

Φυσικές Διεργασίες

Δεύτερη Διάλεξη

Πέμπτη, 20 Μαρτίου 2008

1. Γενικά για την απόσταξη

Με απλά λόγια, είναι μια διεργασία διαχωρισμού υγρών μιγμάτων στα συστατικά τους που βασίζεται στη διαφορά πτητικότητας αυτών. Το μίγμα εξατμίζεται και οι ατμοί συμπυκνώνονται σε διαφορετικό σημείο της συσκευής ή εγκατάστασης. Το συμπύκνωμα αυτό είναι πλουσιότερο σε πτητικά συστατικά και λέγεται απόσταγμα. Το υγρό που δεν έχει εξατμιστεί είναι πλουσιότερο σε μη πτητικά συστατικά και λέγεται υπόλειμμα.

Κατηγορία: Φυσικός Διαχωρισμός (δε λαμβάνει χώρα σκοπίμως αντίδραση).

Πρόκειται για Διεργασία Διαχωρισμού, άρα πρέπει να δώσουμε ενέργεια (συγκεκριμένα, θερμότητα)

Κινητήρια Δύναμη είναι η διαφορά πτητικότητας σε συνδυασμό με θερμότητα.

Στις διεργασίες διαχωρισμού διακρίνουμε τον *παράγοντα διαχωρισμού* που σχετίζεται με την κινητήρια δύναμη και το μέσον διαχωρισμού. Το τελευταίο μπορεί να είναι υλικό (π.χ. κάποιος διαλύτης) οπότε μιλάμε για *έμμεσο διαχωρισμό* ή ενέργεια (θερμότητα) και τότε πρόκειται για *άμεσο διαχωρισμό*.

Για την απόσταξη:

- Παράγων Διαχωρισμού = διαφορά πτητικότητας
- Μέσον Διαχωρισμού = ενέργεια, άρα είναι *άμεσος* διαχωρισμός (δεν χρειάζεται προσθήκη άλλου υλικού).

Σε μια διεργασία απόσταξης μπορεί να διαχωρίζουμε δυαδικά μίγματα (δύο συστατικών), πολυσυστατικά μίγματα των οποίων έχουμε ακριβή γνώση της σύστασης ή ακόμη και πολύπλοκα μίγματα με πληθώρα συστατικών και άγνωστη ή και μεταβαλλόμενη εν γένει, ακριβή σύσταση (π.χ. αργό πετρέλαιο).

Η απόσταξη μπορεί να είναι συνεχούς ή ασυνεχούς λειτουργίας και διακρίνουμε επίσης αποστάξεις υψηλής και χαμηλής πίεσης.

Είδη απόσταξης.

- Απλή απόσταξη όπου έχουμε **μία** βαθμίδα διαχωρισμού και δεν υπάρχει **αναρροή** (δηλαδή δεν ανακυκλώνεται μέρος του προϊόντος). Πρόκειται για διεργασία **ομορροής**. Αυτό σημαίνει ότι τα δύο ρεύματα της υγρής και αέριας φάσης έρχονται σε επαφή καθώς κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση διαμέσου της συσκευής διαχωρισμού.
 - Διαφορική απόσταξη (ομορροή)
 - Απόσταξη ισορροπίας
 - Απόσταξη με υδρατμό
- Κλασματική απόσταξη όπου έχουμε **πολλές** διαδοχικές βαθμίδες και **αναρροή** αποστάγματος. Πράγματι, ένα μέρος του αποστάγματος που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης ως ατμός, επανυγροποιείται (συμπυκνώνεται) και στέλνεται πίσω στη στήλη. Πρόκειται για διεργασία **αντιρροής** επειδή τα ρεύματα της υγρής και της αέριας φάσης έρχονται σε επαφή κινούμενα αντίθετα το ένα προς το άλλο (ο ατμός όπως είναι φυσικό κινείται ανοδικά και το υγρό καθοδικά).

Η πιο σημαντική από τις παραπάνω διεργασίες ίσως είναι η κλασματική απόσταξη, π.χ. λόγω της χρήσης της στην πετρελαϊκή βιομηχανία, αλλά όχι μόνο.

Οι διατάξεις απλής απόσταξης είναι εύκολες στο σχεδιασμό και την κατασκευή τους αλλά περιορισμένων δυνατοτήτων ως προς τη διαχωριστική τους ικανότητα. Αυτό συνεπάγεται την ανάγκη για διαδοχικές **βαθμίδες**, δηλαδή το προϊόν μιας συσκευής τροφοδοτεί μία δεύτερη συσκευή κ.ο.κ. μέχρι να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός διαχωρισμού.

Μελετώντας τις απλές αποστάξεις και τους περιορισμούς τους κατανοούμε και την αναγκαιότητα

των κλασματικών αποστάξεων. Πράγματι, οι τελευταίες ενσωματώνουν πολλές διαδοχικές βαθμίδες σε μία συσκευή. Βέβαια, ακόμη και εδώ μπορεί να υπάρξει ανάγκη συνδυασμού περισσότερων αποστακτικών στηλών σε σειρά γιατί ο διαχωρισμός πολύπλοκων συστατικών με συστατικά παραπλήσιας πτητικότητας είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Τότε, από οικονομοτεχνική άποψη συμφέρει ο συνδυασμός περισσότερων στηλών γιατί ο διαχωρισμός με μία συσκευή απαιτεί την κατασκευή μιας τεράστιας, δύσχρηστης στη λειτουργία και συντήρηση στήλης.

Τόσο οι μέθοδοι απλής όσο και η κλασματική απόσταξη μελετώνται θεωρητικά με την παραδοχή της ισορροπίας μεταξύ ατμών – υγρού.

Αυτή δεν ισχύει απόλυτα στην πράξη αλλά βάζει τη βάση για να κατανοήσουμε την ιδανική περίπτωση και μετά με υπολογισμό του βαθμού απόδοσης (παρακάτω) υπολογίζουμε και πιο ρεαλιστικά τις παραμέτρους λειτουργίας.

Επομένως πρέπει να γίνει εισαγωγή στην **ισορροπία**.

2. Ισορροπία φάσεων

Γενικά περί ισορροπίας

Λέγοντας “ισορροπία” εννοούμε, με απλά λόγια, ότι έχουμε δύο φάσεις, μία υγρή και μία αέρια, σε επαφή μεταξύ τους και σε κατάσταση τέτοια όπου ο ρυθμός μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια είναι ίση με αυτόν από την αέρια στην υγρή. Όσα μόρια εξατμίζονται στη μονάδα του χρόνου, άλλα τόσα κατά μέσο όρο επανέρχονται στην υγρή φάση.

Έστω ένα απλό δυαδικό διάλυμα (π.χ. νερό και αμμωνία) ευρισκόμενο σε ισορροπία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν περιορίσουμε το διάλυμα σε ένα κλειστό δοχείο. Τότε οι ατμοί θα πληρώσουν το χώρο πάνω από την υγρή φάση μέχρι να επέλθει ισορροπία. Αυτό συμβαίνει επειδή όσο πιο πολλά είναι τα αέρια μόρια τόσο πιο πολλά θα επανέρχονται στο υγρό (ένα ποσοστό αυτών που βρίσκονται στην αέρια φάση). Στο τέλος έχουμε τόση αέρια ποσότητα ώστε τα μόρια που επανέρχονται στην υγρή φάση στη μονάδα του χρόνου είναι όσα και αυτά που εξατμίζονται. Αυτή είναι η ισορροπία.

Συστάσεις των φάσεων στην ισορροπία

Γενικά, τη σύσταση των υγρών την παριστάνουμε με x και τη σύσταση των αερίων με y , όπου αυτά παριστάνουν συνήθως γραμμομοριακά κλάσματα μεταξύ 0 και 1 (ή 0 και 100%).

Για δυαδικό μίγμα, αν δεν υπάρχει δείκτης στο σύμβολο, συνήθως δεχόμαστε ότι παριστάνουν το μοριακό κλάσμα του πιο πτητικού συστατικού.

Γενικά ισχύει

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

όπου n ο αριθμός των συστατικών και για δυαδικά προφανώς

$$x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1 \quad .$$

Στην κατάσταση ισορροπίας που περιγράψαμε, η ποσότητα (μάζα, μόρια) του ατμού έχει σταθεροποιηθεί, άρα και του υγρού. Αν υποθέσουμε ότι το ένα συστατικό είναι πιο πτητικό από το άλλο, τότε έχει και πιο γρήγορο ρυθμό εξατμίσης, δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό των δικών του μορίων φεύγει στην αέρια φάση και στην ισορροπία, ο ίδιος αριθμός επανέρχεται.

Αυτή η κατάσταση έχει δύο συνέπειες:

α) στη γενική περίπτωση η σύσταση του ατμού είναι διαφορετική από τη σύσταση του υγρού, στην ισορροπία

β) στην ισορροπία, οι συστάσεις ατμού και υγρού δε μεταβάλλονται.

Αυτό συνεπάγεται μία σταθερή σχέση μεταξύ των δύο συστάσεων της μορφής

$$y = f(x)$$

Επιπλέον, οι ρυθμοί μεταφοράς από τη μία φάση στην άλλη εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.

Η πίεση εξαρτάται από την ποσότητα ατμού στην οποία επήλθε ισορροπία και τον όγκο που κατέλαβε αυτός.

Π.χ. για τέλεια αέρια, θα είχαμε τη γνωστή σχέση

$$P = nRT/V$$

όπου P η πίεση του αερίου, n τα mol αυτού, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία και V ο όγκος που καταλαμβάνεται από το αέριο. Αυτό σημαίνει ότι για δεδομένη θερμοκρασία T ισχύει η σταθερή σχέση μεταξύ των συστάσεων την οποία μπορούμε να γράψουμε και ως εξής:

$$y = f(x; T)$$

όπου χρησιμοποιούμε το σύμβολο ; για να δείξουμε την παραμετρική εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Η κατανομή των συγκεντρώσεων ή συστάσεων σύμφωνα με την παραπάνω σχέση είναι η **γραμμή ισορροπίας** του συστήματος. Η γραφική παράσταση των γραμμών ισορροπίας είναι το **διάγραμμα ισορροπίας**.

Άρα, για δεδομένη θερμοκρασία, μία συγκεκριμένη σύσταση x του υγρού (υγρό κλάσμα πτητικού συστατικού), παίρνουμε αναγκαστικά μία συγκεκριμένη σύσταση y του ατμού (αέριο κλάσμα πτητικού συστατικού).

Αυτό είναι ειδική περίπτωση του κανόνα των φάσεων του Gibbs για τον καθορισμό των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος:

$$f + p = c + 2$$

όπου p είναι ο αριθμός των φάσεων (στερεές, υγρές, αέριες) στο σύστημα, c είναι ο αριθμός των συστατικών και f είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, δηλαδή των μεταβλητών που πρέπει να ορίσουμε για να προσδιοριστεί πλήρως το σύστημά μας.

Για δυαδικό σύστημα υγρού-ατμού έχουμε δύο βαθμούς ελευθερίας που μπορεί να είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του υγρού.

Γενικότερα, η σχέση της γραμμής ισορροπίας για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος γράφεται ως

$$y_i = f(x_i; \pi)$$

όπου με π παριστάνουμε το σύνολο των υπόλοιπων βαθμών ελευθερίας (συνθηκών ή άλλων συστάσεων) που καθορίζουν το σύστημα.

Σχετικά με τις συνθήκες: στο παραπάνω παράδειγμα (κλειστό δοχείο) είπαμε ότι η θερμοκρασία είναι δεδομένη επειδή έχουμε κλειστό κουτί. Συνήθως οι αποστάξεις γίνονται σε σταθερή και δεδομένη πίεση οπότε είναι η θερμοκρασία που καθορίζεται. Τότε θα γράψουμε

$$y = f(x; P)$$

Ιδανικά συστήματα

Η πιο απλή περίπτωση είναι αυτή όπου έχουμε αμελητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων τόσο του ίδιου συστατικού όσο και από διαφορετικά συστατικά. Για παράδειγμα, δεν έχουμε δεσμούς υδρογόνου, δεν έχουμε πολικά μόρια και επομένως δεν έχουμε έλξεις και απώσεις που οφείλονται στις ηλεκτροδιπολικές ή τετραπολικές ροπές των μορίων κλπ. Τότε, όσο περισσότερα μόρια του ενός συστατικού υπάρχουν στην υγρή φάση τόσο περισσότερα περιμένουμε να υπάρχουν και στην αέρια, σύμφωνα με μια σχέση της μορφής

$$y = mx \quad \text{ή} \quad x = y/m$$

όπου το m είναι ο **συντελεστής κατανομής**

Με βάση αυτή τη σχέση προκύπτει και ότι:

- Για ιδανικό διάλυμα ισχύει ο νόμος Raoult (μερική πίεση ατμού ανάλογη σύστασης υγρού)
- Για ιδανικό αέριο μίγμα ισχύει ο νόμος Dalton (μερική πίεση ανάλογη σύστασης αερίου)

και από το συνδυασμό τους προκύπτει γραμμική σχέση ισορροπίας όπου ο συντελεστής κατανομής είναι ίσος με τη μερική δια την ολική πίεση.

Αν έχουμε σταθερή θερμοκρασία, τότε η ολική πίεση είναι και αυτή συνάρτηση της σύστασης άρα ο συντελεστής κατανομής δεν είναι γενικά σταθερός, δηλαδή

$$y = m(x)x$$

Η καμπύλη που αποτελεί το διάγραμμα ισορροπίας σύμφωνα με την παραπάνω σχέση έχει τέτοιο σχήμα ώστε να είναι πάντα πάνω από την ευθεία $y = x$, εκφράζοντας το γεγονός ότι ο ατμός είναι πιο πλούσιος στο πτητικό συστατικό.

Τα παραπάνω ισχύουν και για πολυσυστατικά μίγματα (απλά θα γράψουμε x_i, y_i).

Το διάγραμμα ισορροπίας δυαδικού μίγματος έχει ως τετμημένη τη σύσταση του υγρού και ως τεταγμένη τη σύσταση του ατμού, εκφρασμένες σε όρους πηκτικού συστατικού.

Απόκλιση από την ιδανικότητα: τότε ο νόμος του Raoult αντικαθίσταται από τον κανόνα Lewis-Randal, δηλαδή οι πιέσεις αντικαθίστανται από τις πηκτικότητες (τάσεις διαφυγής).

Για να αποσαφηνίσουμε τις βασικές έννοιες θα μελετήσουμε κατά κύριο λόγο την ιδανική περίπτωση.

3. Κλασματική απόσταξη

Η περιγραφή της στήλης και των βασικών ρευμάτων μπορεί να συνοψιστεί στο συνοδευτικό σχήμα.

Βασική παραδοχή

Κατά την ανάλυση μιας στήλης κλασματικής απόσταξης δεχόμαστε ότι σε κάθε βαθμίδα (δίσκο) υπάρχει ισορροπία ατμού – υγρού. Με αυτή την παραδοχή υπολογίζουμε το θεωρητικό αριθμό βαθμίδων της στήλης. Στην πράξη, ο χρόνος επαφής ατμού-υγρού σε μια στήλη είναι περιορισμένος, ενώ η επίτευξη τέλει ισορροπίας απαιτεί θεωρητικά άπειρο χρόνο. Γι' αυτό κάθε πραγματική βαθμίδα έχει περιορισμένη απόδοση σε σχέση με την αντίστοιχη θεωρητική και οι απαιτούμενες πραγματικές βαθμίδες είναι περισσότερες από τις θεωρητικές, δηλαδή ο αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων είναι ένα κάτω φράγμα.

Ισοζύγια

Για την ανάλυση και το σχεδιασμό μιας αποστακτικής στήλης θα χρειαστεί σχεδόν πάντα να υπολογίσουμε ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Επειδή δεν έχουμε χημική αντίδραση, σε μόνιμη κατάσταση, αυτά ανάγονται στο απλό σκεπτικό

$$\text{Άθροισμα Εισερχομένων} = \text{Άθροισμα Εξερχομένων}$$

είτε για ολόκληρη τη στήλη είτε για οποιοδήποτε επιμέρους τμήμα της. Για να καταστρώσουμε τα ισοζύγια μάζας πρέπει να εντοπίσουμε τα διάφορα εισερχόμενα, διερχόμενα και εξερχόμενα ρεύματα. Με βάση και το συνοδευτικό σχήμα διακρίνουμε μεταξύ άλλων:

- Ρεύμα εισόδου (πλευρικό) ή τροφοδοσία: μπορεί να είναι υπόψυκτο ή κορεσμένο υγρό, μίγμα υγρού και ατμού, κορεσμένος ή υπέρθερμος ατμός.
- Ρεύμα βάσης: προϊόν βάσης ή υπόλειμμα (υγρό) που έχει περάσει από ψυγείο νερού
- Ρεύμα κορυφής: προϊόν κορυφής ή απόσταγμα (υγρό, συμπύκνωμα) που έχει περάσει από συμπυκνωτήρα (από την κορυφή της στήλης βγαίνει ως ατμός)
- Ρεύμα αναρροής συμπυκνώματος κορυφής για επίτευξη μεγαλύτερης καθαρότητας καθώς και για τροφοδοσία υγρού από την κορυφή προς τα κάτω (επειδή η τροφοδοσία της στήλης ακόμη και αν περιέχει υγρό, βρίσκεται κάπου στη μέση).
- Ρεύμα αναρροής προϊόντος βάσης που έχει επανατμηποιηθεί, ώστε να υπάρχει ρεύμα ατμού στο εσωτερικό της στήλης.
- Στο εσωτερικό της στήλης: ανερχόμενο ρεύμα ατμού και κατερχόμενο ρεύμα συμπυκνώματος (υγρού) – θεωρούμε ότι έρχονται σε ισορροπία. Αριθμούνται σύμφωνα με τον δίσκο από τον οποίο εξέρχονται.

Τα στάδια σχεδιασμού μιας αποστακτικής στήλης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Εύρεση δεδομένων ισορροπίας
- Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων
- Υπολογισμός βαθμού απόδοσης και πραγματικών δίσκων
- Υπολογισμός υδραυλικών στοιχείων (διάμετροι, στοιχείων δίσκου κτλ).