

Les **operacions unitàries** són operacions bàsiques que formen part de la majoria de processos químics. Tenen com a objectiu modificar les condicions d'una determinada quantitat de matèria de manera que aquesta sigui més útil per satisfer les nostres necessitats.

## 1) OPERACIONS UNITÀRIES FÍSQUES DE TRANSFERÈNCIA DE MATÈRIA (OUFTM):

Les operacions de transferència de matèria estan basades en el fenomen de la difusió, gràcies al qual un component d'una mescla es desplaça cap a l'interior d'aquesta arrel de l'existència d'un gradient de concentració. Aquest tipus d'operacions estan controlades per la cinètica del procés.

### 1.1) Destil·lació:

La **destil·lació** consisteix en separar dos o més components d'una mescla líquida aprofitant les diferències en les seves pressions de vapor. La mescla líquida, en el seu punt d'ebullició, deixarà anar vapors més rics en compostos volàtils. La destil·lació pot ser **binària**, és a dir, tenim dos components a separar, o **multicomponent**, tenim més de 2 components a separar. La **força impulsora** d'aquesta operació unitària és la diferència de concentracions entre les dues fases. Hi ha diferents tipus de destil·lacions:

- La **destil·lació simple** és el procés d'ebullició i condensació d'una mescla líquida que té com a objectiu separar dues substàncies miscibles amb temperatures d'ebullició molt diferents. Els vapors que es produeixen quan la mostra comença a evaporar immediatament es condensen i formen part del destil·lat, que mai serà pur. Aquesta operació es pot dur a terme de manera contínua (posant més mescla perquè es destil·li i retirant el destil·lat) o discontinua (composicions de vapor i líquid no constants amb el temps).
- La **destil·lació sobtada** o **destil·lació flash** és un tipus de destil·lació simple en la qual es comença per escalfar la mostra fins a una temperatura elevada tot mantenint la pressió alta per evitar que aquesta entri en ebullició. Aquest líquid sobresaturat passa a través d'una vàlvula fins a una columna on el líquid s'expandeix fins que experimenta una reducció en la seva pressió. A la columna hi haurà una fase vapor, rica en components volàtils, en equilibri amb una líquida, rica en components menys volàtils.
- La **destil·lació fraccionada** o **rectificació** s'utilitza per separar solucions amb punts d'ebullició molt propers. La principal diferència d'aquesta i la simple és l'existència de la columna de Vigreux o de reflux, formada per diferents plats (pisos) on el vapor i el líquid, que no estan en equilibri entre si, es posen en contacte de tal manera que el primer s'enriqueix en el component més volàtil i ascendeix un pis, i el segon en el menys volàtil i es va condensant. El reflux té lloc a tots els plats, a mesura que vas pujant per la columna el vapor és més ric en components volàtils.
- La **destil·lació extractiva** i la **destil·lació azeotròpica** són destil·lacions en què s'ha afegit un tercer component a la mostra binària de difícil separació (els punts de fusió de les solucions a destil·lar són molt similars) i que modifica la volatilitat relativa dels components. La destil·lació extractiva consisteix en afegir un líquid miscible a la mescla que interacciona de manera diferent amb cada component i que canvia la seva volatilitat relativa. D'aquesta manera ja no tenen volatilitats tan semblants i poden destil·lar-se més simplement. A la destil·lació azeotròpica el tercer component forma un azeòtrop (mescla de dos líquids volàtils amb un punt d'ebullició que només depèn de la pressió i no de la composició) amb un dels components de la mescla i, per tant, se separa l'altre.
- La **destil·lació per arrossegament de vapor** consisteix en la injecció directa de vapor d'aigua escalfada a la mescla a destil·lar, que redueix la pressió parcial dels components i, per tant, la temperatura d'ebullició disminueix. Aquest procés és útil quan algun component de la mescla és sensible al calor.

Els diferents tipus de destil·lacions tenen lloc a les columnes de destil·lació. Aquestes tenen dos orificis, un d'entrada, per on passa l'aliment a destil·lar, i un de sortida, per on s'extreuen els vapors a condensar. Hi ha diferents tipus de columnes en funció dels seus dissenys i la seva utilitat:

- Columnes de plats: els plats són superfícies planes que divideixen una columna en diferents etapes i que contenen líquid, que descendeix per la columna, i vapor, que ascendeix per la columna. Als plats és on té lloc la transferència de matèria. L'eficàcia dels plats seria del 100% si en algun d'aquests s'arribés a assolir l'equilibri.

- Columnes de farciment (*packing towers*): són columnes farcides amb elements sòlids petits i inerts a les fases circulants que trenca la corrent del líquid i fa que es dispersi i entri en contacte íntim amb el vapor que circula contracorrent. Com que aquestes dues fases no estaran en equilibri, es transferiran els components més i menys volàtils en sentits oposats. Com que el temps de contacte és molt petit, no s'assolirà l'equilibri.

### 1.2) Absorció:

L'**absorció** consisteix en la separació d'un o més components d'una mescla gasosa amb l'ajut d'un solvent líquid amb el qual forma una dissolució. L'absorció pot ser física, el gas/os es dissol al líquid absorbent, o química, el gas/os reacciona amb el líquid donant un nou compost químic. La **desorció** és el procés contrari en què un gas dissolt en el líquid s'elimina d'aquest gràcies a l'acció d'un altre gas inert. La **força impulsora** d'aquesta operació unitària és la diferència entre la pressió parcial del gas que es transfereix i la pressió parcial que aquest mateix gas tindria en una situació d'equilibri amb el líquid ( = diferència entre la concentració del solut dissolt en el líquid i la concentració que estaria en equilibri amb el gas).

Per l'absorció es poden utilitzar els mateixos aparells que s'utilitzen a la destil·lació ja que en ambdues operacions les fases en contacte són la líquida i la vapor. Les columnes no necessitaran caldera ni condensador i normalment tindran plats o farciments. També existeixen torres de polvorització, columnes buides en què el líquid entra a pressió i el gas circula contracorrent, i absorbidores centrífugues, en què es força el contacte entre les dues fases fent circular el gas a través del líquid.

### 1.3) Extracció líquid-líquid:

L'**extracció líquid-líquid** consisteix en separar un component d'un líquid amb l'ajuda d'un segon, que és immiscible amb el primer, pel qual el component a separar té major afinitat. L'extracció líquid-líquid té la mateixa finalitat que la destil·lació però presenta algunes avantatges, com unes instal·lacions més senzilles, la possibilitat de treballar amb components sensibles al calor i la tria de dissolvents. Normalment, l'extracció líquid-líquid té lloc en continu. La **força impulsora** d'aquest procés és la diferència entre la concentració actual i la d'equilibri en cada fase.

L'extracció es pot donar per contacte simple, en què el dissolvent es reparteix homogèniament en totes les etapes del procés, o per contacte a contracorrent, en què el dissolvent passa d'una etapa a l'altra en la direcció contrària del líquid a refinar. A cada etapa de l'extracció es mesclen el dissolvent extractor i l'aliment a refinar i, a continuació, es produeix la separació per decantació dels dos líquids immiscibles.

Per dur a terme l'extracció líquid-líquid podem utilitzar diferents aparells que posin en contacte (adequadament) les dues fases immiscibles: columnes de contracorrents (polsades: amb un moviment d'agitació al llarg de la columna), columnes horitzontals amb plaques perforades...

### 1.4) Extracció sòlid-líquid:

L'**extracció sòlid-líquid** és un tipus d'extracció en què es vol separar un component d'un sòlid amb l'ajuda d'un líquid (dissolvent). Segons l'objectiu del procés rep noms diferents: s'anomena **rentat** quan el component a eliminar és un sòlid no desitjat, **lixiviació** quan el component extres és valuós i **percolació** quan s'aboca un líquid sobre el sòlid. S'acostuma a treballar en semicontinu perquè manipular el sòlid que s'ha d'extreure és laboriós.

Els aparells que s'utilitzen per aquests tipus d'extraccions varien molt en funció de la volatilitat del dissolvent i la voluntat de recuperar-lo una vegada hagi canviat d'estat. L'extractor Soxhlet és un dels més utilitzats: el dissolvent bull al caldera, es condensa amb aigua freda i cau sobre el recipient que conté el sòlid amb el solut a extreure. A través d'un sifó surt el dissolvent amb el solut extret i tota la mescla es dissol al caldera, on es va concentrant el solut a mesura que es repeteix el cicle.

### 1.5) Adsorció:

L'**adsorció** és un procés que consisteix en eliminar alguns components d'una fase fluida gràcies a l'acció d'un sòlid (superfície específica elevada: carbó actiu, gel de sílice...) que els reté. És tracta d'un fenomen de superfície en què les partícules que són adsorbides es veuen confinades a la superfície dels porus del sòlid amb qui estan units per forces de Van der Waals o mitjançant enllaços químics (quimisorció). La **percolació** és l'adsorció d'un component d'una fase líquida i la **desorció** és el procés invers.

El mètode d'operació d'aquest procés és el següent: la substància fluida passa a través de l'interior d'una columna on hi ha el sòlid adsorbent. A mesura que la substància hi circula, el sòlid es va concentrant més en els components a eliminar. És tracta d'un procés discontinu o semicontinu si col·loquem dues plaques amb el sòlid adsorbent en paral·lel perquè un treballi mentre l'altre es regenera amb vapor d'aigua, aire o un gas inert, que circularan en continu.

#### 1.6) Bescanvi iònic:

El **bescanvi iònic** és una operació unitària que es basa en la substitució d'un o diversos ions d'una dissolució, per d'altres que formen, inicialment, part de l'estructura d'un sòlid. La resina per exemple, conté ions positius i negatius que, en fase sòlida, es troben en una posició determinada. Quan es submergeix dins un líquid polar, els ions poden quedar lliures i ser substituïts per d'altres de càrrega equivalent que passaran del líquid al sòlid per mantenir l'electronegativitat de la sal.

## 2) OPERACIONS UNITÀRIES FÍSQUES DE TRANSFERÈNCIA D'ENERGIA O CALOR (OUFTE):

Les operacions unitàries de transferència de calor estan basades en la transmissió de calor que es dona gràcies a la diferència de temperatura entre dos cossos o espècies. La calor es pot transferir a partir de diferents mecanismes:

- **Conducció:** a través del contacte directe entre dos sistemes a temperatures diferents.
- **Convecció:** a través del desplaçament de matèria entre regions amb temperatures diferent.
- **Radiació:** a través de l'energia en forma de calor que emet un cos més calent.

#### 2.1) Bescanviadors de calor:

Operació	Mecanisme		
Aïllament tèrmic	Conducció	Convecció	Radiació
	Aïllants refractaris	Camises de buit	Miralls de radiació
Calefacció o refrigeració de fluids	Bescanviadors de calor	Bescanviadors de calor i plaques solars	Forns
Evaporació o condensació	Evaporadors i condensadors		

Els **bescanviadors de calor** són aparells que modifiquen la temperatura d'un primer fluid mitjançant la circulació d'un segon fluid a diferent temperatura. Les dues circulacions tenen lloc en superfícies separades a través de les quals intercanvien calor. Hi ha diferents tipus de bescanviadors de calor en funció de l'objectiu del teu procés:

- **Bescanviadors de calor de doble tub:** formats per dos tubs concèntrics pels que circula un fluid per l'interior del tub i un segon per l'espai anular, intercanviant (poca) calor a través de la paret que els separa.
- **Bescanviadors de calor de carcassa i tubs:** formats per una carcassa cilíndrica amb un feix de tubs de diàmetre petit a l'interior. Un primer fluid circula per l'interior d'aquests tubs mentre que el segon ho fa per l'interior de la carcassa.

- **Bescanviadors de calor de plaques:** en comptes de tubs utilitza superfícies planes amb rugositats.
- **Bescanviadors de calor de grafit:** el fluid circula per forats tallats a la superfície del grafit premsat. S'utilitzen amb líquids molt corrosius.
- **Forns:** escalfament d'un sòlid o un fluid per radiació gràcies a la combustió d'un combustible sòlid, líquid o gas.
- **Aerorefrigerants:** el fluid es refreda intercanviant calor amb l'ambient i circula impulsat per ventiladors a dalt i a baix d'un feix de tubs.
- **Evaporadors:** concentren una dissolució per vaporització del vapor del dissolvent. La **força impulsora** de l'evaporació és la diferència de temperatura entre el fluid calefactor i la dissolució que s'està evaporant.
- **Condensadors:** condensen un vapor mitjançant un líquid fred.
- **Acumuladors de calor:** són dispositius d'aprofitament energètic que consten d'apilaments de materials d'elevada capacitat calorífica. Un corrent gasós calenta un apilament que, gràcies a la seva alta capacitat calorífica, va acumulant i cedint el calor a una altra corrent de gas que, a l'hora, actua igual que la primera. És tracta d'una operació semicontinua.
- **Plaques solars:** aprofiten la radiació del sol que travessa el cristall superior (transparent a aquesta radiació) i s'absorbeix la radiació, provocant un escalfament. A continuació, emet radiació IR a baixa temperatura i que no és capaç de travessar el cristall i que, per tant, calenta l'aire i el cristall. Aleshores, l'aigua es calenta per conducció-convecció.

### 3) OPERACIONS UNITÀRIES FÍSQUES DE TRANSFERÈNCIA DE QUANTITAT DE MOVIMENT (OUFTQM):

#### 3.1) Sedimentació:

La **sedimentació** és una operació de separació sòlid-líquid en què les partícules sòlides es separen a causa de la diferència de densitat entre les dues fases presents. L'objectiu d'aquest procés és concentrar les partícules sòlides o separar-les per obtenir la fase líquida lliure d'aquestes. Els aparells que podem utilitzar per dur-la a terme són els sedimentadors i els espessidors, decantadors o sedimentadors de tipus Dorr. La **força impulsora** d'aquest procés és la diferència de velocitat entre el fluid i les partícules en suspensió.

### 4) OPERACIONS UNITÀRIES QUÍMIQUES

La reacció química és l'operació unitària que té com a objectiu distribuir d'una manera diferent els àtoms d'unes molècules per formar-ne de noves. Els aparells on tenen lloc les reaccions químiques s'anomenen **reactors químics**, les funcions principals dels quals són:

- Assegurar el contacte/mescla entre els reactius.
- Proporcionar el temps de contacte suficient entre reactius (i la presència d'un catalitzador si s'escau).
- Permetre les condicions de pressió, temperatura i composició més adients (termodinàmica i cinètica) pel transcurs de la reacció. Podem distingir diferents tipus de reactors:

- Reactor tanc agitat: És un recipient on roman una considerable part dels reactius que participen a la reacció. Són molt comuns a la indústria perquè són molt versàtils, et permeten treballar en continu/discontinuu, velocitats de producció petites/mitjanes, dintre d'un ampli interval de temperatura, a pressions elevades/moderades/baixes i amb o sense reflux. El sistema està perfectament agitat perquè els components es barregin bé. S'utilitzen per reaccions homogènies entre líquids, per canvis de fase de solidificació o per reaccions entre líquids i gasos.
- Reactor tubular: S'utilitza per reaccions en fase gas. El seu disseny canvia en funció de la presència d'un catalitzador sòlid, el caràcter exotèrmic de la reacció i el temps de residència. Podem diferenciar-ne dos tipus: el reactor tubular escalfat a foc directe, que consisteix en un tub, que és on té lloc la reacció i on pot haver-hi el catalitzador, col·locat a l'interior d'un forn, o el reactor tubular de carcassa i tubs (anàleg al bescanviador de calor de carcassa i tubs), on la reacció pot tenir lloc a l'interior o a l'exterior dels tubs (on hi ha el catalitzador), circulant a contracorrent del refrigerant o el calefactor.
- Reactor de llit fix: És un reactor tubular que conté una massa de partícules, catalítiques o inerts, a través de la que circulen els gasos que reaccionen.

- iv) Reactor de llit mòbil, catalític o no: Les partícules es mouen contínuament del reactor a un recipient annex on es neteja i regenera el catalitzador (si hi ha). S'utilitza en processos molt exotèrmics o en reaccions en què el catalitzador s'embruta molt.
- v) Reactor de llit fluïditzat: Les partícules es mouen contínuament del reactor a un recipient annex. El cabdal de gas és suficient per fluïditzar el llit catalític. Pot estar format per diferent estacions/etapes amb refrigerants intermedis per augmentar el rendiment de la reacció.
- vi) Altres tipus: forns rotatoris (variant de reactors tubulars: els reactius sòlids avancen pels tubs gràcies a la seva inclinació i rotació axial. La calefacció es realitza per foc directe.), fermentadors i autoclaus (variant de tancs agitats amb controls de temperatura i pressió), reactors de fang activat (per la depuració de l'aigua), reactor fotoquímics (reaccions activades mitjançant l'energia en forma de fotons a una longitud d'ona determinada. Similars a tancs agitats o reactors tubulars), reactors de pel·lícula descendent (líquid que llisca per les parets d'un tub i reacciona amb un gas que circula a contracorrent o en paral·lel. S'utilitza quan s'ha de ser molt precís amb els valors de temperatura), reactors electroquímics (l'energia es subministra de manera contínua i els productes s'obtenen als elèctrodes), forns elèctrics (l'energia tèrmica es subministra en forma d'energia elèctrica aprofitant l'efecte Joule).

	Objectiu	Força impulsora	Propietat transferida	Utilitat
Destil·lació	separar dos o més components d'una mescla líquida aprofitant les diferències en les seves pressions de vapor.	diferència de concentracions entre les dues fases	Matèria	Separació de components del petroli, recuperació de dissolvents
Evaporació	concentrar una dissolució per vaporització del vapor del dissolvent	diferència entre la pressió de vapor de l'aigua a la superfície evaporant i la de l'atmosfera circumdant.	Calor	
Absorció	separar un o més components d'una mescla gasosa amb l'ajut d'un solvent líquid amb el qual forma una dissolució	diferència de concentració/pressió parcial entre fases.	Matèria	Eliminació de gasos àcids, assecat de clor per absorció d'aigua.
Extracció	separar un o més components d'una mescla líquida (l-l) o d'una substància sòlida (s-l) amb l'ajuda d'un dissolvent.	diferència entre la concentració actual i la d'equilibri en cada fase (l-l)	Matèria	Separació asfalt petroli, extracció de greixos animals i vegetals, cafè
Adsorció	eliminar alguns components d'una fase fluida gràcies a l'acció d'un sòlid que els reté.	diferència de concentració del component a eliminar entre l'estat actual i l'equilibri.	Matèria	Assecar corrents de gas, eliminar olors, decolorar líquids, recuperar dissolvents, eliminar sabors aigua.
Bescanvi iònic	substituir un o diversos ions d'una dissolució, per d'altres que formen, inicialment, part de l'estructura d'un sòlid.	diferència de la concentració d'ions actual i la de l'equilibri.	Matèria	Desmineralització de l'aigua.
Sedimentació	separació sòlid-líquid en què les partícules sòlides es separen a causa de la diferència de densitat entre les dues fases presents.	diferència de velocitat entre el fluid i les partícules en suspensió	Quantitat de moviment.	Depuració d'aigües residuals.
Bescanviadors de calor	modificar la temperatura d'un primer fluid mitjançant la circulació d'un segon fluid a diferent temperatura	diferència de temperatura	Calor	Cd: planxes, vitroceràmica. Cv: radiadors, calentadors, Rd: forns, microones
Reactors	Assegurar contacte entre reactius, proporcionar temps i condicions adequades per la reacció.	$\Delta G < 0$	Reacció química	