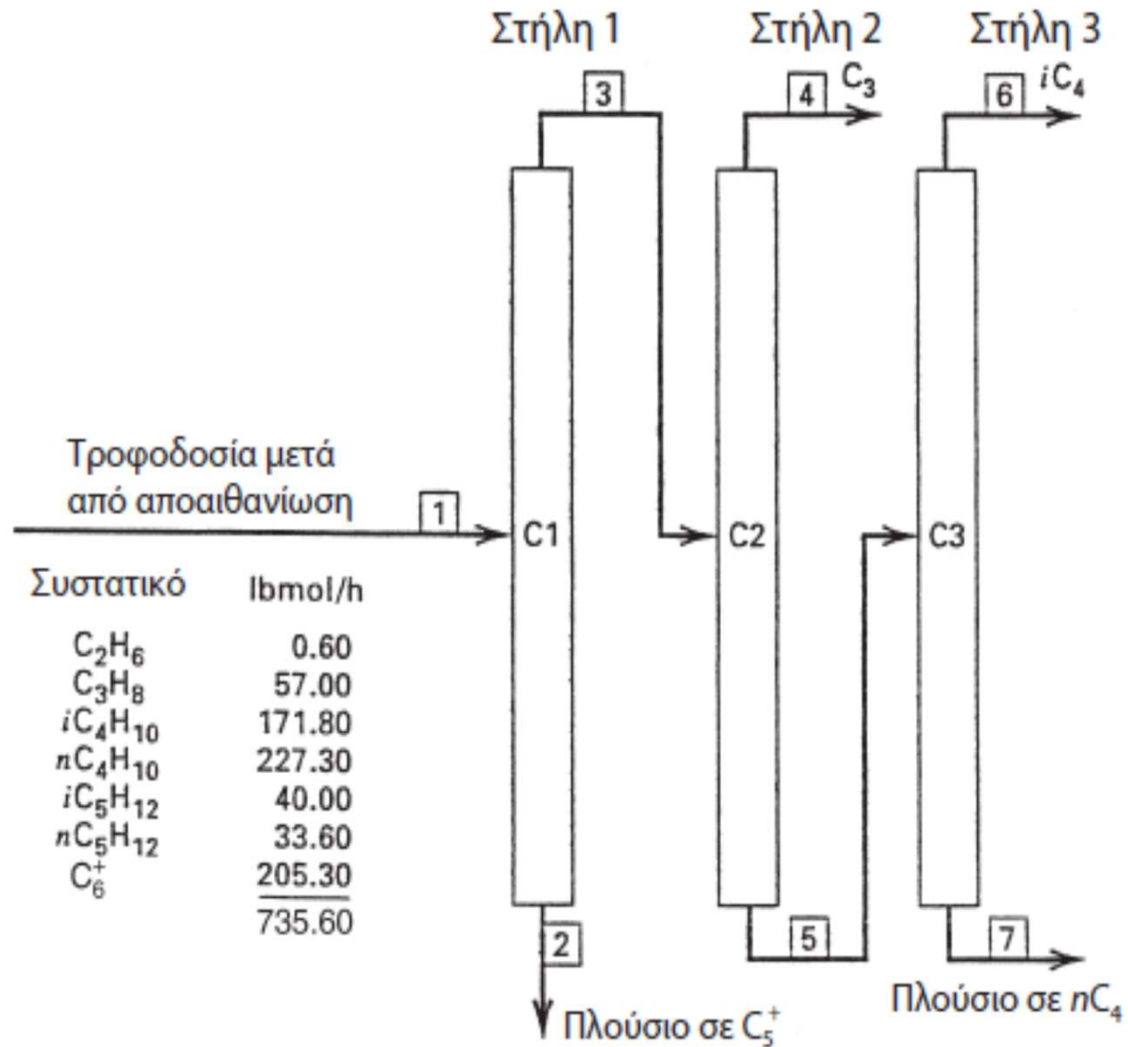
# Διεργασίες διαχωρισμού



Επίδραση της συγκέντρωσης του υλικού τροφοδοσίας στην τιμή του τελικού προϊόντος

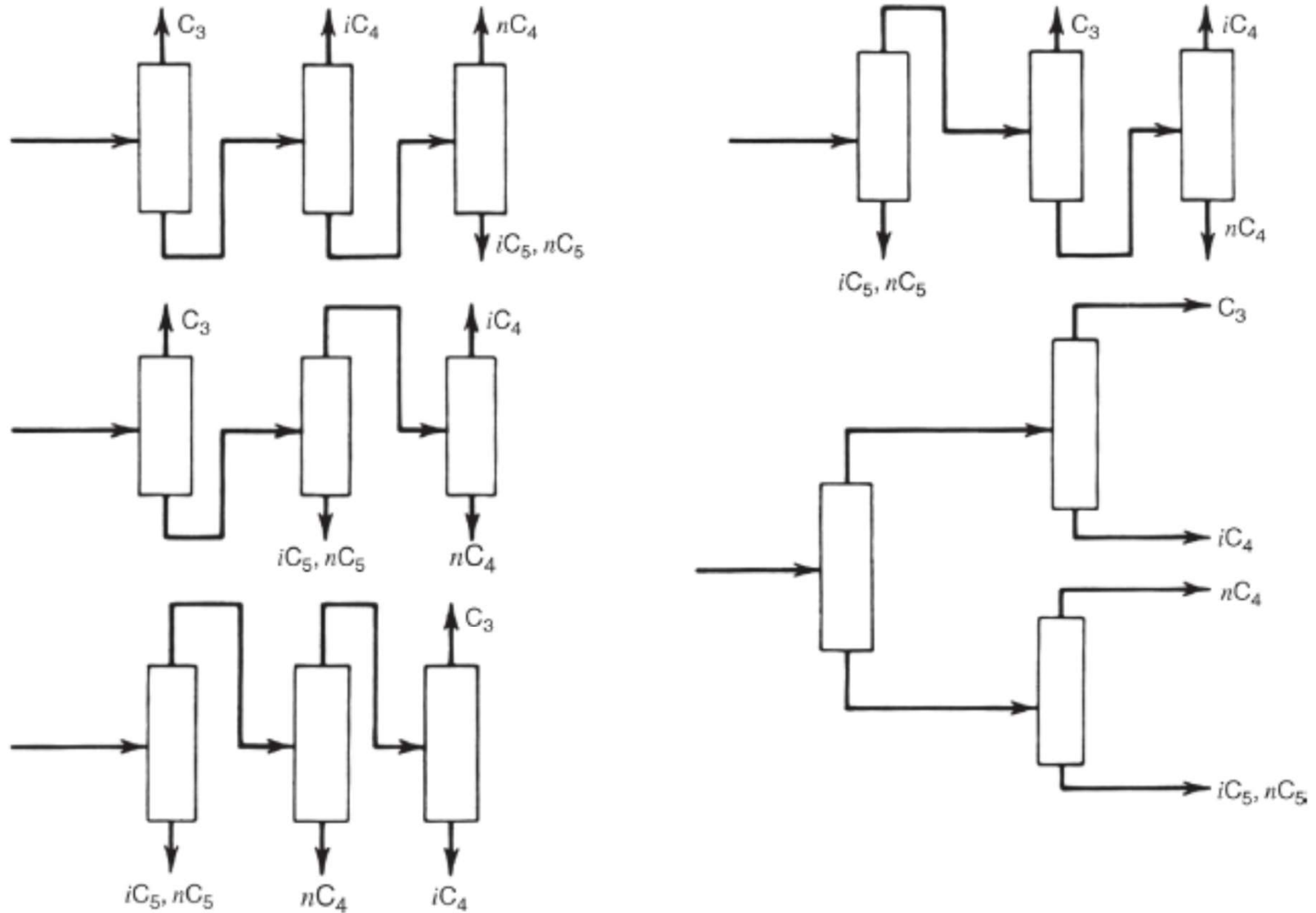


# Διεργασίες διαχωρισμού



Διαδικασία ανάκτησης υδρογονανθράκων με απόσταξη

# Διεργασίες διαχωρισμού



Εναλλακτικές ακολουθίες απόσταξης για την παραγωγή 4 προϊόντων <sup>18</sup>

## Ισορροπία ατμών- υγρού

- Κανόνας των Φάσεων (Gibbs)

- $F = C - p + 2$

Όπου  $F$ : βαθμός ελευθερίας

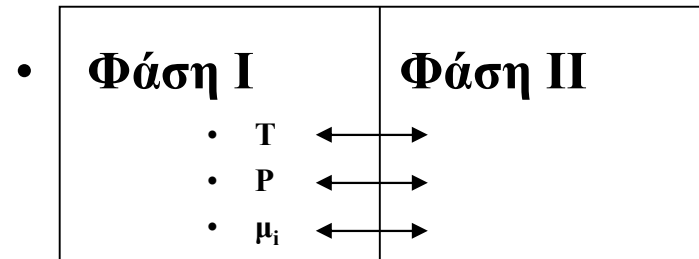
$p$ : αριθμός των φάσεων

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

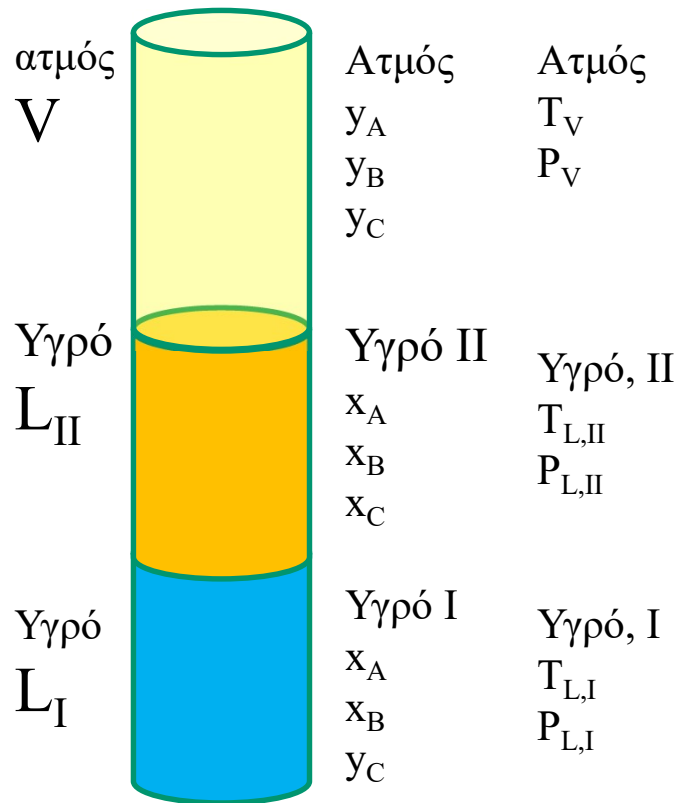
*Η ισορροπία υγρού ατμού δεν  
μπορεί να παρασταθεί από μια  
καμπύλη*

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

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

# Ισορροπία ατμών –υγρού

## 3 συστατικά, 3 φάσεις



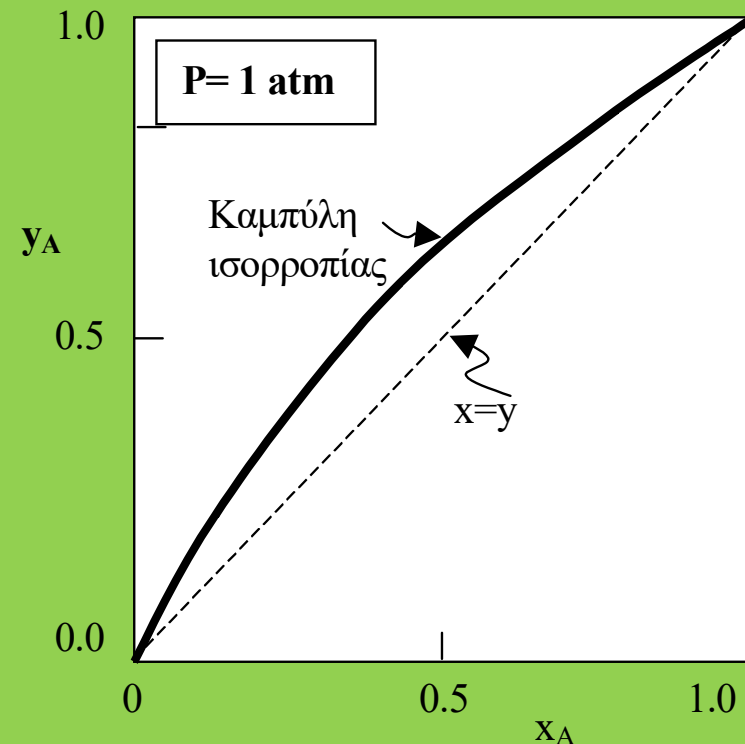
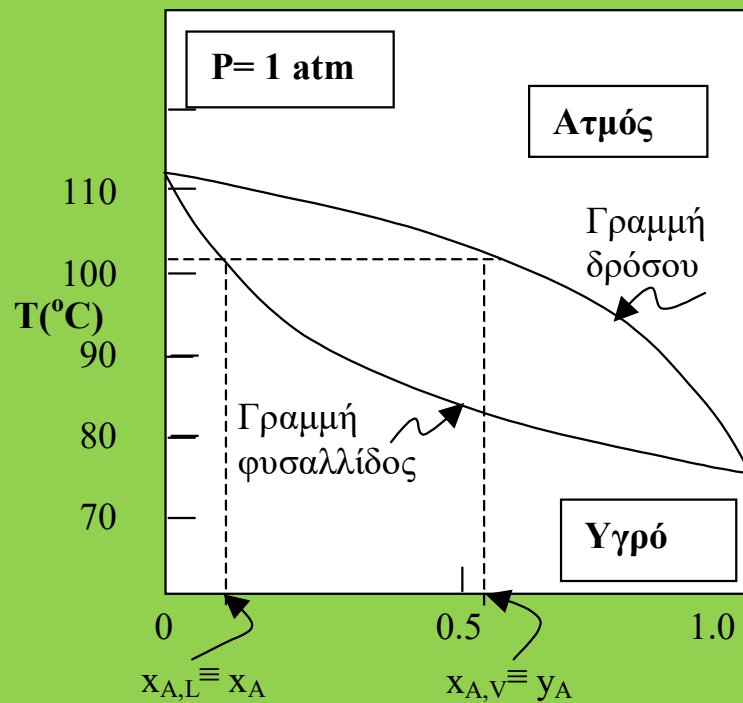
- $F = C - p + 2$
- $C = 3, p = 3, F = 2$
- *Αν  $T$  και  $P$  καθορισθούν από την αρχή, τα  $y$  και  $x$  θα είναι καθορισμένα και αυτά*
- *Ανεξάρτητες μεταβλητές*  
*15*
- *Ανεξάρτητες εξισώσεις*  
*13*

$$\sum_1^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 \quad \sum_1^n y_i = y_1 + y_2 + \dots + y_n = 1 \quad \text{Γραμμομοριακά κλάσματα σε 1 φάση} \quad 20$$

# Ισορροπία ατμών –υγρού

Χρειαζόμαστε θερμοδυναμικά δεδομένα ισορροπίας ατμού υγρού ενός μείγματα για να πάρουμε διαγράμματα όπως:

- Διάγραμμα βρασμού
- Καμπύλη Ισορροπίας



Τρόπος Νο 1: Μας δίνουν έτοιμα τα  $y$  vs  $x$ , ή  $T$  vs  $x, y$ !!!

# 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)  
$$P_i = x_i P_i^0$$
- $P_i$ : μερική πίεση του  $i$  στο μίγμα.
- $P_i^0$  τάση ατμών του καθαρού  $i$  στην θερμοκρασία του μίγματος
- Για την τέλεια φάση ατμών ισχύει ο νόμος του Dalton

$$P_i = y_i P$$

$$x_i P_i^0 = y_i P$$

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

$$x_A P_A^0 = y_A P$$

- Λύνοντας για  $x_A$  και  $y_A$  λαμβάνουμε:

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

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

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

**Τρόπος Νο 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ  $y$  vs  $x$**   
(διάγραμμα ισορροπίας με μερικές πιέσεις και τάσεις ατμών καθαρών συστατικών)

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

# Clausius –Clapeyron

- Εξίσωση Clausius –Clapeyron

(Μεταβολή της τάσης ατμών ενός συστατικού με τη θερμοκρασία)

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

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

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

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

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

και

- 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> (γιατί?)

- Άλλες εξισώσεις: Wagner, Gomez and Thodos, κλπ.

Τρίτος τρόπος



# Τέλεια Μίγματα (συνέχεια)

- Εξίσωση Clausius –Clapeyron • Εξίσωση Antoine

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

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

$$\Delta V_v = RT/P^0$$

Όπου  $\Delta H_v$  και  $\Delta z_v$  αναφέρονται στην διαφορά των ενθαλπιών και των συντελεστών συμπίεστικότητας 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  $B = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta z_v}$

$$\ln P_i^0 = A - \frac{B}{C + T} \rightarrow P_i^0 = e^{A - \frac{B}{C+T}}$$

$$\bullet \log_{10} P_i^0 = \alpha - \frac{C}{C+T}, \rightarrow P_i^0 = 10^{\alpha - \frac{C}{C+T}},$$

$$\bullet P_i^0 [=] \text{atm/mmHg και } T [=] \text{K/}^\circ\text{C}$$

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

Μόνο στην περιοχή  $T_{\min} - T_{\max}$

- Άλλες εξισώσεις: Wagner, Gomez and Thodos, κλπ.

Τρίτος τρόπος

## Τέλεια Μίγματα (συνέχεια)

Εξίσωση Antoine: Οι σταθερές A, B και C είναι χαρακτηριστικές της ουσίας, δίδονται σε πίνακες.

Παραδείγματα:

Συντελεστής εξίσωσης Antoine για Ακετόνη:  $a=4,14366$ ,  $b=1161,0$ ,  $c=-49$ , στους  $60^\circ\text{C}$  για την περίπτωση που η θερμοκρασία δίνεται **σε Kelvin** και η πίεση σε **atm**

**Εξίσωση 1<sup>α</sup>:**

$$\log_{10} P_i^o = a - \frac{b}{c_1^1 + T}, P_i^o [=] \text{atm και } T [=] \text{k}$$
$$\log_{10} P_A^o = 4,14366 - \frac{1161,0}{-49 + 333} \Rightarrow \log_{10} P_A^o = 0,05563 \Rightarrow P_A^o = 1,137 \text{atm}$$

Συντελεστές εξίσωσης Ακετόνη,  $a=7.1327$ ,  $b=1219.97$ ,  $c=230.653$ , στους  $60^\circ\text{C}$ , για την περίπτωση που η θερμοκρασία δίνεται σε **Celsius** και η πίεση σε **mm Hg**.

**Εξίσωση 1<sup>β</sup>:**

$$P_i^o = 10^{A - \frac{B}{C+T}} = 10^{7.1327 - \frac{1219.27}{60+230.653}} = 861.74 \text{ mmHg} = 1,133821 \text{ bar}$$

## Τέλεια Μίγματα (συνέχεια)

Συντελεστές εξίσωσης για Ακετονιτρίλιο,  $a=6.91630$ ,  $b=1208.300$ ,  $c=218.863$  στους  $20^\circ\text{C}$  για την περίπτωση που η θερμοκρασία δίνεται σε **Celsius** και η πίεση σε **mmHg**.

Εξίσωση 1<sup>β</sup>:

$$P_i^0 = 10^{A - \frac{B}{C+T}} = 10^{6.91630 - \frac{1208.300}{20+218.863}} = 72.06 \text{ mmHg} = 0.0948 \text{ bar}$$

Συντελεστές εξίσωσης για Ακετονιτρίλιο,  $a=9.3051$ ,  $b=2782.21$ ,  $c=-51.15$  στους  $20^\circ\text{C}$  για την περίπτωση που η θερμοκρασία δίνεται σε **Kelvin** και η πίεση σε **bar**

Εξίσωση 2:

$$\ln P_i^0 = A - \frac{B}{C+T} \rightarrow P_i^0 = e^{A - \frac{B}{C+T}}$$

$$P_i^0 = \exp\left[9.3051 - \left(\frac{2782.21}{-51.15 + 293.15}\right)\right] = 0.1118 \text{ bar}$$

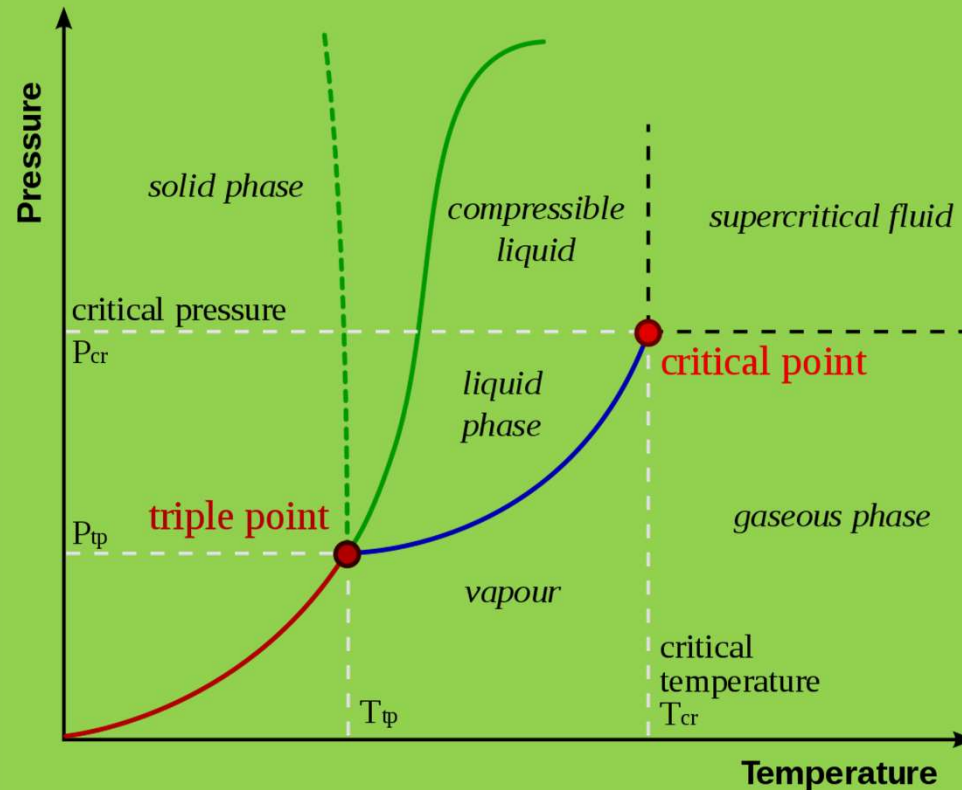
# Τέλεια Μίγματα (συνέχεια)

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

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

...το κρίσιμο σημείο υγρού-ατμού, το τελικό σημείο της καμπύλης πίεσης-θερμοκρασίας που υποδεικνύει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ένα υγρό και οι ατμοί του μπορούν να συνυπάρξουν.

Στο νερό, το κρίσιμο σημείο συμβαίνει περίπου σε 647 K (374 °C; 705 °F) και 22.064 MPa (3200 PSIA ή 218 atm).



On a pressure-temperature (P-T) diagram, the line separating the two phases is known as the coexistence curve. The Clausius-Clapeyron relation gives the slope of the tangents to this curve.

$dP_0/dT$  is the slope of the tangent to the coexistence curve at any point, and  $\Delta H_v$  is the specific latent heat,  $T$ , is the temperature,  $\Delta V_v$  is the specific volume change of the phase transition.

## 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 και θερμοδυναμικής

# Συντελεστής κατανομής, K ή τιμές-K

- Κατανομή ενός συστατικού  $i$ , στην αέρια και υγρή φάση

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

- $k_i$  ανεξάρτητος από την συγκέντρωση
- $k_A = x_A^I / y_A$
- ή
- $k_A = x_A^I / x_A^{II}$  (για δύο υγρές φάσεις)

Για ένα διμερές μίγμα

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

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

# Συντελεστής κατανομής, K ή τιμές-K

Table 2.2 Useful K-Value Expressions for Estimating Vapor–Liquid Equilibria ( $K_i = y_i/x_i$ )

	Equation	Recommended Application
<b>Rigorous forms:</b>		
(1) Equation-of-state	$K_i = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$	Hydrocarbon and light gas mixtures from cryogenic temperatures to the critical region
(2) Activity coefficient	$K_i = \frac{\gamma_{iL}\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$	All mixtures from ambient to near-critical temperature
<b>Approximate forms:</b>		
(3) Raoult's law (ideal)	$K_i = \frac{P_i^s}{P}$	Ideal solutions at near-ambient pressure
(4) Modified Raoult's law	$K_i = \frac{\gamma_{iL}P_i^s}{P}$	Nonideal liquid solutions at near-ambient pressure
(5) Poynting correction	$K_i = \gamma_{iL}\bar{\phi}_{iV}^s \left(\frac{P_i^s}{P}\right) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P v_{iL} dP\right)$	Nonideal liquid solutions at moderate pressure and below the critical temperature
(6) Henry's law	$K_i = \frac{H_i}{P}$	Low-to-moderate pressures for species at supercritical temperature

## 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)

Πως φτιάχνουμε τα παραπάνω διαγράμματα ????

# Τάση ατμών μερικών κοινών βιομηχανικών χημικών ουσιών

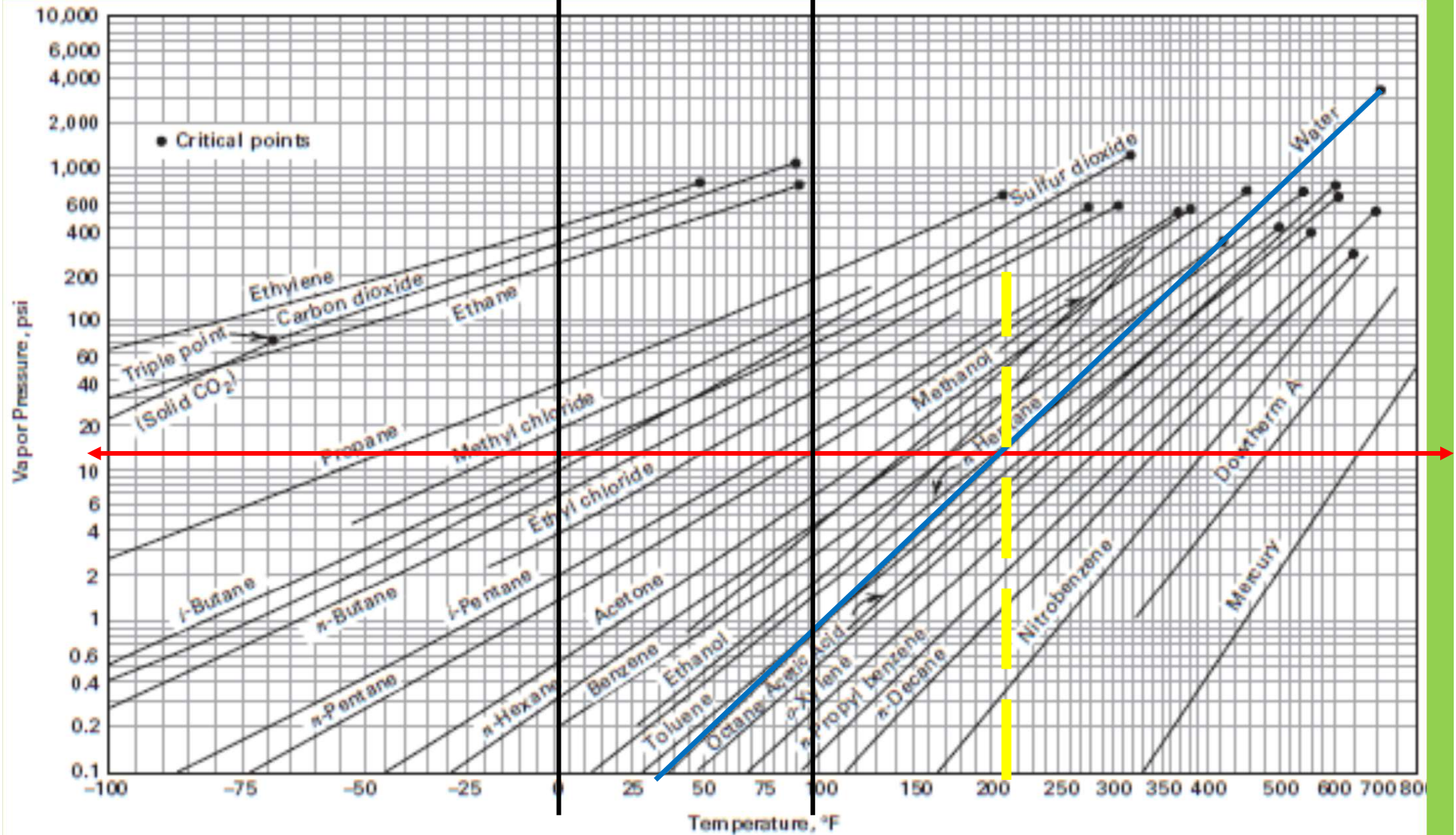
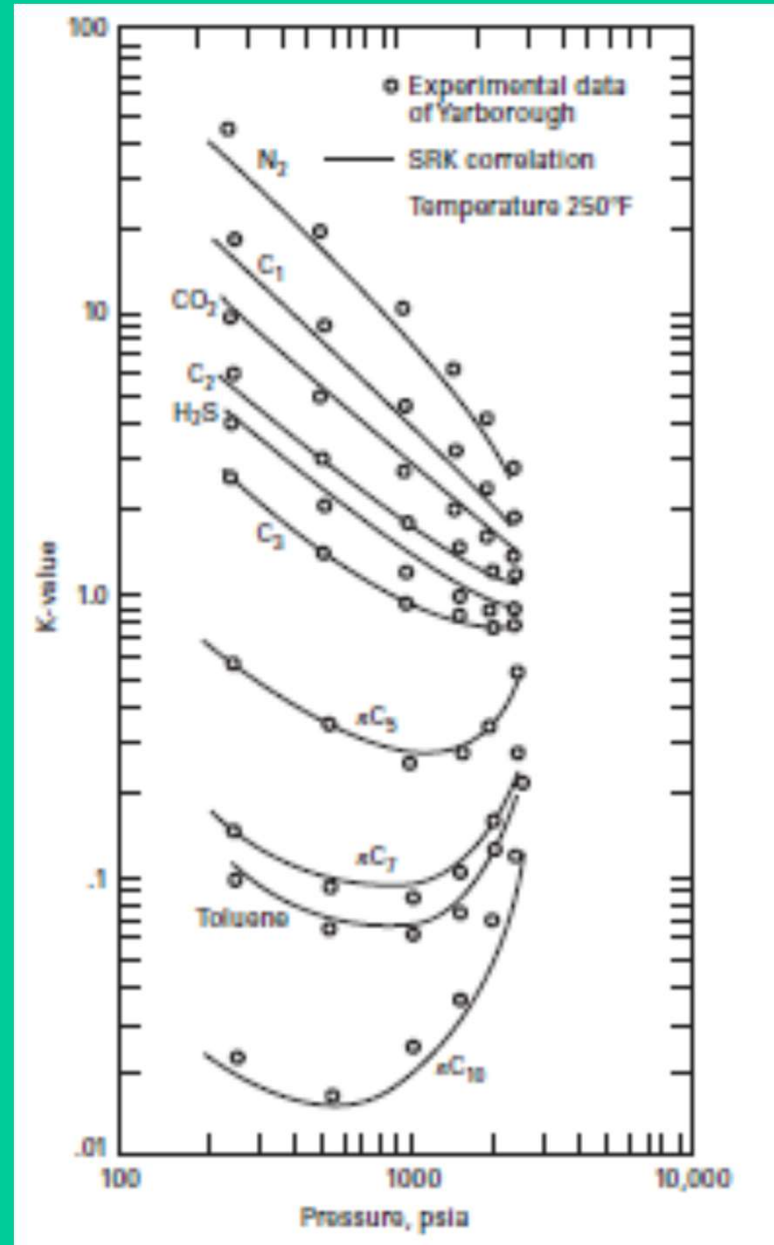


Figure 2.1 Vapor pressure of some common industrial chemicals.

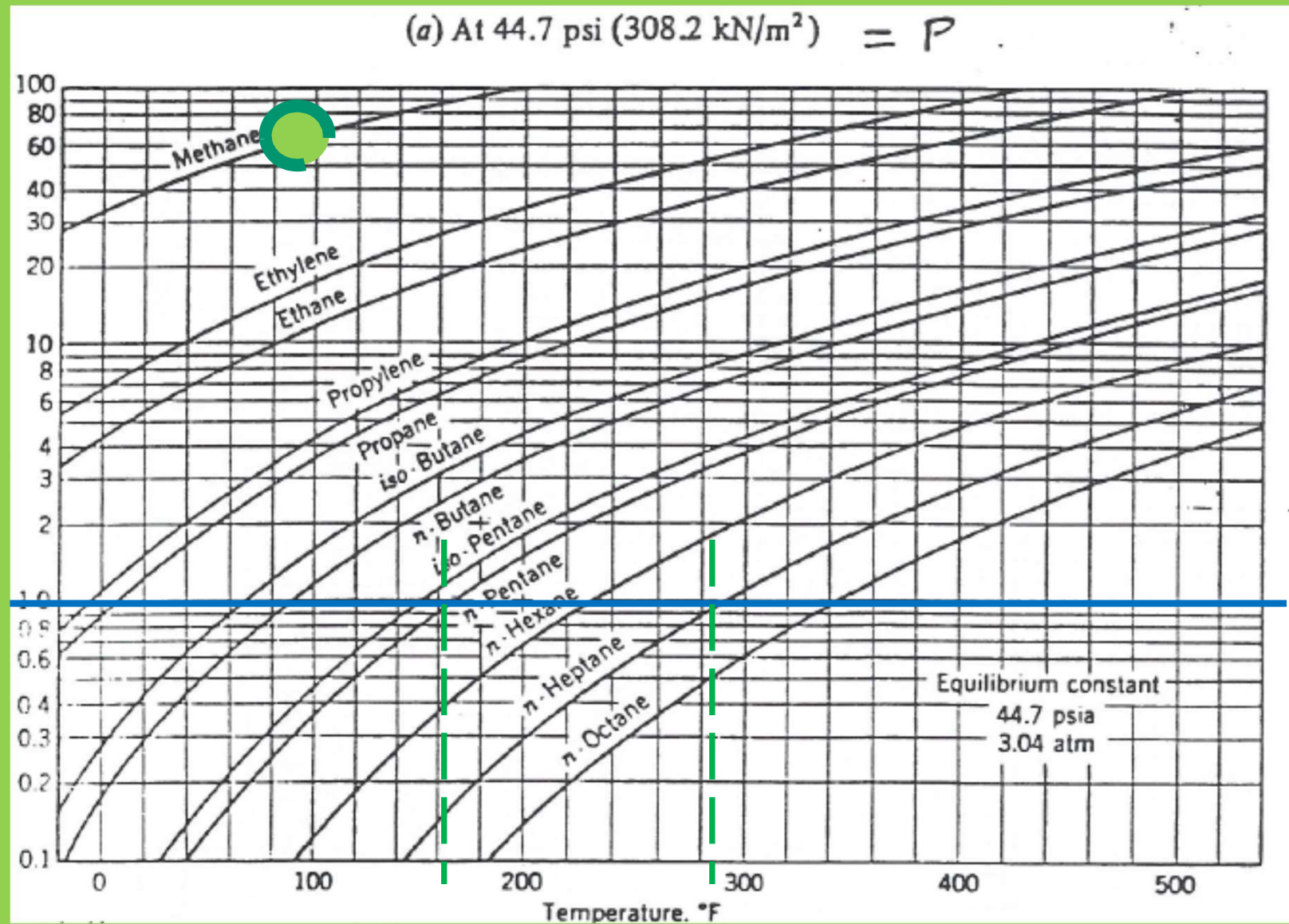
$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$

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

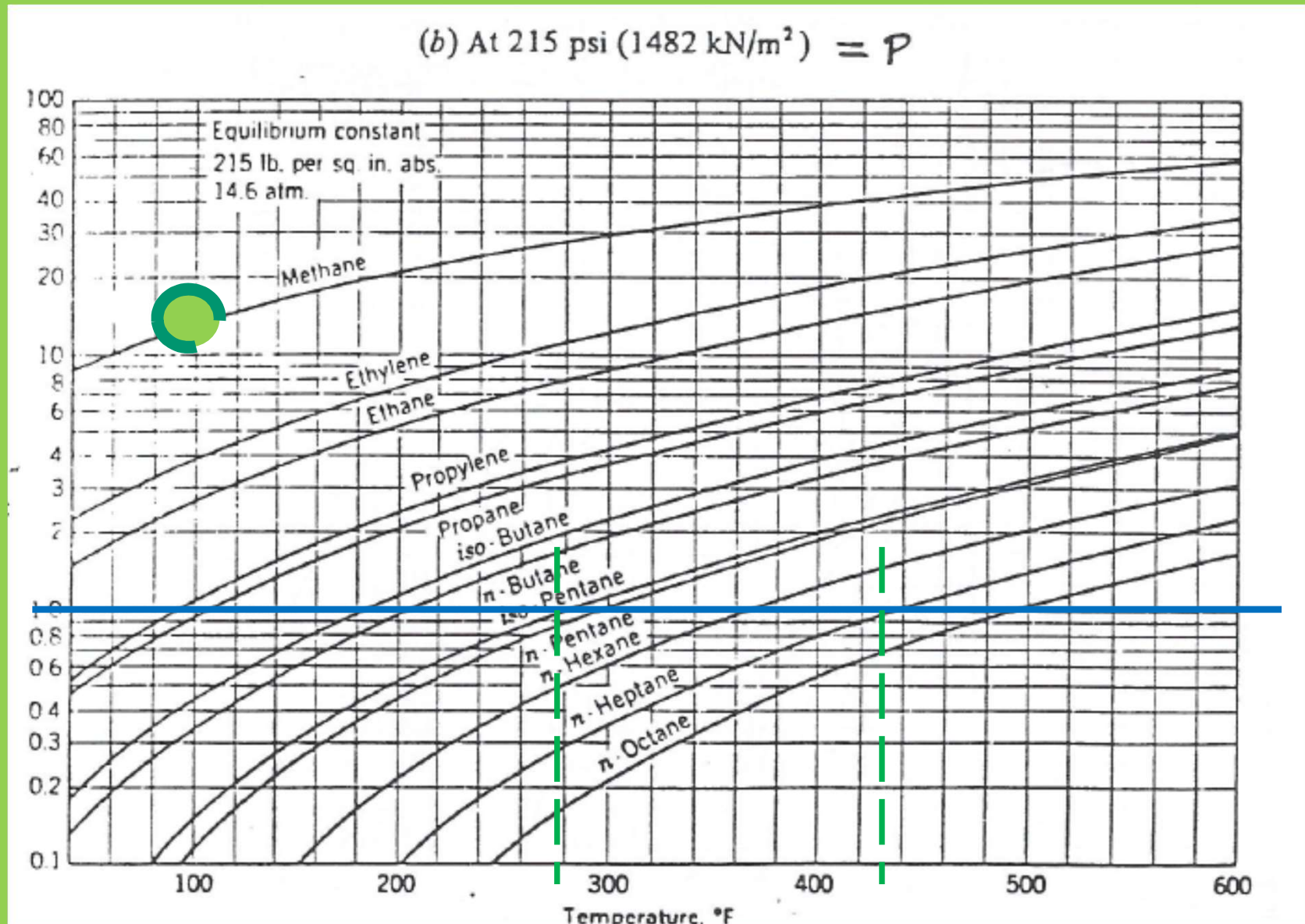
# Διαγράμματα συντελεστών κατανομής, $K_i = y_i/x_i$



Διαγράμματα συντελεστών κατανομής,  $K_i = y_i/x_i = P_i^o/P$



Διαγράμματα συντελεστών κατανομής,  $K_i = y_i/x_i = P_i^o/P$



## Κανόνας Gibbs για το H<sub>2</sub>O

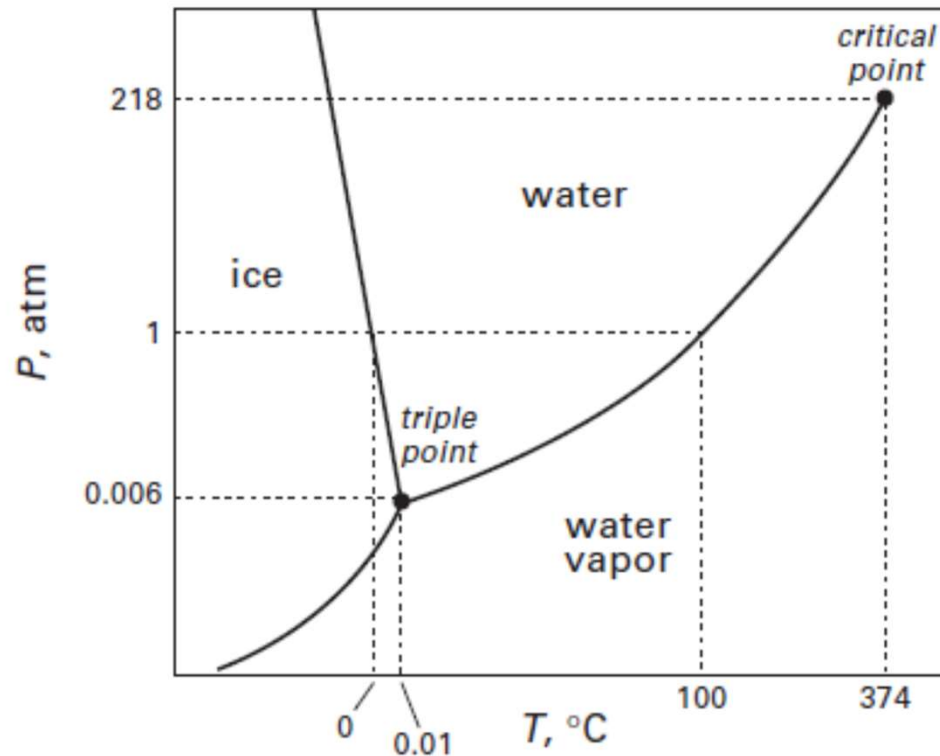


Figure 4.2 Phase diagram for H<sub>2</sub>O.

$$F=C-P+2$$

C= 1, μόνο H<sub>2</sub>O

Αν P= 1 (μέσα σε μία φάση-πάγος/ατμός/υγρό) τότε F=2.

Η σύσταση είναι μια, τότε μπορούμε να μεταβάλουμε μόνο μια εκ των T και P και έχουμε π.χ. πάγο για ένα εύρος T και P.

Αν P=2, τότε F=1, τότε μόνο πάνω στις γραμμές νερού-πάγου, πάγου-ατμού, ατμού-υγρού έχουμε

καθορισμένα P για συγκεκριμένα T  
Αν P=3, τότε F= 0, τότε μόνο για ένα σημείο (ΤΡΙΠΛΟ) για συγκεκριμένη σύσταση θα έχουμε συγκεκριμένο T και P.

## Δεδομένα Ισορροπίας

**Table 4.1** VLE Data for Three Binary Systems at 1 atm Pressure

**a. Water (A)–Glycerol (B) System**

$$P = 101.3 \text{ kPa}$$

Data of Chen and Thompson, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 471 (1970)

Temperature, °C	$y_A$	$x_A$	$\alpha_{A,B}$
100.0	1.0000	1.0000	
104.6	0.9996	0.8846	333
109.8	0.9991	0.7731	332
128.8	0.9980	0.4742	544
148.2	0.9964	0.3077	627
175.2	0.9898	0.1756	456
207.0	0.9804	0.0945	481
244.5	0.9341	0.0491	275
282.5	0.8308	0.0250	191
290.0	0.0000	0.0000	

Προσοχή στις τιμές του  $\alpha_{AB}$  για μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές

## Δεδομένα Ισορροπίας

### b. Methanol (A)–Water (B) System

$$P = 101.3 \text{ kPa}$$

Data of J.G. Dunlop, M.S. thesis, Brooklyn Polytechnic  
Institute (1948)

Temperature, °C	$y_A$	$x_A$	$\alpha_{A,B}$
64.5	1.000	1.000	
66.0	0.958	0.900	2.53
69.3	0.870	0.700	2.87
73.1	0.779	0.500	3.52
78.0	0.665	0.300	4.63
84.4	0.517	0.150	6.07
89.3	0.365	0.080	6.61
93.5	0.230	0.040	7.17
100.0	0.000	0.000	



## Δεδομένα Ισορροπίας

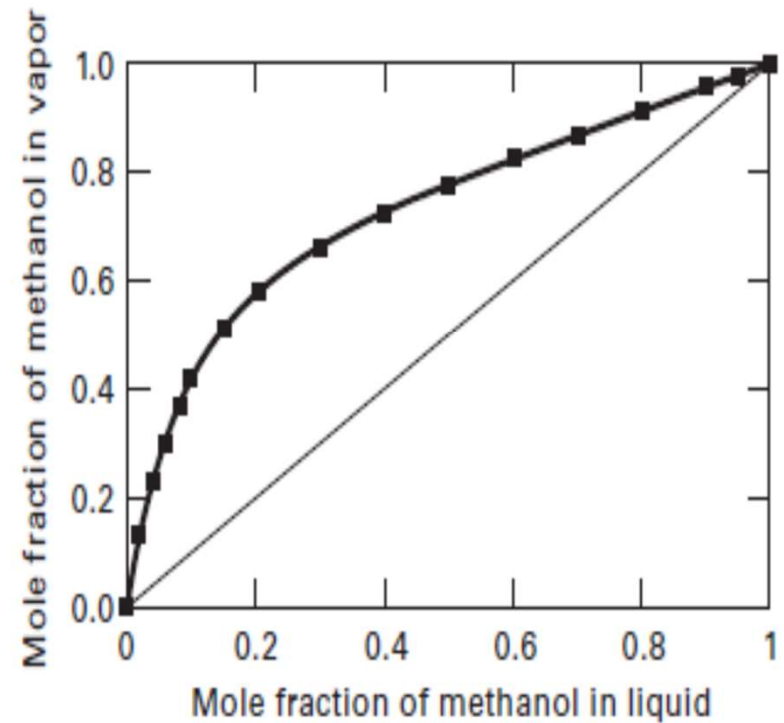
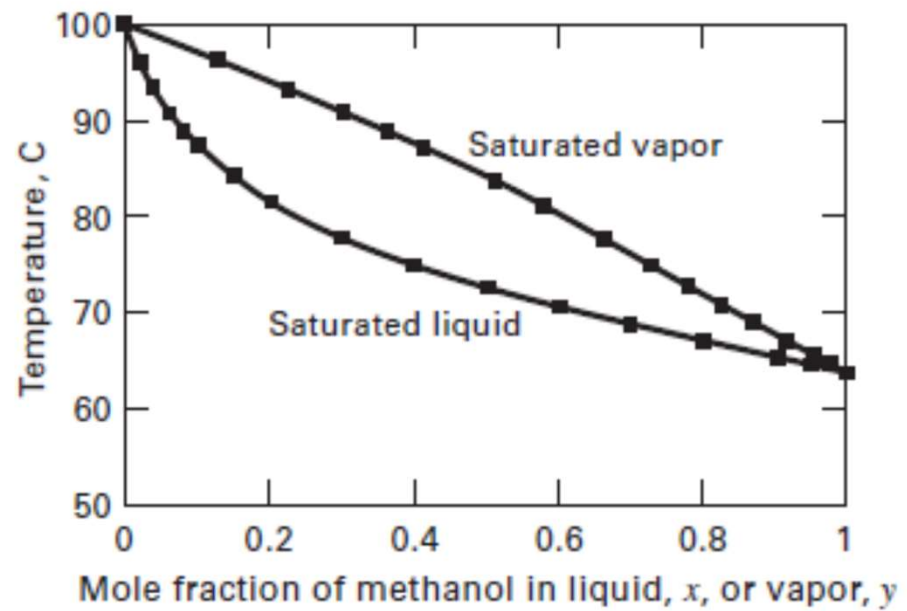
### c. *Para*-xylene (A)–*Meta*-xylene (B) System

$$P = 101.3 \text{ kPa}$$

Data of Kato, Sato, and Hirata, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 4, 305 (1970)

Temperature, °C	$y_A$	$x_A$	$\alpha_{A,B}$
138.335	1.0000	1.0000	
138.491	0.8033	0.8000	1.0041
138.644	0.6049	0.6000	1.0082
138.795	0.4049	0.4000	1.0123
138.943	0.2032	0.2000	1.0160
139.088	0.0000	0.0000	

## Διαγράμματα Ισορροπίας



# Διαγράμματα Ισορροπίας

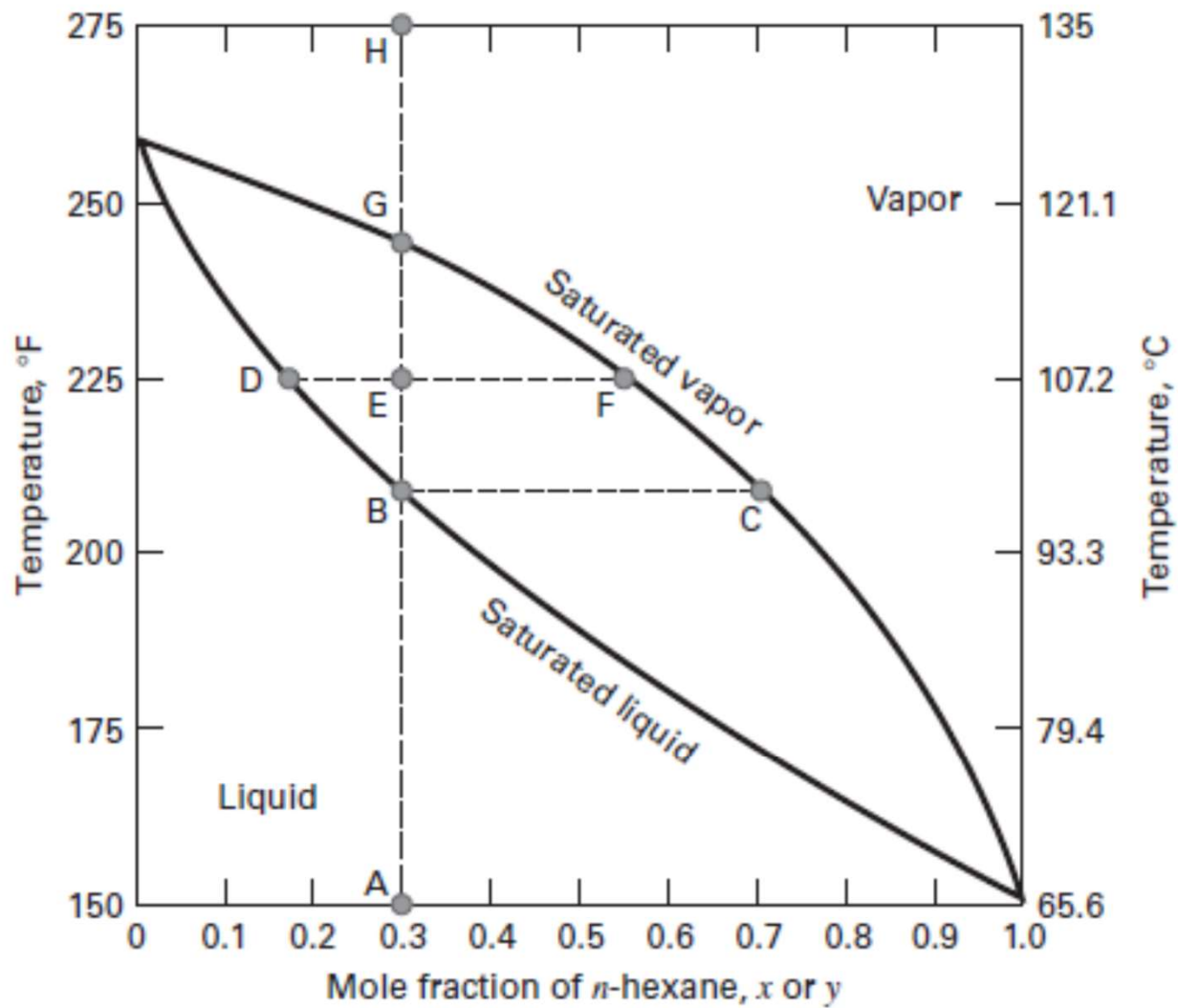


Figure 4.4  $T$ - $y, x$  phase equilibrium diagram for the *n*-hexane-*n*-octane system at 1 atm.

$V/L$   
=  $DE/EF$   
Κανόνας  
του μοχλού

# Διαγράμματα Ισορροπίας

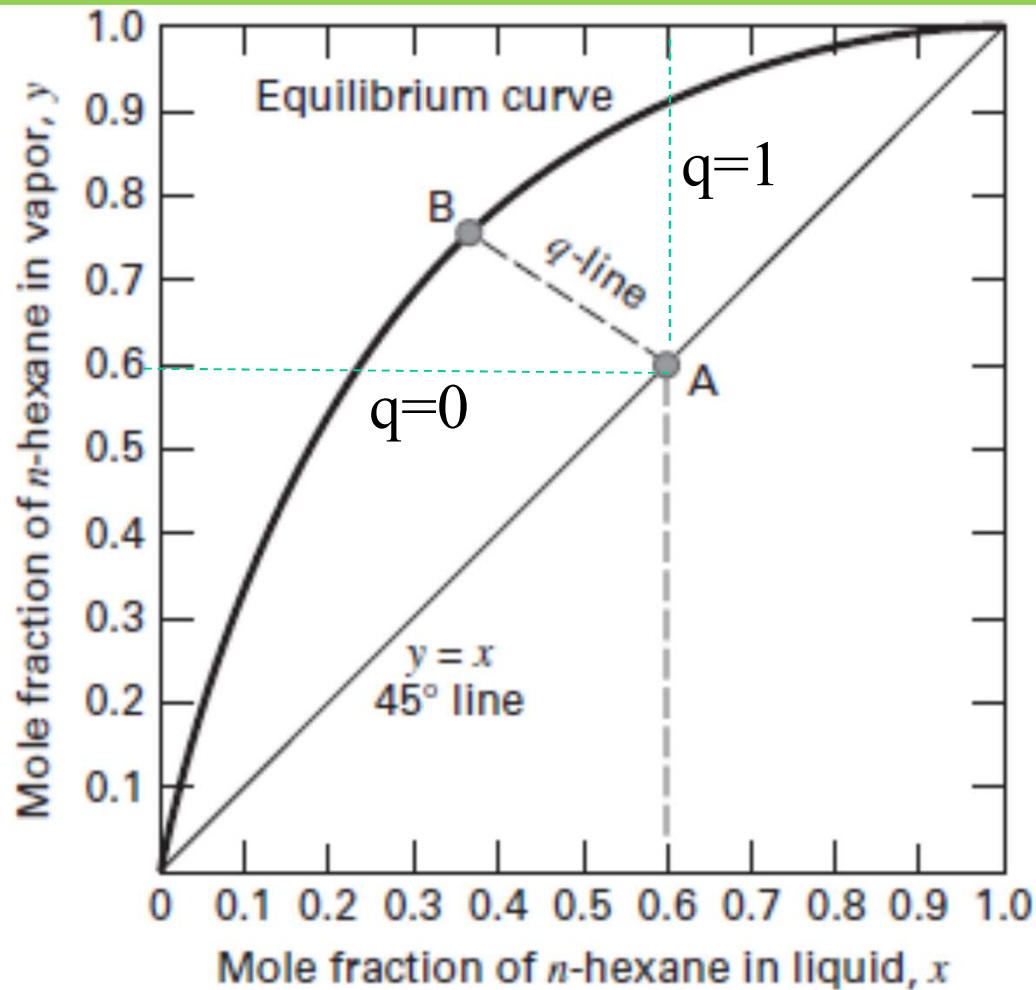
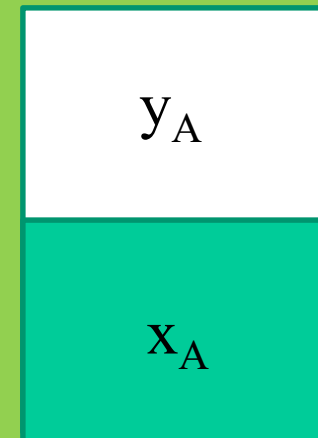


Figure 4.5  $y$ - $x$  phase-equilibrium diagram for the  $n$ -hexane- $n$ -octane system at 1 atm.

Γραμμή Τροφοδοσίας  
 $q$ -line

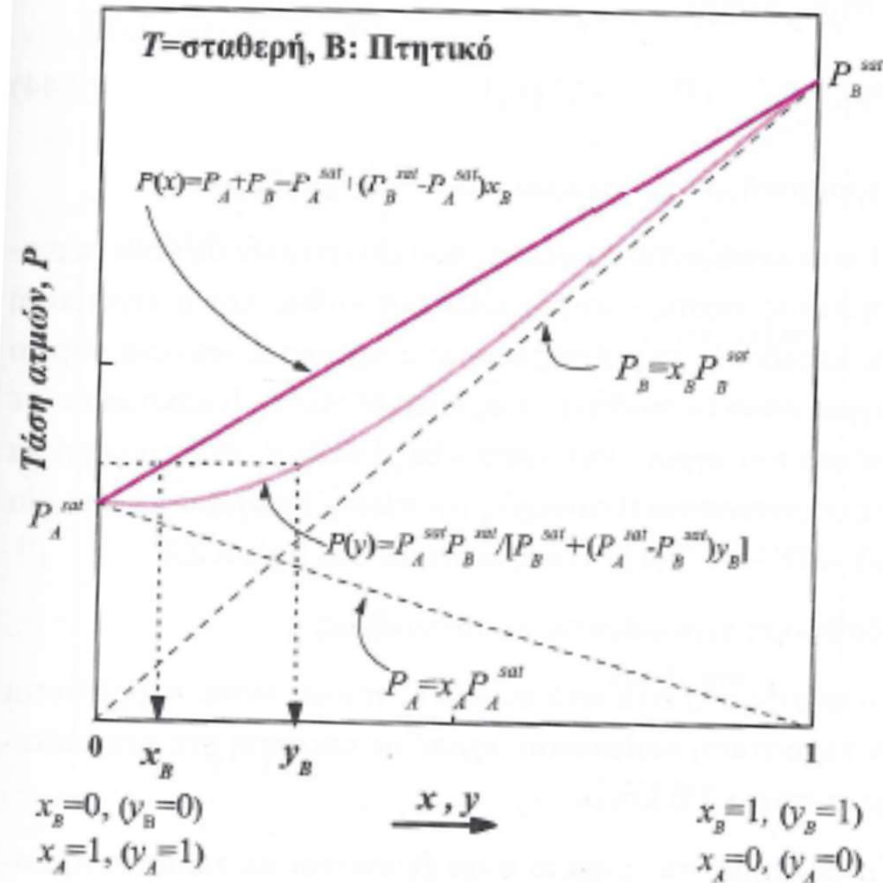
$$y_H = \underbrace{\left[ \frac{(V/F)-1}{(V/F)} \right]}_{q} x_H + \left[ \frac{1}{(V/F)} \right] z_H$$

$q=1$ , υπόψυκτο υγρό  
 $q=0$ , κορεσμένος ατμός



# Διαγράμματα Ισοροπίας

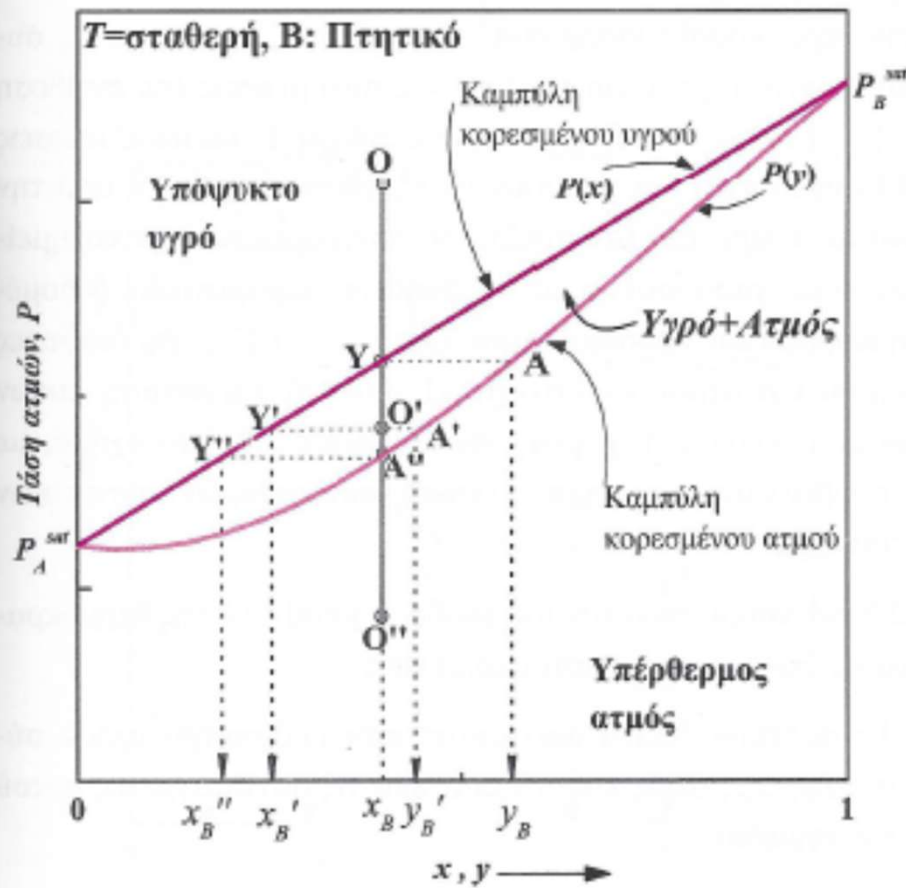
$$P_A = y_A P \Rightarrow y_A = \frac{P_A}{P} \Rightarrow \frac{y_A}{x_A} = 1/[x_A + x_B (P_B^{sat} / P_A^{sat})] \quad (2.43)$$



**Σχήμα 2.3:** Διάγραμμα τάσης ατμών ( $P$ ) έναντι σύστασης ( $x, y$ ) σε σταθερή  $T$ , για ιδανικό δυαδικό μίγμα ( $A, B$ ). Θεωρήσαμε το  $B$  να αντιπροσωπεύει το πλέον πτητικό συστατικό του μίγματος.

# Διαγράμματα Ισορροπίας

$$\frac{n_{υγρού}}{n_{ατμού}} = \frac{\overline{O'A'}}{\overline{O'Y'}} \quad (2.45)$$



**Σχήμα 2.4:** Ισόθερμη μεταβολή πίεσης και κανόνας μοχλού στο διάγραμμα P έναντι (x,y)

## Αζεοτροπικά μίγματα- Αποκλίσεις από τον Νόμο του Raoult

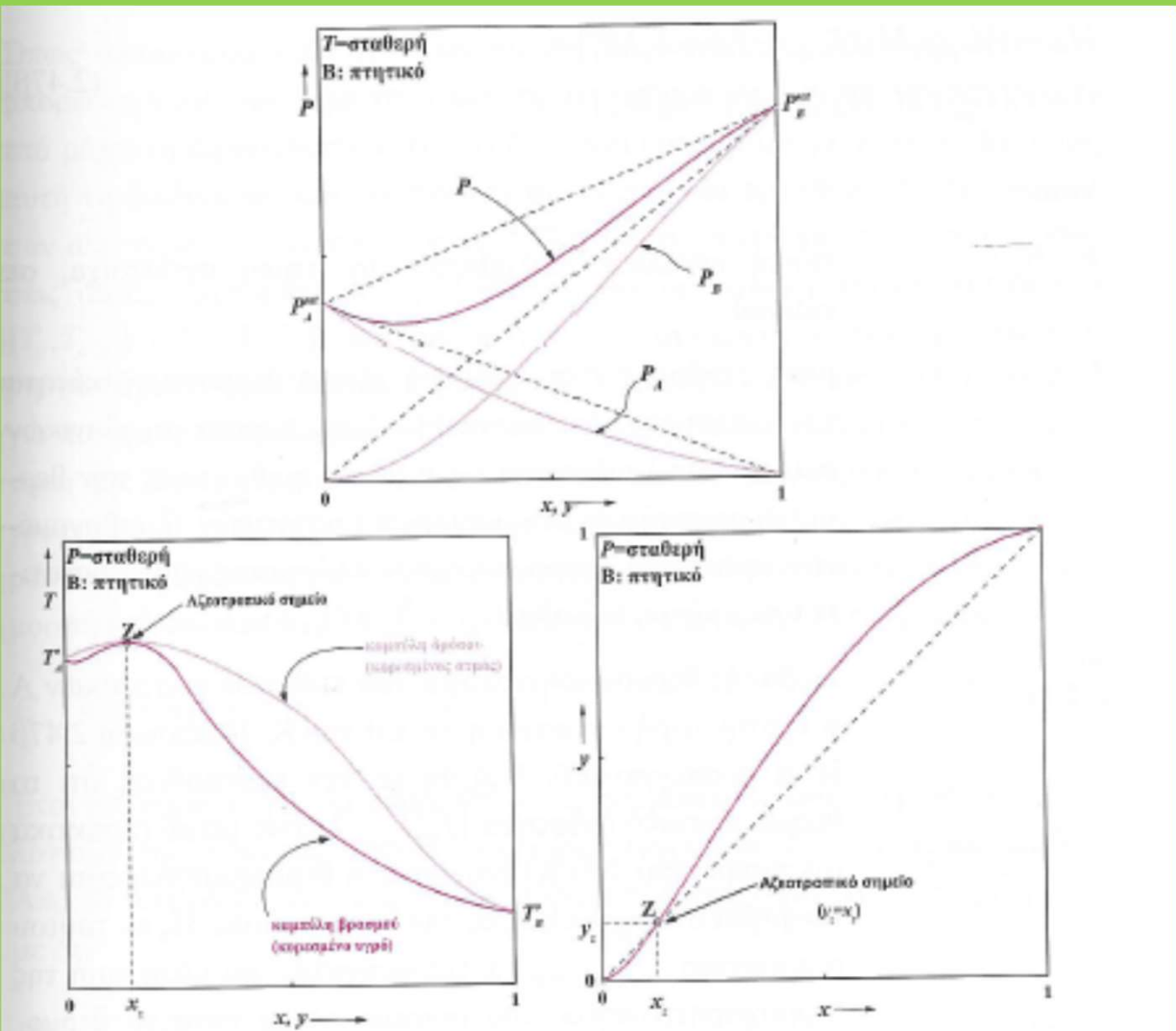
$$k_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{P_A / P}{P_A / P_A^o} = \frac{P_A^o}{P} \quad \text{Ιδανικά διαλύματα}$$

Η τάση ατμών του διαλύματος εμφανίζει

- μέγιστο (θετική απόκλιση) ή
- ελάχιστο (αρνητική απόκλιση)

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{P_A / P}{P_A / (\gamma_{A,L} P_A^o)} = \frac{(\gamma_{A,L} P_A^o)}{P} \quad \text{Πραγματικά διαλύματα}$$

# Αζεοτροπικά μίγματα- Αποκλίσεις από τον Νόμο του Raoult, Αρνητική απόκλιση- ελάχιστο στην τάση ατμών –μέγιστο στο σημείο βρασμού

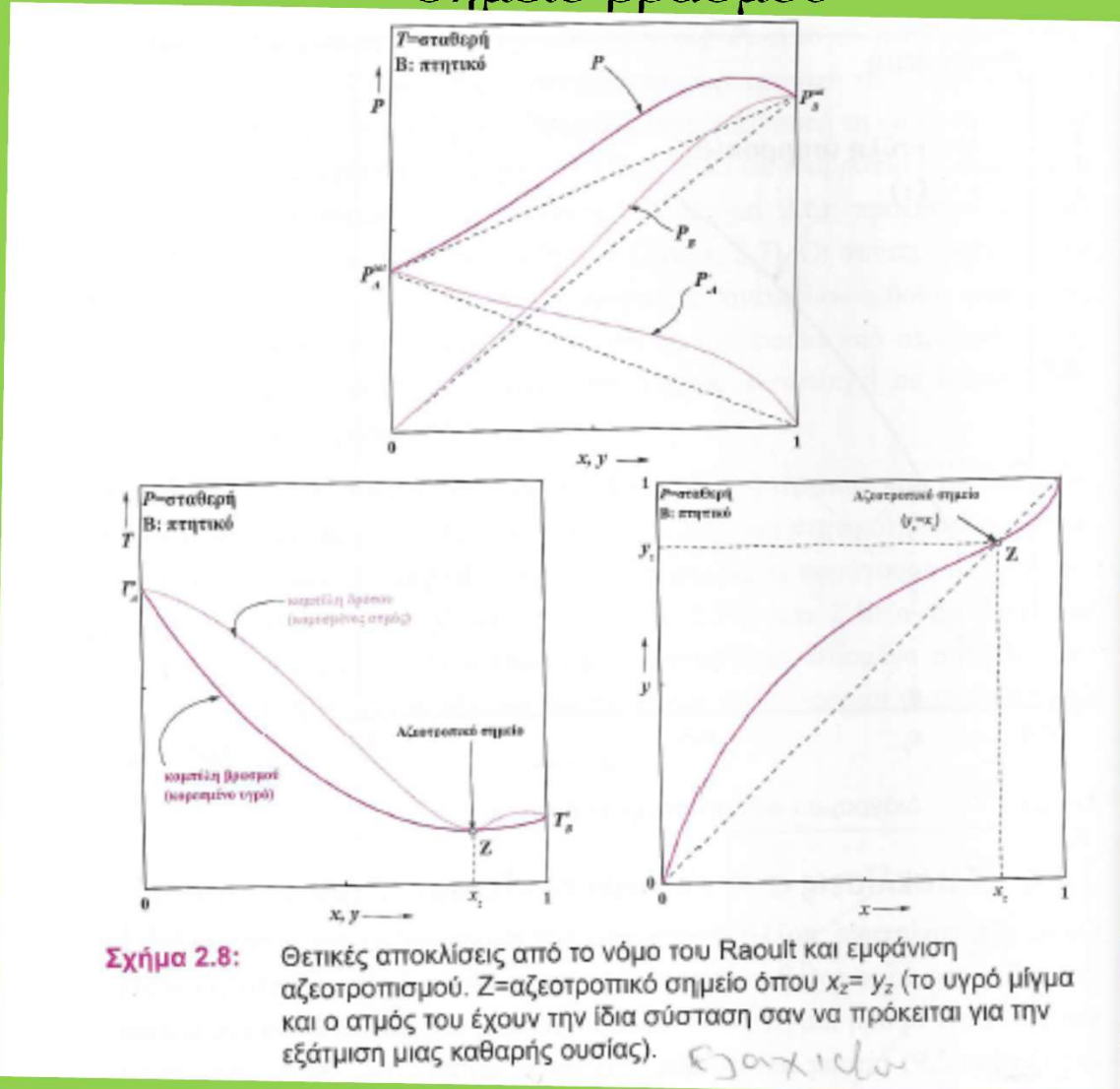


**Σχήμα 2.9:** Αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και εμφάνιση Αζεοτροπισμού.

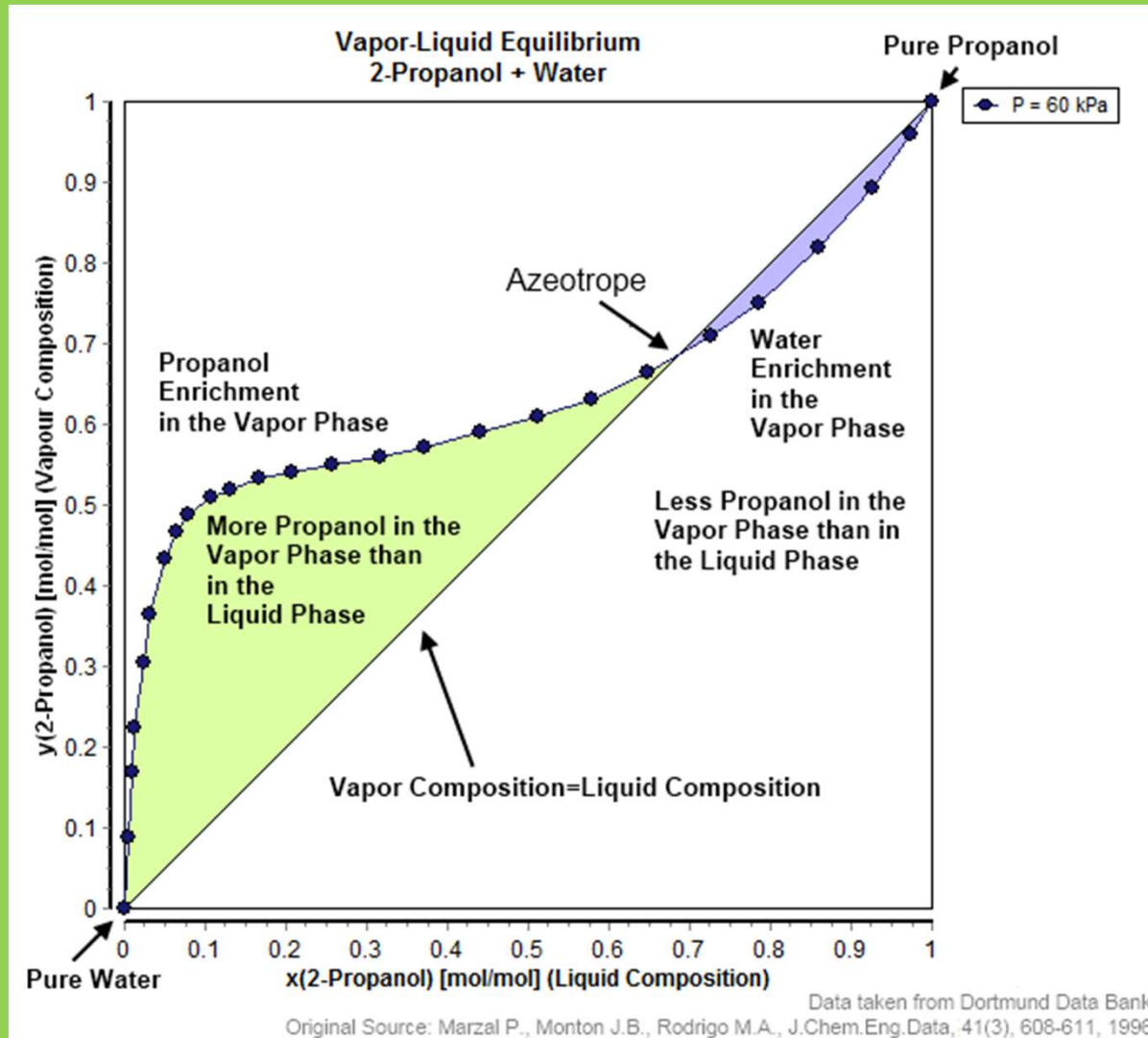


# Αζεοτροπικά μίγματα- Αποκλίσεις από τον Νόμο του Raoult

## Θετική απόκλιση- μέγιστο στη τάση ατμών- ελάχιστο στο σημείο βρασμού

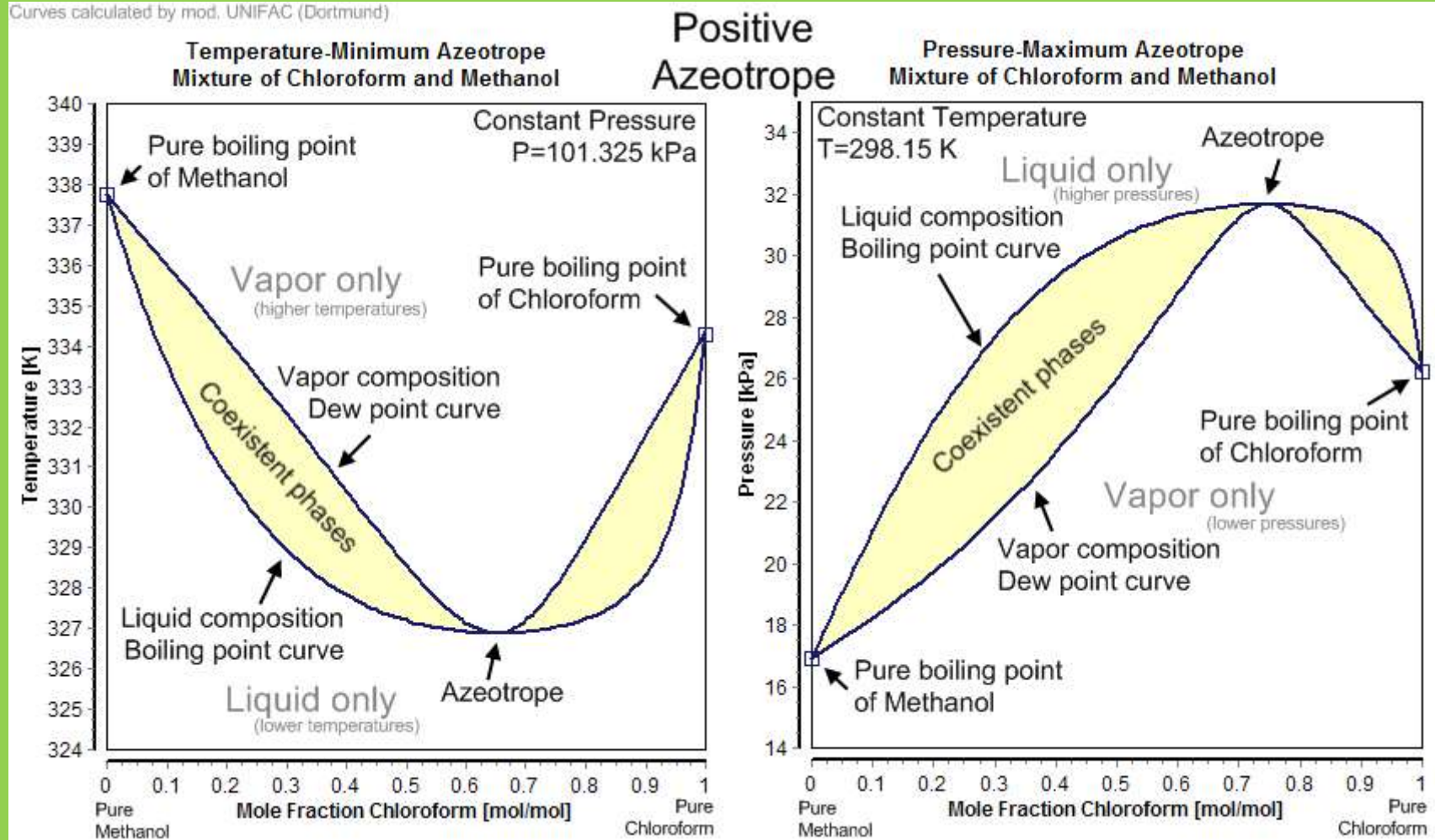


# AZEOTROPICKA ΜΙΓΜΑΤΑ



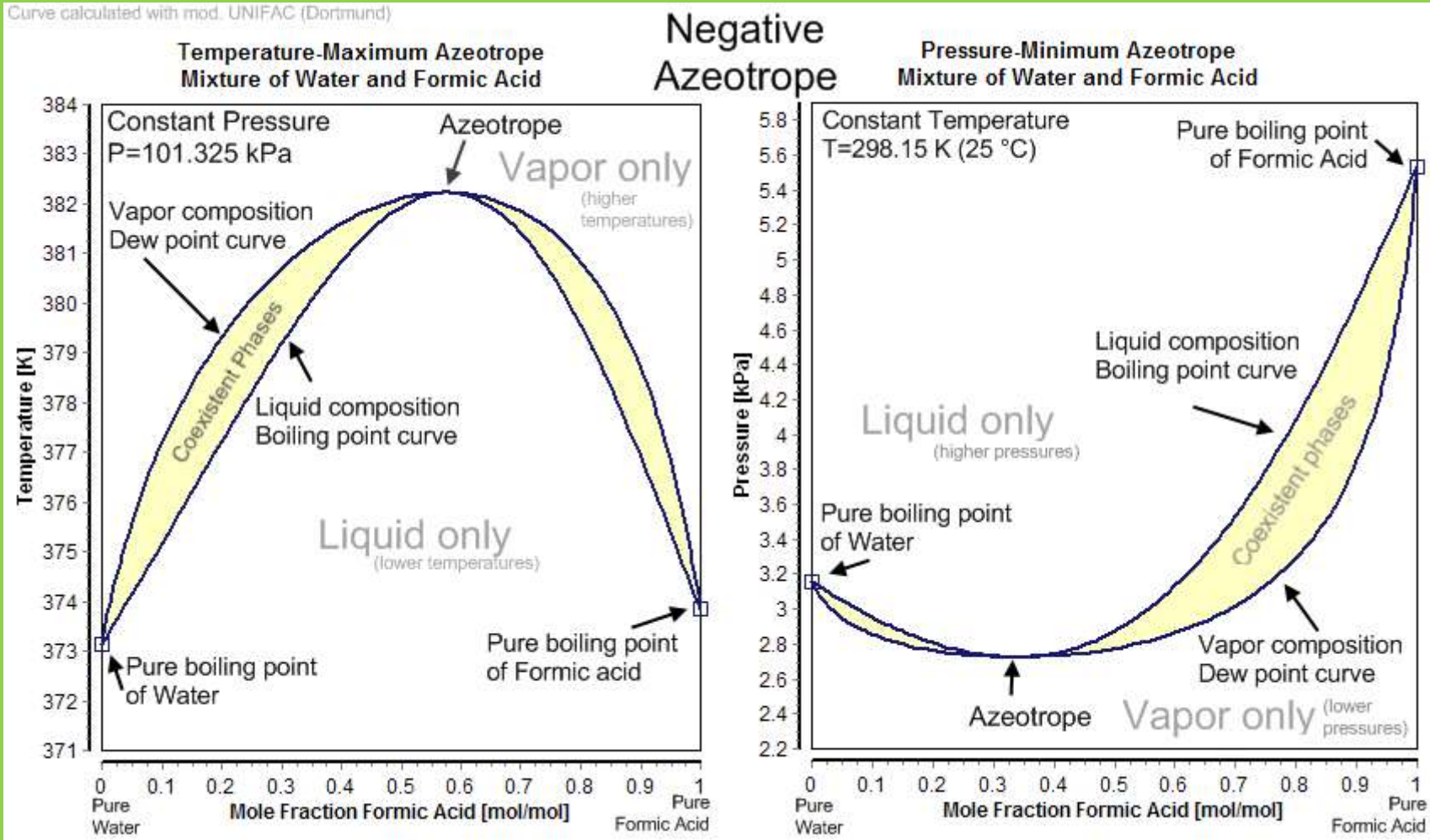
# AZEOTROPİKA MİĞMATA

Curves calculated by mod. UNIFAC (Dortmund)

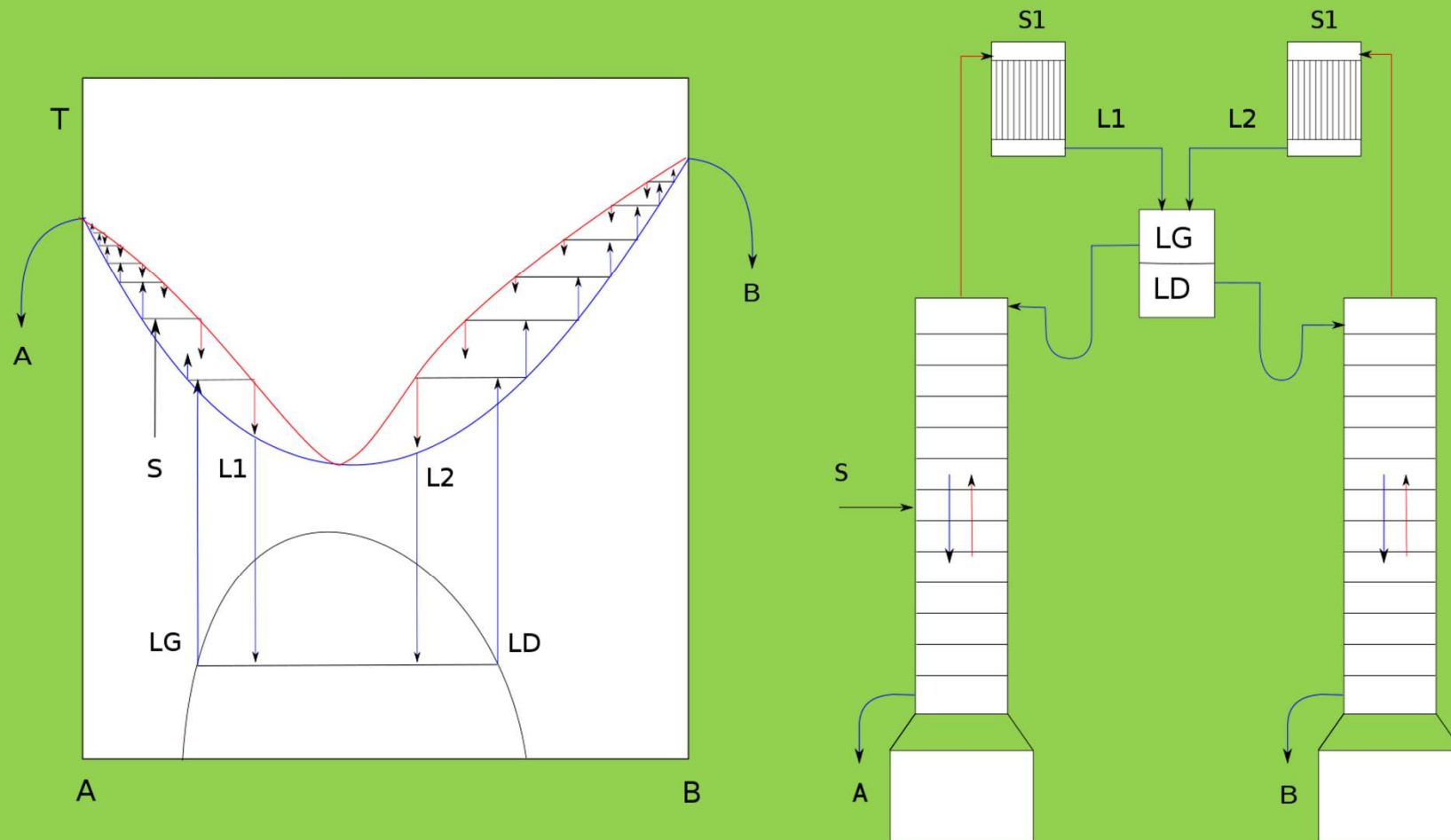


# AZEOTROPİKA MİĞMATA

Curve calculated with mod. UNIFAC (Dortmund)



# ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ



Phase diagram(left) and process flow diagram (right) of an apparatus for the azeotropic distillation with "material separation agent". In this case the phase diagram includes a zone where components are not miscible, so following the condensation of the azeotrope, it is possible to separate the liquid components through decantation.

# AZEOTROPİKA MİGMATA

in Fig. 1 and Table 1, respectively.

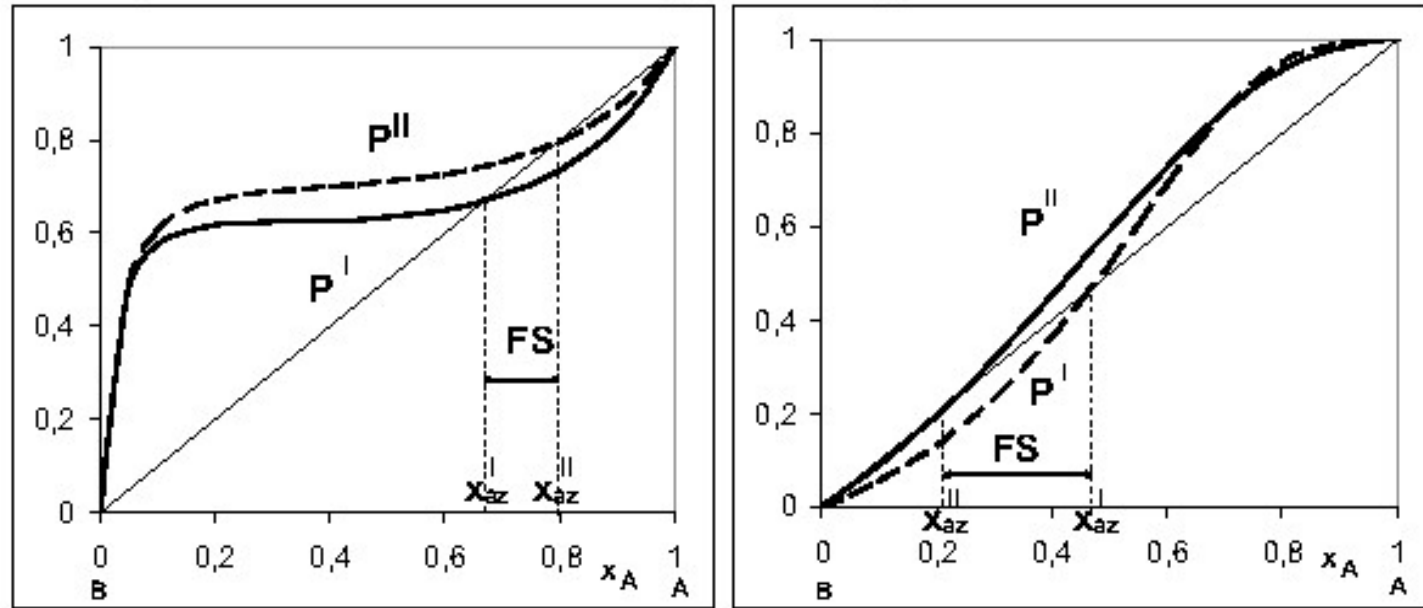


Fig. 1.  $y$ - $x$  diagrams of the mixtures  
 a. ethanol – toluene ( $P^I=0.1, P^{II}=1.1$  bar) **ethanol-toluene**  
 b. water- EDA ( $P^I=0.1, P^{II}=8.0$  bar) **water- ethylene-diamine**

Table 1. Data of azeotropes