

Τώρα που τρέξαμε τη στήλη με σχετικά καλές μετρήσεις νομίζω κατάλαβα και εγώ περισσότερα για την απορρόφηση. Οπότε ακολουθήστε λίγο τη σκέψη μου και ελπίζω να βγάζω νόημα.

Το ερώτημα που λέει να συγκρίνετε την κλίση που παίρνουμε από τις γραμμομοριακές παροχές L και G με την κλίση που παίρνουμε από τις συστάσεις των γραμμομοριακών παροχών x,y πιστεύω μπερδεύει λίγο καθώς **δε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλίση της γραμμής λειτουργίας που προορίζεται για την ανάλυση απορρόφησης με βαθμίδες στην ανάλυση μεταφοράς μάζας που έχουμε στα πληρωτικά υλικά γιατί πρόκειται για τελείως διαφορετική προσέγγιση**. Εδώ νομίζω με μπερδεψε ένα άρθρο που διάβασα που έλεγε ότι «In packed bed absorption, the operation line from tray column analysis is not directly applicable due to the continuous vapor-equilibrium curve of packed columns, which differs from the discrete points of vapor liquid equilibrium in tray columns». Αυτό που θα διαφέρει είναι πιθανώς η κλίση της γραμμής λειτουργίας κατά μήκος της στήλης καθώς δε θα είναι απλά μια γραμμή όπως στα αραιά διαλύματα σε στήλη με βαθμίδες. Παρόλα αυτά, το συνολικό ισοζύγιο για το CO₂ στη στήλη θα πρέπει να ικανοποιείται αφού δεν χάνεται ή παράγεται CO₂ μέσα στη διεργασία μόνο αλλάζει φάση. Άρα: **$L x_{in} + G y_{in} = L x_{out} + G y_{out}$ (Αραιά διαλύματα)**. Από αυτό καταλαβαίνετε ότι οφείλει το **L/G** της διεργασίας μας να ταυτίζεται με τον λόγο των γραμμομοριακών κλασμάτων **$(y_{in} - y_{out})/(x_{out} - x_{in})$** που στο παράδειγμά μας διαφέρει αρκετά.

Αρχικά, το γραμμομοριακό κλάσμα του CO₂ στην είσοδο του υγρού (x_{top}) μπορεί να θεωρηθεί περίπου 0. Ακόμα και αν θεωρήσουμε ότι το νερό που τροφοδοτούμε είναι σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο, η τιμή που παίρνουμε είναι πολύ μικρή σε σχέση με την τιμή που μας δίνει η τιτλοδότηση. Συγκεκριμένα 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη ($2-2.7E-7$). Δεν αλλάζει σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα οπότε μπορεί να απλοποιηθεί στο 0.

Σε ένα παράδειγμα που κάναμε με μια ομάδα αυτές τις μέρες τα αποτελέσματα που πήραμε είναι τα παρακάτω:

$x_{top}=0$
 $x_{bottom}=0.000015$
 $y_{top}=0.0266$
 $y_{bottom}=0.05$

Και οι γραμμομοριακές παροχές που μετρήσαμε είναι:

$L=111 \text{ mol/min}$
 $G=1.69 \text{ mol/min}$

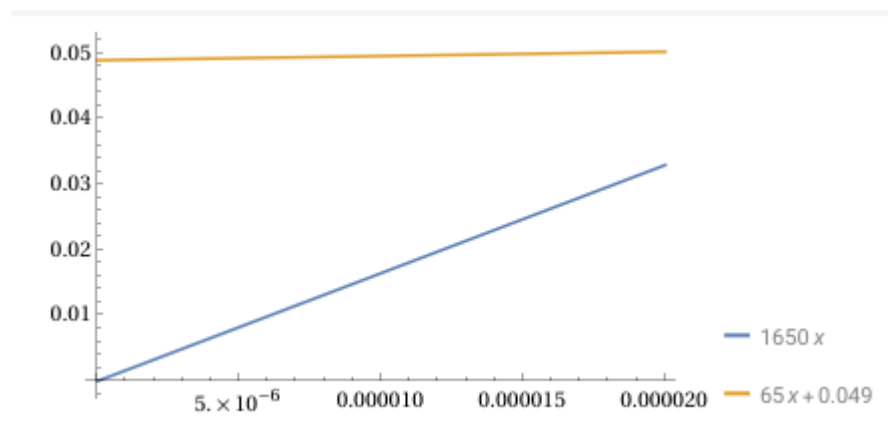
Τα οποία δίνουν $L/G=65$

Αν υπολογίσουμε την κλίση της εξίσωσης λειτουργίας από τα γραμμομοριακά κλάσματα όπως κάνουμε στην περίπτωση απορρόφησης με βαθμίδες, τότε θα έχουμε $(y_{bottom} - y_{top})/(x_{bottom} - x_{top})=1560$

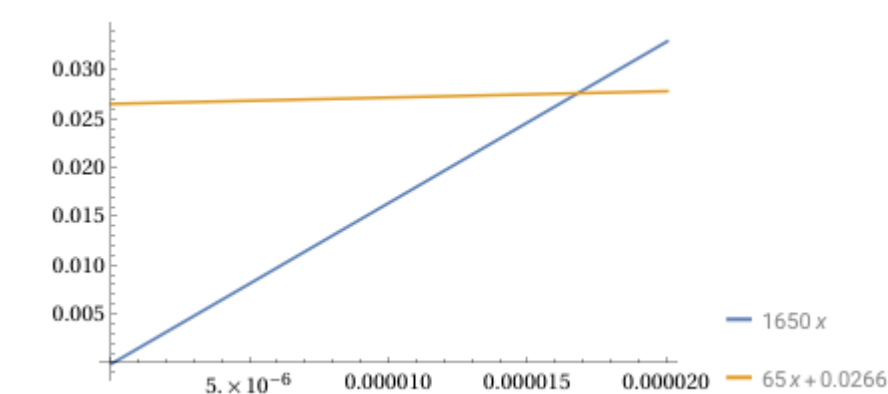
Επίσης από την ισορροπία νερού και CO₂ έχουμε σταθερά Henry 1.67E8 Pa και άρα $\gamma=1650x$, η εξίσωση ισορροπίας

Επίσης, οι δύο διεργασίες έχουν διαφορετική απόδοση γενικά με τα πληρωτικά υλικά να είναι γενικά πιο αποδοτικά στο ίδιο μήκος στήλης. Οπότε δε μπορούμε να μεταφράσουμε το L/G της διεργασίας μας σε μια διεργασία απορρόφησης με βαθμίδες και να πάρουμε το αποτέλεσμα που μας έδωσαν οι αναλύσεις (χρωματογραφία, τιτλοδότηση). Αν προσπαθούσαμε να ξεκινήσουμε από το σημείο πυθμένα και με κλίση L/G της περίπτωσης μας, τότε θα καταλήγαμε σε γραμμομοριακό κλάσμα εξόδου μεγαλύτερο και όχι αυτό που μας έδωσε η χρωματογραφία και συνεπώς χαμηλότερη απορρόφηση.

Οπότε αν ξεκινήσουμε από $\gamma=0.05$ και με κλίση L/G=65 δε θα καταφέρουμε να πάρουμε το γ που πήραμε στο εργαστήριο αλλά κάτι πολύ μεγαλύτερο ($\gamma_{top}=0.049$)

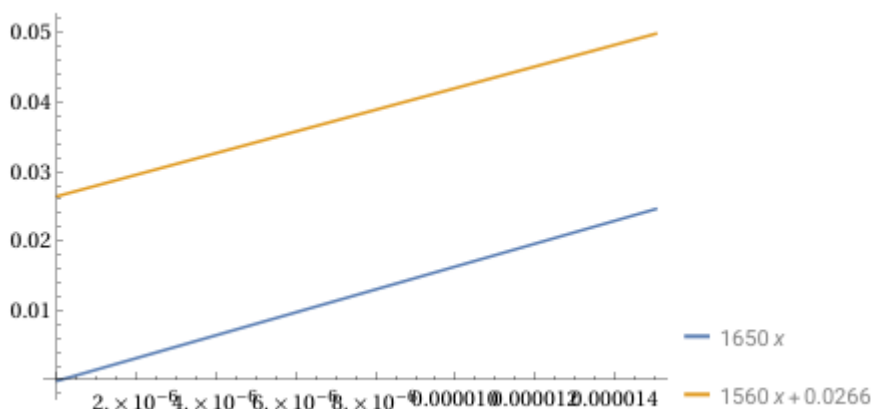


Όπως επίσης αν ξεκινήσουμε από το σημείο κορυφής που πήραμε στο εργαστήριο και με αυτήν την κλίση, πολύ σύντομα θα συναντήσουμε την γραμμή ισορροπίας η οποία θα μας αποτρέψει από το να πάμε σε μεγαλύτερα γ και να βρούμε το $\gamma=0.05$ που είχαμε στην άσκηση ως τροφοδοσία. Εκεί που η λειτουργία θα συναντήσει την ισορροπία θα δημιουργηθεί pinch point που θα απαγορεύσει να πάμε σε μεγαλύτερες συστάσεις (απειρισμός βαθμίδων)

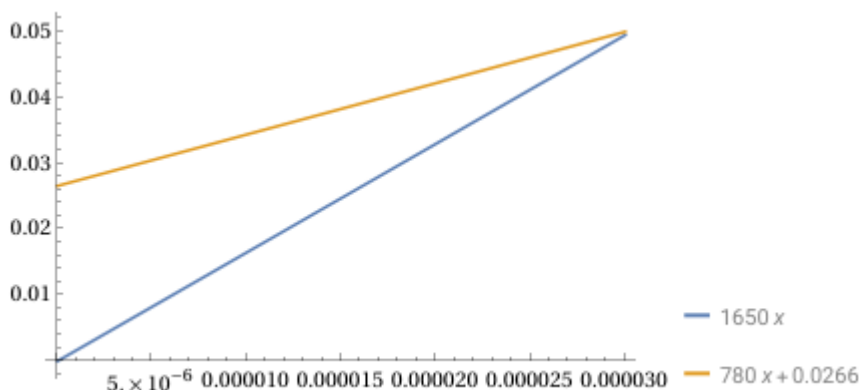


Οπότε με λίγα λόγια δε θα καταφέρουμε σε στήλη με βαθμίδες να χρησιμοποιήσουμε το L/G της διεργασίας μας και να πετύχουμε τον ίδιο βαθμό απορρόφησης γιατί η κλίση είναι πολύ μικρή. Θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μεγαλύτερη κλίση όπως ούτως ή άλλως.

Αν θέλουμε να πετύχουμε αυτήν την απορρόφηση με βαθμίδες, θα πρέπει αναγκαστικά να αυξήσουμε το L/G , δηλαδή να χρησιμοποιήσουμε περισσότερο διαλύτη σε σχέση με αέριο (περισσότερη σπατάλη διαλύτη). Για παράδειγμα αν χρησιμοποιήσουμε για κλίση της γραμμής λειτουργίας την κλίση που ορίζεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα που θέλουμε να πετύχουμε (y_{top} , x_{top} , y_{bottom} , x_{bottom}), τότε θα έχουμε γραμμή λειτουργίας με κλίση 1560. Αυτό δίνει το παρακάτω διάγραμμα.



Σε αυτό βλέπουμε ότι πετυχαίνουμε τους στόχους της διεργασίας με στήλη με μία βαθμίδα ισορροπίας περίπου, αλλά πολλές φορές μεγαλύτερο L/G σε σχέση με τη στήλη με πληρωτικά υλικά. Εδώ $L/G=1560$. Θα μπορούσαμε να βελτιώσουμε την εικόνα της διεργασίας αν μειώναμε λίγο την κλίση της γραμμής λειτουργίας και κρατάγαμε στους υπολογισμούς μας σταθερά τα γραμμομοριακά κλάσματα εκτός από το x_{bottom} το οποίο θα αυξηθεί. Έτσι θα αυξηθούν οι βαθμίδες ισορροπίας. Η οριακή περίπτωση (L/G_{min}) θα είναι εκεί που η λειτουργία θα τέμνει την ισορροπία στην σύσταση y_{bottom} . Αυτό στην περίπτωσή μας θα συμβεί για $x_{bottom}=0.00003$ και $L/G_{min}=780$, τα οποία μας δίνουν αυτήν την εικόνα:



Αυτή είναι οριακή περίπτωση όπου απειρίζονται οι βαθμίδες και άρα δεν είναι ρεαλιστική. Στην πραγματικότητα το L/G θα έπρεπε να είναι μεταξύ 780 και 1560 για να έχουμε από μία βαθμίδα ισορροπίας και πάνω. Άρα βλέπουμε ότι ακόμα και στην οριακή περίπτωση με άπειρες βαθμίδες, το L/G της διεργασίας αυτής είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από το L/G που χρησιμοποιήσαμε στην άσκηση με τα πληρωτικά υλικά το οποίο δείχνει την αποδοτικότητα της δεύτερης. Δεν έχει να κάνει τόσο με τη διαφορά στις αποδόσεις. Αφού το ισοζύγιο μάζας δεν κλείνει, τότε πάσα πιθανότητα υπάρχει σφάλμα στα γραμμομοριακά κλάσματα ή/και στις παροχές. Αν θεωρήσουμε ότι τα παροχόμετρα της διεργασίας μας είναι καλά βαθμονομημένα (Του νερού το τσέκαρα είναι μπαμ. Του αερίου δεν το τσέκαρα αλλά θα πρέπει να είναι τελείως off για να δίνει τόσο λάθος L/G που δεν νομίζω). Άρα το σφάλμα θα υπάρχει στα γραμμομοριακά κλάσματα. Σε αυτό μπορούν να συμβάλλουν 2 λόγοι. Υποεκτίμηση του διαλυμένου CO₂ στο νερό εξόδου και υποεκτίμηση του CO₂ από την αέρια χρωματογραφία. Υποεκτίμηση στην τιτλοδότηση βγάζει νόημα γιατί το ανθρακικό οξύ είναι ασταθές και γρήγορα διασπάται σε CO₂ και νερό, οπότε μπορεί να έχει εξατμιστεί μια ποσότητα μέχρι να ολοκληρωθεί η τιτλοδότηση. Η χρωματογραφική μέτρηση δε μπορώ να πω με σιγουριά προς τα που θα αποκλίνει γιατί έχει να κάνει με τη μέθοδο και τις βαθμονομήσεις που έχουν τρέξει τα παιδιά. Γενικά όμως θα βελτιώνεται η εικόνα αν αυξηθεί το x_{out} και το y_{out} , δηλαδή περισσότερο CO₂ απορροφημένο στο νερό και μεγαλύτερη σύσταση y_{out} , πιο κοντά σε αυτή της αρχικής σύστασης.

Η απροσδιοριστία στον λογάριθμο στο N_{OG} της διεργασίας (αρνητικό μέσα στο ln) που μπορεί να συναντήσετε οφείλεται σε παραβίαση της θερμοδυναμικής του συστήματος λόγω λάθος μετρήσεων. Η απροσδιοριστία χάνεται με αύξηση του L/G και αύξηση του y_{out} της διεργασίας. Άρα αν έχουμε παροχή αέρα πιο χαμηλή απ' ό,τι δείχνει το ροόμετρο ή η χρωματογραφική μέτρηση είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι μας έδειξε τότε φτιάχνει η εικόνα. Γενικά πάντως το σύστημα είναι αρκετά ευαίσθητο σε μεταβολές στις παροχές και συστάσεις και εύκολα δίνει απροσδιοριστίες.

Σε κάποιες ομάδες είπα ότι αν δεν βγαίνει το ισοζύγιο μπορούν να υπολογίσουν έμεσα την σύσταση x_{out} από το ισοζύγιο μάζας με το σωστό L/G. Αυτό μπορεί να οδηγήσει επίσης σε μη επιτρεπτές καταστάσεις. Στο παραπάνω π.χ. αν χρησιμοποιήσουμε το L/G=65 και άγνωστο το x_{out} τότε παίρνουμε $x_{out}=0.000356$. Αν ρίξουμε όμως μια ματιά στο διάγραμμα ισορροπίας, βλέπουμε ότι το σημείο (0.05, 0.000356) βρίσκεται κάτω από τη γραμμή ισορροπίας και άρα δεν μπορεί να επιτευχθεί τέτοιο σημείο. Οπότε μπορούμε μέχρι μόνο ένα σημείο να πάμε στα x και μετά πρέπει να πειράξουμε άλλες ποσότητες όπως το y_{out} ή το L/G.

Ένα τελευταίο που σκέφτομαι ότι μπορεί να παίξει ρόλο είναι η πίεση εσωτερικά στη στήλη, το οποίο θα επηρέαζε την ισορροπία. Αλλά ακόμα και στις μεγαλύτερες παροχές το p_{max} που μπορεί να σηκώσει είναι 0.1 bar οπότε δε νομίζω να ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για αλλαγές στην ισορροπία. Όλα όμως τα παραπάνω μπορεί να συμβάλλουν σε σφάλμα και εν τέλη να παίρνουμε κακά ισοζύγια μάζας και παραβιάσεις θερμοδυναμικής.

Ελπίζω με αυτές τις πληροφορίες να καταλάβετε καλύτερα μερικές έννοιες της απορρόφησης.