

# Σχεδιασμός Χημικών Διεργασιών και Βιομηχανιών

## Διάλεξη 5

Δευτέρα, 7 Απριλίου 2008

Τρίτη, 8 Απριλίου 2008

### Σύνθεση Διεργασιών Διαχωρισμού

#### 1 Εισαγωγή

Τα βιομηχανικά προβλήματα διαχωρισμού γενικά περιλαμβάνουν διαχωρισμούς *πολυσυστατικών* μιγμάτων σε *περισσότερα από δύο προϊόντα*.

Δύο τρόποι:

- ένας, πολύπλοκα σχεδιασμένος διαχωριστήρας που να δίνει όλα τα επιθυμητά προϊόντα.
- ακολουθία διαχωριστήρων, δηλ. διαδοχή απλούστερων διαχωριστήρων συνδεδεμένων μεταξύ τους

Συχνά, η δεύτερη λύση είναι πιο οικονομική και γι' αυτό είναι πιο κοινή επιλογή.

Μία Ακολουθία Διαχωριστήρων μπορεί να είναι

- απλή: κάθε διαχωριστής εκτελεί σχετικά πλήρη (sharp) διαχωρισμό δύο συστατικών-κλειδιών (δηλαδή δύο συστατικών του μίγματος που οι πτητικότητές τους διαφέρουν σαφώς αλλά και δεν υπάρχει συστατικό με ενδιάμεση τιμή πτητικότητας) και δεν υπάρχει ανακύκλωση προϊόντων ή ενέργειας.
- σύνθετη, όπου οι παραπάνω παραδοχές δεν ισχύουν υποχρεωτικά.

Ο προσδιορισμός της κατάλληλης ακολουθίας διαχωριστήρων είναι πρόβλημα σχεδιασμού που υπάγεται στην κατηγορία της δομικής αριστοποίησης.

Ο σχεδιασμός μιας απλής ακολουθίας διαχωρισμού επιτρέπει την ακριβή διατύπωση και μελέτη του προβλήματος.

Συνήθως, αναζητείται η ακολουθία που ικανοποιεί τα παρακάτω κριτήρια:

- ελάχιστο κόστος (πάγιο + λειτουργικό· υπολογίζονται για κάθε διαχωριστήρα και προστίθενται).
- αξιοπιστία
- ευχερής λειτουργία
- ασφάλεια

Συχνά προκύπτει μεγάλος αριθμός εναλλακτικών δικτύων ή ακολουθιών διαχωρισμού και αυξάνει σημαντικά τη δυσκολία του προβλήματος. Τότε, ικανοποιούμε και με λύσεις που είναι κοντά στην άριστη.

### 2 Η Ακολουθία Διαχωρισμού ως συνδυαστικό πρόβλημα

#### 2.1 Εισαγωγή

Για να απλοποιήσουμε τη διατύπωση και το χειρισμό του προβλήματος υποθέτουμε:

- διαχωριστήρες με μία τροφοδοσία και δύο ρεύματα εξόδου
- οι διαχωρισμοί είναι άμεσοι (με τη βοήθεια ενέργειας – όχι προσθήκη τρίτου συστατικού)
- όλοι οι διαχωρισμοί βασίζονται στην ίδια μέθοδο (π.χ. απόσταξη)
- ο διαχωρισμός είναι πλήρης (sharp – δηλαδή τα συστατικά του ενός ρεύματος εξόδου δεν υπάρχουν στο άλλο)

Εστω αριθμός συστατικών στην τροφοδοσία =  $R$ .

Αναφερόμαστε στα συστατικά ως διατεταγμένα με φθίνουσα σειρά πτητικότητας, π.χ. ABC σημαίνει  $A > B > C$ , όσον αφορά τις πτητικότητες.

Οι δυνατοί διαχωρισμοί είναι:

$A/BC \rightarrow A + B/C \rightarrow A + B + C$  και

$AB/C \rightarrow A/B + C \rightarrow A + B + C$

όπου με / συμβολίζουμε το σημείο διαχωρισμού του μίγματος, άρα έχουμε δύο (2) δυνατές ακολουθίες διαχωρισμού – βλ. και συνοδευτικό σχήμα 1.

## 2.2 Αριθμός ακολουθιών, διαχωριστήρων και ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων

Αν έχουμε  $R$  συστατικά, τότε υπάρχουν  $R-1$  σημεία διαχωρισμού. Τόσοι είναι και οι **διαχωριστήρες** που θα χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε δυνατή ακολουθία διαχωρισμού.

Αν, για δεδομένο διαχωρισμό,  $j$  είναι τα συστατικά στο απόσταγμα, τότε απομένουν  $R-j$  συστατικά στο υπόλειμμα.

Αν  $S_i$  είναι ο αριθμός των δυνατών ακολουθιών για  $i$  συστατικά, τότε για το δεδομένο διαχωρισμό των  $R$  συστατικών έχουμε  $S_j S_{R-j}$  δυνατές ακολουθίες.

Ο συνολικός **αριθμός δυνατών ακολουθιών** προκύπτει από το άθροισμα όρων της παραπάνω μορφής για όλους τους δυνατούς  $R-1$  διαχωρισμούς, δίνοντας αναδρομική σχέση:

$$S_R = \sum_{j=1}^{R-1} S_j S_{R-j} \quad (1)$$

Αποδεικνύεται ότι η παραπάνω σχέση δίνει

$$S_R = \frac{(2R-2)!}{R!(R-1)!} \quad (2)$$

Ο διαχωρισμός πολυσυστατικών μιγμάτων δίνει υποομάδες ή ρεύματα συστατικών γειτονικών στη σειρά πτητικότητας. Αυτά μπορεί να είναι τροφοδοσίες διαχωριστήρων (ενδιάμεσα προϊόντα) ή τελικά προϊόντα.

Ο συνολικός αριθμός υποομάδων προϊόντων μαζί με την αρχική τροφοδοσία είναι το άθροισμα της αριθμητικής προόδου:

$$G = \sum_{j=1}^R j = \frac{R(R+1)}{2} \quad (3)$$

Γενίκευση: οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν και αν τα  $R$  συστατικά διαιρούνται σε  $P$  πολυσυστατικά ρεύματα, αν αυτά προέρχονται αποκλειστικά από διαχωρισμό και όχι από ανάμιξη αλλά αποτελούνται από διαδοχικά διαταγμένα συστατικά. Τότε, αντικαθιστούμε το  $R$  με το  $P$  στις παραπάνω σχέσεις.

Παρατηρούμε ότι η τιμή του αριθμού των δυνατών ακολουθιών αυξάνει εκθετικά με τον αριθμό συστατικών.

Για 10 συστατικά ---> 4,862 ακολουθίες, για 11 συστατικά ---> 16,796.

Αν δεχτούμε περισσότερες από μία μεθόδους διαχωρισμού, τότε η υπολογιστική πολυπλοκότητα ως συνάρτηση του αριθμού δυνατών ακολουθιών αυξάνεται και άλλο.

Αν στις διεργασίες που μελετήσαμε εισάγουμε και την πιθανότητα έμμεσων διαχωρισμών, όπου ο *Παράγοντας Διαχωρισμού* ανακτάται για ανακύκλωση στον διαχωριστήρα που έπεται αυτού όπου εισάγεται, τότε ο αριθμός δυνατών ακολουθιών είναι

$$S = T^{R-1} S_R \quad (4)$$

όπου  $T$  είναι ο αριθμός των θεωρούμενων διαφορετικών μεθόδων διαχωρισμού.

Για να μειώσουμε το μέγεθος του προβλήματος χρησιμοποιούμε κριτήρια για τον αποκλεισμό διαφόρων δυνατών εναλλακτικών λύσεων στη βάση της αποδοτικότητας και άλλων παραγόντων.

## 2.3 Μέθοδος Souders

Αυτή η μέθοδος αποκλείει διάφορες δυνατές περιπτώσεις στη βάση τεχνικών κριτηρίων και αξιολογεί αυτές που απομένουν.

Τα βήματα είναι τα εξής:

1. Αρχικά επιλέγεται ως μέθοδος διαχωρισμού η απλή απόσταξη (επειδή είναι εφαρμόσιμη σε όλη την περιοχή συνύπαρξης ατμού-υγρού) και προσδιορίζεται η πίεση λειτουργίας.
2. Αν απαιτείται κατάψυξη στον συμπυκνωτήρα κορυφής μπορεί να εξεταστεί εναλλακτική λύση όπως η απορρόφηση
3. Αν η στήλη πρέπει να λειτουργεί σε κενό (υποπίεση) μπορεί να εξεταστεί η εκχύλιση με διάφορους διαλύτες

4. Αν η σχετική πτητικότητα μεταξύ δυο συστατικών κλειδιών είναι  $< 1.05$ , τότε η απόσταση θεωρείται μη εφικτή.
5. Αν η σχετική πτητικότητα είναι  $> 2$ , τότε είναι ασφαλές να χρησιμοποιήσουμε απόσταση
6. Αν η σχετική πτητικότητα είναι μεταξύ των δύο παραπάνω τιμών, τότε υπολογίζεται ο δείκτης διαχωρισμού για εκχυλιστική απόσταση ή εκχύλιση υγρού-υγρού. Αν υπερβαίνει αντίστοιχες ελάχιστες αποδεκτές τιμές σε σχετικό διάγραμμα αυτών σε σύγκριση με αντίστοιχο δείκτη για συνήθη απόσταση, τότε αποτελούν ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις.
7. Αν η χρήση μέσου διαχωρισμού μεταβάλλει τις σχετικές πτητικότητες και άρα τη σειρά κατάταξης των συστατικών ώστε να επιτρέπει διαχωρισμό των επιθυμητών μιγμάτων χωρίς να χρειαστεί ανάμιξη μετά, τότε επίσης είναι ελκυστική λύση.

Τα επόμενα στάδια σκιαγραφούνται με το επόμενο

Παράδειγμα:

Τροφοδοσία: 37.8 βαθμοί Κελσίου, 1.03 Μρα

	Συστατικό	kgmol / h	Σημείο Βρασμού (Κελσίου)
A	Προπάνιο	4.5	-42.1
B	Βουτένιο-1	45.4	-6.3
C	ν-Βουτάνιο	154.7	-0.5
D	trans-Βουτένιο-2	48.1	0.9
E	cis-Βουτένιο-2	36.7	3.7
F	ν-Πεντάνιο	18.1	36.1
-----			
	Σύνολο	307.5	

Ρεύματα εξόδου (ποσοστό ανάκτησης):

Προπάνιο (99%)

ν-Βουτάνιο (96%)

Μίγματα Βουτενίων (95%)

ν-Πεντάνιο (98%)

Τα βουτένια-2 είναι διαδοχικά όσον αφορά την πτητικότητα και τελικά θα βρίσκονται στο μίγμα βουτενίων, άρα δε χρειάζεται να διαχωριστούν.

Βρίσκεται ότι αν όλοι οι διαχωρισμοί γίνουν με συνήθη απόσταση, τότε αυτή είναι εφικτή σε ατμοσφαιρική πίεση και με υδρόψυξη για το απόσταγμα

Οι σχετικές πτητικότητες των συστατικών που θα διαχωριστούν βρίσκονται για τη θερμοκρασία των 65.6 Κελσίου (150 F)

Ζεύγος	Πτητικότητα (σχετική)	
Προπάνιο/Βουτένιο-1 (A/B)	2.45	συνήθης απόσταση
1-Βουτένιο/κ-Βουτάνιο (B/C)	1.18	απόσταση δυνατή αλλά πιθανότητα καλύτερης λύσης
κ-Βουτάνιο/trans-βουτένιο-2 (C/D)	1.03	απόσταση ακατάλληλη
cis-Βουτένιο-2/κ-Πεντάνιο (E/F)	2.50	συνήθης απόσταση

*Εναλλακτικά*, η χρήση 96% κ.β. υδατικής φουρφουράλης ως διαλύτη σε εκχυλιστική απόσταση αυξάνει την πτητικότητα των παραφινών έναντι των ολεφινών και η σειρά των πτητικοτήτων αντιστρέφεται και γίνεται A C B D E F – βλ. βήμα 7 ανωτέρω.

Τότε, οι τρεις ολεφίνες (βουτένια, B, D, E) ομαδοποιούνται ως προς τη σειρά πτητικότητας, δίνουν δε προσεγγιστικά σχετική πτητικότητα για το διαχωρισμό C/B ίση με 1.17.

Αν στο μίγμα προς διαχωρισμό υπάρχει και A, έχουμε σχετική πτητικότητα A/C ίση με 2.89 (= πολύ καλή).

Αν I παριστάνει την απόσταση και II την εκχυλιστική απόσταση, τότε  $(...C/D...)_{I} = 1.03$  ενώ  $(...C/D...)_{II} = 1.70$  και από το σχετικό διάγραμμα Souders (βλ. βήμα 6) υπερβαίνει την ελάχιστη αποδεκτή τιμή που αντιστοιχεί σε σχετική πτητικότητα 1.03 για απόσταση, άρα είναι πιο ελκυστικός διαχωρισμός (βήμα 6, ανωτέρω).

Συνοψίζοντας, οι επιτρεπτοί διαχωρισμοί είναι

- για απλή απόσταση:  $(...A/B...)_{I}$ ,  $(...B/C...)_{I}$ ,  $(...E/F...)_{I}$  και  $(...A/C...)_{I}$
- για εκχυλιστική απόσταση:  $(...C/B...)_{II}$  και  $(...C/D...)_{II}$

ενώ όλοι οι άλλοι θεωρούνται “απαγορευμένοι”.

Οι υποομάδες συστατικών, οι διαχωρισμοί και οι ακολουθίες διαχωρισμών προκύπτουν με τη βοήθεια λογικών γραφημάτων τύπου δέντρου (and/or-directed graphs) όπου τα παραλληλόγραμμα υποδηλώνουν μίγματα συστατικών και οι κύκλοι διαχωρισμούς. Στη μέθοδο II, ο κάθε διαχωρισμός περιλαμβάνει και το διαχωριστήρα για την ανάκτηση του διαχωριστικού μέσου. Οι κόμβοι μιγμάτων ισοδυναμούν με λογική διάζευξη “Η” και οι κόμβοι διαχωρισμού με λογική σύζευξη “ΚΑΙ”. Ετσι, ξεκινώντας από τον κόμβο της τροφοδοσίας κατασκευάζουμε όλες τις δυνατές ακολουθίες που περιλαμβάνουν επιτρεπτούς διαχωρισμούς όπως τους ορίσαμε πιο πάνω.

Στο συνοδευτικό σχήμα 2 για πρακτικούς λόγους απεικονίζεται μόνο το υποδέντρο που εκκινεί από τον κόμβο 1, αλλά εννοείται ότι υπάρχουν και ακολουθίες διαχωρισμών που εκκινούν από τους κόμβους 2, 3 και 4, οι οποίες δεν απεικονίζονται. Οι δεκαδικοί αριθμοί δίπλα από τους κόμβους των διαχωρισμών είναι κόστη σε \$/έτος από βιβλιογραφικά δεδομένα

Το συνοδευτικό σχήμα 2 απεικονίζει το δεύτερο δέντρο που περιέχει και τη βέλτιστη ακολουθία (με πορτοκαλί χρώμα). Η ακολουθία με το υψηλότερο κόστος είναι κατά 31% ακριβότερη από αυτή με το χαμηλότερο. Το κόστος αυτής της λύσης (όπως και όλων των άλλων) είναι το άθροισμα από τα κόστη δίπλα από κάθε κόμβο διαχωρισμού, που απαντώνται κατά μήκος της ακολουθίας (διάσχιση δέντρου).

Το συνοδευτικό σχήμα 4 δείχνει το διάγραμμα ροής της βέλτιστης ακολουθίας διαχωρισμού. Τα βουτένια που απομακρύνονται ως ένα προϊόν έχουν διαχωριστεί ξεχωριστά και πρέπει να αναμιχθούν στο τέλος της ακολουθίας. Διακρίνεται επίσης και η αναρροή του διαχωριστικού μέσου (με κόκκινο χρώμα).

Αν επιτρέπαμε όλους τους διαχωρισμούς εκτός από τους (A/C...)II και (...E/F)II τότε θα είχαμε 64 υποπροβλήματα διαχωρισμού και 227 ακολουθίες αλλά όλες οι 215 επιπλέον ακολουθίες θα είχαν τουλάχιστον 350% μεγαλύτερο κόστος από τη βέλτιστη. Αυτό δείχνει τη μεγάλη σημασία των κριτηρίων αποκλεισμού.

Όπως είδαμε, τα κριτήρια αποκλεισμού εξαρτώνται από το συγκεκριμένο πρόβλημα επομένως ποικίλουν κατά περίπτωση. Το γεγονός ότι οι διαφορετικές ακολουθίες μπορούν να διαταχθούν σε μορφή δέντρου δείχνει τη δυνατότητα *αλγορίθμησης* του προβλήματος και χειρισμού του με υπολογιστές. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο όταν τα δεδομένα είναι τέτοια ώστε να μη μπορούμε να διατυπώσουμε εύκολα κριτήρια αποκλεισμού.

### 3. Ευρετικοί κανόνες, εξελικτική σύνθεση, αλγοριθμικές μέθοδοι

#### 3.1 Ευρετικοί κανόνες

Οι εμπειρικοί ευρετικοί κανόνες αποσκοπούν επίσης στο να αποκλείσουν μαζικά περιπτώσεις και να δώσουν γρήγορα μία καλή λύση που μπορεί να είναι και η άριστη ή πολύ κοντά σε αυτή. Αποτελούν εναλλακτικό τρόπο σύνθεσης ως προς τη μέθοδο Souders

Για διαχωρισμούς με συνήθη απόσταξη

1. Όταν οι σχετικές πτητικότητες μεταβάλλονται σημαντικά, οι διαχωρισμοί να διαταχθούν με σειρά μειούμενης σχετικής πτητικότητας
2. Όταν οι σχετικές πτητικότητες δε μεταβάλλονται σημαντικά αλλά τα μοριακά κλάσματα μεταβάλλονται σημαντικά, οι διαχωρισμοί να διαταχθούν ώστε η απομάκρυνση να γίνεται με σειρά μειούμενου κλάσματος
3. αν δεν ισχύουν τα παραπάνω, τότε τα συστατικά να απομακρύνονται ένα-ένα ως αποστάγματα (πρώτα τα πιο πτητικά δηλαδή)

Για διαχωρισμούς με άλλες μεθόδους

4. όταν περιλαμβάνεται παράγοντας διαχωρισμού, να απομακρύνεται στον αμέσως επόμενο διαχωρισμό από αυτόν όπου εισήχθη
5. για πολυσυστατικά μίγματα να προτιμηθούν μέθοδοι που δίνουν τα προϊόντα απευθείας ή με την ελάχιστη ανάμιξη εκτός αν οι σχετικές πτητικότητες είναι πολύ χαμηλότερες σε σχέση με άλλες λύσεις.

### 3.2. Εξελικτική σύνθεση

Από τη στιγμή που έχουμε μία καλή λύση με ευρετικές μεθόδους μπορούμε να προσπαθήσουμε να τη βελτιώσουμε κάνοντας διαδοχικές μικρές μετατροπές.

Εξελικτική σύνθεση: κανόνες “διαταραχής” υπάρχουσας λύσης και αξιολόγηση νέας μέχρι να καταλήξουμε σε κάποια περισσότερο ικανοποιητική

Κανόνες “κίνησης” (τροποποίησης):

1. Εναλλαγή σχετικών θέσεων δύο διαδοχικών διαχωρισμών
2. Για δεδομένο διαχωρισμό με κάποια μέθοδο 1 δοκίμασε μία εναλλακτική μέθοδο 2.

Για να αποφανθούμε αν θα αποδεχτούμε ή όχι μια μετατροπή πρέπει να κάνουμε κοστολόγηση.

Γρήγορη αξιολόγηση μπορεί να γίνει και με τη βοήθεια των ευρετικών κανόνων.

Αν αποδεχτούμε τη μετατροπή τότε η νέα ακολουθία αντικαθιστά την παλιά και συνεχίζουμε με αυτή τις δοκιμαστικές μετατροπές.

Έτσι κάνουμε “βήματα” στο “χώρο” των δομικών λύσεων όπως ένας συμβατικός αλγόριθμος ελαχιστοποίησης κινείται στο χώρο των πραγματικών μεταβλητών.

Η εξελικτική σύνθεση μπορεί να θεωρηθεί συγγενής προς τις μεθόδους αριστοποίησης τύπου προσομοιωμένης απόπτωσης ή Monte Carlo εν γένει.

### 3.3. Αλγοριθμικές μέθοδοι.

Οι προηγούμενες μέθοδοι δεν εγγυώνται εύρεση του άριστου.

Για τον τελικό σχεδιασμό μπορεί να απαιτείται τόσο δομική όσο και παραμετρική αριστοποίηση των επιμέρους λύσεων.

Συνήθεις Μεταβλητές Σχεδιασμού για απλές αποστάξεις είναι:

- πίεση λειτουργίας
- ρυθμός ή λόγος αναρροής
- βαθμός υπόψυξης
- βαθμός προθέρμανσης ή πρόψυξης τροφοδοσίας
- βαθμίδα τροφοδοσίας
- κλπ

Για άλλες μεθόδους υπάρχουν και ΜΣ για τον παράγοντα διαχωρισμού:

- ρυθμός εισόδου
- βαθμός προθέρμανσης ή πρόψυξης
- βαθμίδα τροφοδοσίας

Γενικά, η ελαχιστοποίηση του κόστους δεν είναι πολύ ευαίσθητη στις παραπάνω ΜΣ όσο αυτές παραμένουν σε εύλογα διαστήματα τιμών.

Τότε, μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος των *Rodrigo και Seader* (μέθοδος ordered branch search).

Αυτή είναι ποτελεσματική αν:

- έχουν “απαγορευτεί” μη αποτελεσματικοί διαχωρισμοί
- η παρουσία μικρών ποσών από “nonkey” συστατικά δεν επηρεάζει σημαντικά το κόστος.

Αποτελείται από δύο βήματα:

- 1) Αναζήτηση κατά πλάτος με κριτήριο ελάχιστου κόστους\* σε ένα δέντρο σαν αυτό που παρουσιάστηκε πιο πάνω. Σε κάθε επίπεδο επιλέγεται η διακλάδωση με το μικρότερο κόστος. Από εκεί διακλαδώνουμε στα δύο υποσύνολα συστατικών και αν για καθένα από αυτά υπάρχουν εναλλακτικοί διαχωρισμοί επαναλαμβάνουμε την επιλογή με το κριτήριο ελάχιστου κόστους. Στα πολυσυστατικά μίγματα επιτρέπουμε και ανάμιξη ρευμάτων. Αυτό το βήμα δίνει το αρχικό άνω φράγμα.
- 2) Επιστροφή σε ανώτερα επίπεδα (backtracking) και αναζήτηση κατά βάθος σε συνδυασμό και πάλι με κριτήριο ελάχιστου κόστους για λύσεις με χαμηλότερο κόστος. Όταν δε βρίσκουμε καλύτερη

\* Σε προβλήματα αυτού του είδους, για να αποφύγουμε την εξαντλητική αναζήτηση που είναι η μόνη σίγουρη μέθοδος για τα προβλήματα αυτού του είδους, εφαρμόζουμε τις τεχνικές της αναζήτησης κατά πλάτος (breadth first) και κατά βάθος (depth first) για να βρούμε κάποια “αρκετά καλή” λύση. Τα κριτήρια που εφαρμόζονται στα πλαίσια αυτών των τεχνικών μπορεί να είναι της μέγιστης ανάβασης (hill climbing) ή του ελάχιστου κόστους (least cost).

λύση σε ένα επίπεδο ή έχουμε εξαντλήσει τις διαδρομές ανεβαίνουμε στο αμέσως ανώτερο επίπεδο και κάνουμε από εκεί αναζήτηση κατά βάθος. Κάθε νέα καλύτερη λύση παίρνει τη θέση του προηγούμενου άνω φράγματος.

Αν το κόστος μιας ακολουθίας υπερβεί αυτό του άνω φράγματος (ή αυτό συν μία ανοχή) πριν φτάσουμε μέχρι το τέλος της, τότε απορρίπτεται χωρίς να χρειαστεί να κάνουμε την υπόλοιπη αξιολόγηση-σύγκριση αλλά προχωρούμε στην επόμενη ακολουθία εξοικονομώντας υπολογισμούς.