

ΒΕΛΤΙΣΤΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΤΡΙΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Θ. Δαμαρτζής¹, Π. Σεφερλής^{1,2}

¹Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΙΤΧΗΔ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη

²Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο βέλτιστος σχεδιασμός αποστακτικών στηλών με ταυτόχρονη χημική αντίδραση αποτελεί ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Η πολυπλοκότητα του προβλήματος αυξάνεται κατά πολύ, όταν λόγω των συνθηκών στη στήλη είναι θερμοδυναμικά εφικτός ο σχηματισμός μιας δεύτερης υγρής φάσης. Η παρούσα εργασία παρουσιάζει ένα αποτελεσματικό πλαίσιο βέλτιστου σχεδιασμού που στηρίζεται σε μοντέλα που προσομοιάζουν με ακρίβεια τη συμπεριφορά διεργασιών απόσταξης με τρεις φάσεις συνυπολογίζοντας τα φαινόμενα διάχυσης μεταξύ των φάσεων. Η εφαρμογή τεχνικών ορθογώνιας ταξιθεσίας στην επίλυση επιτρέπει την αυτόματη προσαρμογή της δομής του μοντέλου ανάλογα με τη μετάθεση του ορίου φάσεων μέσα στη στήλη. Η εφαρμογή του πλαισίου σχεδιασμού εφαρμόζεται στο σχεδιασμό αποστακτικής στήλης για την παραγωγή οζικού βουτυλεστέρα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο συνδυασμός της διεργασίας της απόσταξης με ταυτόχρονες χημικές αντιδράσεις είναι μια εντατικοποιημένη διεργασία που μπορεί να προσφέρει μεγάλες αποδόσεις μειώνοντας παράλληλα το κόστος της απαιτούμενης επένδυσης και συνεπώς καθιστώντας την παραγωγική μονάδα οικονομικότερη. Ο σχεδιασμός και η προσομοίωση τέτοιων στηλών όμως αποτελεί ένα πολύπλοκο μαθηματικό πρόβλημα το οποίο ανάγεται στην ταυτόχρονη επίλυση μεγάλων συστημάτων μη γραμμικών διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων. Ιδιαίτερα, στην περίπτωση τριφασικών συστημάτων, δηλαδή συστημάτων στα οποία υπάρχει σχηματισμός και δεύτερης υγρής φάσης, η δυσκολία είναι ακόμα μεγαλύτερη καθώς αυξάνεται η μη γραμμικότητα του συστήματος. Ένας πρόσθετος παράγοντας που περιπλέκει το μοντέλο είναι ότι δεν είναι γνωστό εκ των προτέρων σε ποιούς δίσκους υφίστανται οι δυο μη αναμιγνύμενες φάσεις και ιδιαίτερα στην περίπτωση σχεδιασμού μιας νέας στήλης.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται σχετικά λίγες περιπτώσεις σχεδιασμού και προσομοίωσης τριφασικών συστημάτων απόσταξης με ταυτόχρονες χημικές αντιδράσεις. Οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν μοντέλα ισορροπίας φάσεων (οι φάσεις σε επαφή βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία) για την περιγραφή των φαινομένων στη στήλη. Είναι γνωστό όμως ότι τέτοια μοντέλα δεν εμφανίζουν την επιθυμητή ακρίβεια στην προσομοίωση της συμπεριφοράς των αποστακτικών στηλών [1]. Πολλοί ερευνητές προτείνουν τη χρήση μοντέλων μη-ισορροπίας (NEQ – non-equilibrium) τα οποία συνυπολογίζουν την επίπτωση των φαινομένων διάχυσης ανάμεσα στις υπάρχουσες φάσεις και προσεγγίζουν με περισσότερη ακρίβεια τη συμπεριφορά των στηλών [1]. Αξιοσημείωτη είναι η εργασία των Swartz & Stewart [2] οι οποίοι ανέπτυξαν ένα μοντέλο για την απόσταξη τριφασικών συστημάτων, χωρίς ωστόσο την παρουσία χημικών αντιδράσεων, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ορθογώνιας ταξιθεσίας σε πεπερασμένα στοιχεία (OCFE) σε απλοποιημένα μοντέλα απόσταξης που μειώνει σημαντικά τον αριθμό του συστήματος των εξισώσεων του μοντέλου που με αποτελεσματικότητα προσδιορίζει το μέτωπο εμφάνισης δεύτερης υγρής φάσης μέσα στη στήλη.

Για την προσομοίωση και τον βέλτιστο σχεδιασμό αποστακτικών στηλών τριών φάσεων με ταυτόχρονη χημική αντίδραση αναπτύσσεται ένα μοντέλο το οποίο περιγράφει με ακρίβεια τα φαινόμενα που επικρατούν στο εσωτερικό της στήλης, όπως χημική αντίδραση, διάχυση πολλαπλών συστατικών μεταξύ των φάσεων και θερμοδυναμική ισορροπία φάσεων, ενώ

παράλληλα μπορεί να προβλέπει και να “παρακολουθεί” το σχηματισμό της δεύτερης υγρής φάσης καθώς οι συνθήκες της στήλης μεταβάλλονται. Η παρακολούθηση της θέσης εμφάνισης ή εξαφάνισης της δεύτερης υγρής (μη αναμίξιμης) φάσης είναι ιδιαίτερα δύσκολη αφού ο αριθμός των φάσεων σε κάθε τμήμα της στήλης δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων και προϋποθέτει τη γνώση των συνθηκών που επικρατούν εντός της στήλης. Οι τεχνικές ορθογώνιας ταξιθεσίας σε πεπερασμένα στοιχεία (OCFE) προσομοιάζουν μια στήλη με δίσκους ως ένα συνεχές ανάλογο. Με το συνδυασμό των τεχνικών OCFE με το μοντέλο NEQ και το θερμοδυναμικό έλεγχο ευστάθειας φάσεων είναι δυνατός ο εντοπισμός και η παρακολούθηση του μετώπου εμφάνισης ή εξαφάνισης της δεύτερης υγρής φάσης καθώς οι συνθήκες της στήλης (θερμοκρασία, σύσταση φάσεων) μεταβάλλονται. Συνάμα η αποδεδειγμένη ικανότητα των μοντέλων OCFE στην εύκολη επίλυση προβλημάτων βέλτιστου σχεδιασμού διεργασιών διαχωρισμού [3] επιτρέπει την εφαρμογή τους σε πολύπλοκα συστήματα όπως αυτό της παραγωγής οξικού βουτυλεστέρα από βουτανόλη και οξικό οξύ σε στήλη με δίσκους.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το μοντέλο μη-ισορροπίας (NEQ) όπως παρουσιάστηκε από τους Higler et al. [1] περιλαμβάνει τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για κάθε φάση, ενώ για την περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς και των χημικών αντιδράσεων στις πιθανές διεπιφάνειες μεταξύ των φάσεων χρησιμοποιείται το μοντέλο του λεπτού υμενίου. Σύμφωνα με αυτό, η αντίσταση στη μεταφορά μάζας και ενέργειας εντοπίζεται σε δυο λεπτά υμένια εκατέρωθεν των διεπιφανειών που υπάρχουν στο σύστημα διαχωρισμού. Θερμοδυναμική ισορροπία θεωρείται μόνο στις διεπιφάνειες ενώ η μεταφορά μάζας και ενέργειας στις περιοχές των λεπτών υμενίων περιγράφεται από τις εξισώσεις Maxwell – Stefan για πολλαπλά συστατικά.

Στη γενική περίπτωση ένα σύστημα με τρεις φάσεις έχει τρεις δυνατές διεπιφάνειες και συνεπώς έξι πιθανά λεπτά υμένια (δυο για κάθε διεπιφάνεια). Προς απλοποίηση του ήδη πολύπλοκου μαθηματικού συστήματος, στην παρούσα εργασία θεωρήθηκε ότι η δεύτερη υγρή φάση σχηματίζεται, όπου είναι δυνατό, μέσα στην κύρια υγρή φάση, δημιουργώντας έτσι μια συνεχή και μια διεσπαρμένη υγρή φάση. Θεωρείται έτσι ότι η διεσπαρμένη φάση δεν έρχεται σε επαφή με την αέρια ή ότι αν αυτό συμβεί, ο χρόνος επαφής είναι τόσο μικρός ώστε το φαινόμενο να θεωρείται αμελητέο. Το σύστημα φάσεων με αυτό τον τρόπο έχει δυο διεπιφάνειες και συνεπώς δημιουργούνται τέσσερα λεπτά υμένια για τον υπολογισμό των φαινομένων διάχυσης.

Το μοντέλο NEQ συνδυάζεται με το αντίστοιχο μοντέλο των Dalaouti & Seferlis [3] που βασίζεται στην τεχνική OCFE που προσεγγίζει τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση κατά μήκος της στήλης με συνεχή πολωνύμια. Η τεχνική OCFE στηρίζεται στην παραδοχή ότι τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας ισχύουν αποκλειστικά και μόνο στα σημεία ταξιθεσίας που ορίζονται ως ρίζες ενός επιλεγμένου τύπου πολωνύμου. Επιλέγοντας λιγότερα σημεία ταξιθεσίας από τον αριθμό των δίσκων της στήλης συνεπάγεται στη μείωση των αριθμών εξισώσεων που περιγράφουν το σύστημα βοηθώντας την επίλυση του αριθμητικού προβλήματος βελτιστοποίησης. Επίσης η προσέγγιση του διακριτού χαρακτήρα στηλών με δίσκους από ένα συνεχές ανάλογο εξαλείφει τη χρήση αέριων σχεδιαστικών μεταβλητών που αφορούν στην ύπαρξη δίσκων στο πρόβλημα βέλτιστου σχεδιασμού, επιτρέποντας έτσι τη χρήση συμβατικών μεθόδων μη-γραμμικού προγραμματισμού για την επίλυση του προβλήματος του βέλτιστου σχεδιασμού.

Η στήλη χωρίζεται σε τμήματα τα οποία ορίζονται ως ο χώρος μεταξύ δυο ρευμάτων εισόδου ή εξόδου. Κάθε τμήμα διαιρείται σε έναν αριθμό πεπερασμένων στοιχείων και κάθε στοιχείο με τη σειρά του περιέχει έναν συγκεκριμένο αριθμό σημείων ταξιθεσίας που ορίζονται ως ρίζες των διακριτών πολωνύμων Hahn. Τα ρεύματα εισόδου ή εξόδου όπως ο δίσκος τροφοδοσίας θεωρούνται ξεχωριστά στάδια προς αποφυγή ασυνεχειών στα προφίλ θερμοκρασίας και συγκέντρωσης. Ο συμπυκνωτής, ο αναβραστήρας και διαχωριστές φάσεων (decanter) θεωρούνται δίσκοι ισορροπίας.

Οι παραδοχές του μοντέλου είναι οι ακόλουθες:

- Μονοδιάστατη μεταφορά μάζας και ενέργειας κάθετα στις διεπιφάνειες φάσεων.

- Θερμοδυναμική ισορροπία φάσεων μόνο στις διεπιφάνειες φάσεων.
- Μηδενική αξονική διασπορά στη στήλη.
- Αμελητέος συμπαρασυρμός υγρής φάσης από την αέρια.
- Πλήρης ανάμειξη των κύριων μερών της αέριας και των υγρών φάσεων.
- Δεν υπάρχει επαφή μεταξύ της αέριας και της διασπαρμένης υγρής φάσης.
- Οι χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν στην κύρια μάζα και στα υμένια.
- Σταθερή ανά δίσκο πτώση πίεσης κατά μήκος της στήλης.

Οι μοριακές ροές των συστατικών καθώς και οι μοριακές ενθαλπίες των ρευμάτων προσεγγίστηκαν με χρήση των πολυωνύμων Lagrange, W , για την κάθε υγρή και αέρια φάση αντίστοιχα:

$$W_j^L(s) = \prod_{k=0, k \neq j}^n \frac{s - s_k}{s_j - s_k}, \quad j = 0, \dots, n \quad W_j^G(s) = \prod_{k=1, k \neq j}^{n+1} \frac{s - s_k}{s_j - s_k}, \quad j = 1, \dots, n+1 \quad (1)$$

Στην εξίσωση (1) τα σύμβολα L και G εκφράζουν αντίστοιχα την υγρή και την αέρια φάση, ενώ s είναι η συντεταγμένη θέσης κατά ύψος της στήλης και n είναι ο αριθμός των σημείων ταξιθεσίας στο συγκεκριμένο πεπερασμένο στοιχείο. Με τον τρόπο αυτό, τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, οι εξισώσεις Maxwell-Stefan καθώς και όλες οι λοιπές εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο θεωρούνται ακριβείς μόνο στα σημεία ταξιθεσίας μέσα στη στήλη. Αναλυτικότερα τα ισοζύγια μάζας για κάθε συστατικό ($i=1, \dots, NC$) και σημείο ταξιθεσίας ($j=1, \dots, n$) έχουν την ακόλουθη μορφή για τις φάσεις L1, L2 και G:

$$\frac{dm_i^{L1}(s_j)}{dt} = \tilde{L}_i^1(s_j - 1) - \tilde{L}_i^1(s_j) + (\phi^{L1}(s_j)R_i^{L1b}(s_j) + N_i^{L1b}(s_j)a^{GL} - N_i^{L1b}(s_j)a^{LL})A^{col} \Delta h \quad (2)$$

$$\frac{dm_i^{L2}(s_j)}{dt} = \tilde{L}_i^2(s_j - 1) - \tilde{L}_i^2(s_j) + (\phi^{L2}(s_j)R_i^{L2b}(s_j) + N_i^{L2b}(s_j)a^{LL})A^{col} \Delta h \quad (3)$$

$$\frac{dm_i^G(s_j)}{dt} = \tilde{G}_i(s_j + 1) - \tilde{G}_i(s_j) + (-N_i^{L1b}(s_j)a^{GL})A^{col} \Delta h \quad (4)$$

όπου N είναι η ειδική παροχή (flux), R ο ολικός ρυθμός αντίδρασης, a η επιφάνεια επαφής των φάσεων, A^{col} η επιφάνεια διατομής του δίσκου και Δh το βήμα προόδου κατά μήκος της στήλης. Η συσσώρευση μάζας για την υγρή φάση 1 δίνεται από τη σχέση:

$$m_i^{L1}(s_j) = \phi^{L1}(s_j)d^{L1}(s_j)\frac{L_i^1(s_j)}{L_i^1(s_j)}A^{col} \Delta h \quad (5)$$

όπου ϕ είναι το κλάσμα όγκου φάσης και d είναι η πυκνότητα φάσης σε κάθε σημείο ταξιθεσίας. Οι ολικές μοριακές ροές, L_i , και τα μοριακά κλάσματα, x , των συστατικών για την υγρή φάση L1 δίνονται από τις σχέσεις:

$$\sum_{i=1}^{NC} L_i^1(s_j) = L_i^1(s_j), \quad x_i^{L1}(s_j) = \frac{L_i^1(s_j)}{L_i^1(s_j)} \quad (6)$$

Το ολικό ισοζύγιο ενέργειας για αμελητέα μεταφορά μάζας διαμέσου του λεπτού υμενίου έχει τη μορφή:

$$0 = \tilde{L}_i^1 \tilde{H}^{L1}(s_j - 1) + \tilde{L}_i^2 \tilde{H}^{L2}(s_j - 1) + \tilde{G}_i \tilde{H}^G(s_j + 1) - \tilde{L}_i^1 \tilde{H}^{L1}(s_j) - \tilde{L}_i^2 \tilde{H}^{L2}(s_j) - \tilde{G}_i \tilde{H}^G(s_j) + Q(s_j) \quad (7)$$

όπου Q είναι η θερμότητα που εναλλάσσεται με το περιβάλλον και \tilde{H} είναι η μοριακή ενθαλπία του ρεύματος

Τα ισοζύγια μάζας για τα λεπτά υμένα υγρής-αέριας και υγρής-υγρής φάσης έχουν τη μορφή:

Αέρια φάση (διεπιφάνεια υγρής-αέριας φάσης)

$$\frac{\partial N_i^{GfGL}(s_j)}{\partial \eta^{GfGL}} = 0 \quad 0 < \eta^{GfGL} \leq \delta^{GfGL} \quad (8)$$

Υγρή φάση (διεπιφάνεια υγρής-αέριας φάσης)

$$\frac{\partial N_i^{LfGL}(s_j)}{\partial \eta^{LfGL}} - R_i^{LfGL}(s_j) = 0 \quad 0 < \eta^{LfGL} \leq \delta^{LfGL} \quad (9)$$

Υγρή φάση 1 (διεπιφάνεια υγρής 1-υγρής 2 φάσης)

$$\frac{\partial N_i^{L1fLL}(s_j)}{\partial \eta^{L1fLL}} - R_i^{L1fLL}(s_j) = 0 \quad 0 < \eta^{L1fLL} \leq \delta^{L1fLL} \quad (10)$$

με οριακές συνθήκες

$$N_i^{Gb}(s_j) = N_i^{GfGL}(s_j)|_{\eta^{GfGL}=0} \quad y_i^{Gb}(s_j) = y_i^{GfGL}(s_j)|_{\eta^{GfGL}=0} \quad y_i^{GfGL}(s_j)|_{\eta^{GfGL}=\delta^{GfGL}} = y_i^I \quad (11)$$

$$N_i^{L1b}(s_j) = N_i^{LfGL}(s_j)|_{\eta^{LfGL}=\delta^{LfGL}} \quad x_i^{L1b}(s_j) = x_i^{LfGL}(s_j)|_{\eta^{LfGL}=\delta^{LfGL}} \quad (12)$$

$$N_i^{L1b}(s_j) = N_i^{L1fLL}(s_j)|_{\eta^{L1fLL}=0} \quad x_i^{L1b}(s_j) = x_i^{L1fLL}(s_j)|_{\eta^{L1fLL}=0} \quad (13)$$

όπου δ είναι το μέγεθος του λεπτού υμενίου και η η συντεταγμένη κατά μήκος του υμενίου. Ο δείκτης f υποδηλώνει ότι η μεταβλητή αναφέρεται στο υμένιο.

Ο ολικός ρυθμός αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$R_i(s_j) = \sum_r^{NR} v_{i,r} r_r(s_j) \quad (14)$$

όπου r_r είναι οι ρυθμοί των επιμέρους αντιδράσεων με v_i τους στοιχειομετρικούς συντελεστές. Οι ρυθμοί ειδικής παροχής, N_i , εκτιμώνται από τις εξισώσεις Maxwell-Stefan ως εξής:

$$\frac{\partial y_i^{GfGL}(s_j)}{\partial \eta^{GfGL}} = - \sum_{k=1, k \neq i}^{NC} \frac{y_k^{GfGL}(s_j) N_i^{GfGL}(s_j) - y_i^{GfGL}(s_j) N_k^{GfGL}(s_j)}{(P(s_j)/RT^{GfGL}(s_j)) \mathfrak{D}_{ik}^G} \quad 0 < \eta^{GfGL} \leq \delta^{GfGL} \quad (15)$$

$$\sum_{k=1}^{NC-1} \Gamma_{i,k}(s_j) \frac{\partial x_i^{LfGL}(s_j)}{\partial \eta^{LfGL}} = - \sum_{k=1, k \neq i}^{NC} \frac{x_k^{LfGL}(s_j) N_i^{LfGL}(s_j) - x_i^{LfGL}(s_j) N_k^{LfGL}(s_j)}{c_i(s_j) \mathfrak{D}_{ik}^L} \quad 0 < \eta^{LfGL} \leq \delta^{LfGL} \quad (16)$$

όπου $\Gamma_{i,k}(s_j) = \delta_{i,k} + x_i(s_j) \frac{\partial \ln \gamma_i(s_j)}{\partial x_k(s_j)} \Big|_{\bar{T}(s_j), P(s_j), x_k(s_j), k \neq i=1, \dots, NC-1}$, c_i είναι η ολική συγκέντρωση και

\mathfrak{D}_{ik}^L είναι ο συντελεστής διαχυτότητας για τα συστατικά i και k . Θερμοδυναμική ισορροπία υφίσταται μόνο στη διεπιφάνεια φάσεων όπου ισχύουν οι σχέσεις:

$$y_i^I(s_j) = K_i^{GL}(s_j) x_i^{I, GL}(s_j) \quad x_i^{I,1,LL}(s_j) = K_i^{LL}(s_j) x_i^{I,2,LL}(s_j) \quad (17)$$

$x_i^{I,1,LL}$ και $x_i^{I,2,LL}$ αντιπροσωπεύουν τα μοριακά κλάσματα των δυο υγρών φάσεων στη διεπιφάνεια υγρού 1-υγρού 2.

Το μοντέλο NEQ/OCFE προσαρμόστηκε κατάλληλα ώστε να μπορεί αυτόματα να παρακολουθεί την εμφάνιση ή εξαφάνιση της δεύτερης υγρής φάσης. Η εμφάνιση ή εξαφάνιση της δεύτερης μη αναμίξιμης υγρής φάσης προκαλεί μια ασυνέχεια στις εξισώσεις του συστήματος. Τοποθετείται λοιπόν ένα οριακό σημείο πεπερασμένου στοιχείου στη θέση της ασυνέχειας λόγω μεταβολής του αριθμού φάσεων. Ο εντοπισμός του μετώπου μεταβολής γίνεται με τον έλεγχο της θερμοδυναμικής ευστάθειας των υγρών φάσεων. Ο έλεγχος θερμοδυναμικής ευστάθειας φάσης ορίζεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

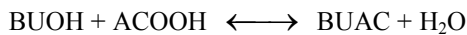
$$(1 - \Phi(s_j))x_i^{1,lb}(s_j) + \Phi(s_j)x_i^{2,lb}(s_j) = x_i(s_j - 1) \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} (x_i^{1,lb}(s_j) - x_i^{2,lb}(s_j)) = 0 \quad \gamma_i^1 x_i^{1,lb}(s_j) = \gamma_i^2 x_i^{2,lb}(s_j) \quad (19)$$

όπου Φ είναι το μοριακό κλάσμα της δεύτερης εμφανιζόμενης υγρής φάσης. Για τον προσδιορισμό του σημείου εμφάνισης της φάσης το Φ τίθεται ίσο με μηδέν.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΞΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Ο οξικός βουτυλεστέρας είναι μια οργανική ένωση που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία χρωμάτων και βαφών, καθώς και σαν συνθετικό άρωμα σε τροφές. Παράγεται κυρίως από την αντίδραση εστεροποίησης της βουτανόλης με οξικό οξύ. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται ο βέλτιστος σχεδιασμός αποστακτικής στήλης για την παραγωγή οξικού βουτυλεστέρα από οξικό οξύ και βουτανόλη. Η βουτανόλη αντιδρά με το οξικό οξύ στη στήλη μέσω της ακόλουθης αντιστρεπτής αντίδρασης εστεροποίησης – υδρόλυσης [4]:



Κινητικά δεδομένα της αντίδρασης δίνονται στην [4]. Οι διεργασίες αντίδρασης και διαχωρισμού συμβαίνουν ταυτόχρονα επιτρέποντας τη μετατροπή των αντιδρώντων σε βαθμό μεγαλύτερο της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στην κορυφή της στήλης τοποθετείται και ένα δοχείο για το διαχωρισμό των δυο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων (decanter), της οργανικής, πλούσιας σε οξικό βουτυλεστέρα που ανακυκλώνεται και της υδατικής, πλούσιας σε νερό, που απομακρύνεται. Το ρεύμα πυθμένα αποτελείται κυρίως από οξικό βουτυλεστέρα με μικρές ποσότητες βουτανόλης και νερού. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα των συστατικών της στήλης, όπως μοριακές ενθαλπίες, συντελεστές ενεργότητας, τάσεις ατμών και συντελεστές κατανομής φάσεων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο UNIFAC.

ΒΕΛΤΙΣΤΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ

Το μοντέλο NEQ/OCFE χρησιμοποιείται με το τμήμα εμπλουτισμού να περιέχει ένα πεπερασμένο στοιχείο, ενώ το τμήμα εξάντλησης να περιέχει τέσσερα στοιχεία. Δυο σημεία ταξιοθεσίας επιλέγονται για κάθε πεπερασμένο στοιχείο. Ο δίσκος τροφοδοσίας προσομοιάζεται ως δίσκος μη-ισορροπίας (NEQ), ενώ ο συμπυκνωτής, ο αναβραστήρας και το δοχείο διαχωρισμού σαν ξεχωριστές βαθμίδες ισορροπίας.

Για το σχεδιασμό και την προσομοίωση μιας τριφασικής αποστακτικής στήλης γενικά δεν είναι γνωστό εξ' αρχής ποιες περιοχές περιέχουν δυο και ποιες τρεις φάσεις. Η προσομοίωση ολόκληρης της στήλης σαν τριφασική μπορεί να οδηγήσει σε μη εφικτή λύση αν η δεύτερη υγρή φάση δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε κάποιες περιοχές της στήλης. Η επίλυση του βέλτιστου σχεδιασμού χωρίς να συμπεριληφθεί η υδατική φάση οδηγεί σε σχεδιασμό που στην εφαρμογή του δεν θα αποδώσει την αναμενόμενη μετατροπή και σύσταση του προϊόντος. Ο αλγόριθμος που ακολουθήθηκε για την προσομοίωση της στήλης είναι ο ακόλουθος:

- Αρχική προσομοίωση της στήλης σαν εξ' ολοκλήρου διφασική στήλη.
- Έλεγχος θερμοδυναμικής ευστάθειας στα όρια των πεπερασμένων στοιχείων για τον καθορισμό της δυνατότητας σχηματισμού δεύτερης υγρής φάσης.
- Προσομοίωση των περιοχών με σχηματισμό τρίτης φάσης σαν τριφασικές περιοχές.
- Καθορισμός των ορίων αλλαγής αριθμού φάσεων με την προσαρμογή της θέσης των πεπερασμένων στοιχείων της στήλης.

Για την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων χρησιμοποιείται το υπολογιστικό περιβάλλον gPROMS[®] [5]. Οι μερικές διαφορικές εξισώσεις στα λεπτά υμένα διακριτοποιούνται με τη χρήση ορθογώνιας ταξίθεσίας σε πεπερασμένα στοιχεία. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν ότι στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, η στήλη έχει τόσο διφασικές όσο και τριφασικές περιοχές. Συγκεκριμένα, το τμήμα εμπλουτισμού περιέχει τρεις φάσεις, ενώ το τμήμα εξάντλησης είναι εξ' ολοκλήρου διφασικό. Έτσι, το όριο της αλλαγής των φάσεων αποτελεί ο δίσκος τροφοδοσίας, η θέση του οποίου καθορίζεται αυτόματα μέσω του μοντέλου NEQ/OCFE της διεργασίας με τον καθορισμό του μεγέθους των πεπερασμένων στοιχείων. Επισημαίνεται ότι τα ακραία σημεία των πεπερασμένων στοιχείων είναι βαθμοί ελευθερίας μεταβάλλοντας ανάλογα το μέγεθος των αντίστοιχων στοιχείων.

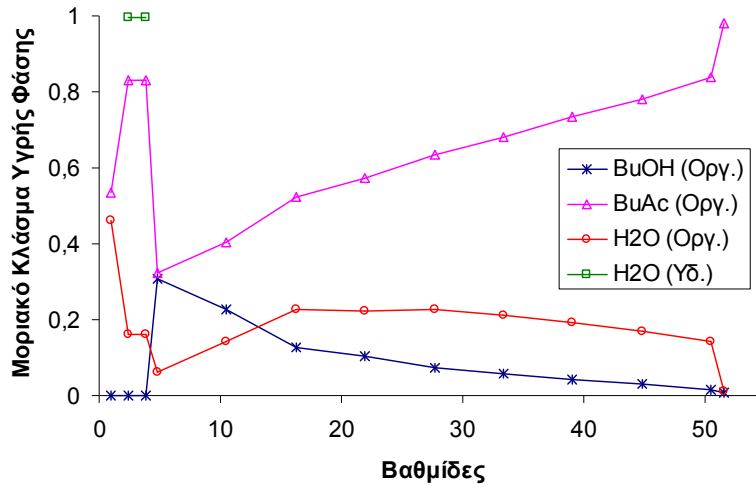
Το μέγεθος των πεπερασμένων στοιχείων είναι μια καθοριστικής σημασίας μεταβλητή για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας, καθώς καθορίζει το μέγεθος της στήλης αλλά και τα όρια μεταξύ των στοιχείων. Αυτή η έμμεση έκφραση του μεγέθους της στήλης ως το άθροισμα των μεγεθών των στοιχείων, δηλαδή μιας πραγματικής μεταβλητής, παρά του αθροίσματος των δίσκων που είναι μια ακέραια μεταβλητή είναι που κάνει την τεχνική OCFE ελκυστική για τη χρήση στο βέλτιστο σχεδιασμό της διεργασίας. Οι σχεδιαστικές μεταβλητές είναι τα μεγέθη των στοιχείων σε κάθε τμήμα της στήλης, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης όπως τα θερμικά φορτία του συμπυκνωτή και αναβραστήρα, η ροή και η σύσταση της τροφοδοσίας (λόγος οξέος προς αλκοόλη), και ο διαθέσιμος όγκος υγρής φάσης ανά δίσκο.

Η βελτιστοποίηση έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού gPROMS[®]. Ως αντικειμενική συνάρτηση χρησιμοποιείται το ολικό ετήσιο κόστος σαν συνάρτηση πάγιων και λειτουργικών εξόδων. Οι προδιαγραφές της ποιότητας του προϊόντος εισάγονται ως περιορισμοί στο μοντέλο. Τα αποτελέσματα του σχεδιασμού παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 1.

Η τρίτη φάση σχηματίζεται λόγω διαφοράς στη διαλυτότητα των συστατικών μέσα στη στήλη και όταν επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος λόγος συγκέντρωσης εστέρα και νερού. Έχοντας αυτό υπόψη, η τρίτη φάση αναμένεται να εμφανιστεί στο πάνω μέρος της στήλης όπου οι συγκεντρώσεις της βουτανόλης και του οξικού οξέος είναι ελάχιστες. Τα προφίλ συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από το σχεδιασμό της στήλης φαίνονται στο Σχήμα 1. Το πρώτο στάδιο αναφέρεται στον συμπυκνωτή ενώ το τελευταίο στον αναβραστήρα στο κάτω μέρος της στήλης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 η συγκέντρωση του εστέρα αυξάνεται κατά μήκος του τμήματος εξάντλησης της στήλης λόγω του συνδυασμού της αντίδρασης

Πίνακας 1. Αποτελέσματα Βελτιστοποίησης

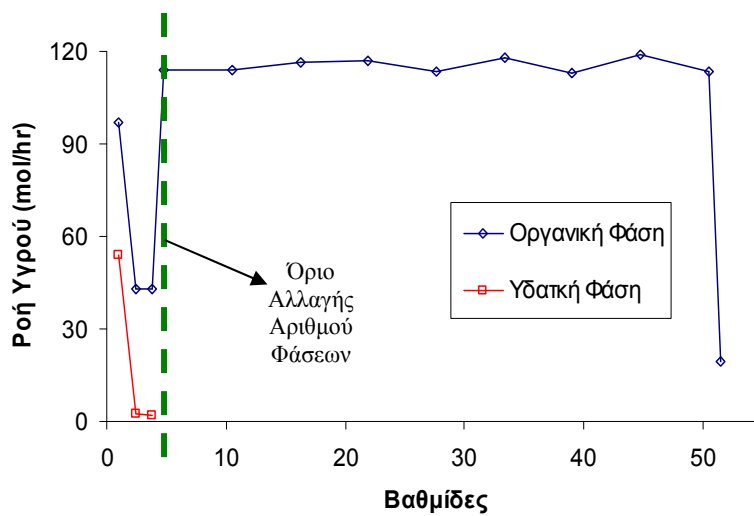
Διάμετρος Στήλης (m)	1.1525
Αριθμός δίσκων	52
Ρεύμα τροφοδοσίας	
Θερμοκρασία (K)	291
Ροές: BuOH / ACOOH (mol/hr)	34.992/34.995
Μέγεθος τμημάτων στήλης	
Εμπλουτισμού/εξάντλησης	2.8/11.4
Απαιτούμενος όγκος υγρής φάσης (m ³)	
Τμήμα εμπλουτισμού / τμήμα εξάντλησης	0.228/0.145
Συμπυκνωτής/αναβραστήρας	0.870/0.600
Θερμικά φορτία	
Συμπυκνωτή / Αναβραστήρα (kW)	-1.180/0.944
Λόγος επαναροής / επανάβρασμού	0.8/5.1485
Σύσταση ρεύματος πυθμένα (μορ. κλάσμα)	
BuOH/ACOOH/BuAc/H ₂ O	0.007/0/0.98/0.013
Σύσταση ρεύματος κορυφής (μορ. κλάσμα)	
BuOH/ACOOH/BuAc/H ₂ O	0/0.002/0.001/0.997
Ολικό ετήσιο κόστος (1,000 \$)	1214.6



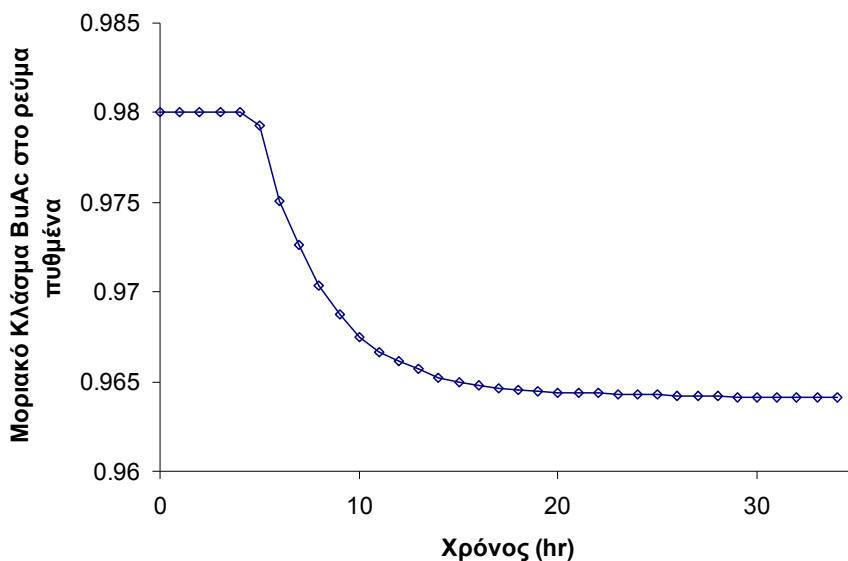
Σχήμα 1. Κατανομή συγκέντρωσης συστατικών

εστεροποίησης και της απόσταξης. Η μειωμένη τιμή στο πρώτο στάδιο οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλης ποσότητας νερού η οποία απομακρύνεται στο δοχείο διαχωρισμού και το υπόλοιπο ρεύμα επιστρέφει στην κορυφή του τμήματος εμπλουτισμού (βαθμίδα 2). Η βαθμίδα 5 αποτελεί το δίσκο τροφοδοσίας. Το τμήμα εμπλουτισμού (βαθμίδες 2 έως 4) περιέχει επίσης και την τρίτη φάση που αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από νερό. Η μέγιστη καθαρότητα προϊόντος που επιτυγχάνεται είναι 98% οξικός βουτυλεστέρας στον πυθμένα και σχεδόν καθαρό νερό (99,7%) στην κορυφή.

Η κατανομή μοριακής ροής των υγρών φάσεων κατά μήκος της στήλης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Η υδατική φάση εξαφανίζεται τελείως στο δίσκο τροφοδοσίας. Σε αυτή την περίπτωση, η θέση του δίσκου αυτού καθορίζει τα όρια αλλαγής αριθμού φάσεων. Η θέση του δίσκου τροφοδοσίας προκύπτει από το βέλτιστο σχεδιασμό της διεργασίας με τον καθορισμό του μεγέθους των πεπερασμένων στοιχείων εκατέρωθεν του δίσκου.



Σχήμα 2. Κατανομή ροής υγρών φάσεων



Σχήμα 3. Δυναμική απόκριση του συστήματος σε 6% μείωση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος στην τροφοδοσία.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η δυναμική απόκριση του συστήματος σε μείωση κατά 6% της συγκέντρωσης του οξικού οξέος στο ρεύμα τροφοδοσίας. Όπως φαίνεται καθαρά, η μείωση του οξικού οξέος οδηγεί σε αντίστοιχη μείωση της ποιότητας του ρεύματος εξόδου του πυθμένα. Αυτό αποδίδεται στη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης εστεροποίησης λόγω του ελλείμματος οξικού οξέος στην τροφοδοσία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για το βέλτιστο σχεδιασμό μιας τριφασικής αποστακτικής στήλης με χημικές αντιδράσεις για την παραγωγή οξικού βουτυλεστέρα. Για την προσομοίωση της στήλης χρησιμοποιείται το μοντέλο μη-ισορροπίας σε συνδυασμό με την τεχνική της ορθογώνιας ταξίθεσίας σε πεπερασμένα στοιχεία για τη μείωση του μεγέθους του μοντέλου. Ο έλεγχος θερμοδυναμικής ευστάθειας φάσεων περιλαμβάνεται στις εξισώσεις του μοντέλου για τον αυτόματο προσδιορισμό των ορίων μεταξύ διφασικών και τριφασικών περιοχών για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Το μοντέλο που προκύπτει συνδυάζει τη λεπτομερή περιγραφή των φαινομένων μέσα στη στήλη με τη συμπαγή δομή μοντέλου που προσφέρει η τεχνική OCFE, ενώ γίνεται εφικτή η πρόβλεψη του αριθμού των φάσεων στα πεπερασμένα στοιχεία της στήλης.

Η στήλη παραγωγής οξικού βουτυλεστέρα σχεδιάστηκε ελαχιστοποιώντας το ετήσιο κόστος λειτουργίας. Η παρακολούθηση των θερμοδυναμικών σημείων μετάβασης των φάσεων επιτεύχθηκε με κατάλληλη τοποθέτηση του δίσκου τροφοδοσίας, που ανάγεται στον προσδιορισμό του μεγέθους των πεπερασμένων στοιχείων εκατέρωθεν του δίσκου. Με τον τρόπο αυτό το μοντέλο μπορεί να παρακολουθήσει αποτελεσματικά τη μεταβολή των σημείων μετάβασης φάσεων με αυτόματο τρόπο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Higler, A., Chande, R., Taylor, R., Baur, R., and Krishna, R., *Computers and Chemical Engineering* **28**:2021-2036 (2004)
- [2] Swartz, C.L.E. Stewart, W.E., *AIChE Journal* **33**:1977-1985 (1987).
- [3] Dalaouti, N. and Seferlis P., *Computers & Chemical Engineering*, **30**:1264-1277 (2006).
- [4] Steinigeweg S., and Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**:5483-5490 (2002).
- [5] Process Systems Enterprise Ltd, *User's Guide* (2003).