

Απόσταξη Μίγματος Αιθανόλης - Νερού

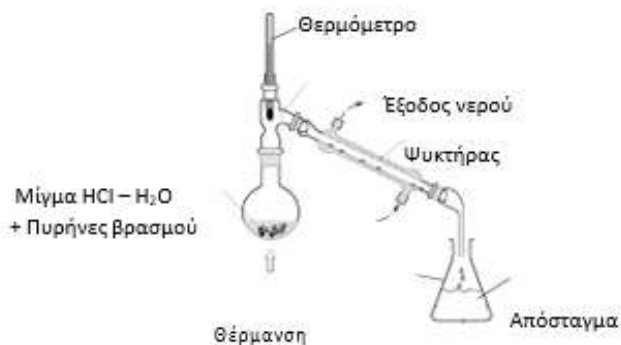
Βασική Θεωρία

Για τον διαχωρισμό ομογενούς μίγματος υγρών στα επιμέρους συστατικά του, ή και σε ομάδες συστατικών, χρησιμοποιείται η διαφορά της τάσης ατμών των συστατικών σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ή συνηθέστερα η διαφορά του σημείου ζέσεως των συστατικών σε συγκεκριμένη πίεση (ατμοσφαιρική ή και ελαττωμένη ή αυξημένη κατά περίπτωση), η δε διεργασία ονομάζεται απόσταξη.

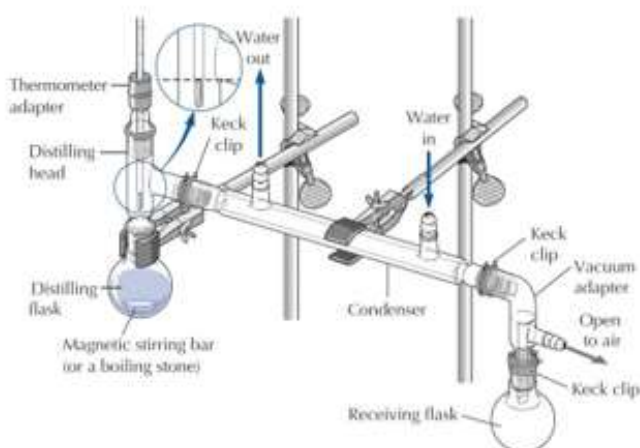
Σκοπός της απόσταξης είναι ο διαχωρισμός μέσω εξάτμισης υγρού μίγματος αναμίξιμων και πτητικών ουσιών στα επιμέρους συστατικά του ή σε ορισμένες περιπτώσεις, σε ομάδες συστατικών. Παραδείγματα απόσταξης αποτελούν ο διαχωρισμός μίγματος αλκοόλης και νερού στα συστατικά του, υγροποιημένου αέρα σε άζωτο, οξυγόνο και αργό, και αργού πετρελαίου σε βενζίνη, φωτιστικό πετρέλαιο, μαζούτ και λιπαντικά. Στηρίζεται στο ότι, κάθε υγρή ουσία βράζει στην ίδια πάντοτε θερμοκρασία για συγκεκριμένη πίεση. Κατά τη θέρμανση μίγματος υγρών με διαφορετικά σημεία ζέσεως, αυτά αποχωρίζονται από το διάλυμα διαδοχικά, ανάλογα με το σημείο ζέσεως τους. Το σημείο ζέσεως (σ.ζ.) ή σημείο βρασμού επηρεάζεται από την πίεση του χώρου όπου γίνεται η απόσταξη, γι' αυτό πάντοτε δίπλα στο σημείο ζέσεως πρέπει να αναφέρεται και η τιμή πίεσης του περιβάλλοντα χώρου.

Το προς απόσταξη υγρό κατά τη διάρκεια του βρασμού εξατμίζεται, και ο ατμός που παράγεται, περισυλλέγεται, ψύχεται και υγροποιείται ξανά. Σε μια διαδικασία απόσταξης η ποσότητα μάζας, η οποία εξατμίζεται και στη συνέχεια διέρχεται από τον ψυκτήρα όπου υγροποιείται και τελικά συλλέγεται, ονομάζεται απόσταγμα. Η ποσότητα μάζας, η οποία παραμένει στην υγρή φάση στον κλασματήρα ονομάζεται υπόλειμμα. Κατά την απόσταξη ενός υγρού, το αρχικό απόσταγμα καλείται κεφαλή, το τελευταίο ουρά και το ενδιάμεσο που αποτελεί τον κύριο όγκο του αποστάγματος, καλείται σώμα.

Μια απλή διάταξη απόσταξης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων τμημάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 1 και 2 που ακολουθούν.



Σχήμα 1. Απλή διάταξη απόσταξης.



Σχήμα 2. Τρόπος σύνδεσης τμημάτων αποστακτικής διάταξης.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου μίγματα υγρών ουσιών δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν στα συστατικά τους με απόσταξη, με αποτέλεσμα να συναποστάζουν με ορισμένη για κάθε μίγμα αναλογία. Οι ατμοί δηλαδή του αποστάγματος έχουν την ίδια σύσταση με το διάλυμα. Αυτά τα μίγματα ονομάζονται αζεοτροπικά, η δε αναλογία ονομάζεται αζεοτροπική, επειδή με το βρασμό δε μεταβάλλεται το σημείο ζέσης τους. Με αλλαγή της πίεσης κατά την απόσταξη παρατηρείται και μεταβολή της σύστασης του αζεοτροπικού μίγματος.

Το φαινόμενο της αζεοτροπίας εμφανίζεται σε μίγματα που προκύπτουν με την ανάμιξη δύο πλήρως αναμίξιμων υγρών κατά την οποία λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ενέργειας. Έτσι, μπορεί να ανταλλάσσεται μικρό ή μεγάλο ποσό ενέργειας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος τελικά.

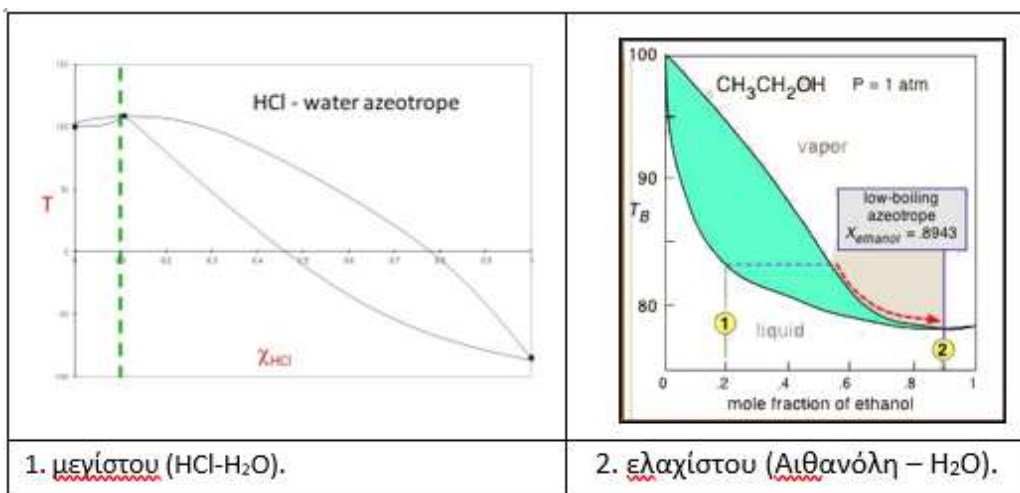
Αν ονομάσουμε τις ασκούμενες δυνάμεις Van derWaals μεταξύ των μορίων του υγρού 1 α_{1-1} , του υγρού 2 α_{2-2} , και των μορίων των δύο υγρών α_{1-2} , μπορούμε να έχουμε:

ΑΙΤΙΑ	ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
$\alpha_{1-2} \approx \sqrt{\alpha_{1-1} * \alpha_{2-2}}$	Μηδενική ή μικρή ανταλλαγή ενέργειας κατά την ανάμιξη	Ιδανικά ή περίπου ιδανικά διαλύματα
$\alpha_{1-2} < \sqrt{\alpha_{1-1} * \alpha_{2-2}}$	Απορρόφηση ενέργειας από εσωτερική ενέργεια και μετά από το περιβάλλον	Εμφάνιση αζεοτρόπου ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ
$\alpha_{1-2} > \sqrt{\alpha_{1-1} * \alpha_{2-2}}$	Έκλυση ενέργειας από εσωτερική ενέργεια και μετά στο περιβάλλον	Εμφάνιση αζεοτρόπου ΜΕΓΙΣΤΟΥ

ΑΖΕΟΤΡΟΠΑ ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ: Έχουν την ίδια σύσταση ατμών και υγρού στο ελάχιστο σημείο ζέσεως του διαγράμματος που απεικονίζει τους γεωμετρικούς τόπους των σημείων ζέσεως σε συνάρτηση με τη σύσταση του διαλύματος (πχ. αζεότροπο αιθανόλης – νερού).

ΑΖΕΟΤΡΟΠΑ ΜΕΓΙΣΤΟΥ: Έχουν την ίδια σύσταση ατμών και υγρού στο μέγιστο σημείο ζέσεως του διαγράμματος που απεικονίζει τους γεωμετρικούς τόπους των σημείων ζέσης συναρτήσεως της σύστασης του διαλύματος (πχ. αζεότροπο υδροχλωρίου – νερού).

Η απόσταση δεν είναι, επομένως, ο κατάλληλος τρόπος διαχωρισμού συστατικών αζεοτροπικών μιγμάτων. Με τη χρήση όμως άλλων μεθοδολογιών και τεχνικών είναι δυνατόν οι διαχωρισμοί αυτοί να επιτευχθούν. Μέθοδοι π.χ. όπως η εκλεκτική εκχύλιση, η υγρή χρωματογραφία, η εκλεκτική ρόφηση κ.α. μπορούν εφαρμοζόμενες υπό ανάλογες προϋποθέσεις, να επιλύσουν προβλήματα διαχωρισμών αζεοτροπικών μιγμάτων.

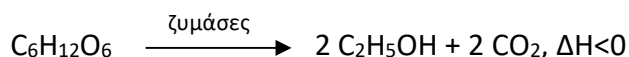


Σχήμα 3. Αζεοτροπικά μίγματα

Αντικείμενο της εργαστηριακής άσκησης είναι η παραλαβή μίγματος αιθανόλης – νερού (C₂H₅OH -H₂O) από κρασί.

Η αιθανόλη που περιέχεται στα αλκοολούχα ποτά παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση φυσικών σακχάρων από χυμούς φρούτων (κυρίως σταφυλιού). Η αλκοολική ζύμωση είναι η βασική διαδικασία στη μετατροπή του μούστου σε κρασί. Τα σάκχαρα (κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη) μετατρέπονται σε αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα και ενέργεια.

Η απλοποιημένη αντίδραση περιγράφεται ως εξής:



Η αντίδραση καταλύεται από ειδικά ένζυμα (ζυμάσες) που παράγονται από τους ζυμομύκητες (ζύμες) που βρίσκονται στο φλοιό του σταφυλιού και περνούν στο χυμό. Οι σπουδαιότερες ζύμες είναι στελέχη του μύκητα *Saccharomyces cerevisiae*.

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης ελευθερώνεται ενέργεια ίση περίπου με 120kJ/mol. Περίπου το ένα τρίτο της ενέργειας χρησιμοποιείται από τις ζύμες κυρίως για την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό τους και η υπόλοιπη ενέργεια προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας ζύμωσης.

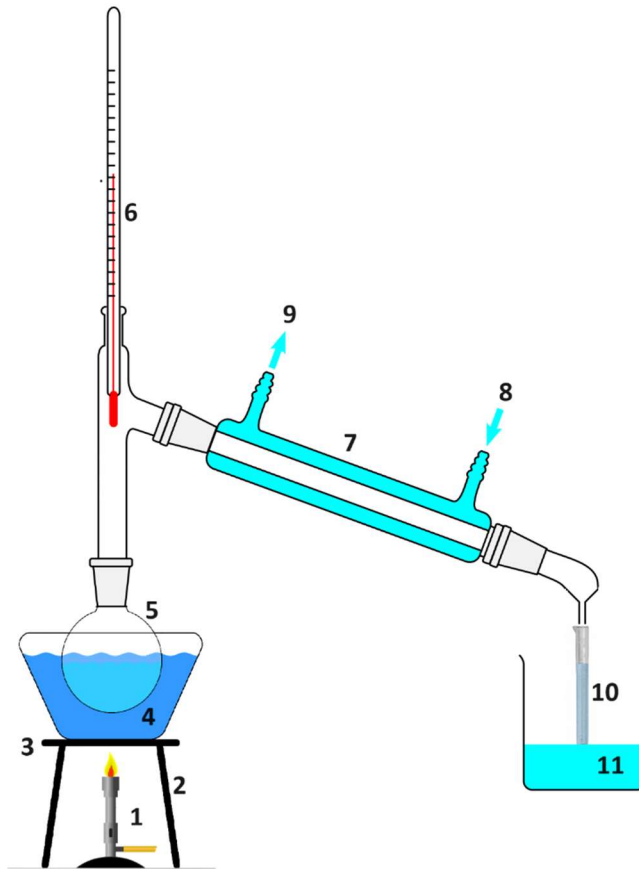
Η ζύμωση ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης έχει φτάσει σε επίπεδο που αδρανοποιεί τα ένζυμα (16- 18%v/v). Στο σημείο αυτό το παραγόμενο υδατικό διάλυμα σακχάρων, αιθανόλης, κλπ αποτελεί το κρασί (εάν το CO₂ δεν απελευθερωθεί έχουμε παραγωγή αφρώδους οίνου). Για την παραγωγή ποτών με υψηλότερο ποσοστό αιθανόλης απαιτείται απόσταξη.

Πειραματική διαδικασία
Αντιδραστήρια Όργανα - Συσκευές

Λύχνος Bunsen	Κλασματήρας
Μεταλλικός τρίποδας	Ψυκτήρας
Πυρίμαχο πλέγμα	Θερμόμετρο
Μεταλλικά στηρίγματα	ποτήρι ζέσεως 600 mL
Λαστιχένιοι σωλήνες	πυρήνες βρασμού
δοκιμαστικοί σωλήνες	κρασί εμπορίου
Ογκομετρικοί κύλινδροι (10 και 100 mL)	

Πειραματική πορεία

1. Τοποθετείται ένα ποτήρι ζέσεως 600mL σε πλέγμα επάνω σε τρίποδα
2. Συναρμολογείται η συσκευή απόσταξης σύμφωνα με το Σχήμα 3.
3. Ο κλασματήρας τοποθετείται μέσα στο ποτήρι ζέσεως
4. Ανοίγεται η παροχή νερού στον ψυκτήρα
5. Σε ένα προζυγισμένο ογκομετρικό κύλινδρο προστίθενται 75 mL εμπορικού κρασιού. Το διάλυμα ζυγίζεται ώστε να προσδιοριστεί η πυκνότητά του.
6. Αφαιρείται το θερμόμετρο και προστίθενται μερικοί πυρήνες βρασμού στον κλασματήρα.
7. Χρησιμοποιώντας χωνί με μακρύ στέλεχος, προστίθενται στον κλασματήρα τα 75mL κρασιού.
8. Επανατοποθετείται το θερμόμετρο.
9. Στην έξοδο της συσκευής τοποθετείται προζυγισμένος ογκομετρικός κύλινδρος των 10mL (ή προζυγισμένος δοκιμαστικός σωλήνας με ένδειξη όγκου 4mL).



Σχήμα 3. Διάταξη απόσταξης η οποία αποτελείται από: 1: λύχνο, 2: τρίποδα, 3:πλέγμα, 4: υδατόλουτρο, 5: κλασματήρα, 6: θερμομέτρο, 7: ψυκτήρα, 8: είσοδος νερού ψύξης, 9: έξοδος νερού ψύξης, 10: ογκομετρικό κύλινδρο, 11: παγόλουτρο

10. Ο ογκομετρικός κύλινδρος (ή δοκιμαστικός σωλήνας) είναι βυθισμένος σε παγόλουτρο για αποφυγή εξάτμισης της αιθανόλης.
11. Αφού η διάταξη εγκριθεί από τον υπεύθυνο επιβλέποντα, μεταφέρεται στο ποτήρι ζέσεως ποσότητα θερμού νερού έτσι ώστε η σφαιρική φιάλη να είναι βυθισμένη στο νερό και στη συνέχεια θερμαίνεται με λύχνο Bunsen (κατά τη διάρκεια της απόσταξης ενδέχεται να συμπληρώνεται ποσότητα θερμού νερού).
12. Καταγράφεται η θερμοκρασία κατά την οποία αρχίζει να αποστάζει το διάλυμα αιθανόλης.

13. Συλλέγεται απόσταγμα όγκου 4mL, καταγράφεται η θερμοκρασία και αλλάζει ο υποδοχέας του αποστάγματος. Το κλάσμα αυτό ζυγίζεται και μετράται ο όγκος του καθώς και η θερμοκρασία του.
14. Η διαδικασία συλλογής (βήμα 13) επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές ώστε να συλλεχθούν συνολικά 3 αποστάγματα των 4mL το κάθε ένα. Σε κάθε στάδιο καταγράφεται η θερμοκρασία.
15. Ως λήξη τους απόσταξης θεωρείται η στιγμή όπου έχουν συλλεγεί συνολικά 12 mL (3x4mL) διαλύματος.
16. Το εναπομείναν διάλυμα στον κλασματήρα ψύχεται και προσδιορίζεται η πυκνότητα του διαλύματος ζυγίζοντας 10mL του διαλύματος

Δίνεται στον ακόλουθο πίνακα οι πυκνότητες διαλυμάτων αιθανόλης νερού σε σχέση με τη σύστασή τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 1. Πυκνότητα διαλυμάτων αιθανόλης νερού σε σχέση με τη σύστασή τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες

C ₂ H ₅ OH (%w/w)	Πυκνότητα (kg/m ³)						
	Θερμοκρασία (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
0	1.000	0.999	0.998	0.997	0.996	0.994	0.992
10	0.984	0.983	0.982	0.980	0.979	0.977	0.975
20	0.972	0.971	0.969	0.966	0.964	0.961	0.959
30	0.960	0.957	0.954	0.951	0.947	0.944	0.941
40	0.942	0.939	0.935	0.931	0.928	0.924	0.920
50	0.922	0.918	0.914	0.910	0.906	0.902	0.897
60	0.899	0.895	0.891	0.887	0.883	0.878	0.874
70	0.876	0.872	0.868	0.863	0.859	0.855	0.850
80	0.852	0.848	0.843	0.839	0.835	0.830	0.826
90	0.827	0.822	0.818	0.814	0.809	0.805	0.800
100	0.798	0.794	0.789	0.785	0.781	0.776	0.772

Ανάλυση αποτελεσμάτων

1. Να υπολογιστεί η πυκνότητα του αρχικού καθώς και του τελικού δείγματος κρασιού.
2. Να υπολογιστούν οι πυκνότητες όλων των κλασμάτων που παρελήφθησαν.
3. Από τον Πίνακα 1, να υπολογιστεί η % μάζα κατ' όγκον (w/v) περιεκτικότητα αιθανόλης σε όλα τα κλάσματα.

Ερωτήσεις

1. Σε ποια ιδιότητα βασίζεται η μέτρηση περιεκτικότητας αιθανόλης (C₂H₅OH) σε υδατικά διαλύματα και αλκοολούχα ποτά;
2. Πώς εκφράζεται συνήθως η περιεκτικότητα αιθανόλης στα αλκοολούχα ποτά;
3. Μπορούν να διαχωριστούν με απόσταξη συστατικά που σχηματίζουν αζεοτροπικά μίγματα; Τι επιτυγχάνεται με την απόσταξη αυτών των μιγμάτων;
4. Να καταγραφούν βιβλιογραφικά άλλα παραδείγματα αζεοτροπικών μιγμάτων.

Βιβλιογραφία

1. Schwitzer P.A., (1997), Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, McGraw-Hill, 3rd edition, New York.
2. Katzen, Raphael, Philip W. Madson and Geon Dae Moon, (1999), "Ethanol distillation: the fundamentals 269 Chapter 18 Ethanol distillation: the fundamentals."
3. Kayode Coker, (2010), Chapter 12 - Enhanced distillation types, Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants (Fourth Edition), Gulf Professional Publishing, 345-371, ISBN 9780750683661, <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8366-1.10012-X>.
4. Iland, P., Ewart, A., Sitters, J., Markides, A. and Bruer, N., (2000), Techniques for Chemical Analysis and Quality Monitoring during Winemaking. Patrick Iland Wine Promotions, Campbelltown, 98-100

5. Ferner, R. E., & Chambers, J. (2001). Alcohol intake: measure for measure. *BMJ (Clinical research ed.)*, 323(7327), 1439–1440. <https://doi.org/10.1136/bmj.323.7327.1439>
6. https://weissman.baruch.cuny.edu/wp-content/uploads/sites/20/2020/09/6_wine.pdf
7. <http://seniorchem.com/1.%20Alcohol-Content-by-distillation.pdf>
8. https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-water-mixture-density-d_2162.html