



Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

# Σχεδιασμός Χημικών Εγκαταστάσεων I

Δομή και σύνθεση διεργασιών

---

Καλογιάννης Κων/νος, [kkalogiannis@uowm.gr](mailto:kkalogiannis@uowm.gr)

Θερινό εξάμηνο 2022-2023

# Ιεραρχική αποικοδόμηση διαγραμμάτων ροής

---

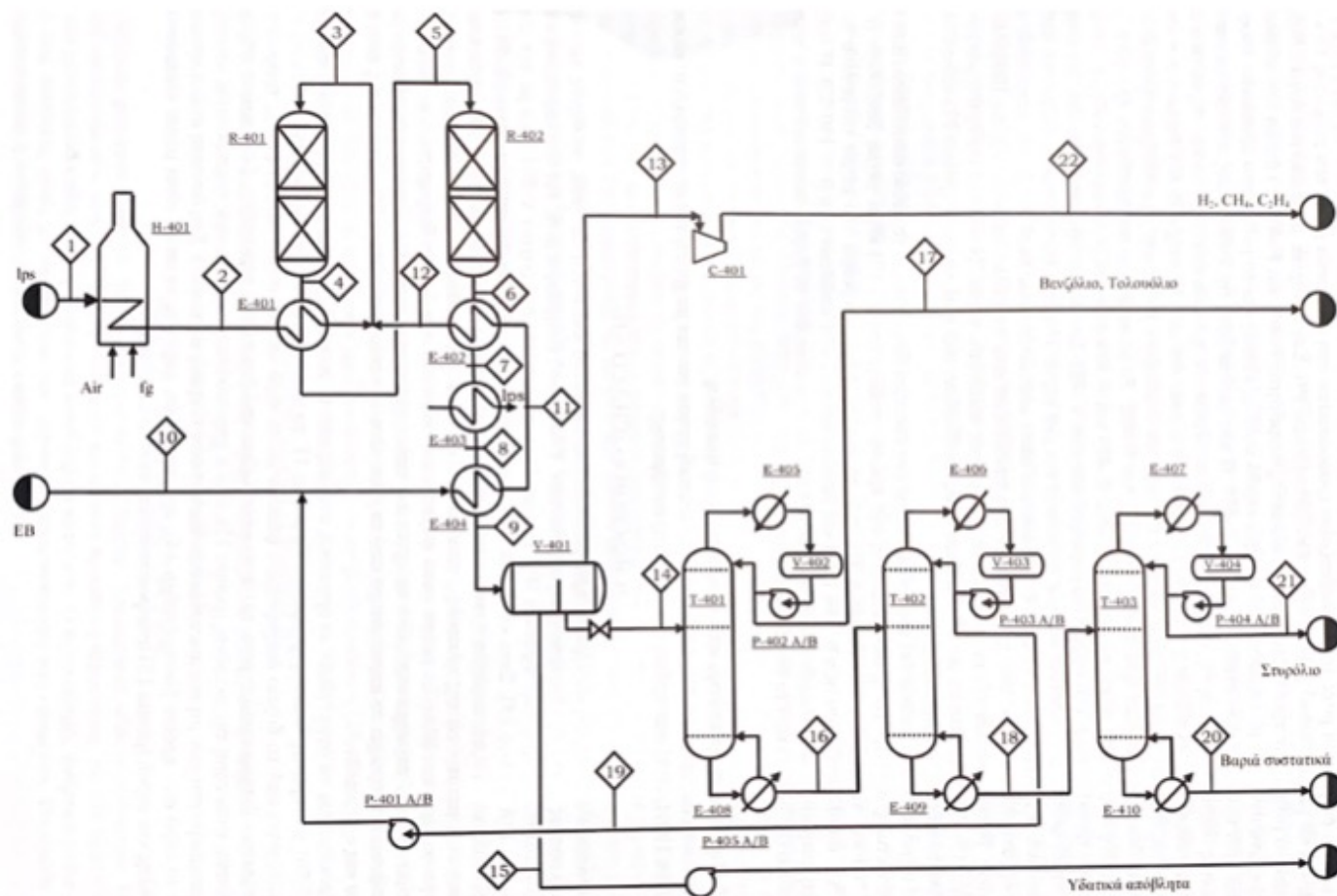
Σύμφωνα με τον Douglas η ιεραρχική αποικοδόμηση μπορεί να γίνει σε 4 βήματα:

- Βήμα 1: Αφαίρεση όλων των αντλιών, συμπιεστών, εναλλακτών θερμότητας, βανών και ενδιάμεσων δοχείων
- Βήμα 2: Ομαδοποίηση των συστημάτων διαχωρισμού αερίων
- Βήμα 3: Ομαδοποίηση των συστημάτων διαχωρισμού υγρών
- Ομαδοποίηση των αντιδραστήρων

# Ιεραρχική αποικοδόμηση διαγραμμάτων ροής

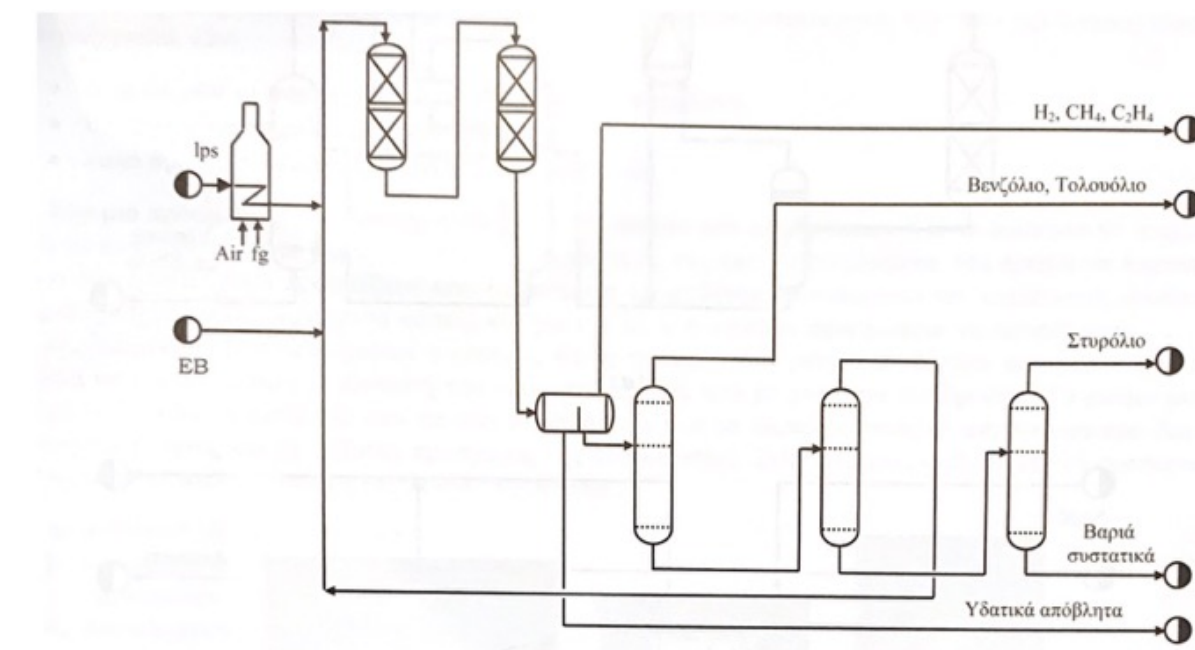
Παράδειγμα διάγραμμα ροής παραγωγής στυρολίου (7.1)

ΣΧΗΜΑ 7.4. Αποικοδόμηση του διαγράμματος ροής της διεργασίας παραγωγής στυρολίου από αιθυλοβενζόλιο.



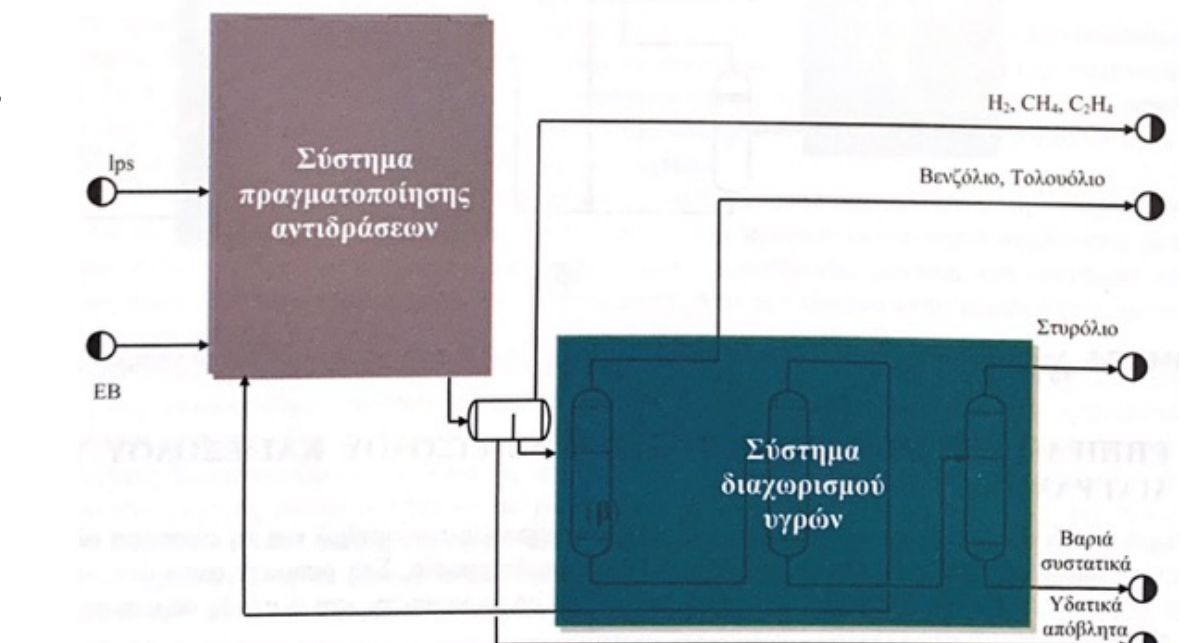
ΣΧΗΜΑ 7.1. Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής στυρολίου από αιθυλοβενζόλιο.

Αφαίρεση εναλλακτών, αντλιών, βανών



α

Ομαδοποίηση συστήματος διαχωρισμών και αντιδράσεων



β

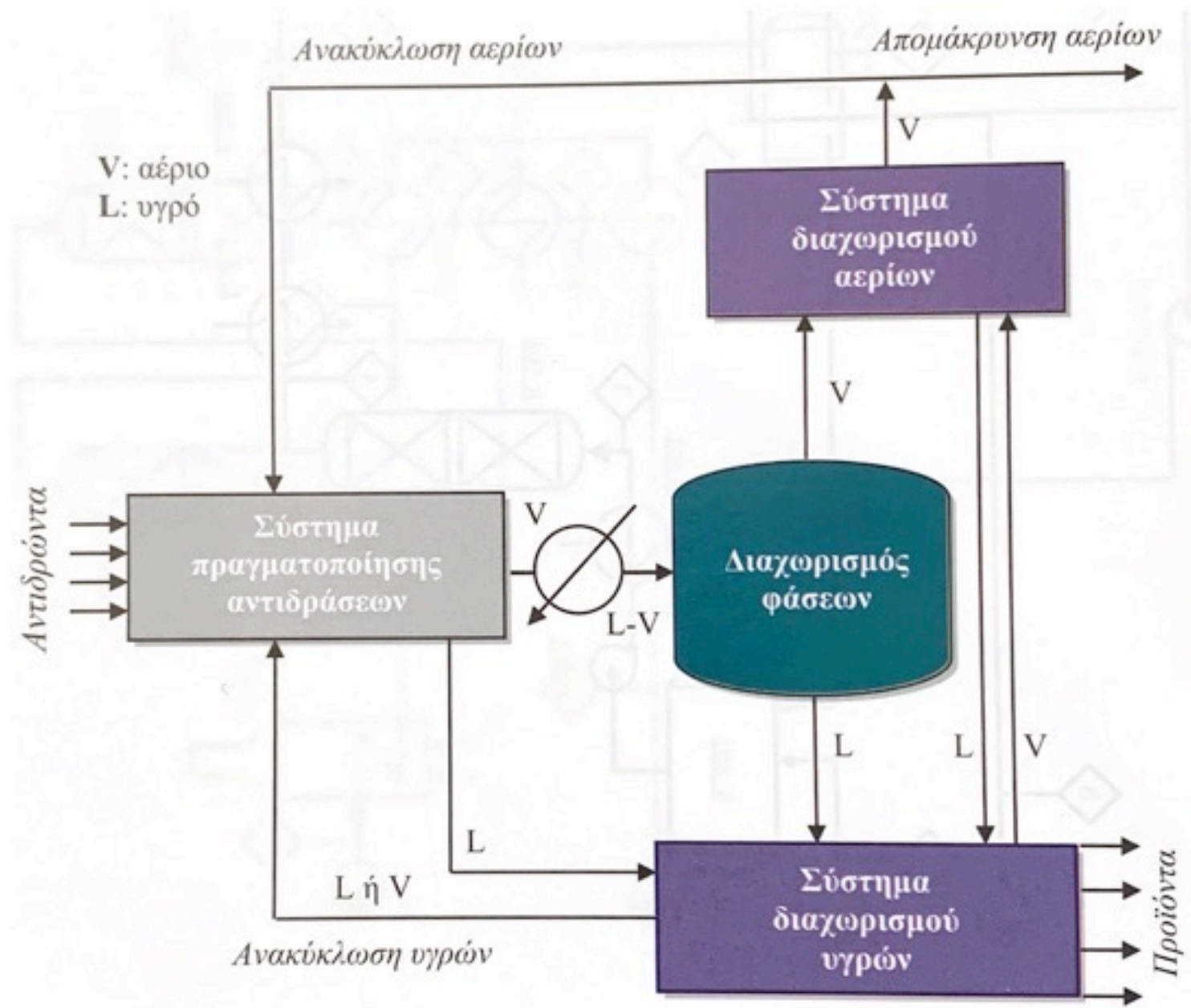
# Ιεραρχική αποικοδόμηση διαγραμμάτων ροής

Με βάση τα παραπάνω ο Douglas προτείνει τη σύνθεση διεργασιών με βάση την τοπολογία του σχήματος 7.3 και μία διαδικασία λήψης αποφάσεων για τον καθορισμό των επιμέρους χαρακτηριστικών σε 3 επίπεδα:

- Καθορισμός της δομής εισόδου και εξόδου του διαγράμματος ροής
- Καθορισμός των ανακυκλώσεων και της δομής του συστήματος πραγματοποίησης αντιδράσεων
- Καθορισμός της δομής των συστημάτων διαχωρισμού υγρών και αερίων

Οι αποφάσεις που λαμβάνονται σε κάθε επίπεδο αφορούν στην τοπολογία του διαγράμματος ροής (τύπος συσκευών και τρόποι σύνδεσης τους) και στις επιμέρους σχεδιαστικές παραμέτρους, όπως συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, παροχές κλπ.

# Ιεραρχική αποικοδόμηση διαγραμμάτων ροής



**ΣΧΗΜΑ 7.3.** Γενικευμένο διάγραμμα βαθμίδων.

# Επίπεδο 1: Δομή εισόδου και εξόδου

Δομή εισόδου-εξόδου διαγράμματος ροής είναι τα ρεύματα (αριθμός και σύσταση) τα οποία εισέρχονται και εξέρχονται από μία διεργασία. Δεν περιλαμβάνονται οι βοηθητικές παροχές (ψύξη, θέρμανση). Οι αποφάσεις που λαμβάνονται σε επίπεδο 1 αφορούν σε:

- Καθαρισμός ή όχι αντιδρώντων από πιθανές προσμίξεις
- Αριθμός και σύσταση των ρευμάτων εισόδου, εξόδου
- Χειρισμός πιθανών παραπροϊόντων και αντιδρώντων που δε μετατρέπονται πλήρως
- Προσδιορισμός σχεδιαστικών μεταβλητών με σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις

\*για κάθε μη πλήρως καταναλισκόμενο αντιδρών, πρόσμιξη τροφοδοσίας, παραπροϊόν αντιδράσεων θα πρέπει να γίνει πρόβλεψη για σημείο εξόδου τους από το διάγραμμα ροής για να αποφευχθεί συσσώρευση τους στη μονάδα.

\*\*σε περίπτωση αντιστρεπτών αντιδράσεων μπορούμε να απομακρύνουμε ή να ανακυκλώσουμε τα ρεύματα μέχρι την επίτευξη ισορροπίας.

# Επίπεδο 1: Δομή εισόδου και εξόδου

Στην περίπτωση προσμίξεων που περιέχονται στις Α' ύλες, κάτι ιδιαίτερα συνηθισμένο, αυτές θα πρέπει να απομακρύνονται εφόσον επηρεάζουν σημαντικά τη διεργασία και ειδικότερα εαν:

- Επηρεάζουν τη σταθερότητα ή ενεργότητα του καταλύτη
- Υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες
- Είναι δύσκολο να διαχωριστούν από τα προϊόντα

Ο διαχωρισμός προσμίξεων συνεπάγεται την κατασκευή συστήματος διαχωρισμού που μπορεί να αυξήσει σημαντικά το κόστος της συνολικής μονάδας. Έτσι, δε συνίσταται ο διαχωρισμός εάν η πρόσμιξη:

- Είναι αδρανής
- Αποτελεί και προϊόν των αντιδράσεων
- Είναι δύσκολο να διαχωριστεί από τα αντιδρώντα

# Επίπεδο 1: Δομή εισόδου και εξόδου

Το ρεύμα εξόδου του συστήματος αντίδρασης περιέχει εκτός από τα προϊόντα των κύριων αντιδράσεων όλα τα παραπροϊόντα, τα αντιδρώντα που δε μετατρέπονται πλήρως και πιθανές προσμίξεις. Καθένα από αυτά τα συστατικά κατατάσσεται σε μία κατηγορία ώστε να αποφασιστεί η τύχη του:

- Αντιδρών (ανακυκλώνεται)
- Ενδιάμεσο αντιδράσεων (ανακυκλώνεται)
- Παραπροϊόν από αντιστρεπτή αντίδραση (ανακυκλώνεται ή απομακρύνεται)
- Βασικό προϊόν (απομακρύνεται)
- Πολύτιμο παραπροϊόν (απομακρύνεται)
- Παραπροϊόν με αξία καυσίμου (απομακρύνεται)
- Απόβλητο, παραπροϊόν ελάχιστης αξίας (απομακρύνεται)

Με βάση την απόληξη (destination) του κάθε συστατικού μπορούμε να προτείνουμε μία αρχική δομή για το διάγραμμα ροής ομαδοποιώντας όλα τα συστατικά με κοινή απόληξη και γειτονικά σημεία βρασμού. Το παραπάνω στηρίζεται στο γεγονός πως η κλασματική απόσταξη θεωρείται η απλούστερη και φτηνότερη τεχνολογία διαχωρισμού. Μπορεί να αναθεωρήσουμε τα παραπάνω όταν εξετάσουμε λεπτομερώς το σύστημα διαχωρισμού.



# Επίπεδο 1: Δομή εισόδου και εξόδου

## Εμπειρικοί κανόνες

- Προτείνεται πλήρης ανακύκλωση των αντιδρώντων μιας και το κόστος των Α' υλών συχνά κυμαίνεται μεταξύ 30-80% του συνολικού κόστους λειτουργίας της μονάδας. Εξαιρούνται φτηνές Α' ύλες όπως νερό, αέρας κοκ.
- Εάν αντιδρών ή πρόσμιξη έχει κ.σ.β. < του προπυλενίου (-48 °C) τότε δε διαχωρίζεται με συνηθισμένες και «φτηνές» τεχνολογίες μιας και δε δύναται να συμπυκνωθεί ακόμη και σε υψηλές πιέσεις με χρήση νερού ψύξης. Μόνη λύση ο συνδυασμός ανακύκλωσης και απομάκρυνσης που επηρεάζει σημαντικά τη κερδοφορία της μονάδας και πρέπει να αξιολογηθεί τεχνοοικονομικά (με πιθανότητα εγκατάστασης συστήματος διαχωρισμού αερίων προς ανάκτηση Α' υλών).

Αφού γίνουν τα παραπάνω μπορούμε να υπολογίσουμε ένα άνω φράγμα για το οικονομικό δυναμικό (economic potential) της διεργασίας σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$EP_1 = \text{αξία προϊόντων και παραπροϊόντων} - \text{κόστος πρώτων υλών}$$

Το οικονομικό δυναμικό δε λαμβάνει κανένα άλλο κόστος εκτός από αυτό των Α' υλών, επομένως δεν είναι αντιπροσωπευτικό της πραγματικής κερδοφορίας μίας μονάδας. Σκοπός του είναι να απορρίψουμε επενδύσεις με αρνητικό οικονομικό δυναμικό ή για να συγκρίνουμε διαφορετικά σχέδια μεταξύ τους.

# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Οι αποφάσεις που λαμβάνονται στο επίπεδο 2 αφορούν σε:

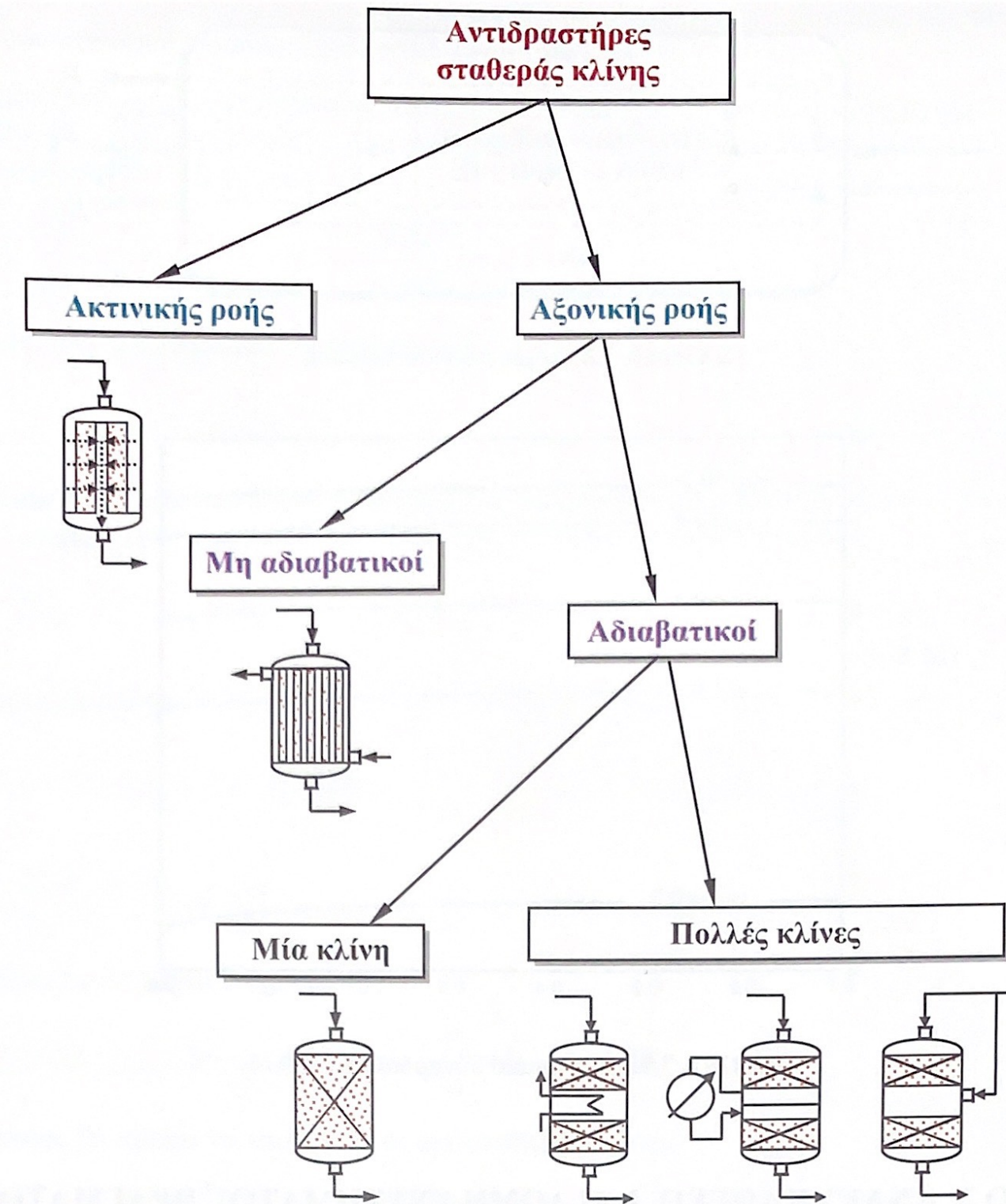
- Καθορισμό του τύπου και αριθμού αντιδραστήρων
- Καθορισμό τύπου λειτουργίας των αντιδραστήρων – αδιαβατικά ή με εναλλαγή θερμότητας (μη αδιαβατικά)
- Στην αραίωση της τροφοδοσίας ή στη χρήση φορέα θερμότητας (diluent or heat carrier)
- Χρήση τεχνικών για τη μετατόπιση της μετατροπής ισορροπίας (χρήση περίσσειας, επιλογή κατάλληλης πίεσης ή/και θερμοκρασίας)
- Αντιστοίχιση ρευμάτων ανακύκλωσης και αντιδραστήρων

Εάν έχουμε αντιδράσεις που απαιτούν διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ή διαφορετικούς καταλύτες, τότε απαιτείται και ανάλογος αριθμός αντιδραστήρων, θα πρέπει να γίνει σωστή αντιστοίχιση ρευμάτων ανακύκλωσης και αντιδραστήρων.

Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης χρησιμοποιούνται κυρίως για αντιδράσεις αερίων που καταλύονται από στερεούς καταλύτες, οι σημαντικότεροι τύποι παρουσιάζονται στο σχήμα 7.10.

# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

- Η επιλογή του τύπου αντιδραστήρα βασίζεται στην επιτρεπτή πτώση πίεσης και στην αδιαβατική ή μη λειτουργία του αντιδραστήρα η οποία εξαρτάται από τη βέλτιστη μεταβολή της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά μήκος του αντιδραστήρα.
  - Επιλέγουμε ακτινικής ροής για να μετριάσουμε τη πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα.
  - Η πίεση λειτουργίας πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη (μικρότερη) όταν η επιθυμητή αντίδραση οδηγεί σε μείωση (αύξηση) των συνολικών moles.
- \* Μπορεί να επιλεγθεί υψηλότερη πίεση εάν κριθεί πως αυτή θα έχει άλλα πλεονεκτήματα όπως μειωμένο όγκο αντιδραστήρων.



**ΣΧΗΜΑ 7.10.** Βασικοί τύποι καταλυτικών αντιδραστήρων σταθεράς κλίνης (Βερύκιος, Ξ, *Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις και αντιδραστήρες*, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2004).

# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

- Για ενδόθερμες ή μη αντιστρεπτές εξώθερμες αντιδράσεις προτιμούμε την ισοθερμοκρασιακή λειτουργία στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία για μεγιστοποίηση του ρυθμού αντίδρασης.
- Η διαφορά ανάμεσα στη θερμοκρασία λειτουργίας και τη μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία εξαρτάται από την απενεργοποίηση του καταλύτη.
- Για αντιστρεπτές εξώθερμες αντιδράσεις εξετάζουμε την επιλογή της αδιαβατικής λειτουργίας σε καταλύτη σταθερής κλίνης. Πρέπει το συνολικό  $\Delta T$  κατά μήκος της κλίνης ( $\Delta T = T_{out} - T_{in}$ ) να είναι μικρότερη των  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Μπορεί να υπολογιστεί από το ισοζύγιο ενέργειας:

$$H_{in}(P_{in}, T_{in}, y_{i,in}) - H_{out}(P_{out}, T_{out}, y_{i,out}) = 0$$

Όπου  $H$  που είναι συνάρτηση της πίεσης  $P$ , της θερμοκρασίας  $T$  και της σύστασης  $y$  του ρεύματος εισόδου (in) και εξόδου (out).

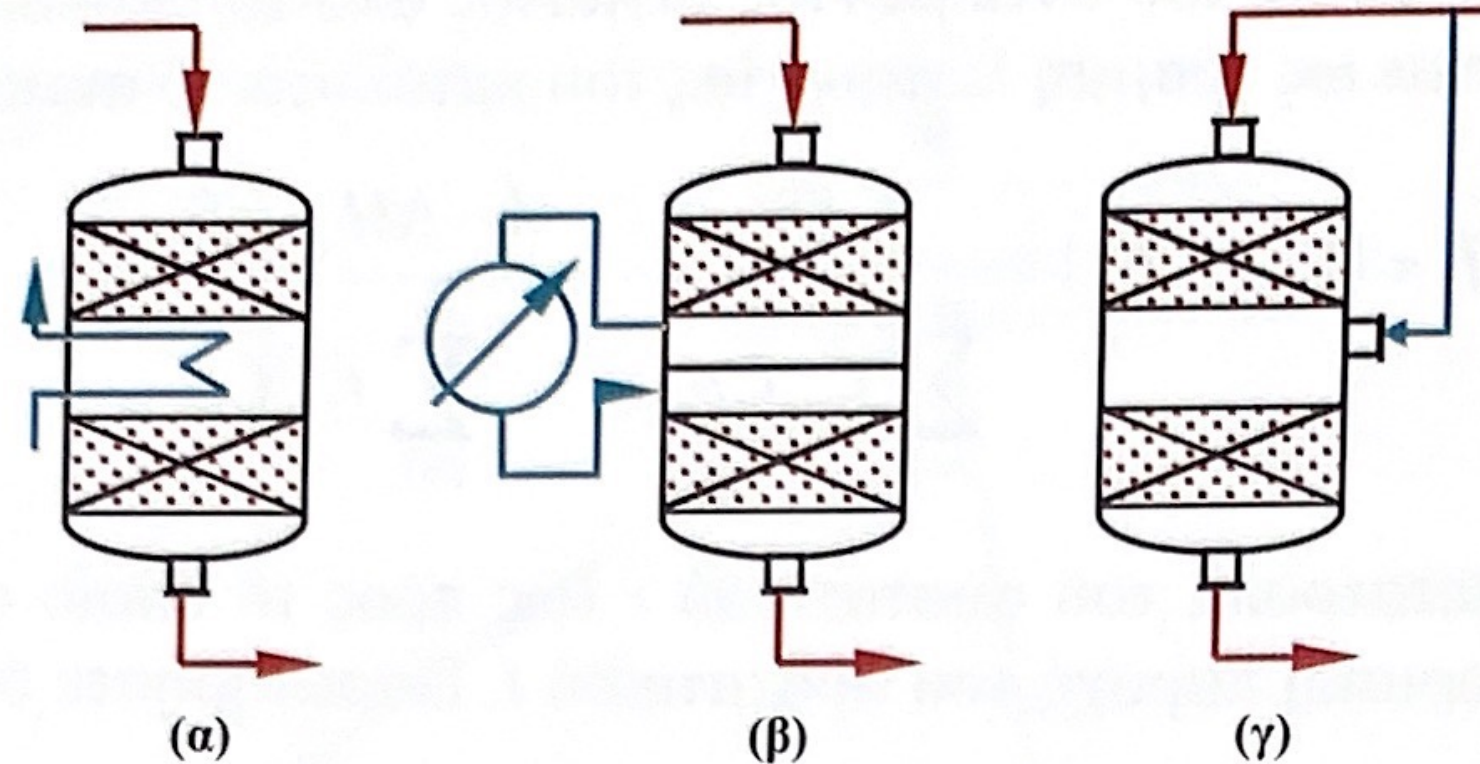
Σε προκαταρκτικούς υπολογισμούς υπολογίζουμε τη θερμότητα αντίδρασης ( $\Delta H_{rxn}$ ) στις συνθήκες εισόδου και υποθέτουμε σταθερή μέση θερμοχωρητικότητα  $C_{p_i, av}$  για τα συστατικά του μίγματος. Υπολογίζουμε προσεγγιστικά την αδιαβατική μεταβολή της θερμοκρασίας από το παρακάτω απλοποιημένο ισοζύγιο (γραμμή λειτουργίας αντιδραστήρα):

$$\Delta T = (T_{out} - T_{in}) \approx \frac{Q_R}{\sum_{i=1}^{nc} f_{i,in} C_{p_i, av}} \approx \frac{(-\Delta H_{rxn}) f_{r,in} X}{\sum_{i=1}^{nc} f_{i,in} C_{p_i, av}} \quad (7.3)$$

# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Όπου  $X$  η κλασματική μετατροπή του συστατικού  $r$  (ως προς το οποίο ορίζεται και η θερμότητα της αντίδρασης) και  $f_i$  η γραμμομοριακή παροχή του συστατικού  $i$ .

Εάν η  $\Delta T < 50$  °C, τότε σαν πρώτη προσέγγιση κρίνουμε αποδεκτή την αδιαβατική λειτουργία. Εάν  $\Delta T > 50$  °C, τότε εξετάζουμε το σενάριο πολλαπλών κλινών σε σειρά με ενδιάμεση ψύξη (εξώθερμες αντιδράσεις) ή θέρμανση (ενδόθερμες αντιδράσεις).

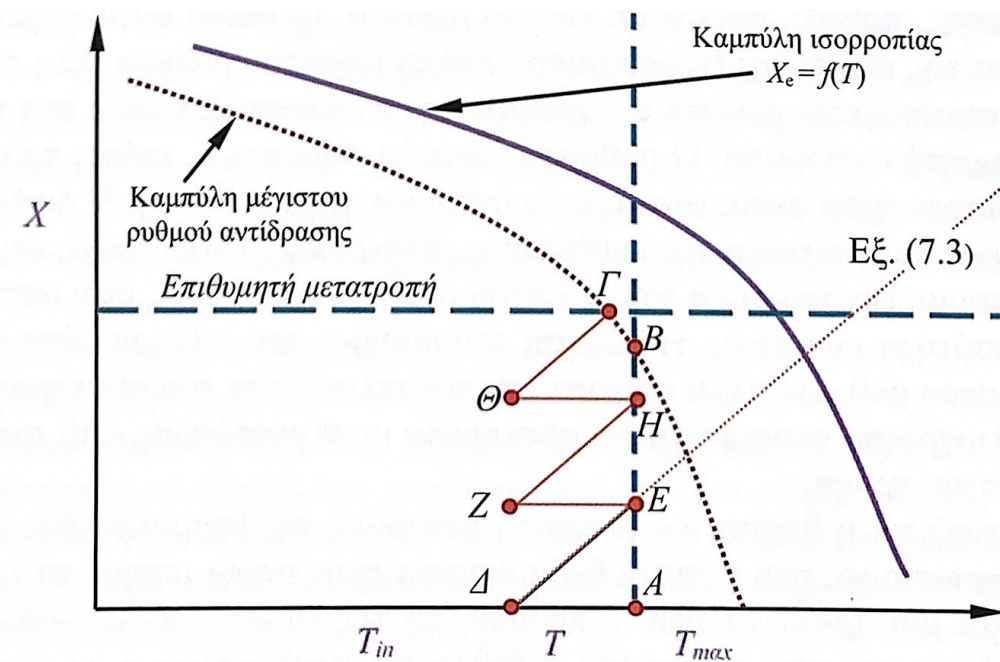


**ΣΧΗΜΑ 7.11.** Πιθανές δομές αδιαβατικών αντιδραστήρων σταθερής κλίνης για έντονα ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις με ενδιάμεση θέρμανση ή ψύξη (α και β) ή χρησιμοποίηση cold (ή hot) shots.

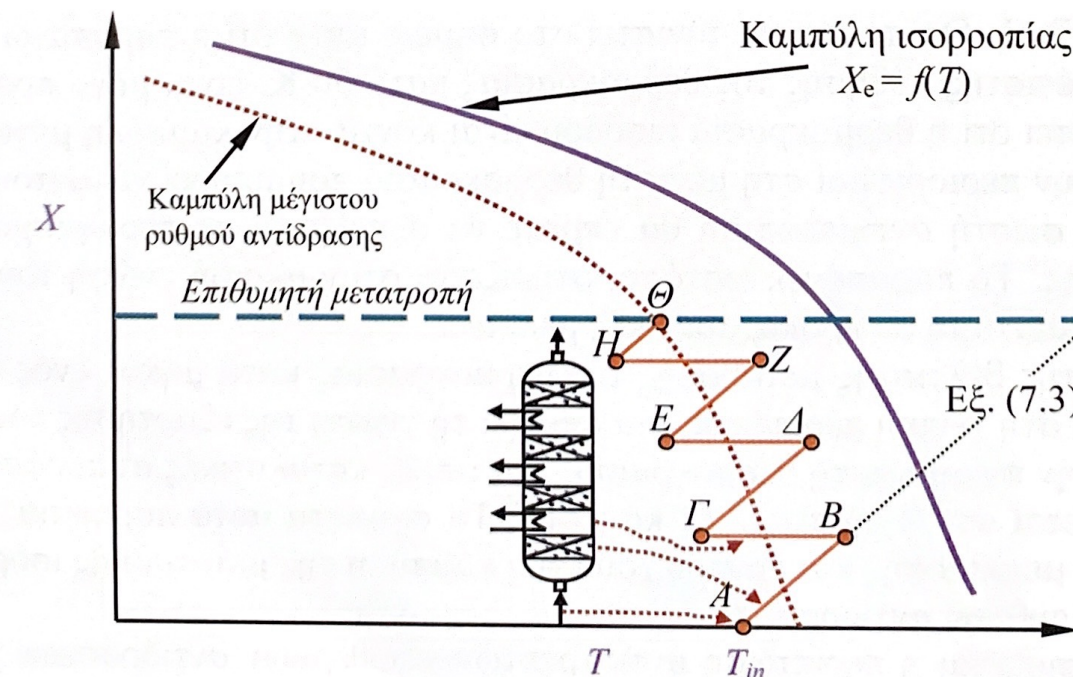
# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Η παραπάνω προσέγγιση με τη  $\Delta T$  είναι για το προκαταρκτικό στάδιο της μελέτης. Επίσης, υποθέτει πως η θερμοκρασία εισόδου είναι κοντά στη καμπύλη μέγιστου ρυθμού αντίδρασης και ότι δεν υπάρχουν περιορισμοί στη μέγιστη  $T$  λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Πιο σωστή προσέγγιση στηρίζεται σε περιορισμούς στον ελάχιστο αποδεκτό ρυθμό αντίδρασης που όμως είναι δύσκολο να γνωρίζουμε σε προκαταρκτικές μελέτες. Στα σχήματα 7.12, 7.13 φαίνεται η επίλυση του προβλήματος εύρεσης της βέλτιστης μεταβολής της θερμοκρασίας απλών καταλυτικών αντιδράσεων.



**ΣΧΗΜΑ 7.13.** Ακριβής εύρεση βέλτιστης μεταβολής της θερμοκρασίας αντίδρασης για αντιστρεπτές και εξώθερμες αντιδράσεις με περιορισμό στη μέγιστη θερμοκρασία και μια πρακτική προσέγγισή της.



**ΣΧΗΜΑ 7.12.** Προσέγγιση βέλτιστης μεταβολής της θερμοκρασίας αντίδρασης για αντιστρεπτές και εξώθερμες αντιδράσεις με σύστημα τεσσάρων κλινών με ενδιάμεση έμμεση ψύξη.

Τα σχήματα παρουσιάζουν το διάγραμμα θερμοκρασίας-μετατροπής και εμπεριέχουν τη καμπύλη της μετατροπής ισορροπίας και τη καμπύλη μέγιστου ρυθμού αντίδρασης.

## Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Στο σχήμα 7.12 παρουσιάζεται η περίπτωση αντιστρεπτών-εξώθερμων αντιδράσεων χωρίς περιορισμό στη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα. Το μονοπάτι (θερμοκρασιακό) που ακολουθείται είναι αυτό που μεγιστοποιεί το ρυθμό αντίδρασης.

Θεωρητικά με αύξηση του αριθμού των κλινών προσεγγίζουμε όλο και περισσότερο τη καμπύλη μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, κάνουμε όμως ιδιαίτερα πολύπλοκο και δαπανηρό το σύστημα μας. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως περισσότερες από 3 κλίνες είναι ανεπιθύμητες και σπάνια συναντώνται.

Στο σχήμα 7.13 παρουσιάζεται η θεωρητικά βέλτιστη μεταβολή της θερμοκρασίας ( $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$ ) όταν υπάρχει περιορισμός στη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα. Το μονοπάτι  $\Delta E Z H \Theta \Gamma$  είναι μία εφικτή προσέγγιση.

Η ίδια στρατηγική εφαρμόζεται και για ενδόθερμες αντιδράσεις ή μη αντιστρεπτές εξώθερμες αντιδράσεις με σκοπό τη βέλτιστη προσέγγιση της ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας. Με γνωστή τη μέγιστη επιτρεπτή μεταβολή  $\Delta t_{max}$ , η κλασματική μετατροπή που θα πρέπει να επιτευχθεί σε κάθε κλίνη μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$X = \frac{\Delta T_{max} \cdot \sum_{i=1}^{nc} f_{i,in} C_{p_{i,av}}}{(-\Delta H_{rxn}) f_{r,in}} \quad (7.4)$$

# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Για έντονα ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις η κλίση της γραμμής λειτουργίας είναι μικρή που σημαίνει μεγάλη μεταβολή θερμοκρασία ακόμη και για μικρούς βαθμούς μετατροπής. Για να είναι δυνατός ο σχεδιασμός του συστήματος θα πρέπει να αυξήσουμε τη κλίση της γραμμής λειτουργίας με έναν εκ των κάτωθι τρόπων:

- Χρησιμοποίηση περίσσειας ενός αντιδρώντος
  - Χρησιμοποίηση αδρανούς φορέα θερμότητας (diluent or heat carrier)
  - Συνδυασμός των παραπάνω
- ✓ Στην περίπτωση χρήσης περίσσειας αντιδρώντος, αν αυτό είναι ακριβό θα πρέπει να ανακτηθεί που σημαίνει αύξηση του κόστους διαχωρισμού.
  - ✓ Εναλλακτικά μπορούμε να ανακυκλώσουμε κάποιο από τα προϊόντα που σημαίνει απλά αύξηση της δυναμικότητας του εξοπλισμού και όχι προσθήκη επιπλέον συστήματος διαχωρισμού.
  - ✓ Στην περίπτωση χρήσης αδρανούς, είναι πιθανό και πάλι να αυξηθεί το κόστος διαχωρισμού εφόσον το αδρανές παρασύρει επιθυμητά ή τοξικά συστατικά.
  - ✓ Το νερό είναι ο πλέον δημοφιλής φορέας θερμότητας, είναι φτηνό και μη τοξικό. Επιπλέον, με απλή ψύξη συνήθως έχουμε διαχωρισμό φάσεων και εύκολη απομάκρυνση του. Παρόλα αυτά μπορεί να διαλύει οργανικές ενώσεις και επομένως να απαιτείται κατεργασία πριν τη διάθεση του.



## Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Ο υπολογισμός της απαιτούμενης ποσότητας αραιωτικού μέσου ή φορέα θερμότητας στηρίζεται και πάλι στην εξίσωση 7.3 ως εξής:

$$\Delta T \approx \frac{(-\Delta H_{rxn})f_{r,in}X}{\sum_{i=1}^{nc} f_{i,in}Cp_{i,av} + f_{d,in}Cp_{d,av}} \quad (7.5)$$

Όπου  $f_{d,in}$  είναι η γραμμομοριακή παροχή του αραιωτικού μέσου ή του φορέα θερμότητας. Η 7.5 επιλύεται  $f_{d,in}$ :

$$f_{d,in} \approx \frac{1}{Cp_{d,av}} \left\{ \frac{(-\Delta H_{rxn})f_{r,in}X}{\Delta T} - \sum_{i=1}^{nc} f_{i,in}Cp_{i,av} \right\} \quad (7.6)$$

Όταν απαιτείται μεταφορά θερμότητας κατά την αντίδραση (πχ ψύξη για εξώθερμες αντιδράσεις) τότε μπορούμε να τοποθετήσουμε τον καταλύτη στο εσωτερικό των αυλών ή του κελύφους ενός εναλλάκτη. Με δεδομένο πως η μέγιστη επιφάνεια ενός εναλλάκτη είναι  $\sim 1000\text{m}^2$ , και ο μέσος συντελεστής μεταφοράς θερμότητας είναι  $0,1 \text{ kW}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}^{-1}$  προκύπτει πως το μέγιστο ποσό θερμότητας που μπορεί να μεταφερθεί είναι 1-5 MW ( $Q_R < 1000\text{-}5000 \text{ kJ/s}$ ). Εάν το  $Q_R$  είναι μεγαλύτερο, θα εξετάσουμε το σενάριο χρήσης περίσσειας αντιδρώντος ή αραιωτικού μέσου.

## Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

---

Σε γενικές γραμμές προτιμούμε την αδιαβατική λειτουργία σε αντιδραστήρες.

Ο λόγος είναι πως στην αδιαβατική λειτουργία η ελάχιστη και μέγιστη θερμοκρασία στη κλίνη του καταλύτη εμφανίζονται στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, εφόσον η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μονότονη συνάρτηση της μετατροπής.

Σε μη αδιαβατικούς αντιδραστήρες, για εξώθερμες αντιδράσεις, το μέγιστο εμφανίζεται σε ενδιάμεση θέση (hot spot) και είναι δύσκολο να ελεγχθεί κάτι που δημιουργεί προβλήματα αστάθειας της διεργασίας ή καταστροφής (ταχείας απενεργοποίησης) του καταλύτη.

Η ανακύκλωση αερίων απαιτεί συμπιεστές που αυξάνουν σημαντικά το κόστος (πάγιο και λειτουργικό) της διεργασίας.

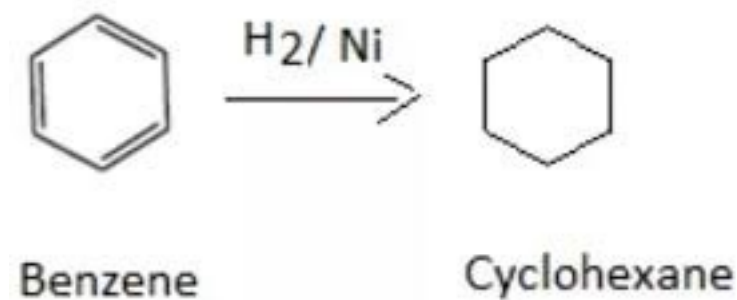
Η ανακύκλωση υγρών γίνεται με αντλίες που έχουν σημαντικά χαμηλότερο κόστος.

# Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Η χρησιμοποίηση περίσσειας ενός από τα αντιδρώντα είναι σκόπιμη όταν επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων.



Εάν το  $\Delta$  είναι το επιθυμητό προϊόν, τότε περίσσεια B θα ωθήσει την πρώτη αντίδραση προς παραγωγή  $\Delta$ . Επιπλέον, περίσσεια αντιδρώντος χρησιμοποιείται για την πλήρη κατανάλωση ενός τοξικού αντιδρώντος.



Στη παραπάνω αντίδραση υδρογόνωσης βενζολίου προς κυκλοεξάνιο, η περίσσεια υδρογόνου διασφαλίζει πλήρη μετατροπή του καρκινογόνου βενζολίου. Επίσης, λόγω του ότι βενζόλιο και κυκλοεξάνιο έχουν ίδιο σημείο βρασμού, ο διαχωρισμός τους με τη φτηνή και τεχνικά γνωστή λύση της κλασματικής απόσταξης θα ήταν αδύνατος.

## Επίπεδο 2: Ανακυκλώσεις και σύστημα αντιδράσεων

Μπορούμε στο επίπεδο 2 λοιπόν να λάβουμε μία βελτιωμένη εκτίμηση του οικονομικού δυναμικού της διεργασίας που θα λαμβάνει υπόψη του το κέρδος από την πώληση προϊόντων και παραπροϊόντων, το κόστος προμήθειας Α΄ υλών, το κόστος εγκατεστημένου συστήματος αντιδραστήρων και των πιθανών συμπιεστών για ανακύκλωση αερίων ως εξής:

$$EP_2 = EP_1 - (1/3) \text{ κόστος εγκατεστημένων αντιδραστήρων και συμπιεστών}$$

Το EP2 όπως και το EP1 είναι αισιόδοξες εκτιμήσεις της πιθανής κερδοφορίας. Ο συντελεστής 1/3 έχει προταθεί από τον Douglas και χρησιμοποιείται για να μετατρέψει το κόστος πάγιου κεφαλαίου σε ετήσιο κόστος (για προκαταρκτικές μελέτες).

# Επίπεδο 3: Δομή συστήματος διαχωρισμού

Για διαχωρισμό μιγμάτων αερίων υγρών σχεδόν πάντοτε επιχειρούμε ένα αρχικό διαχωρισμό με δοχείο διαχωρισμού φάσεων:

- Έχει πολύ μικρό κόστος
- Απαιτείται μεταβολή θερμοκρασίας και ίσως πίεσης του ρεύματος εξόδου από το σύστημα αντιδραστήρων
- Το αέριο προϊόν περιέχει τα πτητικά ενώ το υγρό τα βαρύτερα συστατικά
- Σχηματισμός μη αναμίξιμων φάσεων (πχ νερό με υδρογονάνθρακες) διευκολύνει το διαχωρισμό
- Σε προκαταρκτικό στάδιο γίνεται η υπόθεση πως τα συστατικά για τα οποία ο λόγος ισορροπίας είναι σημαντικά μεγαλύτερος (μικρότερος) της μονάδας εμφανίζονται μόνο στην αέρια (υγρή φάση).
- Για σχηματισμό δύο υγρών φάσεων όπου η μία είναι οργανική και η άλλη υδατική, υποθέτουμε τέλει διαχωρισμό.
- Στην περίπτωση συγγενών ενώσεων για τους υπολογισμούς υγρού-αέριου χρησιμοποιείται το μοντέλο Raoult:

$$K_i(T) = \frac{P_i^{sat}(T)}{P_t} \quad (7.8)$$

# Επίπεδο 3: Δομή συστήματος διαχωρισμού

Τα ρεύματα που προκύπτουν από το δοχείο διαχωρισμού φάσεων υποβάλλονται σε περαιτέρω διεργασίες διαχωρισμού με σκοπό τον τελικό διαχωρισμό σε συστατικά. Οι διεργασίες αυτές κατατάσσονται σε 5 βασικές κατηγορίες διαχωρισμού:

- Μέσω δημιουργίας φάσης (κλασματική απόσταξη, απορρόφηση, ξήρανση, κρυστάλλωση) όπου με την προσθήκη ή αφαίρεση ενέργειας δημιουργούμε μία νέα φάση με διαφορετική σύσταση
- Μέσω προσθήκης φάσης (εκχύλιση, εκχυλιστική απόσταξη, έκπλυση) όπου πχ στην εκχύλιση προσθέτουμε μη αναμίξιμο διαλύτη που παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα ως προς τα επιθυμητά συστατικά
- Μέσω διαχωριστικού μέσου (τεχνολογίες μεμβρανών όπως υπεδιήθηση, μικροδιήθηση, διάχυση αερίων), όπου πχ η διάχυση (gas permeation) χρησιμοποιείται για εμπλουτισμό αέρα σε άζωτο ή οξυγόνο.
- Υποβοηθούμενος από στερεό (προσρόφηση, χρωματογραφία, ιοντο-εναλλαγή), όπου πχ η προσρόφηση χρησιμοποιείται για απομάκρυνση συστατικών σε μικρές συγκεντρώσεις με στερεά μέσα όπως ενεργός άνθρακας ή silica gel
- Υποβοηθούμενος από πεδίο δυνάμεως (φυγοκέντριση, θερμική διάχυση, ηλεκτροδιαπίδυση, ηλεκτροφόρηση), όπου πχ η φυγοκέντριση χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό υγρών με σημαντική διαφορά στην πυκνότητά τους

# Επίπεδο 3: Δομή συστήματος διαχωρισμού

## Δομή συστήματος διαχωρισμού αερίων

Η σημαντικότερη απόφαση με το σύστημα διαχωρισμού αερίων σχετίζεται με το σημείο τοποθέτησης αυτού. Η τοποθέτηση μπορεί να είναι στο:

- Ρεύμα διαφυγής, έχει συνήθως τη μικρότερη παροχή και είναι σκόπιμος ο διαχωρισμός όταν χάνονται πολύτιμα συστατικά υψηλής αξίας
- Ρεύμα ανακύκλωσης, είναι σκόπιμος ο διαχωρισμός όταν περιέχει συστατικά που επηρεάζουν αρνητικά το σύστημα αντιδράσεων (απενεργοποίηση καταλύτη, αύξηση παραπροϊόντων)
- Συνολικό ρεύμα, είναι σκόπιμος ο διαχωρισμός όταν ισχύουν όλα τα παραπάνω

# Επίπεδο 3: Δομή συστήματος διαχωρισμού

## Δομή συστήματος διαχωρισμού υγρών

Η δόμηση του συστήματος διαχωρισμού υγρών βασίζεται στον εμπειρικό κανόνα πως η κλασματική απόσταξη είναι η φτηνότερη και πιο αξιόπιστη τεχνολογία. Έτσι ακολουθείται η εξής σειρά προτεραιότητας:

- Εξετάζουμε τη δυνατότητα αποκλειστικής χρήσης αποστακτικών στηλών
- Εξετάζουμε εναλλακτικές τεχνολογίες για τους διαχωρισμούς που δε μπορούν να γίνουν με απόσταξη (απορρόφηση, εκχύλιση,...)
- ✓ Η κλασματική απόσταξη χρησιμοποιείται όταν:
- ✓ Η σχετική πτητικότητα των συστατικών-κλειδιά είναι τουλάχιστον 1,05
- ✓ Η πίεση λειτουργίας δεν προσεγγίζει ή ξεπερνά την κρίσιμη πίεση του μίγματος
- ✓ Ο ατμός στην κορυφή της στήλης μπορεί να συμπυκνωθεί έστω και μερικώς χωρίς να απαιτεί υπερβολικές ποσότητες ψυκτικού
- ✓ Η πιθανώς υψηλή θερμοκρασία στη βάση της στήλης δε προκαλεί διάσπαση συστατικών
- ✓ Η πτώση πίεσης δεν είναι σημαντική (ειδικά για λειτουργία υπό κενό)



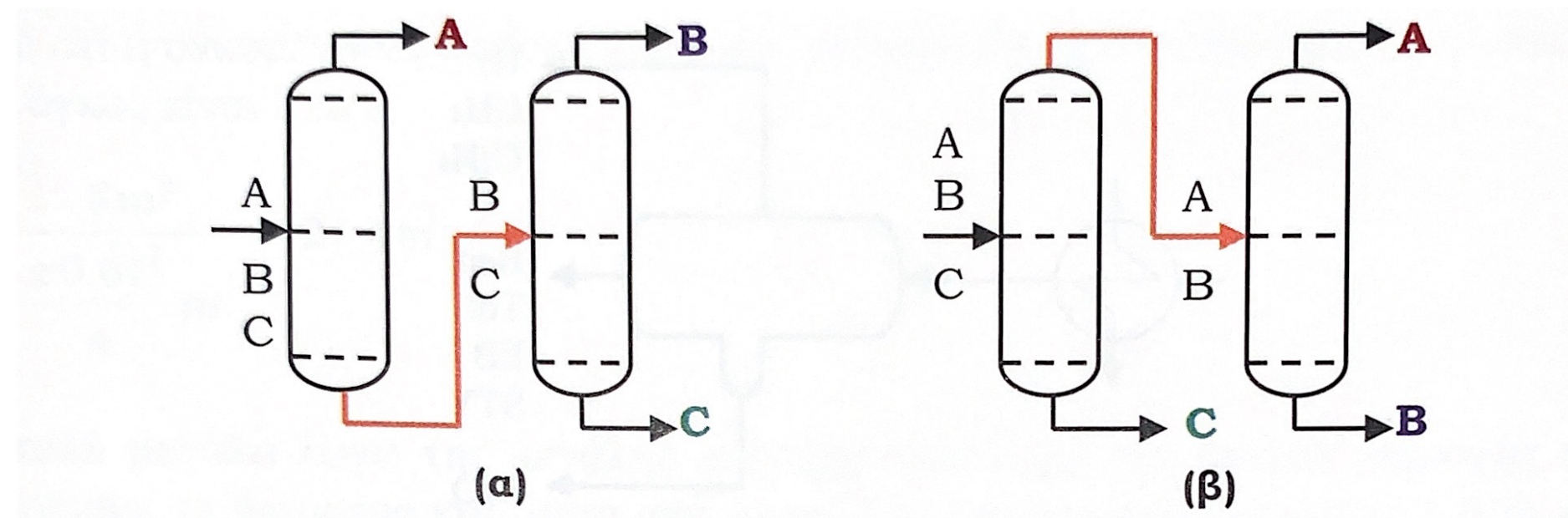
# Επίπεδο 3: Δομή συστήματος διαχωρισμού

## Δομή συστήματος διαχωρισμού υγρών

Όπου ο διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί αποκλειστικά με τη χρήση αποστακτικών στηλών, μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των απαιτούμενων στηλών  $N_{\Sigma}$  ο οποίος ισούται με τον αριθμό των προϊόντων  $N_{\Pi}$  μειωμένο κατά 1. Ο αριθμός των εναλλακτικών τρόπων (δομών) με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί ο απαιτούμενος διαχωρισμός δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N = \frac{[2(N_{\Pi} - 1)]!}{N_{\Pi}!(N_{\Pi} - 1)!} \quad (7.9)$$

Έτσι για την περίπτωση 3 προϊόντων ο αριθμός των αποστακτικών στηλών που απαιτούνται είναι 2 και οι διαφορετικές δομές είναι επίσης 2 ( $=4!/(3!2!)$ ). Στο σχήμα 7.17 φαίνεται η άμεση δομή (τα προϊόντα λαμβάνονται στη κορυφή) ή έμμεσης (τα προϊόντα λαμβάνονται στη βάση).



**ΣΧΗΜΑ 7.17.** (α) Άμεση και (β) έμμεση δομή διαχωρισμού τριών συστατικών.

# Επίπεδο 3: Δομή συστήματος διαχωρισμού

## Δομή συστήματος διαχωρισμού υγρών

Όσο αυξάνει ο αριθμός των προϊόντων, τόσο αυξάνει και ο αριθμός διαφορετικών δομών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και καθίσταται πολύπλοκη η επιλογή του συστήματος. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιούνται εμπειρικοί κανόνες:

- ✓ Θα πρέπει να προτιμώνται οι άμεσες δομές
- ✓ Θα πρέπει να προτιμώνται δομές που δίνουν προϊόντα κορυφής και βάσης σε συγκρίσιμες γραμμομοριακές ροές
- ✓ Απομακρύνονται πρώτα τα ασταθή, διαβρωτικά ή χημικώς ενεργά συστατικά
- ✓ Απομακρύνονται πρώτα τα συστατικά με τις μεγαλύτερες γραμμομοριακές ροές
- ✓ Οι δύσκολοι διαχωρισμοί θα πρέπει να γίνονται τελευταίοι
- ✓ Διαχωρισμοί με προϊόντα υψηλής καθαρότητας θα πρέπει να γίνονται τελευταίοι

Τα παραπάνω είναι γενικές κατευθυντήριες γραμμές για την προκαταρκτική επιλογή δομών διαχωρισμού παρόλο που μπορούν ενίοτε να δώσουν αντικρουόμενα αποτελέσματα.