



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ
ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΤΡΙΑΔΙΚΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ
ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ

ΘΕΟΛΟΓΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΟΚΟΣΗΣ ΑΝΤΩΝΗΣ

Ε.Μ.Π, Αθήνα 2015

Ευχαριστίες

Η παρούσα μελέτη αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στη σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π με υπεύθυνο καθηγητή τον κ. Αντώνη Κοκόση τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαίτερα για τη βοήθεια αλλά και την ευκαιρία που μου δόθηκε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο μελέτης. Επίσης θα ήθελα ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα στη σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π κ. Κωνσταντίνο Πυργάκη για τη βοήθεια και τις συμβουλές κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα στη σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π κ. Μελίνα Ψύχα για τα αποτελέσματα που μου δόθηκαν απ' την ίδια ώστε να αποτελέσουν αντικείμενο μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ηθική και οικονομική υποστήριξη τόσο κατά τη πορεία πραγματοποίησης της διπλωματικής εργασίας όσο και για το σύνολο των σπουδών μου.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια με την είσοδο στη ζωή μας των βιοδιυλιστηρίων ο άνθρωπος προσπάθησε σταδιακά να αντικαταστήσει τα συμβατικά διυλιστήρια πετρελαίου με σκοπό τη χρήση πρώτων υλών που προέρχονται από καλλιέργειες ή βιομηχανικά υπολείμματα. Ένα είδος βιοδιυλιστήριου όπου έχει αποτελέσει αντικείμενο μελετών τα τελευταία χρόνια είναι αυτό που έχει ως βάση τα φύκη ή και τα μικροφύκη και στη διπλωματική έγινε βάση μελέτης το συγκεκριμένο βιοδιυλιστήριο που έχει ως βάση τη μικροφύκη *Dunaliella*.

Δύο διαφορετικοί δρόμοι παραγωγής σχεδιάστηκαν με σκοπό τη παραγωγή γλυκερίνης ή γλυκερίνης και β-καροτένης. Σε αυτούς τους δύο δρόμους μια σημαντική παράμετρος μελέτης είναι η εμφάνιση μιγμάτων με σχηματισμό αζεότροπου. Σκοπός αυτός της διπλωματικής εργασίας είναι, κάνοντας χρήση των τεχνικών της ομογενούς αζεοτροπικής απόσταξης, η εφαρμογή και ανάλυση αυτών των τεχνικών και να βρούμε ποια ή ποιες απ' αυτές τις μεθόδους είναι η καλύτερη ώστε να διαχωρίσουμε όσο το δυνατό γίνεται με χαμηλότερο κόστος και με επιτυχία το μίγμα μας στα καθαρά συστατικά του.

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΑ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ	1
1.1 Εισαγωγή- Πορεία προς τα Βιοδιΰλιστήρια	1
1.2 Μετάβαση στα Βιοδιΰλιστήρια Μικροφύκης	2
1.3 Η μικροάλη <i>Dunaliella</i>	4
1.3.1 Εισαγωγή	4
1.3.2 Καλλιέργεια	4
1.3.3 Προϊόντα	6
1.4 Σχεδιασμός Βιοδιΰλιστηρίου Μικροαλγών με πρώτη ύλη τη μικροάλη <i>Dunaliella</i>	7
1.5 Ανασκόπηση και στόχος παρούσας διπλωματικής εργασίας	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΜΕΣΩ ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΟΥΧΙΩΝ	9
2.1 Κλασματική Απόσταξη –Εισαγωγή	9
2.2 Αζεότροπο και τρόποι διαχωρισμού του μέσω απόσταξης	11
2.2.1 Αζεοτροπική Απόσταξη-Σύντομη Περιγραφή	12
2.2.2 Extractive distillation	12
2.2.3 Pressure-Swing Distillation	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΝ	16
3.1 Εισαγωγή στα Πολυσυστατικά Μίγματα	16
3.2 Το πρόβλημα της αζεοτροπικής απόσταξης	18
3.3 Προσέγγιση με βάση το Διαφορικό μοντέλο για Αζεοτροπικές στήλες	19
3.4 Ιδιότητες των Residue Curve Maps (RCM)	20
3.5 Πεπερασμένη Διαφορική Προσέγγιση	22
3.6 Ταυτοποίηση Αποστακτικών Περιοχών (Distillation regions) και Ορίων (Boundaries) σε μίγματα n-συστατικών	27

3.7 Προσδιορισμός περιοχών προϊόντων (<i>product regions</i>) και διαμερισποίηση (<i>compartmentalizing</i>) των αποστακτικικών περιοχών(<i>distillation regions</i>)	29
3.8 Κανόνες ανακύκλωσης σε μια αλληλουχία στηλών	30
3.9 Διάσχιση του <i>Distillation Boundary</i> εκμεταλλεύοντας την καμπυλότητα του	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΜΕ ΤΟ ΕΡΓΑΛΕΙΟ PRESSURE SWING	40
5.1 Εισαγωγή	40
5.2 Ανάλυση των <i>compartments</i>	41
5.3 Επιλογή πίεσης	43
5.4 Παράδειγμα πορείας υπολογισμών των αλληλουχιών όπου σχεδιάστηκαν – Περίπτωση <i>Sequence 1 – 66% Simple</i>	45
5.5 Περιγραφή και Ανάλυση των υπόλοιπων Αλληλουχιών που σχεδιάστηκαν	52
5.6 Πέρασμα στο γειτονικό <i>compartment</i>	56
5.7 Σχεδιασμός αλληλουχιών με διαφορετική ανακύκλωση αζεότροπου	60
5.8 <i>Boundary Crossing</i>	63
5.9 Συνολική Αξιολόγηση και Εύρεση Καλύτερων Αλληλουχιών	64
5.10 Γενικά Συμπεράσματα	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΣΩ BOUNDARY CROSSING	69
6.1 Εισαγωγή	69
6.2 Ανάλυση του <i>Residue curve map</i>	70
6.3 Σχεδιασμός της Αλληλουχίας	71
6.4 Ενεργειακή και Συνολική Αξιολόγηση της Αλληλουχίας	76
6.5 Γενικά Συμπεράσματα	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII	
ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ	
ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΡΓΑΛΕΙΟΥ EXTRACTIVE DISTILLATION	78
<hr/>	
7.1 Εισαγωγή	78
7.2 Extractive Distillation με entrainer γλοκερίνη	79
7.2.1 Περιγραφή της διεργασίας	79
7.2.2 Σχεδιασμός Αλληλουχίας	80
7.2.3 Εναλλακτικός Σχεδιασμός	82
7.3 Extractive Distillation με entrainer αιθυλενική γλυκόλη	84
7.3.1 Περιγραφή και σχεδιασμός αλληλουχίας	84
7.3.2 Εναλλακτικός σχεδιασμός	86
7.4 Ενεργειακή και Οικονομική Αξιολόγηση	86
7.5 Γενικά Συμπεράσματα	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	89
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΑ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ

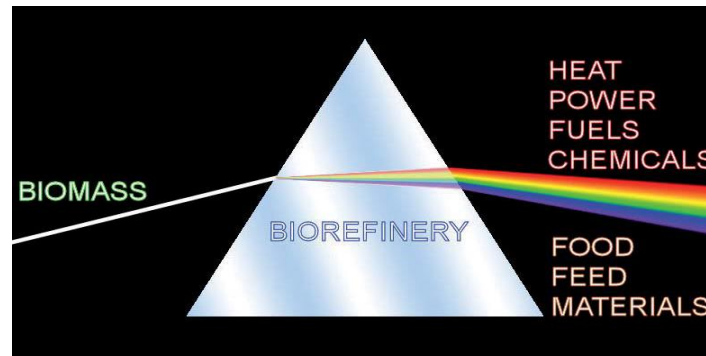
*Σ' αυτό το κεφάλαιο θα εξηγήσουμε πως ο άνθρωπος στράφηκε τα τελευταία χρόνια προς τα βιοδιΪλιστήρια, τη μεταφορά στα βιοδιΪλιστήρια με πρώτη ύλη τα μικροφύκη, και θα περιγράψουμε το σχεδιασμό ενός βιοδιΪλιστηρίου μικροφυκών με βάση τη μικροάλγη *Dunaliella*. Ακολούθως θα περιγράψουμε τα προϊόντα που προκύπτουν και θα προσδιορίσουμε ποιο είναι το πρόβλημα σχεδιασμού όπου θα αποτελέσει και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.*

1.1 Εισαγωγή- Πορεία προς τα ΒιοδιΪλιστήρια

Η ανθρωπότητα βρίσκεται στο ξεκίνημα της τρίτης μεγάλης πολιτιστικής και οικονομικής επανάστασης, της επανάστασης βιωσιμότητας όπου θα ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό μέσα στον 21^ο αιώνα. Η αγροτική επανάσταση ξεκίνησε 10,000 χρόνια πριν όπου ο άνθρωπος στράφηκε απ' το κυνήγι και την συλλογή στην καλλιέργεια και στην εξημέρωση των ζώων. Η βιομηχανική επανάσταση στις αρχές του 18^{ου} αιώνα, άρχισε με την αποτελεσματική χρήση των πλούσιων σε άνθρακα ορυκτών καυσίμων όπου είχαν συσσωρευτεί μέσα από εκατομμύρια χρόνια αποθέσεων και απ' την λειτουργία μηχανημάτων στη θέση του ανθρώπου και της ζωικής εργασίας.

Όπως με τις 2 άλλες επαναστάσεις, η επανάσταση βιωσιμότητας θα οδηγήσει σε δραματικές αλλαγές σε επίπεδο καθημερινότητας και κοινωνικών οργανώσεων. Σε αυτήν την επανάσταση οι βασικές ανάγκες για ενέργεια και τρόφιμα, όσο και το περιβάλλον, συνδέονται άμεσα μεταξύ τους, και η δράση σε μια περιοχή μπορεί να έχει επιπτώσεις σε μια άλλη ή και στις δυο. Η επανάσταση της βιωσιμότητας στηρίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πηγές βιομάζας, όπου προσφέρει έναν ανοιχτό δρόμο προς την ασφάλεια των τροφίμων, μιας πιο «πράσινης» οικονομίας αλλά και στην ανεξαρτητοποίηση της ενέργειας καθώς η βιομάζα είναι η πιο άφθονη ανανεώσιμη πηγή, κοντά πέντε φορές της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Επιπροσθέτως η φυτική βιομάζα είναι πιο ομοιόμορφα κατανομημένη απ' τις πηγές των ορυκτών καυσίμων, και η χρήση της μπορεί να μειώσει τη μεταφορά πλούτου μεταξύ των χωρών εξαγωγής και εισαγωγής ενέργειας. [1]

Ο όρος βιοδιΰλιστήριο γενικά αναφέρεται στη συμπαραγωγή βιοκαυσίμων μεταφοράς, βιοενέργειας και εμπορικών χημικών από ανανεώσιμες πηγές βιομάζας, και έχει ως στόχο την αντικατάσταση των συμβατικών διΰλιστηρίων πετρελαίου, όπου παράγουν πολλαπλά καύσιμα και προϊόντα απ' το πετρέλαιο. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας ορίζει το βιοδιΰλιστήριο ως τη βιώσιμη επεξεργασία βιομάζας σε ένα φάσμα εμπορικών προϊόντων (τροφίμων, υλικών, χημικών) και ενέργειας (ισχύς, θερμότητα, καύσιμα). [2]



Εικόνα 1: Πορεία Επεξεργασίας Βιομάζας ενός Βιο-διΰλιστηρίου

Απ' την οπτική ενός βιο-διΰλιστηρίου οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κύριες γενιές:

- Η πρώτη γενιά χρησιμοποιεί καλλιέργειες,
- Η δεύτερη γενικά όπου χρησιμοποιεί υπολείμματα, αγρο-βιομηχανικά υπολείμματα και,
- Η τρίτη γενιά όπου χρησιμοποιεί τα φύκη (μακροφύκη) ή τα μικροφύκη ως πρώτη ύλη

1.2 Μετάβαση στα Βιοδιΰλιστήρια Μικροφύκης

Τα μικροφύκη αποτελούν μονοκύτταροι οργανισμοί όπου περιλαμβάνουν άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο και κατηγοριοποιούνται ως υδρόβια βιομάζα. Η ανάπτυξη των μικροφυκών εξαρτάται αρκετά απ' τη διαθεσιμότητα αλλά και απ' την ένταση του φωτός, τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών (κυρίως αζώτου και φώσφορου), τα επίπεδα του διοξειδίου του άνθρακα αλλά και του οξυγόνου, τη θερμοκρασία αλλά και απ' το είδος του συστήματος της καλλιέργειας που χρησιμοποιείται. Ένα απ' τα πλεονεκτήματα χρήσης των μικροφυκών είναι η ικανότητά τους για τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε βιοκαύσιμα, τροφές και σε πολύτιμα πρόσθετα συστατικά με αποτέλεσμα αυτοί οι μικροοργανισμοί να αποτελούν μια εξαιρετική πρώτη ύλη για βιοδιΰλιστήρια. [3]

Η παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπροϊόντων από τα μικροφύκη έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με τις 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς βιοδιΰλιστήρια:

- Μεγάλη επιφανειακή παραγωγικότητα
- Ελάχιστο ανταγωνισμό με την συμβατική γεωργία
- Περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα απ' την ανακύκλωση θρεπτικών στοιχείων (κυρίως αζώτου και φώσφορου) απ' τα λύματα του νερού
- Μείωση του διοξειδίου του άνθρακα απ' τις αέριες εκπομπές

Επιπροσθέτως, όλα τα συστατικά των μικροφυκών μπορούν να διαχωριστούν και να μετατραπούν σε διαφορετικά χρήσιμα προϊόντα. Αυτή η υψηλή μεταβολική πολυπλευρότητα των μικροφυκών προσφέρουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε πολλά πεδία όπως η διατροφή (ανθρώπου και ζώων), φαρμακευτικά προϊόντα διατροφής, λιπάσματα, βιοκαύσιμα και στο περιβάλλον (όπως η βιοαποκατάσταση ρευμάτων νερού και μετρίαση του διοξειδίου του άνθρακα).

Η υψηλή περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά και σε χρωστικές ουσίες (π.χ β-καροτένη) αλλά και η παρουσία μακρών αλυσίδων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και πρωτεϊνών, καθιστούν τα μικροφύκη εξαιρετική πηγή χημικών ενώσεων. Οι μικροάλγες έχουν επίσης προβληθεί για νέα φαρμακευτικές χημικές ενώσεις με βιολογική δράση, όπως αντιβιοτικά,, αντιϊκά, αντικαρκινικά, για ένζυμα με ανασταλτικούς παράγοντες και άλλες θεραπευτικές εφαρμογές. Έχουν αναφερθεί επίσης πως μπορούν να αποτρέψουν ή να μειώσουν πολλές άλλες αρρώστιες που σχετίζονται με τον τρόπο ζωής με αντιμικροβιακές λειτουργίες. Επίσης, πιστεύεται ότι τα μικροφύκη έχουν θετική επίδραση στη μείωση του καρδιαγγειακού και πολλών στεφανιαίων νόσων αλλά και της αναιμίας και του διαβήτη.

Αν και η παραγωγή τέτοιων διάφορων πολύτιμων προϊόντων προερχόμενες απ' τα μικροφύκη είναι αμφιβόλου βιωσιμότητας, η πολυπλευρότητα και οι υψηλές δυνατότητες αυτών των οργανισμών με την συμπαραγωγή προϊόντων μπορούν να υποστηρίξουν ένα βιοδιΰλιστήριο βασισμένο στα μικροφύκη, ανοίγοντας έτσι ευκαιρίες με αυτόν τον τρόπο σε μια παγκόσμια βιοοικονομία βασισμένες σε επιχειρήσεις μικροφυκών. [4]

1.3 Η μικροφύκη Dunaliella

1.3.1 Εισαγωγή

Τα μονοκύτταρα μικροφύκη του γένους *Dunaliella* ανήκουν στην τάξη Volvocales, η οποία περιλαμβάνει διάφορα άλλα ακανόνιστα μονοκύτταρα είδη. Συναντάται ευρέως σε ωκεανούς, λιμνοθάλασσες, αλυκές και γενικά σε νερό που περιέχει πάνω από 10% αλάτι. Αποτελεί ίσως τον πιο αλοανθεκτικό ευκαρυωτικό οργανισμό που είναι γνωστός στον άνθρωπο, αφού παρουσιάζει τρομερή προσαρμοστικότητα σε ένα μεγάλο εύρος αλατοτήτων, από 0.2% έως 35% (κορεσμός). Επίσης, είναι ο μόνος ευκαρυωτικός οργανισμός που έχει εντοπιστεί σε αρκετά μεγάλη ποσότητα στη Νεκρά Θάλασσα στο Ισραήλ, στη Ροζ Λίμνη στη δυτική Αυστραλία, καθώς και στη Μεγάλη Αλυκή (Great Salt Lake) στη Γιούτα των ΗΠΑ.

Η *Dunaliella bardawil* θεωρείται εξαιρετικά κατάλληλη για μαζική καλλιέργεια, καθώς η ικανότητά της να αναπτύσσεται σε μέσα με υψηλή αλατότητα την καθιστά ιδανική για καλλιέργεια σε εξωτερικούς χώρους σε σχετικά φτωχό περιβάλλον και με αρκετούς κινδύνους για την ανάπτυξή της. Επιπροσθέτως, η υψηλή περιεκτικότητά της σε καροτένη την προστατεύει από την έντονη ηλιακή ακτινοβολία σε περιοχές, όπου τέτοιου είδους καλλιέργεια είναι εφαρμόσιμη, δηλαδή σε άγονες ή έρημες εκτάσεις γης με πρόσβαση σε γλυφό ή αλμυρό νερό.

1.3.2 Καλλιέργεια

Η καλλιέργεια της *Dunaliella* σε μεγάλη κλίμακα βασίζεται στην αυτότροφη ανάπτυξη σε μέσα που περιέχουν ανόργανα θρεπτικά συστατικά, με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι η μοναδική πηγή άνθρακα. Η συγκεκριμένη άλγη φαίνεται να μη μπορεί να εκμεταλλευτεί οργανικά υποστρώματα ετεροτροφικώς σε έναν αρκετά μεγάλο βαθμό και έτσι, η απουσία οποιουδήποτε οργανικού συστατικού στο μέσο μειώνει την ανάπτυξη ανταγωνιστικών οργανισμών. Ωστόσο, η εμπορική παραγωγή *Dunaliella* σε εξωτερικές εγκαταστάσεις επικεντρώνεται στην εκμετάλλευση β-καροτένης παρά βιομάζας. Λόγω της ανάγκης για υψηλή ένταση φωτός, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη παραγωγή β-καροτένης, οι εγκαταστάσεις (παραγωγής) εντοπίζονται σε περιοχές, όπου η ένταση του ηλιακού φωτός είναι μεγαλύτερη, αποκλείοντας τη χρήση θερμοκηπίων ή άλλων κλειστών συστημάτων με τεχνητό φωτισμό χαμηλής έντασης. Ο ρυθμός ανάπτυξης της μικροφύκης μπορεί να

περιοριστεί με δύο τρόπους: με το χειρισμό της τροφοδοσίας κάποιου στοιχειώδους θρεπτικού συστατικού, όπως του νιτρικού άλατος ή με τη ρύθμιση κάποιας περιοριστικής φυσιολογικής παραμέτρου, όπως είναι η συγκέντρωση του αλατιού στο μέσο.

Οι περισσότερες μαζικής κλίμακας, εμπορικές δεξαμενές καλλιέργειας της *Dunaliella* είναι στενόμακρες, κατασκευασμένες από τούβλα, τσιμέντο ή απλά από συμπιεσμένο χώμα με λάσπη στο κάτω μέρος και σκεπασμένες με διαφόρων ειδών πλαστικά καλύμματα. Η έκταση κάθε δεξαμενής προσδιορίζεται ανάλογα με τον τρόπο καλλιέργειας. Οι δεξαμενές με αναδευτήρες (paddle wheels) έχουν μία μέση επιφάνεια 1000-4000m², ενώ αυτές χωρίς αναδευτήρες μπορούν να φτάσουν και τα 50000m². Άλλοι τρόποι ανάμειξης, όπως φυγόκεντρες αντλίες, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στη *Dunaliella*, λόγω της ευαισθησίας της σε διατμητικές δυνάμεις. Με τη χρήση αργών περιστροφικών αναδευτήρων ή δεξαμενών χωρίς ανάδευση αποφεύγεται οποιαδήποτε ζημιά στα κύτταρα και τα μικροφύκη έχουν μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων.



Εικόνα 2: Ανοιχτές δεξαμενές καλλιέργειας της άλγης *Dunaliella* με αναδευτήρες για καλύτερη ανακυκλοφορία του νερού

Οι δεξαμενές καλλιέργειας της μικροφύκης *Dunaliella* έχουν βάθος 10-25 cm, ένα χαρακτηριστικό που βασίζεται στους παρακάτω λόγους:

- Η καλλιέργεια $3-10 \times 10^8$ cells/l (200-600 mg ξηρού βάρους μικροφύκης ανά λίτρο ή 2-6 mg χλωροφύλλης ανά λίτρο) απορροφά όλη την ακτινοβολία για αποτελεσματική φωτοσύνθεση σε βάθος μέσου λιγότερο από 5 cm.
- Για να θεωρηθεί αποδοτική η συγκομιδή της μικροφύκης, είναι επιθυμητή η μέγιστη πυκνότητα κυττάρων.

- Η υψηλή ένταση φωτός μεγιστοποιεί την παραγωγή β-καροτένης.
- Από μηχανικής άποψης, δεν είναι πρακτική η λειτουργία δεξαμενών με ομοιόμορφη ροή νερού βάθους μικρότερου των 10 cm.

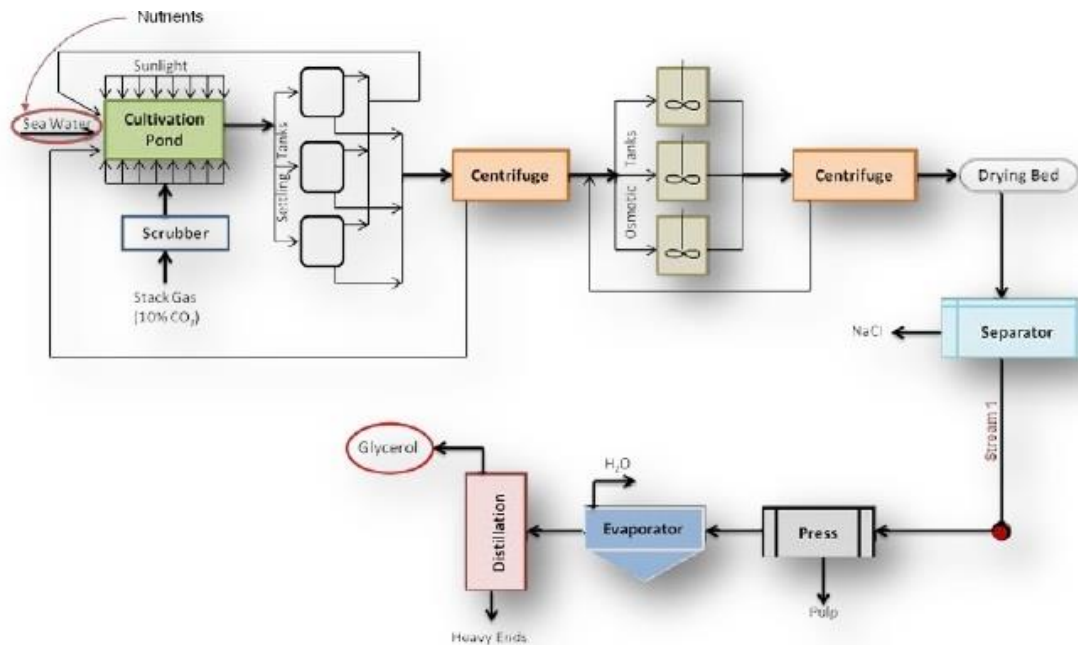
1.3.3 Προϊόντα

Τρία σημαντικά προϊόντα της μικροφύκης *Dunaliella* έχουν προταθεί για εμπορευματοποίηση: η β-καροτένη, η γλυκερίνη και οι πρωτεΐνες. Υπό επιλεγμένες συνθήκες ανάπτυξης, στην άλγη μπορεί να περιέχονται πάνω από 40% πρωτεΐνες, 50% γλυκερίνη ή 12% β-καροτένη.

- Η **β-καροτένη** ανήκει σε μια οικογένεια φυσικών χημικών, τα καροτενοειδή. Τα καροτενοειδή συναντώνται ευρέως σε φυτά μαζί με μία άλλη ομάδα χημικών, τα βιοφλαβονοειδή, και δίνουν χρώμα σε φρούτα, λαχανικά και άλλα φυτά. Θεωρείται ένα πολύ σημαντικό καροτενοειδές και από θρεπτικής άποψης, αφού το σώμα τη μετατρέπει σε βιταμίνη Α. Ενώ τα συμπληρώματα βιταμίνης Α αυτά καθαυτά μπορούν να είναι τοξικά όταν λαμβάνονται σε υπερβολική ποσότητα, υπάρχει η πεποίθηση (αν και δεν έχει αποδειχθεί) ότι το σώμα θα φτιάξει τόση βιταμίνη Α από την β-καροτένη όση ακριβώς χρειάζεται. Με την προϋπόθεση ότι αυτό ισχύει, τότε αυτός ο μηχανισμός ασφαλείας καθιστά την β-καροτένη τον καλύτερο τρόπο για να λαμβάνει ο οργανισμός τη βιταμίνη Α που απαιτείται.
- Η **γλυκερίνη** είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς. Το κλειδί στην τεχνική προσαρμοστικότητα της γλυκερίνης είναι ο μοναδικός συνδυασμός των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της, η εκμεταλλεύσιμη συμβατότητά της με άλλες ουσίες, καθώς και το γεγονός ότι είναι εύκολη στο χειρισμό της. Επιπροσθέτως, η γλυκερίνη είναι στην πραγματικότητα μη τοξική για τον άνθρωπο και για το περιβάλλον. Είναι διαλυτή στο νερό, διαυγής, σχεδόν άχρωμη, άοσμη, ιξώδης και είναι ένα υγροσκοπικό υγρό με υψηλό σημείο βρασμού [13]. Όσον αφορά στις χημικές της ιδιότητες, η γλυκερίνη είναι ικανή να αντιδρά σαν αλκοόλη, αλλά ταυτόχρονα παραμένει σταθερή σε διάφορες συνθήκες. Λόγω των παραπάνω ποικίλων ιδιοτήτων της, οι χρήσεις της ξεπερνούν τις 1500.
- Το περιεχόμενο της *Dunaliella* που παραμένει στα κύτταρα μετά την απομάκρυνση της β-καροτένης και της γλυκερίνης αποτελείται από περίπου 40% **πρωτεΐνες** και η σύνθεση των αμινοξέων του είναι παρόμοια με αυτή των άλλων συνηθισμένων, όπως της σόγιας

1.4 Σχεδιασμός ΒιοδιΪλιστηρίου Μικροφυκών με πρώτη ύλη τη μικροφύκη *Dunaliella*

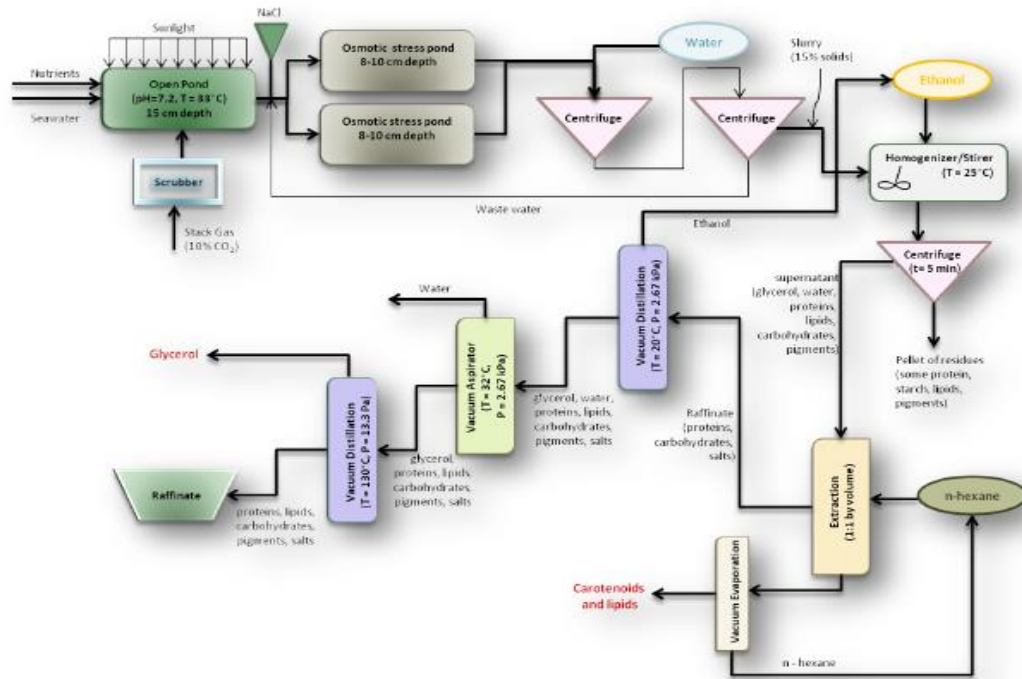
Το βασικό διάγραμμα ροής με μοναδικό προϊόν τη γλυκερίνη παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 3: Διάγραμμα Ροής για παραγωγή Γλυκερίνης

Το παραπάνω σχήμα περιγράφει την παραγωγή γλυκερίνης από την αλοφυτική μικροφύκη *Dunaliella*. Η καλλιέργεια της λαμβάνει χώρα στη δεξαμενή καλλιέργειας, όπου προστίθενται διοξείδιο του άνθρακα, θρεπτικά συστατικά και θαλασσινό νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα καταναλώνεται από τα μικροφύκη με στόχο την ανάπτυξή τους. Επιπροσθέτως, αναδευτήρες (paddle wheels) τοποθετούνται στην ανοιχτή δεξαμενή, έτσι ώστε όλα τα στρώματα να απορροφούν τις ίδιες ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας. Στο επόμενο στάδιο, τα μικροφύκη υποβάλλονται σε ωσμωπληξία μέσω αύξησης της συγκέντρωσης αλατιού στο μέσο που τις περιβάλλει. Ως αντίδραση, η *Dunaliella* συσσωρεύει γλυκερίνη για να μπορέσει να διατηρήσει την κατάλληλη οσμωτική πίεση στο εσωτερικό των κυττάρων της. Στη συνέχεια, η γλυκερίνη διαχωρίζεται από τα κύτταρα και ανακτάται ως το κύριο προϊόν.

Ωστόσο επιλέχθηκε η β-καροτένη ως πρόσθετο προϊόν. Έτσι, λοιπόν, ενσωματώθηκαν οι αντίστοιχες διεργασίες στο βασικό διάγραμμα ροής και ακολούθησε η βελτιστοποίησή του με στόχο, πάντα, την ύπαρξη βιωσιμότητας. [5]



Εικόνα 4: Διάγραμμα Ροής για Παραγωγή Κυτταρίνης και Β-καροτίνης

Αν στα τελικά προϊόντα της συνολικής διεργασίας ανήκει η β-καροτίνη, το κλάσμα αιθανόλης/νερού στο ρεύμα E-W-G θα πρέπει να είναι 95%, ενώ αν το μοναδικό προϊόν της διεργασίας είναι η γλυκερίνη, τότε απαιτείται χαμηλότερη τιμή και συγκεκριμένα 66%.

1.5 Ανασκόπηση και στόχος παρούσας διπλωματικής εργασίας

Γι' αυτό λοιπόν, θα εξηγήσουμε στα παρακάτω κεφάλαια την διαδικασία που θα ακολουθήσουμε προκειμένου να διαχωρίσουμε το συγκεκριμένο μίγμα αιθανόλης/νερού όπου εντός του παρευρίσκεται και η πιο «βαριά» γλυκερίνη. Ωστόσο η ύπαρξη αζεότροπου μεταξύ αιθανόλης και νερού δυσκολεύει το έργο μας καθώς πρέπει να βρούμε τις τεχνικές εκείνες με τις οποίες θα παραλάβουμε τα καθαρά προϊόντα της διεργασίας με μεγάλη καθαρότητα, χωρίς σε αυτά βέβαια να βρίσκεται η παρουσία αζεότροπου.

Μια μέθοδος διαχωρισμού με καλά αποτελέσματα παραλαβής προϊόντων και με μεγάλη καθαρότητα είναι η απόσταξη. Μέσω των τεχνικών της αζεοτροπικής απόσταξης, μεθόδων δηλαδή αλληλουχίας αζεοτροπικών στηλών, θα μελετήσουμε την πορεία του διαχωρισμού του μίγματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΜΕΣΩ ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΟΥΧΙΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράψουμε σύντομα τις έννοιες της απόσταξης και του αζεότροπου ενώ θα περιγράψουμε με ποιες τεχνικές μπορούμε να διαχωρίσουμε ένα αζεοτροπικό μίγμα στα καθαρά συστατικά του μέσω των κατάλληλων αποστακτικών αλληλουχιών

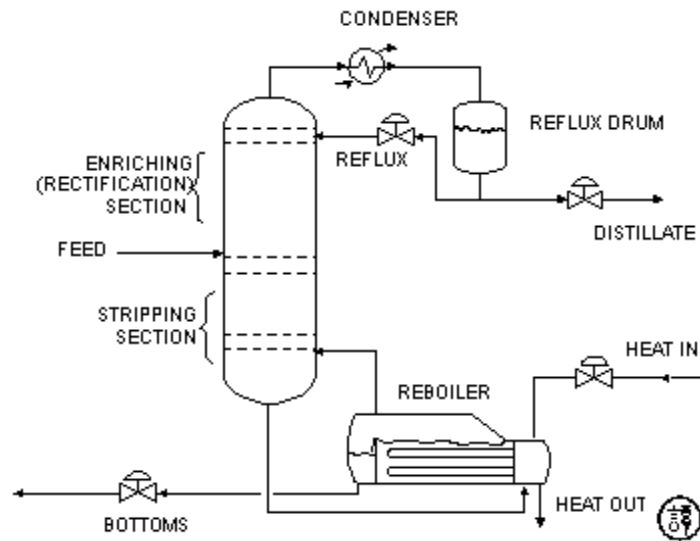
2.1 Κλασματική Απόσταξη –Εισαγωγή

Απόσταξη καλείται η διεργασία με την οποία γίνεται διαχωρισμός των συστατικών ομογενούς μίγματος υγρού- υγρού ή υγρού στερεού εκμεταλλευόμενη τη διαφορά των πτητικότητων των συστατικών του μίγματος. Ανάλογα με το μίγμα που θέλουμε να αποστάξουμε και τις συνθήκες που εφαρμόζουμε η απόσταξη διακρίνεται σε απλή απόσταξη, κλασματική απόσταξη, απόσταξη με υδρατμούς και απόσταξη σε κενό ή σε ελαττωμένη πίεση.

Η κλασματική απόσταξη χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ενός πτητικού συστατικού από ένα λιγότερο πτητικό ή, γενικότερα, ενός υγρού μίγματος συστατικών που εμφανίζουν διαφορετική πτητικότητα.

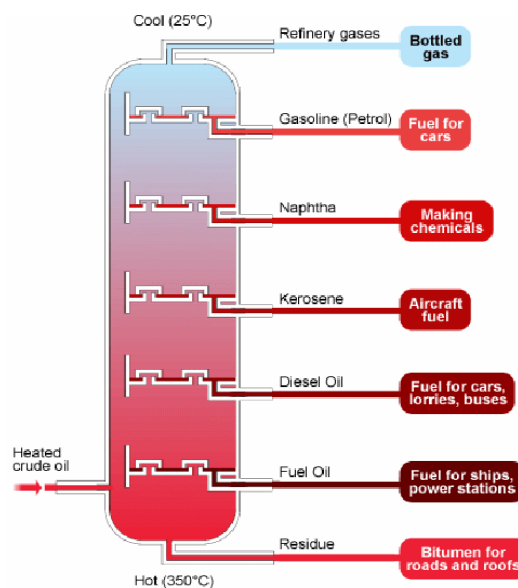
Στο σχήμα παρακάτω φαίνεται μία τυπική διάταξη κλασματικής απόσταξης η οποία περιλαμβάνει: τη στήλη διαχωρισμού, τον αναβραστήρα, τον συμπυκνωτήρα και το δοχείο αναρροής. Το προς διαχωρισμό μίγμα εισέρχεται από την τροφοδότηση στο μέσο της στήλης, χωρίζοντάς την στο τμήμα εμπλουτισμού (άνω τμήμα) και στο τμήμα εξάντλησης (κάτω τμήμα). Στον πυθμένα της στήλης υπάρχει ο αναβραστήρας που προκαλεί μερικό βρασμό του κατερχόμενου υγρού. Οι παραγόμενοι ατμοί κατά την άνοδό τους έρχονται σε επαφή με το υγρό στις διαδοχικές βαθμίδες όπου εμπλουτίζονται με το πτητικό συστατικό. Οι εξερχόμενοι ατμοί από την κορυφή της στήλης συμπυκνώνονται πλήρως στον ολικό συμπυκνωτήρα. Μέρος του συμπυκνώματος επιστρέφει στην κορυφή της στήλης ως αναρροή και εμπλουτίζει τους ανερχόμενους ατμούς, ενώ του υπόλοιπο μέρος του συμπυκνώματος λαμβάνεται ως απόσταγμα. Η στήλη της απόσταξης χαρακτηρίζεται από την παρουσία διάτρητων (συνήθως) δίσκων όπου σε κάθε δίσκο το υγρό και ο ατμός που έρχονται σε επαφή

βρίσκονται σε ισορροπία (θεωρητική βαθμίδα) ή σε ποσοστό της ισορροπίας (απόδοση πραγματικών δίσκων).



Εικόνα 5: Τυπικό Διάγραμμα Κλασματικής Απόσταξης

Σημειώνεται ότι η κλασματική απόσταξη είναι η διεργασία με τη μεγαλύτερη εγκατεστημένη δυναμικότητα στον κόσμο και εφαρμόζεται σε ευρύτατο φάσμα βιομηχανιών, που εκτείνονται από τη διύλιση του πετρελαίου και την πετροχημική βιομηχανία (παραγωγή καυσίμων, οργανικών διαλυτών και αντιδραστηρίων) μέχρι τις βιομηχανίες τροφίμων (παραγωγή αλκοολούχων ποτών και χυμών φρούτων) και την προστασία του περιβάλλοντος (ανάκτηση διαλυτών). Παρακάτω φαίνεται και ένα σχήμα της απόσταξης αργού πετρελαίου με τα ανάλογα κλάσματα που παράγονται.[6]



Εικόνα 6: Απόσταξη αργού πετρελαίου και απεικόνιση χρήσης των προϊόντων που παράγονται [7]

2.2 Αζεότροπο και τρόποι διαχωρισμού του μέσω απόσταξης

Το αζεότροπο γενικά αποτελεί ένα μίγμα δυο ή περισσότερων υγρών όπου οι αναλογίες των οποίων δεν μπορούν να αλλάξουν με απλή απόσταξη. Αυτό συμβαίνει επειδή όταν το αζεότροπο βράζει οι ατμοί έχουν την ίδια αναλογία συστατικών που έχει και το μη βρασμένο μίγμα. [8]

Επειδή η σύστασή τους παραμένει ίδια με την απόσταξη, τα αζεότροπα καλούνται επίσης και μίγματα σταθερού βρασμού (constant boiling mixtures). Η λέξη αζεότροπο προέρχεται από την ελληνική λέξη ζέειν (boil) και τρόπος (turning) συνδυασμένο με το πρόθεμα α- (no) για να δώσει έτσι το γενικό νόημα “no change on boiling”. Πολλά αζεοτροπικά μίγματα ζευγών ενώσεων είναι γνωστά και πολλά αζεότροπα επίσης με τρία ή τέσσερα συστατικά είναι επίσης γνωστά. Υπάρχουν 2 είδη αζεοτρόπων: τα minimum-boiling και τα maximum-boiling αζεότροπα (ελάχιστου βρασμού και μέγιστου βρασμού αντιστοίχως). [9]

Γενικά, πολλά μίγματα χημικών συστατικών δημιουργούν αζεότροπα. Όπως έχουμε αναφέρει ένα αζεοτοπικό μίγμα έχει αέριες και υγρές φάσεις με ίδιες συστάσεις. Η παρουσία αυτού του φαινομένου σημαίνει ότι η απλή απόσταξη δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να πραγματοποιήσει πλήρη διαχωρισμό καθώς η απόσταξη βασίζεται στη διαφορά των συστάσεων μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Τα αζεότροπα μπορεί να εμφανιστούν εξαιτίας της μη γραμμικής φάσης ισορροπίας λόγω μοριακής αλληλεπίδρασης ή λόγω ανομοιοτητας των χημικών συστατικών.

Η βιομηχανία του πετρελαίου σπάνια εμφανίζει αζεότροπα αφού τα συστατικά των υδρογονανθράκων έχουν παρόμοια μοριακή δομή. Η χημική βιομηχανία απ' την άλλη, ασχολείται συχνά με συστατικά διαφορετικά μεταξύ τους, γεγονός που προκαλεί συχνά αζεότροπα. Γνωστά παραδείγματα αποτελούν ο οξικός μεθυλεστέρας, το τετραϋδροφουράνιο, η ισοπροπανόλη και πολλά άλλα.

Οι ανερχόμενες διεργασίες βιοκαυσίμων σχετίζονται συχνά με προϊόντα ζύμωσης όπου σχηματίζουν αζεότροπα με το νερό, όπου και βρίσκεται σε μεγάλες συστάσεις στο ζυμωτήρα. Το πιο κοινό παράδειγμα (το οποίο μελετάται και στην παρούσα διπλωματική) είναι το νερό, όπου σχηματίζει minimum-boiling δυαδικό αζεότροπο με την αιθανόλη. Η βουτανόλη επίσης αποτελεί ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα όπου σχηματίζει αζεότροπο με το νερό. Στο συγκεκριμένο αζεότροπο, μπορούμε να πούμε πως η μη-γραμμικότητα αυτού του συστήματος είναι τόσο μεγάλη όπου το σχηματιζόμενο αζεότροπο είναι ετερογενές σχηματίζοντας δυο υγρές φάσεις.

Εάν τα μόρια εμφανίζουν απωθητικές δυνάμεις τότε τα αζεότροπα θα είναι minimum-boiling είτε θα χαρακτηρίζονται ως ομογενή είτε ως ετερογενή. Εάν τα μόρια εμφανίζουν ελκυστικές δυνάμεις τότε θα είναι maximum-boiling.

Μέσω της διεργασίας της απόσταξης, τα ομογενή δυαδικά αζεότροπα μπορούν να διαχωριστούν χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους:

1. Αλλαγής Πίεσης (Pressure Swing)
2. Εκχυλιστικής Απόσταξης (Extractive Distillation)
3. Αζεοτροπικής Απόσταξης (Azeotropic Distillation)

2.2.1 Αζεοτροπική Απόσταξη – Σύντομη Περιγραφή

Γενικά, η αζεοτροπική απόσταξη αναφέρεται στην προσθήκη ενός τρίτου συστατικού. Μπορεί να είναι είτε ομογενής (θα μελετηθεί αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο) είτε ετερογενής, κατά την οποία δημιουργούνται 2 υγρές φάσεις σε ένα δοχείο (decanter) τις οποίες χρησιμοποιούμε ως πλεονέκτημα για το διαχωρισμό του τριαδικού (πλέον) μίγματος.

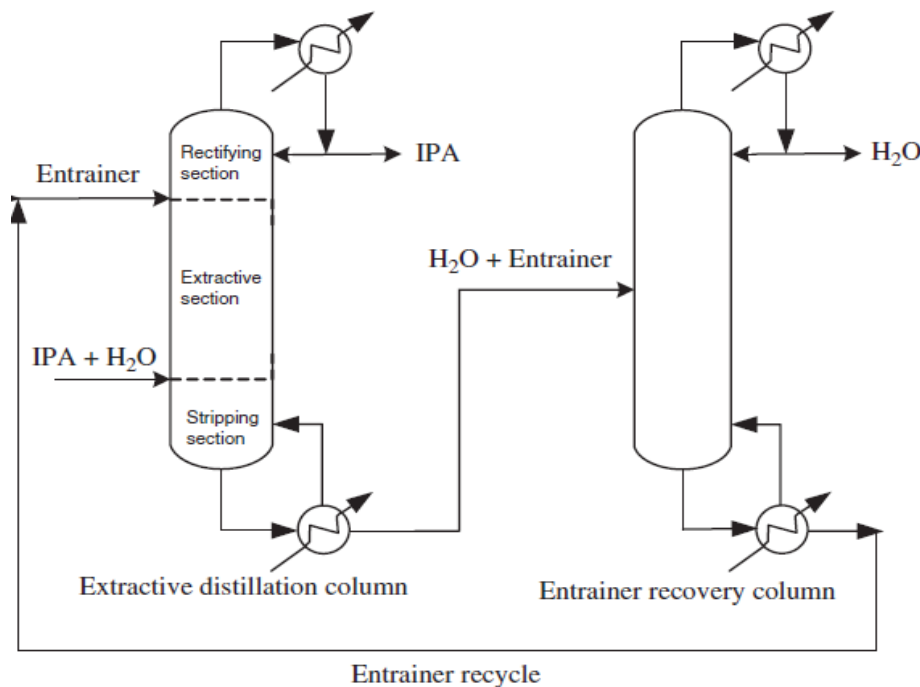
2.2.2 Extractive distillation

Ως extractive distillation (εκχυλιστική απόσταξη) ορίζεται ως η απόσταξη με την παρουσία ενός αναμίξιμου, υψηλού βρασμού, σχετικά μη πτητικού συστατικού ενός διαλύτη δηλαδή που δεν σχηματίζει αζεότροπα με το μίγμα. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε μίγματα που έχουν χαμηλή τιμή σχετικής πτητικότητας, κοντά στη μονάδα. Τέτοια μίγματα δεν μπορούν να αποσταχθούν με απλή απόσταξη αφού η πτητικότητα των 2 συστατικών στο μίγμα είναι σχεδόν η ίδια, προκαλώντας έτσι τον βρασμό τους σχεδόν σε ίδια θερμοκρασία και σε ίδιο βαθμό δημιουργώντας έτσι την απλή απόσταξη μη δυνατή.

Η μέθοδος της εκχυλιστικής απόσταξης χρησιμοποιεί έναν διαλύτη διαχωρισμού, όπου γενικά είναι μη πτητικός, έχει υψηλό σημείο βρασμού και είναι αναμίξιμος με το μίγμα, αλλά δεν σχηματίζει αζεοτροπικό μίγμα. Ο διαλύτης αλληλεπιδρά διαφορετικά με τα συστατικά του μίγματος και ως εκ τούτου προκαλεί την αλλαγή των σχετικών πτητικοτήτων τους. Αυτό επιτρέπει έτσι το νέο μίγμα που αποτελείται από 3 συστατικά να διαχωριστεί με κανονική απόσταξη. Το συστατικό του αρχικού μίγματος με τη μεγαλύτερη πτητικότητα παράγεται απ' τη στήλη ως distillate product. Το bottom product αποτελείται από το διαλύτη που προσθέσαμε και από το δεύτερο συστατικό του αρχικού μίγματος το οποίο βέβαια μπορεί να διαχωριστεί εύκολα αφού τα δυο αυτά συστατικά δεν σχηματίζουν αζεότροπο μεταξύ τους.

Είναι σημαντικό να επιλεγθεί ένας κατάλληλος διαλύτης διαχωρισμού γι' αυτό το είδος της απόσταξης. Ο συγκεκριμένος διαλύτης πρέπει να αλλάζει τη σχετική πτητικότητα με ένα αρκετά ευρύ περιθώριο για ένα επιτυχές αποτέλεσμα. Η ποσότητα, το κόστος και η διαθεσιμότητα του συγκεκριμένου διαλύτη θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν. Ο διαλύτης θα πρέπει επίσης να διαχωρίζεται εύκολα στο bottom product, να μην αντιδρά με κάποιο απ' τα συστατικά του μίγματος και να μην διαβρώνει τον εξοπλισμό.

Παρακάτω παρατηρείται και ένα αντίστοιχο παράδειγμα διαχωρισμού νερού και ισοπροπανόλης (IPA) με χρήση ως entrainer το διμεθυλοσουλφοξείδιο.



Εικόνα 7: Αλληλουχία Στηλών extractive distillation για το σύστημα IPA-water

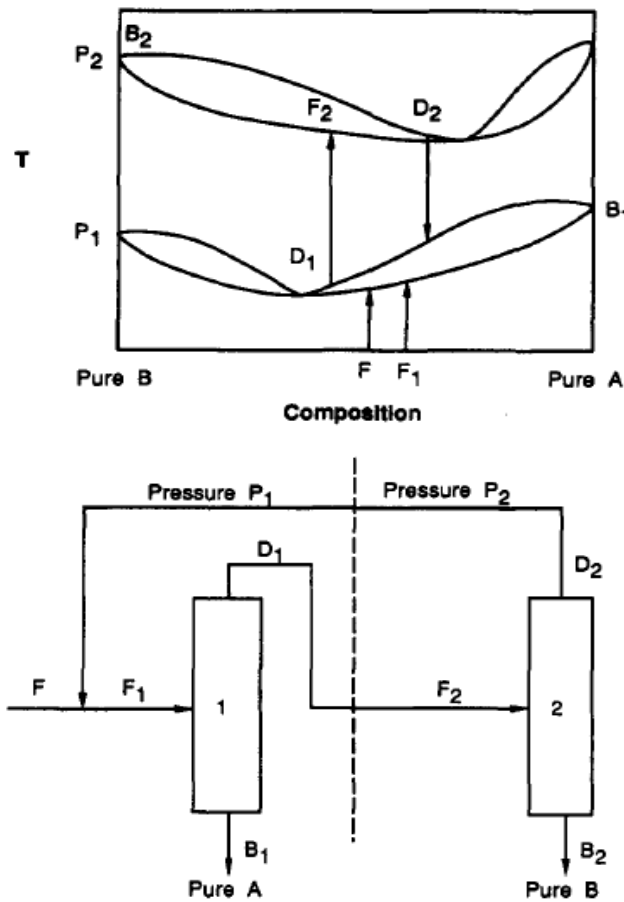
Όπως παρατηρείται και παραπάνω ο entrainer εισάγονται μαζί με τον entrainer, ξεχωριστά ωστόσο στην πρώτη στήλη και ο entrainer εισήχθει μάλιστα πάνω απ' το μίγμα με σκοπό να αλλάξει τις σχετικές πτητικότητες του. Η συγκεκριμένη αλληλουχία αποτελείται από 2 στήλες. Μια πρώτη στήλη η οποία ονομάζεται extractive column και αποτελεί ουσιαστικά τη στήλη όπου πραγματοποιείται η αλληλεπίδραση του entrainer με το αρχικό μίγμα και μια δεύτερη η οποία λαμβάνει το δεύτερο προϊόν και παράλληλα καθαρίζει τον entrainer ανακυκλώνοντάς τον στην αρχική στήλη. Η πρώτη στήλη αξίζει να σημειωθεί πως χωρίζεται σε τρία μέρη:

- Στο rectifying section όπου είναι το τμήμα της στήλης πάνω απ' το σημείο τροφοδοσίας του entrainer
- Στο stripping section όπου αποτελεί το τμήμα της στήλης κάτω απ' το σημείο τροφοδοσίας του μίγματος
- Στο extractive section στο τμήμα της στήλης δηλαδή μεταξύ των δυο τροφοδοσιών. [10]

2.2.3 Pressure-Swing Distillation

Μια άλλη μέθοδος αζεοτροπικής απόσταξης είναι η pressure-swing ("εναλλαγής πίεσης") απόσταξη όπου βασίζεται στο γεγονός πως το αζεότροπο εξαρτάται απ' την πίεση. Το αζεότροπο γενικά δεν αποτελεί ένα εύρος από συγκεντρώσεις που δεν μπορούν να διωληθούν αλλά το σημείο όπου οι συντελεστές ενεργότητας των αποσταγμάτων διασταυρώνουν η μία την άλλη.

Η συμβατική διαδικασία μιας pressure-swing απόσταξης απαιτεί 2 στήλες που λειτουργούν σε 2 διαφορετικές πιέσεις. Για ένα δυαδικό μίγμα που σχηματίζουν ,για παράδειγμα ένα ομογενές minimum-boiling αζεότροπο, η καθαρή τροφοδοσία αναμιγνύεται με το ρεύμα ανακύκλωσης απ' τη δεύτερη στήλη για να δημιουργήσει την τροφοδοσία στην πρώτη στήλη που λειτουργεί σε πίεση P_1 . Από τη στιγμή που η τροφοδοσία είναι απ' την μία ή απ' την άλλη πλευρά του αζεότροπου τότε θα πάρουμε ως bottom product (B_1) το ένα απ' τα 2 συστατικά ενώ ως distillate product (D_1) το αζεότροπο αφού είναι minimum-boiling όπως αναφέραμε. Το distillate product τώρα χρησιμοποιείται ως F_2 στη δεύτερη στήλη όπου λειτουργεί με νέα πίεση P_2 . Αφού με την αλλαγή της πίεσης τώρα η σύσταση της τροφοδοσίας στη δεύτερη στήλη είναι απ' την άλλη πλευρά του αζεότροπου που ήταν πριν τότε το δεύτερο συστατικό του αζεοτροπικού μίγματος θα παραληφθεί ως bottom product (B_2) ενώ το νέο αζεότροπο θα παραληφθεί ως distillate product (D_2) και το οποίο χρησιμοποιείται ως ρεύμα ανακύκλωσης για να αναμιχθεί με το ρεύμα καθαρής τροφοδοσίας. Παρακάτω παρατηρείται και το αντίστοιχο διάγραμμα θερμοκρασίας συστάσεων με την αλλαγή της πίεσης αλλά και η αλληλουχία των στηλών με τις αντίστοιχες ονομασίες που περιγράφηκαν παραπάνω:



Εικόνα 8: Διάγραμμα θερμοκρασίας-συγκέντρωσης με αλλαγή πίεσης με την αντίστοιχη αλληλουχία στηλών Pressure-Swing

Είναι εμφανές πως η συγκεκριμένη διαδικασία δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε αζεοτροπικές συστάσεις οι οποίες δεν είναι ευαίσθητες με αλλαγή της πίεσης. Με ανάλογη διαδικασία χρησιμοποιείται επίσης και στις περιπτώσεις των ομογενών maximum-boiling αζεότροπων. [11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΝ

Στο παρών κεφάλαιο θα αναφέρουμε το σύνολο της θεωρίας και των μεθοδολογιών που θα ακολουθήσουμε για να διαχωρίσουμε το αζεότροπο προχωρώντας απ' τη θεωρία των ιδανικών πολυσυστατικών μιγμάτων μέχρι και τις αλληλουχίες αποστακτικών στηλών που ακολουθούνται σε αζεοτροπικούς διαχωρισμούς ομογενών μιγμάτων.

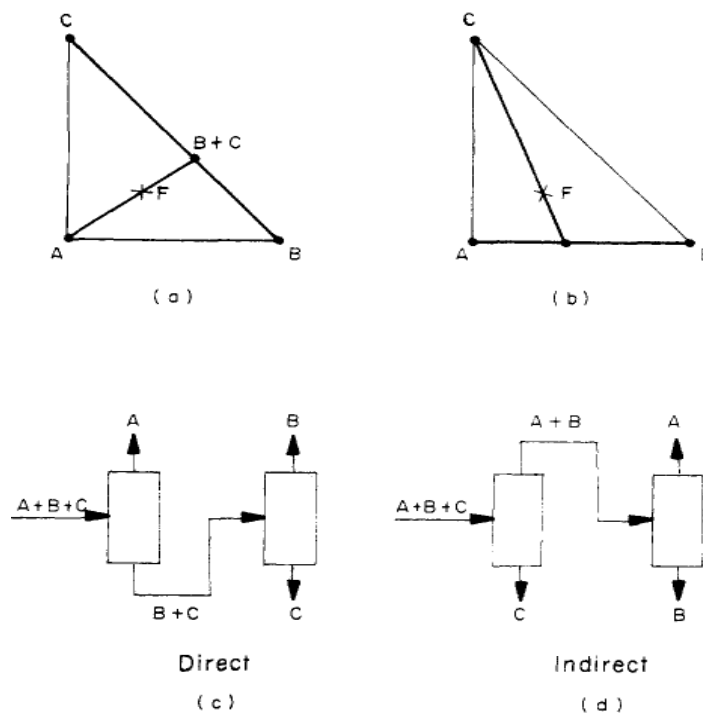
3.1 Εισαγωγή στα Πολυσυστατικά Μίγματα

Υπάρχει ένα αυξημένο ενδιαφέρον για το σχεδιασμό τεχνικών συνθέσεων για το διαχωρισμό πολυσυστατικών μιγμάτων με απόσταξη. Αυτές οι τεχνικές προσπαθούν να αποφασίσουν την καλύτερη αλληλουχία στηλών προκειμένου να απομονωθούν μερικά ή όλα τα συστατικά με τον πιο αποδοτικό τρόπο (για την μείωση των ολικών ετήσιων κοστών). Το βασικό πρόβλημα μπορεί να περιγραφεί μέσω ενός παραδείγματος τριών συστατικών. Εάν ένα ιδανικό μίγμα αποτελούμενο από Α (πιο πτητικό συστατικό), Β, C (λιγότερο πτητικό συστατικό) είναι να διαχωριστεί στα καθαρά συστατικά του, τότε αφαιρούμε απ' την κορυφή το Α και το Β και παίρνουμε το C από κάτω ή παίρνουμε το Α στην κορυφή και παίρνουμε από κάτω τα Β και C ; Η καλύτερη πολιτική που πρέπει να ακολουθήσουμε μπορεί να μην είναι κανένα απ' αυτές τις δυο αλλά μπορεί να είναι αλληλουχίες στηλών με «ακάθαρτους διαχωρισμούς» ή πλάγια ρεύματα.

Οι περισσότερες μελέτες αποστακτικών συνθέσεων μέχρι σήμερα έχουν συσχετιστεί με πολυσυστατικά ιδανικά μίγματα επειδή η θερμοδυναμική ισορροπία υγρού-αερίου είναι σχετικά απλή αλλά και επειδή δεν υπάρχει δυσκολία ποια συστατικά θα πάνε πάνω και κάτω σε μια στήλη. Απ' την στιγμή που οι ιδανικοί διαχωρισμοί ωστόσο σπάνια συναντώνται στη χημική βιομηχανία το επόμενο λογικό στάδιο σ' αυτή την έρευνα είναι στην αναζήτηση τεχνικών στην αζεοτροπικές και εκχυλιστικές αποστάξεις. Η ένδειξη πως αυτό το πρόβλημα της αναζήτησης των τεχνικών είναι τεράστιο καθώς μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί πολλά διαφορετικά αζεότροπα, πάνω από 10000 δυαδικά και πολλές χιλιάδες τριαδικά.

Η βασική διαφορά μεταξύ των ιδανικών αποστάξεων με τις αζεοτροπικές αποστάξεις είναι πως σε αντίθεση με τις ιδανικές στις αζεοτροπικές δεν γνωρίζουμε άμεσα ποιο απ' τα προϊόντα βγαίνει σε μια στήλη και αν είναι το συγκεκριμένα προϊόν top ή bottom product. Για παράδειγμα σε μια ιδανική απόσταξη ενός ιδανικού μίγματος γνωρίζουμε το πιο πτητικό συστατικό βγαίνει απ' τη στήλη ως top product ενώ το λιγότερο πτητικό έρχεται ως bottom product. Απ' την άλλη μια δυαδική απόσταξη ενός αζεοτροπικού μίγματος αποδίδει ως προϊόντα το ένα απ' τα δύο συστατικά και το άλλο προϊόν θα είναι το αζεότροπο. Το ποιο συστατικό όμως παραλαμβάνουμε και αν το αζεότροπο βγαίνει είτε στη κορυφή είτε από κάτω της στήλης εξαρτάται από τη θέση της σύστασης της τροφοδοσίας σε σχέση με τη σύσταση του αζεότροπου αλλά και από το εάν το αζεότροπο που μελετούμε είναι minimum ή maximum boiling point σε σχέση με τα καθαρά συστατικά του. Αυτό στην πραγματικότητα μπορεί να γίνει ωστόσο ποιοτικά εάν γνωρίζουμε τη σύσταση της τροφοδοσίας, την σύσταση του αζεότροπου, και τις θερμοκρασίες των καθαρών συστατικών και αυτής του αζεότροπου.

Τα συμπεράσματα που βγαίνουν απ' τη σχεδιασμό και τη σύνθεση τέτοιων στηλών είναι αρκετά σημαντικά. Οι δυο δρόμοι που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό ενός ιδανικού τριαδικού μίγματος στα αρχικά συστατικά του που σχολιάστηκε πριν παρατηρείται παρακάτω:



Εικόνα 9: Αλληλουχίες Στηλών για το ιδανικό μίγμα A-B-C με τις αντίστοιχες απεικονίσεις πορείας ισοζυγίου μάζας στο τριαδικό διάγραμμα

Ωστόσο στις αζεοτροπικές αποστάξεις τα προφίλ απογύμνωσης και εμπλουτισμού μιας αποστακτικής στήλης δεν μπορούν να κινηθούν πολλές φορές απ' τη μια πλευρά του τριαδικού διαγράμματος στην άλλη λόγω της παρουσία εσωτερικών ορίων (distillation boundaries) που μπορεί να προέρχονται απ' την παρουσία αζεότροπων. Χωρίς την γνώση αυτών των ορίων δεν είναι εύκολο όπως στα ιδανικά μίγματα να αναπτύξουμε παρόμοιες αλληλουχίες. [12]

3.2 Το πρόβλημα της αζεοτροπικής απόσταξης

Γενικότερα, όταν κάποιος προσπαθεί να διαχωρίσει ένα δυαδικό αζεοτροπικό μίγμα στα καθαρά συστατικά του η πρώτη απάντηση που θα πρέπει να απαντηθεί είναι εάν το αζεότροπο είναι ευαίσθητο στην πίεση. Εάν η αζεοτροπική σύσταση αλλάζει σημαντικά με μέτριες αλλαγές στην πίεση, ή ακόμα καλύτερα όταν το αζεότροπο εξαφανίζεται πλήρως τότε σχετικά απλές αποστακτικές αλληλουχίες μπορούν να σχεδιαστούν προκειμένου να διαχωρίσουμε το αρχικό δυαδικό μίγμα στα καθαρά συστατικά του. Εάν το αζεότροπο δεν είναι ευαίσθητο με αλλαγές στην πίεση ή οι διακυμάνσεις στην πίεση έχουν αποκλειστεί απ' τη διεργασία λόγω προτίμησης σχεδιασμού της διεργασίας, τότε είναι κατάλληλη η προσθήκη ενός διαλύτη (entrainer) προκειμένου ο επιθυμητός διαχωρισμός να είναι εφικτός. Οι entrainers αυτοί εμπίπτουν σε τουλάχιστον 4 διαφορετικές κατηγορίες και μπορούν να προσδιορίζονται από τον τρόπο που κάνουν το διαχωρισμό εφικτό:

1. Υγροί entrainers οι οποίοι δεν επιφέρουν διαχωρισμό υγρής φάσης στο τριαδικό μίγμα
2. Υγροί entrainers οι οποίοι επιφέρουν διαχωρισμό υγρής φάσης στο τριαδικό μίγμα
3. Entrainers οι οποίοι εκλεκτικά και αντιστρεπτά αντιδρούν με ένα απ' τα συστατικά του αρχικού δυαδικού μίγματος
4. Entrainers οι οποίοι δίστανται ιονικά στο αρχικό δυαδικό μίγμα μετακινώντας τη θέση του αζεότροπου.

Το είδος της απόσταξης στην κατηγορία (1) αποκαλείται ομογενής αζεοτροπική απόσταξη και η κλασσική εκχυλιστική απόσταξη (extractive distillation) καθίσταται υποκατηγορία αυτού του γενικού είδους απόσταξη και το είδος της απόσταξης στην κατηγορία (2) αποκαλείται ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη.

Ο κάθε ομογενής entrainer εμφανίζει τα δικά του χαρακτηριστικά *distillation boundaries* (αποστακτικά όρια) όπου γενικά περιορίζουν το προφίλ σύστασης σε μια αζεοτροπική στήλη να κινείται σε συγκεκριμένες περιοχές στο τρίγωνο συστάσεων (composition triangle). Από τη στιγμή που επιλεγθεί ένας entrainer είναι χρήσιμο να σχεδιαστεί κάθε ξεχωριστή στήλη της αλληλουχίας. Οι κατάλληλες top, bottom συστάσεις των προϊόντων θα πρέπει να είναι γνωστές για κάθε στήλη της αλληλουχίας και γι' αυτό το σχεδιαστικό πρόβλημα ανάγεται σε εύρεση του ελάχιστου λόγου αναρροής και απ' αυτό το λειτουργικό λόγο αναρροής και το θεωρητικό βαθμό βαθμίδων πάνω και κάτω απ' την τροφοδοσία. Από τη στιγμή που η αλληλουχία έχει σχεδιαστεί μπορεί και να εκτιμηθεί οικονομικά και να βελτιστοποιηθεί με βάση την καθαρότητα του entrainer αλλά και τον ρυθμό της επανακυκλοφορίας.

3.3 Προσέγγιση με βάση το Διαφορικό μοντέλο για Αζεοτροπικές στήλες

Κατά τη διάρκεια μια απλής αποστακτικής διεργασίας ενός πολυσυστατικού υγρού μίγματος, βράζει αργά όταν οι ατμοί που δημιουργούνται σε οποιαδήποτε βαθμίδα οδηγούνται για συμπίκνωση. Σε μια τέτοια λοιπόν διαδικασία κάθε διαφορική μάζα ατμού που δημιουργείται θα βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με υγρό που υπολείπεται στη στήλη. Από τη στιγμή που οι ατμοί θα έχουν γενικά διαφορετική σύσταση απ' την υγρή φάση, το υγρό που θα υπολείπεται στη στήλη θα υπόκειται μια συνεχή αλλαγή σύστασης. Ένα σχήμα της υγρής φάσης καθώς διαφοροποιείται με το χρόνο παράγει το γνωστής απλής απόσταξης καμπύλης υπολειμμάτων όπου εισήχθη για πρώτη φορά απ' τον Schreinemakers το 1901.

Οι Doherty και Perkins δημοσίευσαν μια ανάλυση της διεργασίας και έδειξαν πως η αλλαγή σύσταση της υγρής φάσης κυβερνάται από μια ομάδα μή γραμμικών διαφορικών εξισώσεων:

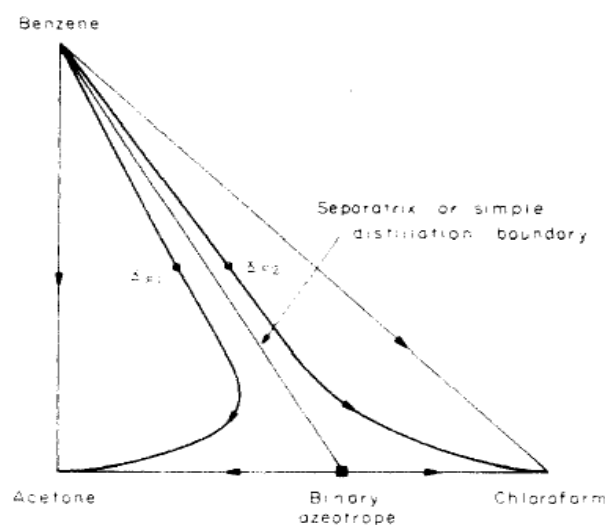
$$dx_i/d\xi = x_i - y_i \quad i = 1, \dots, C - 1$$

Όπου x_i είναι το κλάσμα των συστατικών i στην υγρή φάση και y_i το αντίστοιχο κλάσμα στην αέρια φάση όπου βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με αυτό της υγρής. Ολοκλήρωση των παραπάνω εξισώσεων είτε στη θετική είτε στην αρνητική κατεύθυνση της ανεξάρτητης μεταβλητής ξ , ξεκινώντας από διάφορες αρχικές τιμές συστάσεων, παράγει μια σειρά από τροχιές που αποκαλούνται residue curves (καμπύλες υπολειμμάτων). [13]

3.4 Ιδιότητες των *Residue Curve Maps (RCM)*

1. Η ανεξάρτητη μεταβλητή ξ αποτελεί ένα αδιάστατο μέτρο του χρόνου. Είναι μη γραμμική, μονοτονικά αυξημένη λειτουργία του χρόνου που ορίζεται στο διάστημα $[0, \infty]$
2. Τα σημεία της εξίσωσης 1 μπορούν να περιλαμβάνουν όλες τις κορυφές, τα δυαδικά ή τριαδικά αζεότροπα κ.α
3. Τα σημεία αυτά μπορεί αν είναι nodes ή saddles
4. Δεν πραγματοποιούνται αποκλίσεις
5. Η πορεία της υγρής σύστασης $x(\xi)$ είναι σε μια κατεύθυνση όπου η θερμοκρασία αυξάνεται.

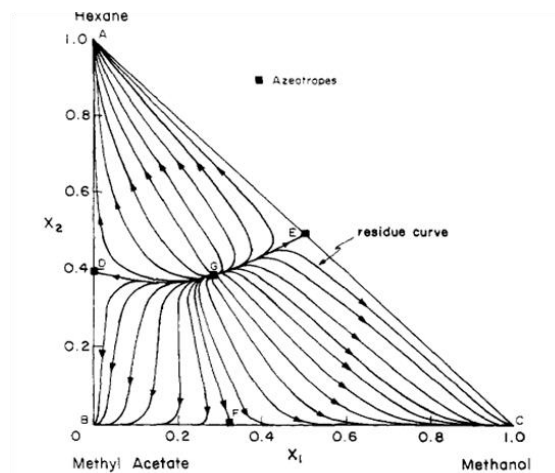
Στο παρακάτω παράδειγμα της εικόνας 9 δύο residue curves και οι δύο σχετικές συστάσεις τροφοδοσιών x_{F1} , x_{F2} απεικονίζονται. Μια απλή απόσταξη ξεκινάει με σύσταση τροφοδοσίας x_{F1} , θα οδηγήσει στην εμφάνιση της ακετόνης ως της τελευταίας στάλας υγρού που παραμένει στη στήλη, ενώ από μια τροφοδοσία x_{F2} , το χλωροφόρμιο θα είναι το τελικό προϊόν στη στήλη. Αυτή η κατηγοριοποίηση σε διαφορετικές περιοχές είναι και η κύρια διαφορά ανάμεσα σε αζεοτροπικές και μη αζεοτροπικές στήλες, αφού οι καμπύλες υπολειμμάτων που αναπτύσσονται δεν μπορούν να διαπεράσουν τα όρια που περιορίζει το distillation boundary. Η γραμμή ορίου απόσταξης (distillation boundary) ξεκινά απ' κορυφή του τριαδικού όπου βρίσκεται το βενζόλιο και τελειώνει στο σημείο όπου είναι το αζεότροπο της ακετόνης με το χλωροφόρμιο (saddle).



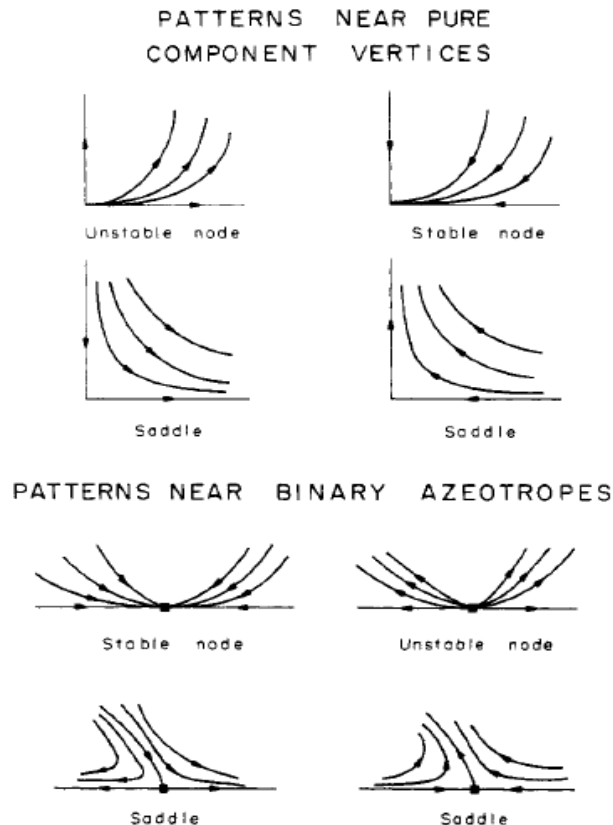
Εικόνα 10: RCM με Distillation Boundary

Ένα άλλο παράδειγμα των παραπάνω (πιο πολύπλοκο απ' το προηγούμενο) είναι το residue curve map για το τριαδικό αζεοτροπικό σύστημα που αποτελείται από

εξάνιο, οξικό μεθυλεστέρα και μεθανόλη στη 1 atm. Το διάγραμμα εκθέτει 3 διακριτές αποστακτικές περιοχές (distillation regions) όπου σε κάθε περιοχή διακρίνεται η πορεία των residue curves. Παραδείγματος χάριν εάν μια αρχική σύσταση ήταν προετοιμασμένη να βρίσκεται εντός της ADGE περιοχής, τότε κατά τη διάρκεια της απόσταξης η υγρή σύσταση θα ακολουθήσει ένα καμπυλωτό μονοπάτι το οποίο θα έχει κατεύθυνση κατευθείαν προς το καθαρό συστατικό A. Αντιστοίχως εάν βρισκόμασταν σε άλλες περιοχές τότε τα αντίστοιχα residue curves θα κατεύθαναν προς τα συστατικά B, C ανάλογα με την περιοχή όπου είμαστε.



Εικόνα 11: Τριαδικό Διάγραμμα Μεθανόλης, Εξανίου και Οξικού Μεθυλεστέρα για πίεση 1 atm



Εικόνα 12: Πρότυπα Πορείας Residue Curves κοντά σε κορυφές και σε δυαδικά αζεότροπα

Θα πρέπει να τονιστεί κιόλας, ότι κατά τη διάρκεια μιας ισοβαρούς απλής απόσταξης η θερμοκρασία του υγρού που βρίσκεται εντός της στήλης αυξάνεται μονοτονικά κατά μήκος ενός residue curve. Αυτή η παρατήρηση είναι σημαντική στη μελέτη συνεχούς απόσταξης αφού είναι γενικώς αποδεκτό ότι μια αποστακτική στήλη πρέπει να εμφανίζει μια μονοτονική αύξηση στη θερμοκρασία από βαθμίδα σε βαθμίδα πηγαίνοντας προς τα κάτω (με ενδεχόμενες ασυνέχειες κατά τα σημεία τροφοδοσίας). [12]

3.5 Πεπερασμένη Διαφορική Προσέγγιση

Παρακάτω θα αναπαρασταθεί μια μαθηματική ανάλυση για το διαχωρισμό ενός C-συστατικών μίγματος με μια μόνο τροφοδοσία και χωρίς παράπλευρα προϊόντα. Στο σχεδιασμό και στην ανάλυση των αποστακτικών διεργασιών, είναι σύνηθες να κάνουμε χρήση των ακολούθως απλοποιημένων υποθέσεων:

1. Σταθερές μολαρικές τιμές ροών του υγρού τόσο στο τμήμα εμπλουτισμού όσο και στο τμήμα απογύμνωσης της στήλης (rectifying and stripping section)
2. Σταθερές μολαρικές τιμές ροών του ατμού κατά μήκος της στήλης
3. Κορεσμένη τροφοδοσία υγρού
4. 100% αποδοτικές ή θεωρητικές βαθμίδες

Αναγνωρίζουμε αυτή τη προσέγγιση σχεδιασμού ως σταθερό μοντέλο μολαρικής υπερχείλισης αφού οι ενθαλπίες ισορροπίας έχουν αφαιρεθεί. Με τις παραπάνω υποθέσεις ένα ισοζύγιο μάζας σε μια τυχαία βαθμίδα n στο τμήμα απογύμνωσης παράγει την εξίσωση:

$$x_{i,n+1} = \frac{s}{s+1} y_{i,n} + \frac{1}{s+1} x_{i,B} \quad i = 1, \dots, C-1$$

Όπου C είναι ο αριθμός των συστατικών που βρίσκονται στο μίγμα που μελετούμε, $x_{i,b}$ η σύσταση του συστατικού i ως bottom product και s είναι ο λόγος αναβρασμού και ορίζεται ως

$$s = V/B$$

με B : τιμή ροής του bottom product και V : τιμή ροής του ατμού. Ομοίως, για το τμήμα εμπλουτισμού η αντίστοιχη εξίσωση για το ισοζύγιο μάζας για μια τυχαία βαθμίδα m είναι:

$$x_{i,m+1} = \frac{r+1}{r} y_{i,m} - \frac{1}{r} y_{i,D} \quad i = 1, \dots, C-1$$

Όπου $y_{i,d}$ η σύσταση του συστατικού I ως top product και r είναι ο λόγος αναρροής και ορίζεται ως:

$$r = L_T/D$$

Με L_T : τιμή ροής της αναρροής και D : τιμή ροής του top product. Επίσης, οι bottom και top συστάσεις αλλά και οι λόγοι αναρροής αλλά και αναβρασμού δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους αλλά πρέπει να ικανοποιούν το ολικό ισοζύγιο μάζας της στήλης:

$$y_{i,D} = \frac{s+r+1}{s}x_{F,i} - \frac{r+1}{s}x_{i,B} \quad i = 1, \dots, C-1$$

Καθώς οι παραπάνω εξισώσεις επιλύονται και εφαρμόζονται πάνω στο residue curve map μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι καθώς η σύσταση της τροφοδοσίας διαφοροποιείται, τα παραπάνω προφίλ αν και να διατηρούν το γενικό τους σχήμα, μπορεί να αναστρέφονται ή να μετατοπίζονται ανάλογα πάντα με την ακριβή θέση της τροφοδοσίας. Περαιτέρω, μπορούμε να πούμε ότι τα προφίλ που δημιουργούνται είτε στο τμήμα εμλουτισμού είτε στο τμήμα απογύμνωσης, εμφανίζουν σχήμα όμοιο με τα residue curves αναλόγως με το τμήμα (distillation region) στο οποίο ανήκουν, αφού κάθε προφίλ που δημιουργείται περιλαμβάνεται στο αντίστοιχο distillation region όπου αναφερόμαστε. Μια ακόμη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι πως οι εξισώσεις μπορούν να εφαρμοστούν είτε σε ιδανικά είτε σε μη ιδανικά ομογενή μίγματα. [13]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για ένα τριαδικό σύστημα δυο απ' τα τρία κλάσματα mol συστατικού είναι ανεξάρτητα, ενώ το τρίτο προφανώς βρίσκεται απ' τη διαφορά. Σε ένα C-συστατικών μίγμα υπάρχουν συνολικά 3C παράμετροι : $P, r, s, x_{i,b}, y_{i,d}$ και $x_{F,i}$ ($i=1,2,\dots,C-1$). Λόγω του ολικού ισοζυγίου μάζας ισχύει:

$$F = D + B$$

$$F x_{F,i} = D y_{D,i} + B x_{B,i} \quad i = 1, 2, \dots, C-1$$

ή ισοδύναμα:

$$B = F \begin{bmatrix} x_{F,1} - y_{D,1} \\ x_{B,1} - y_{D,1} \end{bmatrix} \quad D = F - B$$

$$\frac{s}{r+1} = \frac{x_{B,i} - x_{F,i}}{x_{F,i} - y_{D,i}} \quad i = 1, 2, \dots, C-1$$

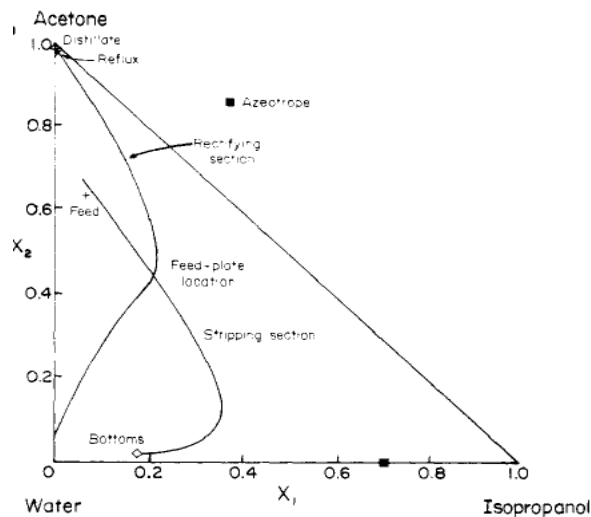
Ενώ αναδιατάξεις τω παραπάνω αποτελούν οι εξισώσεις:

$$\frac{x_{F,2} - x_{B,2}}{x_{F,1} - x_{B,1}} = \frac{x_{F,2} - y_{D,2}}{x_{F,1} - y_{D,1}}$$

$$s = (r + 1) \left[\frac{x_{B,1} - x_{F,1}}{x_{F,1} - y_{D,1}} \right]$$

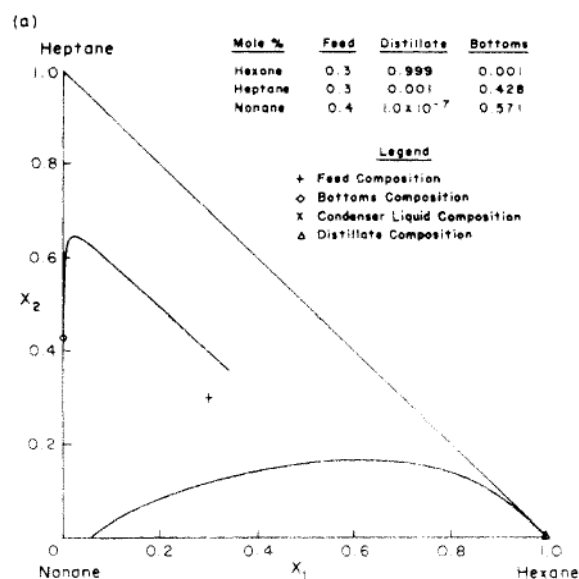
Οι πρώτοι παράμετροι που είναι να καθοριστούν είναι η πίεση αλλά και η συγκέντρωση των τροφοδοσιών $x_{F,1}$, $x_{F,2}$. Στη συνέχεια προσδιορίζονται οποιαδήποτε τρία απ' τα τέσσερα μοριακά κλάσματα $x_{b,1}$, $x_{b,2}$, $y_{d,1}$, $y_{d,2}$, ενώ η τέταρτη βρίσκεται απ' την πρώτη απ' τις δυο τελευταίες εξισώσεις. Η συγκεκριμένη εξίσωση παράλληλα δείχνει πως τα τρία σημεία, τροφοδοσία(F), bottom product(B), top product(D) είναι συνευθειακά. Μια ακόμη παράμετρο που είναι να καθοριστεί είναι ο λόγος αναρροής ενώ, ο λόγος αναβρασμού s βρίσκεται απ' την τελευταία παραπάνω εξίσωση βάση του λόγου αναρροής έχοντας γνωστά τα υπόλοιπα.

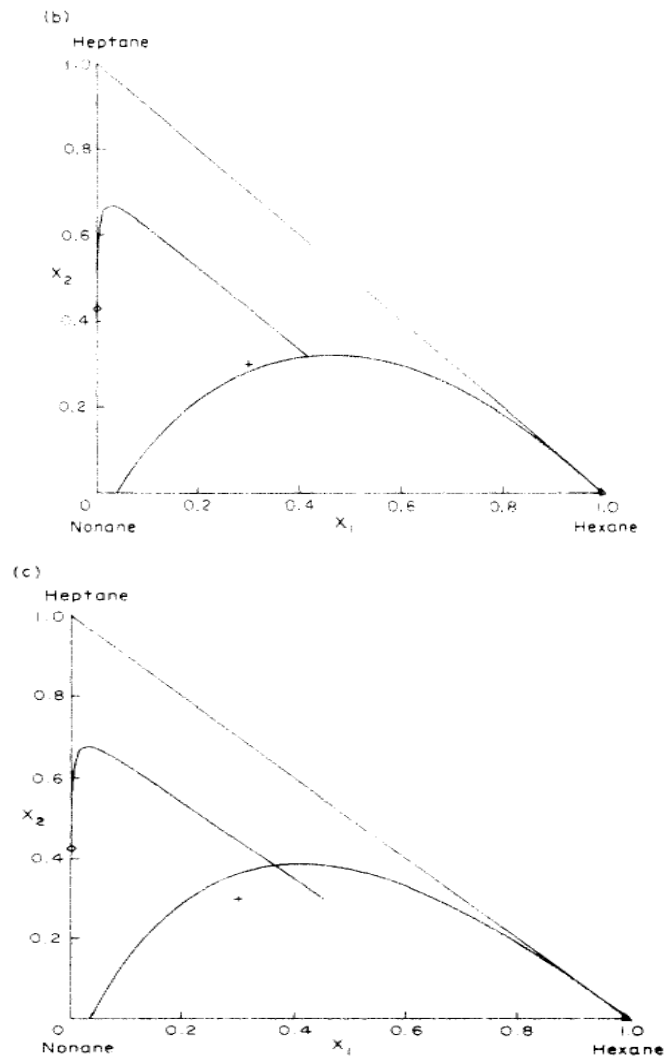
Αφού λοιπόν έχουν προσδιοριστεί οι κατάλληλες παράμετροι αρχίζουμε να ολοκληρώνουμε τις εξισώσεις του rectifying με του stripping section απ' τα άκρα της στήλης, δηλαδή απ' τα σημεία των δυο προϊόντων μας. Ένας εφικτός σχεδιασμός θα είναι εκείνος, όπου τα δυο προφίλ τέμνονται σε κάποιο σημείο. Το σημείο εκείνο όπου τα δυο προφίλ διχτομούνται θα αποτελεί τη σύσταση στη βαθμίδα τροφοδοσίας. Η αναζήτηση για το σχεδιασμός μιας εφικτής στήλης περιλαμβάνει την αλλαγή του λόγου αναρροής (και κατεπέκταση του λόγου αναβρασμού) μέχρι να πραγματοποιείται διχοτόμηση σε κάποιο σημείο των 2 προφίλ. Άμα τα προϊόντα που πρόκειται να παραληφθούν είναι ανέφικτα, τότε δεν θα υπάρξει καμιά διχοτόμηση και έτσι ο διαχωρισμός ενός μίγματος σε μια τέτοια αποστακτική στήλη θα καθίσταται ανέφικτος.



Εικόνα 13: Παράδειγμα Πορείας Rectifying και Stripping Profile για το τριαδικό μίγμα Ισοπροπανόλης-Ακετόνης- Νερού

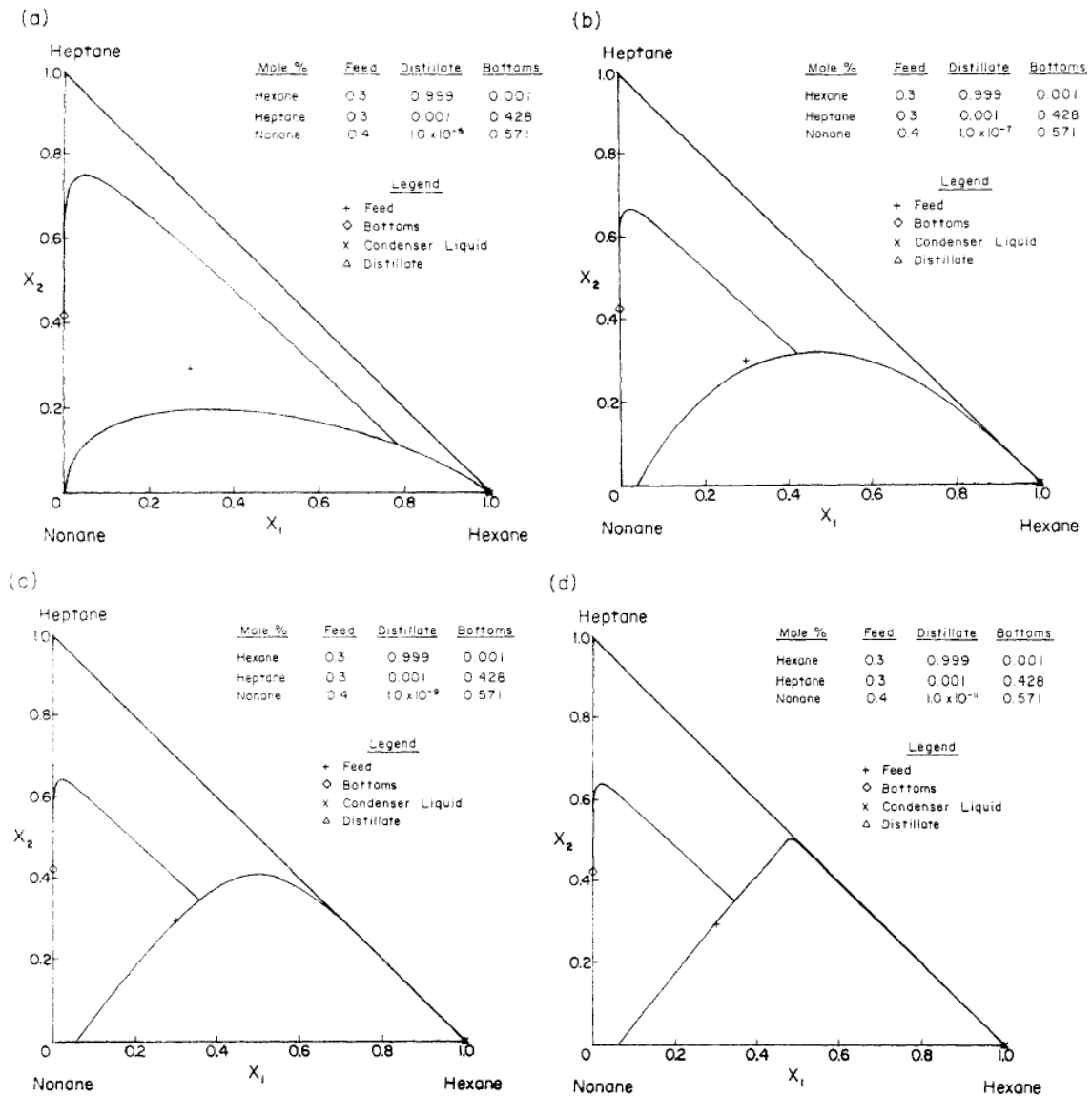
Ελάχιστος λόγος αναρροής είναι η συνθήκη εκείνη όπου το τέλος του ενός απ' τα δυο προφίλ ίσα που ακουμπάει στο προφίλ του άλλου. Στα παρακάτω σχήματα θα παρατηρήσουμε ένα τέτοιο παράδειγμα. Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 9(c) ο λόγος αναρροής είναι μεγαλύτερος απ' τον ελάχιστο αφού τα προφίλ διασχίζουν το ένα το άλλο και συνεχίζουν. Στην εικόνα 9(a) τα προφίλ δεν ακουμπάνε καν μεταξύ τους οπότε είμαστε σε μια κατάσταση κάτω του ελάχιστου λόγου αναρροής. Στην περίπτωση 9(b) έχουμε την κατάλληλη δομή αναπαράστασης του ελάχιστου λόγου αναρροής αφού το ένα προφίλ ίσα που ακουμπάει στο προφίλ του άλλου, μια κατάσταση όπου παραλήφθηκε με δοκιμή και σφάλμα.





Εικόνα 14: Σχήματα Προφίλ Συστάσεων για διαφορετικούς λόγους αναρροής
(a) $r=1,5$ (b) $r=2,15$ (c) $r=2,5$ για δεδομένες συστάσεις τροφοδοσίας και προϊόντων

Επίσης, μπορούμε να πούμε ότι μεγάλο ρόλο τόσο στην έκβαση το ελάχιστου λόγου αναρροής όσο και το σχήμα των rectifying και stripping profiles είναι ποσότητες των συστατικών όπου στα προϊόντα τους βρίσκονται σε πολύ μικρή ποσότητα και συνήθως αποκαλούνται purities. Ένα παράδειγμα αυτού το γεγονός είναι το παρακάτω όπου παρατηρείται αλλαγή των 2 profile με το να μικραίνουμε τη ποσότητα του βαρύτερου συστατικού στο top product μας, αλλά και ταυτόχρονη αλλαγή του ελάχιστου λόγου αναρροής, παρατηρώντας δηλαδή ότι πολλές φορές καλύτερα αποτελέσματα μπορεί να πάρουμε μικραίνοντας την ποσότητα του purity.[14]



Εικόνα 15: Παράδειγμα διαφορετικής πορείας των profiles σε διαφορετικά rr_{min}

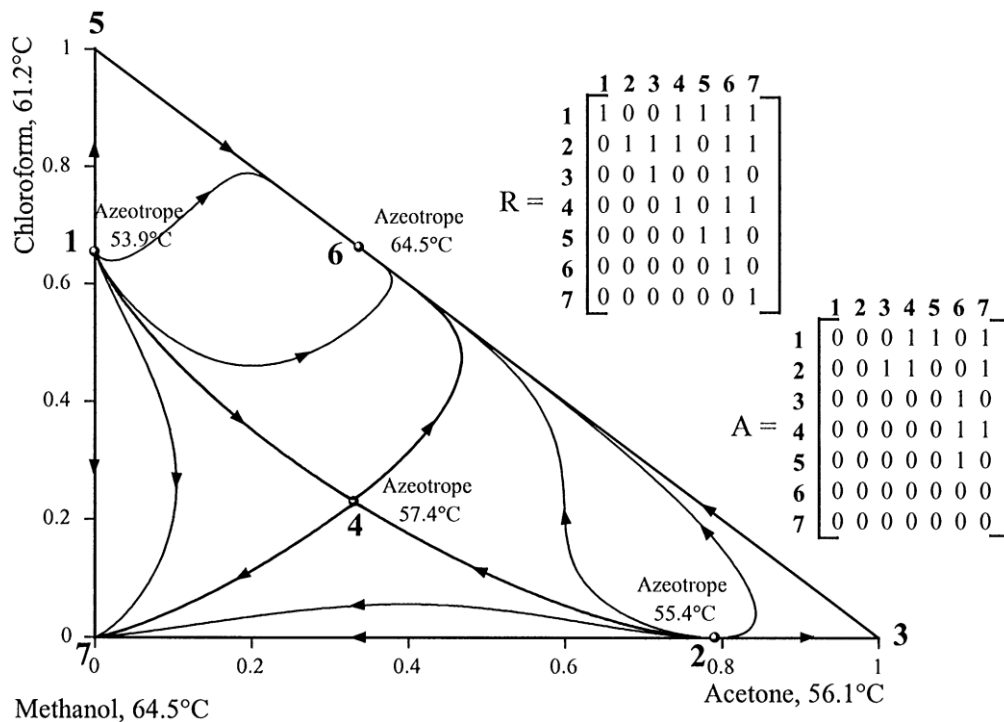
(a) 12,0 (b) 2,15 (c) 1,63 (d) 1,54

3.6 Ταυτοποίηση Αποστακτικών Περιοχών (Distillation regions) και Ορίων (Boundaries) σε μίγματα n-συστατικών

Rooks et al. (1998) παρουσίασε μια προσέγγιση για τον προσδιορισμό της δομής των αποστακτικών περιοχών για ομογενή μίγματα n-συστατικών. Ένας παρακείμενος πίνακας (adjacent matrix) και ένας σχετικός πίνακας προσβασιμότητας (reachability matrix) χρησιμοποιούνται όχι μόνο για την ταυτοποίηση των αποστακτικών περιοχών και των ορίων, ή να προτείνουν τους εφικτούς διαχωρισμούς που πραγματοποιούνται σε αυτές τις περιοχές αλλά καθιστά ένα πειστικό τρόπο αναπαράστασης δομών σε χώρους n-συστατικών. Ο σχήμα παρακάτω δείχνει ένα παράδειγμα αναπαράστασης αυτών των δειγμάτων. Τα μοναδιαία σημεία που έχουν αριθμηθεί κατά αυξάνοντος

σημείου βρασμού. Η πρώτη σειρά του παρακείμενου πίνακα υποδηλώνει τα σημεία που είναι παρακείμενα στο σημείο 1 και είναι τα 4,5 και 7. Η πρώτη σειρά του πίνακα προσβασιμότητας δείχνει τα σημεία που είναι προσβάσιμα απ' το σημείο 1 και είναι τα 4,5,6 και 7.

Το «κοινό τεστ σέλας» (common saddle test) για την εφικτότητα μιας στήλης απαιτεί τα προφίλ συστάσεων υπολογισμένα και απ' τις δυο συστάσεις των προϊόντων προκειμένου να προσεγγίσουν το ίδιο saddle (σημείο σέλας) σε υψηλούς λόγους αναρροής. Στον πίνακα 15 μια σύσταση κορυφής στην περιοχή 1-4 και μια κάτω σύσταση στην περιοχή 4-7 ικανοποιούν και οι 2 αυτό το κριτήριο αφού και τα δυο προφίλ προσεγγίζουν το σημείο 4 σε μεγάλους λόγους αναρροής. Απ' την άλλη ένας 2-3/4-6 διαχωρισμός δεν ικανοποιεί το συγκεκριμένο κριτήριο αφού οι συστάσεις των δυο προφίλ προσεγγίζουν διαφορετικά σημεία saddle, το 3 και το 4 αντίστοιχα. Το «κοινό τεστ σέλας» εντοπίζει τους ακριβείς εφικτούς διαχωρισμούς μεταξύ γειτονικών με βάση το σημείο βρασμού τους συστατικά στο τριαδικό διάγραμμα αλλά (type A splits) αλλά αφήνει εκτός μελέτης μια μεγάλη ομάδα ενδεχόμενων εφικτών διαχωρισμών (type C,D splits)

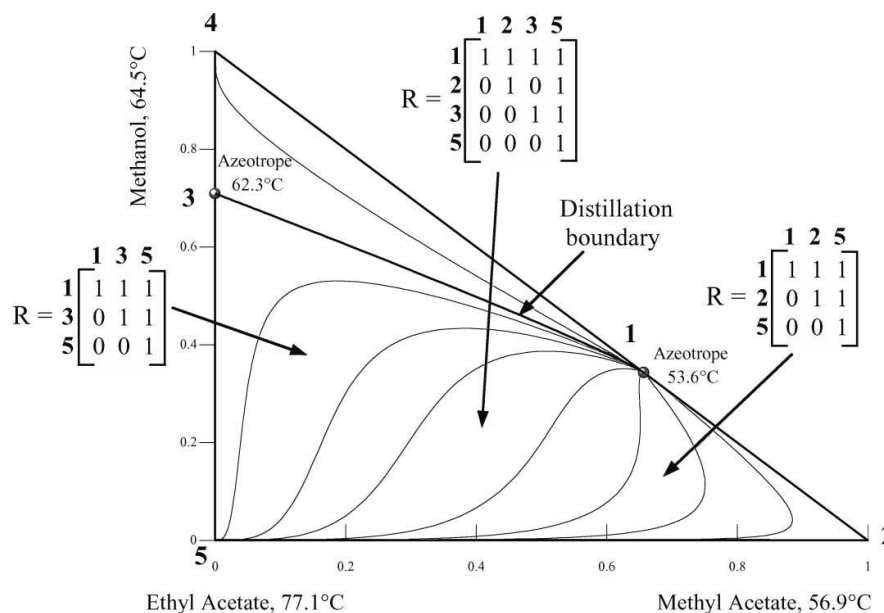


Εικόνα 16: Rem για το μίγμα ακετόνης, χλωροφορμίου και ακετόνης όπου απεικονίζονται τα reachability και adjacnet matrices.

3.7 Προσδιορισμός περιοχών προϊόντων (*product regions*) και διαμεριτοποίηση (*compartmentalizing*) των αποστακτικών περιοχών (*distillation regions*)

Μια περιοχή προϊόντων γενικά αποτελεί μια σειρά από συστάσεις προϊόντων όπου ικανοποιούν ένα συγκεκριμένο τοπολογικό περιορισμό. Σε μη αζεοτροπικά μίγματα αυτό μεταφράζεται σε απαίτηση καθαρότητας ή ανάκτησης π.χ μια περιοχή προϊόντων A-B σε ένα μη αζεοτροπικό μίγμα A-B-C-D αποτελεί την περιοχή που περιέχει όλες τις συστάσεις με μίγμα των συστατικών A και B μόνο ενώ τα C και D υπάρχουν σε μικρές ποσότητες. Ωστόσο στα αζεοτροπικά μίγματα η ύπαρξη των distillation boundaries απαιτεί μια πιο γενικό ορισμό.

Μια αποστακτική περιοχή εξ' ορισμού περιέχει ένα unstable node και ένα stable node. Σε ένα n-συστάσεων μίγμα μια αποστακτική περιοχή είναι μια σειρά από όλες τις συστάσεις εκείνες όπου όταν χρησιμοποιούνται ως αρχικά σημεία ενός residue curve, θα ολοκληρωθούν στο ίδιο ζεύγος stable-unstable node. Σε πολλά μίγματα ωστόσο, ιδιαίτερα σ' εκείνα όπου εμφανίζουν minimum boiling αζεότροπο δημιουργούνται διαμερίσματα (compartments) εντός ενός distillation region. Οι Safrit and Westerberg (1997) απόδοσαν αυτά τα διαμερίσματα ως συνεχείς αποστακτικές περιοχές (continuous distillation regions). Το rcm για ένα τριαδικό αζεοτροπικό μίγμα απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. Η αποστακτική περιοχή 1-2-3-5 εμφανίζει εντός αυτής 2 διαμερίσματα τα 1-2-5 και 1-3-5. Στη συνέχεια το διάγραμμα μας δίνει τα αντίστοιχα «ιδανικά» reachability matrices του κάθε διαμερίσματος με τιμή ίση της μονάδας.



Εικόνα 17: Τριαδικό αζεοτροπικό μίγμα methyl acetate, methanol και ethyl acetate. Η κατώτερη αποστακτική περιοχή 1-2-3-5 χωρίζεται σε δυο διαμερίσματα 1-2-5 και 1-3-5

Αν και είναι δυνατό να περάσουμε απ' το ένα διαμέρισμα στο άλλο με απλές συμβάσεις, αυτά τα διαμερίσματα συμπεριφέρονται πολλές φορές σαν διαφορετικές αποστακτικές διαφορές. Κάθε τέτοιο διαμέρισμα είναι ισοδύναμο μ' ένα διαμέρισμα ενός μή αζεοτροπικού μίγματος, όπου οι καμπύλες υπολειμμάτων συμπεριφέρονται με αντίστοιχο τρόπο στο χώρο συστάσεων ενός μη αζεοτροπικού μίγματος. Η ύπαρξη των διαμερισμάτων στις αποστακτικές περιοχές έχει μεγάλη επίδραση στις ενδεχόμενες περιοχές προϊόντων που μπορεί να έχει ένα αζεοτροπικό μίγμα.

Παρακάτω αφού εξηγήσαμε και τη θεωρία των διαμερισμάτων θα παρουσιάσουμε ένα παράδειγμα ενός πολύπλοκου πίνακα και αναφέρεται στην εικόνα 15 πως κατηγοριοποιούμε τις αποστακτικές περιοχές, τα compartments, τις περιοχές προϊόντων αλλά και τους εφικτούς διαχωρισμούς όπου μπορούν να πραγματοποιηθούν για ένα τριαδικό διάγραμμα. [15]

3-distillation regions	1-4-5-6		1-4-7	2-4-7	2-3-4-6	
Compartments	C#1 (1-4-6)	C#2 (1-5-6)	C#3 (1-4-7)	C#4 (2-4-7)	C#5 (2-3-6)	C#6 (2-4-6)
Product Regions	1 4 6 1-4 4-6	1 5 6 1-5 5-6	1 4 7 1-4 4-7 1-7	2 4 7 2-4 4-7 2-7	2 3 6 2-3 3-6	2 4 6 2-4 4-6
Compartments	C#1	C#2	C#3	C#4	C#5	C#6
Feasible splits	1/6 1/4-6 1-4/6 1-4/4-6	1/6 1/5-6 1-5/6 1-5/5-6	1/4-7 1-4/7 1-4/4-7	2/4-7 2-4/7 2-4/4-7	2/6 2/3-6 2-3/6 2-3/3-6	2/6 2/4-6 2-4/6 2-4/4-6

Εικόνα 18: Αποστακτικές Περιοχές, διαμερίσματα, περιοχές προϊόντων και εφικτοί διαχωρισμοί για το τριαδικό διάγραμμα ακετόνης μεθανόλης χλωροφορμίου

3.8 Κανόνες ανακύκλωσης σε μια αλληλουχία στηλών

Με το που προσδιορίσουμε τις εφικτές αλληλουχίες των στηλών μέσα απ' τον προσδιορισμό των σημείων και τον διαχωρισμό όπου μπορούν να λάβουν χώρα, τότε κατάλληλες επιλογές ανακύκλωσης μπορούν να προσδιοριστούν κάνοντας χρήση απλών διαδικασιών. Καταρχάς κατασκευάζεται μια υπερδομή των ανακυκλώσιμων επιλογών κατασκευάζεται. Κάθε τελικό προϊόν μιας στήλης (συστατικό, αζεότροπο, ή ρεύμα με μή επιθυμώμενα συστατικά) αποτελεί ενδεχόμενο ρεύμα ανακύκλωσης. Κάθε τροφοδοσία μιας στήλης αποτελεί έναν ενδεχόμενο προσδιορισμό για κάθε ρεύμα ανακύκλωσης. Οι κανόνες όπου χρησιμοποιούμε είναι οι ακόλουθοι:

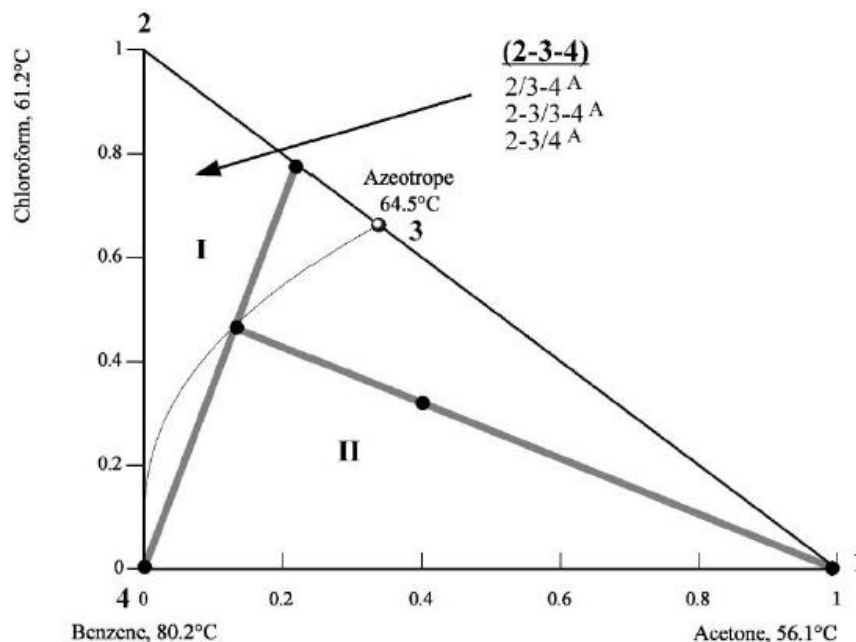
1. Τα αζεότροπα μπορούν να παραληφθούν ως τελικά προϊόντα, να παραληφθούν μερικώς ή να ανακυκλωθούν πλήρως.
2. Δεν ανακυκλώνουμε ποτέ ένα ρεύμα σε μια στήλη όπου παράγεται
3. Δεν αναμιγνύουμε ένα ρεύμα ανακύκλωσης με μια τροφοδοσία μιας στήλης, όπου το ρεύμα ανακύκλωσης περιέχει ένα ή περισσότερα συστατικά όπου δεν είναι παρόντα στα τελικά προϊόντα της στήλης
4. Δεν αναμιγνύουμε ποτέ ρεύματα με συστάσεις που βρίσκονται σε διαφορετικά διαμερίσματα (compartments). Εξαιρέση σε αυτόν τον κανόνα αποτελούν διαχωρισμού τύπου C όπου η μεθοδολογία διαχωρισμού είναι διαφορετική

Ο πρώτος κανόνας αναφέρεται σε διαφορετικές απαιτήσεις για το αζεότροπο ως προς τις επιλογές μπορούμε να έχουμε. Ο δεύτερος κανόνας αναφέρεται αυστηρά σε μονής τροφοδοσίας, δύο προϊόντων στήλη αφού η ανακύκλωση ενός προϊόντος σε μια στήλη όπου παράγεται έχει ως αποτέλεσμα την παραβίαση του ισοζυγίου μάζας. Ο τρίτος κανόνας είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας σύνθεσης όπου παράγει διαχωρισμούς προς την πίσω κατεύθυνση, δηλαδή πρώτα επιλέγονται τα προϊόντα που θα διαχωριστούν στην στήλη και έπειτα υπολογίζεται η τροφοδοσία που απαιτείται. Εάν η τροφοδοσία όμως περιέχει περισσότερα συστατικά απ' αυτά των προϊόντων τότε ο διαχωρισμός είναι ανέφικτος. Ο τέταρτος κανόνας βασίζεται στην παρατήρηση πως η μεταπήδηση από ένα distillation region με ανακύκλωση είναι ανέφικτη. Αυτή η παρατήρηση ωστόσο είναι κάπως συμβατική αφού υπάρχουν περιπτώσεις, όπως θα εξηγήσουμε και αργότερα πως είναι δυνατή η μίξη μέσα απ' το distillation boundary.

3.9 Διάσχιση του Distillation Boundary εκμεταλλεύοντας την καμπυλότητα του

Η σύνθεση και ανάλυση στηλών όπου περιλαμβάνουν τη λειτουργία διάσχισης του distillation boundary είναι όμοια με το τρόπο που περιγράφηκε πριν εκτός εκείνο το τη στήλη όπου διασχίζει το boundary. Το συγκεκριμένο δηλαδή, είδος διαχωρισμού που αναφερόμαστε εδώ είναι εκείνο όπου η τροφοδοσία είναι στο ένα region και τα προϊόντα είναι στο γειτονικό region. Αυτή η διάσχιση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο εάν η σύσταση της τροφοδοσίας βρίσκεται απ' την κοίλη πλευρά του distillation boundary. Ένα παράδειγμα των λεγομένων μας είναι στο παρακάτω σχήμα όπου παρατηρείται το τριαδικό διάγραμμα των συστατικών χλωροφόρμιο ακετόνη βενζόλιο. Το προϊόν της πρώτης στήλης βρίσκεται πάνω στο distillation boundary 3-4 και βρίσκεται στη 1-3-4 περιοχή. Αυτό το προϊόν δηλαδή

είναι υποψήφιο για τροφοδοσία σε μια τροφοδοσία που διασκελίζει το boundary. 3 διαχωρισμοί προσδιορίστηκαν για την περιοχή 2-3-4, δύο εκ των οποίων έχουν περιοχές προϊόντων (product regions) πάνω στο distillation boundary. Αυτές λοιπόν απορρίφθηκαν αφήνοντας το 2/3-4 διαχωρισμό ως το μοναδικό εκείνο που έμεινε προκειμένου να διασχίσουμε το boundary.



Εικόνα 19: Παράδειγμα διάσχισης του boundary crossing σε τριαδικό διάγραμμα. Ο διαχωρισμός 1/3-4 λαμβάνει χώρα στη περιοχή II ενώ ο διαχωρισμός 2-3/4 στην περιοχή I.

Μια παρατήρηση όπου μπορούμε να κάνουμε για τις επιλογές, είναι το γεγονός ότι η τροφοδοσία εκείνης της στήλης όπου διασχίζει το boundary δεν μπορεί να αναμιχθεί με κανένα ρεύμα ανακύκλωσης αφού οι μόνες ανακυκλώσεις που μπορούμε να κάνουμε χρήση βρίσκονται σε γειτονική αποστακτική περιοχή και αυτές οι ανακυκλώσεις έχουν απορριφθεί σύμφωνα με τον κανόνα 4 των κανόνων ανακυκλώσεων που συνοψίστηκαν παραπάνω. [16]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΒΙΟΔΙΪΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗΣ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα σχολιάσουμε πιο αναλυτικά το μίγμα του βιοδιΰλιστηρίου που έχουμε στη διάθεσή μας, απεικονίζοντας το αντίστοιχο *residue curve map* (*rcm*) του μίγματος με τα αντίστοιχα *compartments* και *product regions* ενώ θα περιγραφτούν οι τεχνικές που θα ακολουθηθούν για να διαχωριστεί καταλλήλως το μίγμα μας.

Όπως εξηγήσαμε και πριν κατά το σχεδιασμό βιοδιΰλιστηρίου μικροφυκών με βάση την μικροφύκη *dunaliella*, ένα μίγμα το οποίο πήραμε και απ' τις 2 διεργασίες παραγωγής είτε μόνο με τη γλυκερίνη είτε με την ταυτόχρονη παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης είναι αυτό της αιθανόλης-νερού-γλυκερίνης όπου θέλουμε να το διαχωρίσουμε προκειμένου να το πάρουμε σε καθαρά συστατικά. Συγκεκριμένα λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων τα 2 μίγματα έχουν διαφορετική αναλογία κατά μάζα αιθανόλης και νερού χρησιμοποιώντας το ένα 66% (για την παραγωγή μόνο γλυκερίνης) και το άλλο 95% (για την παραγωγή γλυκερίνης και β-καροτένης).

Το μίγμα μας και στις 2 περιπτώσεις είναι σε πίεση 1 bar και η θερμοκρασία του είναι στους 298,15° C. Παρακάτω στον πίνακα παρατηρούνται και οι ποσότητες μάζας για την περίπτωση του 66% που παραλάβαμε (με την αντίστοιχη μετατροπή σε αναλογία mol προκειμένου να εισαχθούν αργότερα στο τριαδικό διάγραμμα για τους υπολογισμούς μας):

FEED	Kg/hour	mol/hour	xi
ethanol	228,8239	4,9669	0,4219
water	117,8790	6,5433	0,5558
glycerol	24,1230	0,2620	0,0223
total		11,7721	1

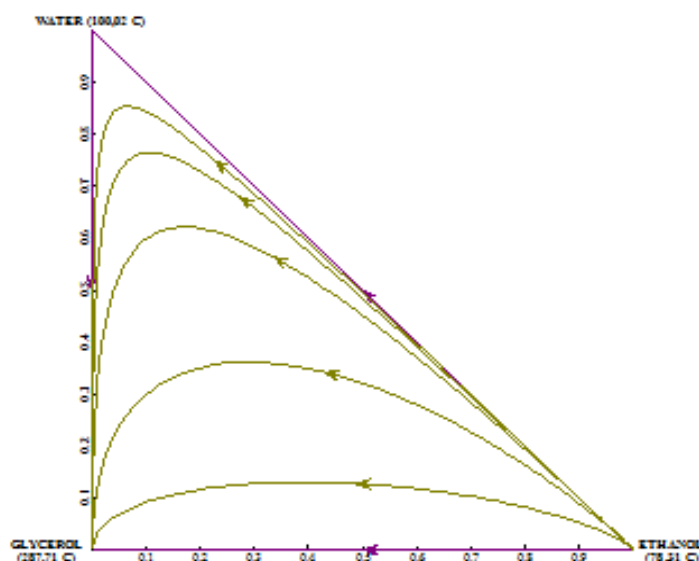
Εικόνα 20(α): Δεδομένα μάζας και συγκέντρωσης για την περίπτωση του 66%

ενώ παρακάτω παρατηρούμε την αντίστοιχη περίπτωση για το 95%:

FEED	Kg/hour	mol/hour	xfi
ethanol	2239,7010	48,6152	0,8772
water	117,8790	6,5433	0,1181
glycerol	24,1230	0,2620	0,0047
total		55,4204	1

Εικόνα 20(β): Δεδομένα μάζας και συγκέντρωση για την περίπτωση του 95%

Το συγκεκριμένο μίγμα (είτε στην μία περίπτωση του 66% είτε στην άλλη του 95%) ωστόσο όπως είναι εύκολα αντιληπτό στις συνήθεις συνθήκες θα παρουσιάζει αζεότροπο μεταξύ αιθανόλης και νερού με βάση να δυσκολευτούμε άμεσα και εύκολα να παραλάβουμε το μίγμα στα καθαρά συστατικά του αφού δεν μπορούμε να εφαρμόσουμε τις γνωστές αποστακτικές αλληλουχίες για τριαδικά ιδανικά μίγματα όπως εξηγήσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο αν βέβαια δεν εφαρμόσουμε πολύ χαμηλή πίεση προκειμένου να εξαφανιστεί το αζεότροπο. Αν δεν είχαμε αζεότροπο και στην υποθετική περίπτωση όπου το μίγμα μας θα ήταν ιδανικό θα είχαμε ένα *rcm* (residue curve map) αντίστοιχο του παρακάτω σχήματος:

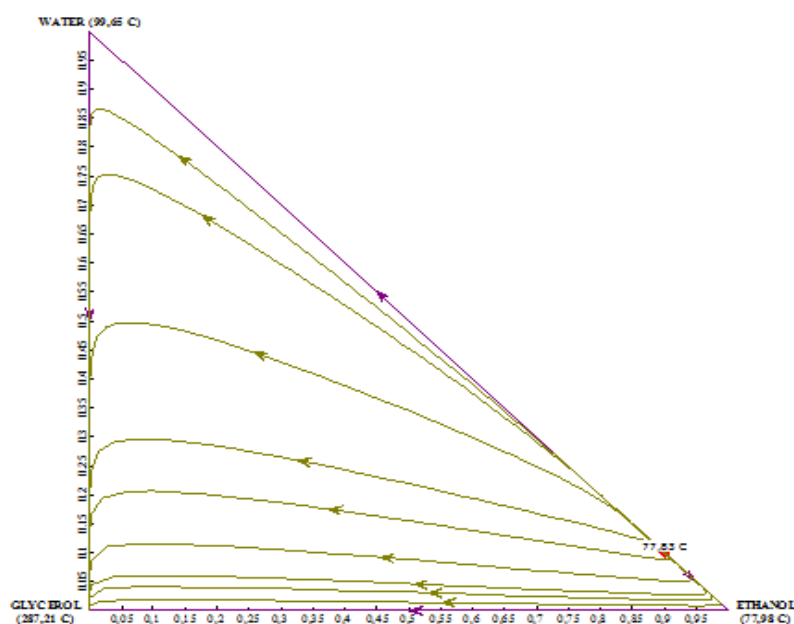


Εικόνα 21: Residue curve για το τριαδικό μίγμα αιθανόλης νερού γλυκερίνης για πίεση 1 bar σε περίπτωση όπου το μίγμα ήταν ιδανικό

Το γεγονός αυτό και εφ' όσον θέλουμε να ακολουθήσουμε τη διεργασία καθαρισμού του αζεοτροπικού μίγματος μέσω απόσταξης, (λόγω της απαίτησης υψηλής καθαρότητας προϊόντων) απαιτεί τη μελέτη καταρχάς του αζεότροπου και στη συνέχεια την ανάπτυξη αζεοτροπικών αλληλουχιών που εξηγήσαμε σε

προηγούμενο κεφάλαιο. Με βάση αυτό η πρώτη δουλειά όπου πρέπει να επιτελέσουμε είναι η τοποθέτηση του μίγματος σε ένα τριαδικό μίγμα (όπου δεν ισχύει η ιδανική συμπεριφορά που περιγράψαμε πριν) με την ποσότητα της γλυκερίνης μέσα αυτού για να δούμε την πορεία των residue curves σ' ένα τριαδικό διάγραμμα όπου εμφανίζεται η αιθανόλη (το πιο πτητικό), το νερό και η γλυκερίνη (το λιγότερο πτητικό).

Στο σχήμα παρακάτω παρατηρούμε την πορεία των rcm στο τριαδικό διάγραμμα αιθανόλης-νερού-γλυκερίνης για πίεση 1 bar, ίση πίεση δηλαδή του τριαδικού μίγματος του βιοδιΰλιστηρίου μικροφύκης. Όπως παρατηρείται δεν έχουμε distillation boundary στο σχήμα μας, ωστόσο έχουμε την εμφάνιση 2 διαμερισμάτων εντός του ίδιου region (1 region δηλαδή όλο το rcm) με αποτέλεσμα την διαφορετική πορεία των residue curves.

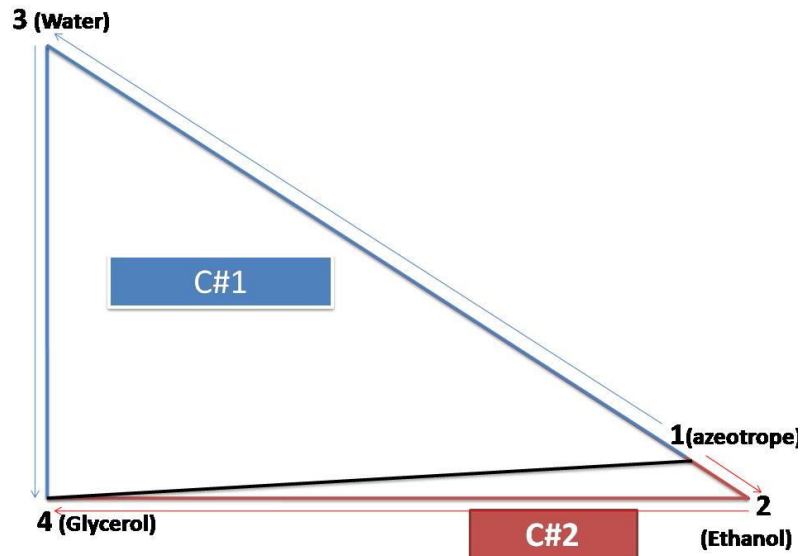


Εικόνα 22: Residue curve map για το τριαδικό μίγμα αιθανόλης νερού και γλυκερίνης για πίεση 1 bar.

Παρατηρούμε επίσης ότι το αζεότροπο που εμφανίζεται μεταξύ αιθανόλης και νερού είναι minimum boiling point με αποτέλεσμα να αποτελεί το πιο πτητικό σημείο του τριαδικού διαγράμματος και το γεγονός αυτό σε «γλώσσα» rcm (και με βάση την πορεία πάντα των residue curves) είναι unstable node. Η αιθανόλη και το νερό είναι saddle points ενώ η γλυκερίνη είναι stable node. Απ' την άλλη αν θέλουμε τώρα να αριθμηθούν τα μοναδιαία σημεία με βάση το σημείο βρασμού τους θα είχαμε:

1. Αζεότροπο (minimum boiling)
2. Αιθανόλη
3. Νερό
4. Γλυκερίνη

με αντίστοιχα compartments τα 1-2-4, 1-3-4, κάτι που παρατηρείται και στο παρακάτω σχήμα για χάρην οπτικής ευκολίας σχεδιάσαμε.



Εικόνα 23: Εικόνα Απεικόνισης του Τριαδικού μίγματος και των προϊόντων με αρίθμηση των σημείων βάση αυξημένου σημείο βρασμού και διαχωρισμός σε compartment.

Ενώ αντίστοιχα παρακάτω απεικονίζονται σε απλή ανάλυση τα αντίστοιχα compartment, product regions και feasible splits εντός αυτών.

Compartments	C#1	C#2
	1-2-4	1-3-4
Product Regions	1	1
	2	3
	4	4
	1-2	1-3
	2-4	3-4
Feasible splits (Type A Splits)	1-4 A	1-4 A
	1-2/4 A	1-3/4 A
	1-2 / 2-4 A	1-3/3-4 A
	1/2-4 A	1/3-4 A
Binary Splits – TYPE A (Feasible)		
	1 / 2 A	
	1 / 3 A	
	2 / 4 A	
	3 / 4 A	

Εικόνα 24: Κατηγοριοποίηση των compartment, των product region αλλά και των εφικτών διαχωρισμών

Αφού τώρα εφαρμόσαμε όλες τις δυνατές επιλογές που είχαμε αυτό που θα κάνουμε τώρα είναι να αποφασίσουμε ποια εργαλεία θα εφαρμόσουμε προκειμένου να διαχωρίσουμε επιτυχώς το μίγμα μας:

1. Καταρχάς με βάση τα παραπάνω και επειδή είναι δύσκολο να κινηθούμε απ' το ένα compartment στο άλλο αυτό θα εφαρμόσουμε το εργαλείο του pressure-swing ακολουθώντας όλες τις δυνατές διαφορετικές πορείες όπου μπορούμε να ακολουθήσουμε προκειμένου να διαχωρίσουμε όσο το δυνατό οικονομικότερα γίνεται την στήλη μας. Μάλιστα θα μελετηθούν και οι περιπτώσεις με διαφορετική ανακυκλοφορία του αζεότροπου σε διαφορετικές στήλες.
2. Αλλαγή της τροφοδοσίας και μεταπήδηση στο γειτονικό compartment με προσθήκη αιθανόλης στις αρχικές τροφοδοσίες προκειμένου να παρατηρηθεί εάν μπορούμε να λάβουμε μικρότερους λόγους αναρροής για ανεύρεση ενεργειακά καλύτερων ή οικονομικότερων στηλών. Επιλέγεται δηλαδή το ίδιο εργαλείο (pressure swing) όπως πριν μόνο που τώρα η πορεία που θα ακολουθήσουμε είναι αντίθετη.
3. Στη συνέχεια με βάση τους ίδιους κανόνες και αφού αφαιρέσουμε την γλυκερίνη απ' το μίγμα μας θα προσθέσουμε στο μίγμα μας την ακετόνη. Συγκεκριμένα, η ακετόνη μαζί με το σύστημα νερού αιθανόλης εμφανίζει distillation boundary.

Μάλιστα το boundary που σχηματίζει είναι ευνοϊκό καθώς οι τροφοδοσίες που έχουμε και για τα 2 case studies που μελετάμε είναι απ' την κοίλη πλευρά και έτσι μας δίνεται η δυνατότητα να περάσουμε απ' το ένα region στο άλλο

4. Εξαιτίας του γεγονότος που η γλυκερίνη είναι ένα αρκετά «βαρύ» συστατικό σε σχέση με τα άλλα δυο (αιθανόλης νερού) μπορούμε να εφαρμόσουμε το εργαλείο της εκχυλιστικής απόσταξης (extractive distillation). Αφού εφαρμόσαμε αυτό τότε εφαρμόσαμε και το αντίστοιχο εργαλείο εφαρμογής του extractive distillation για την περίπτωση της αιθυλικής γλυκόλης (ethylene glycol) που και είναι εκείνη πιο βαρύ συστατικό απ' την αιθανόλη και νερό ενώ και έχει όμοιο rcm με την γλυκερίνη εμφανίζοντας όπως και εκείνη minimum boiling point αζεότροπο.

Για αζεοτροπικούς διαχωρισμούς που περιλαμβάνεται ο διαχωρισμός αλκοολών σε αυτούς, χρησιμοποιούνται ως θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας οι Uniquac, Nrtl και Wilson και θα είναι και αυτές που θα χρησιμοποιήσουμε για να διαχωρίσουμε το μίγμα μας

Η πορεία που ακολουθούμε για όλα τα sequence πλην εκείνων της extractive distillation είναι:

1. Σχεδιασμός των αριθμών των όλων των δυνατών sequences που μπορούν να καταστρωθούν και εύρεση των αριθμών των στηλών που απαιτούνται σε κάθε περίπτωση.
2. Κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας για κάθε περίπτωση για να διαπιστώσουμε καταρχάς εάν είναι εφικτή η παραγωγή των συγκεκριμένων επιθυμητών προϊόντων αλλά και για να προσδιορίσουμε τις ροές, τις ανακυκλώσεις και τις συγκεντρώσεις σε όλες τις στήλες των μελετημένων αλληλουχιών
3. Για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, με βάση τους κανόνες που αναπτύξαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο προσπαθούμε να βρούμε το rr_{min} , δηλαδή τον ελάχιστο λόγο αναρροής που απαιτείται σε κάθε περίπτωση.
4. Εύρεση των ενεργειών και των οικονομικών στις στήλες όλων των αλληλουχιών και αναζήτηση καλύτερων λύσεων.

Προκειμένου να συνοψίσουμε τους διαχωρισμούς με τις σχετικές αλληλουχίες που θα πραγματοποιηθούν (και θα περιγραφτούν αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια) αναγράφονται παρακάτω:

- **Pressure swing simple (3 sequences)**
- **Pressure swing mixed (3 sequences)**
- **Pressure swing same as above but recycling azeotrope to feed (8 sequences)**
- **Extractive distillation with glycerol**
- **Extractive distillation with ethylene glycol %**
- **Boundary crossing with acetone**

Να παρατηρήσουμε πως οι συγκεκριμένες αλληλουχίες θα πραγματοποιηθούν και για τα 2 case studies που μελετούμε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΖΕΟΤΡΟΠΟΥ ΜΕ ΤΟ ΕΡΓΑΛΕΙΟ PRESSURE SWING

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα κατασκευαστούν όλες οι δυνατές αλληλουχίες όπου μπορούν να σχεδιαστούν με βάση το εργαλείο του Pressure Swing και όλη τη θεωρία σχεδιασμού ομογενών αζεοτροπικών αποστακτικών αλληλουχιών που αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο ενώ θα συνοψίσουμε από ενεργειακής και οικονομικής απόψεως ποιες μας συμφέρουν. Παράλληλα το ίδιο με το ίδιο εργαλείο και την ίδια θεωρία αλλάζουμε τις ροές μεταβαίνοντας στο γειτονικό compartment για να εξετάσουμε για ενδεχόμενα καλύτερα αποτελέσματα

5.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο σχετικά με τη θεωρία του pressure swing, το συγκεκριμένο εργαλείο εφαρμόζεται σε συστήματα που εμφανίζουν αζεότροπα και είναι ευαίσθητα στην πίεση. Ένα απ' αυτά τα συστήματα είναι και το δικό μας καθώς το αζεότροπο της αιθανόλης-νερού που εμφανίζεται στη πίεση του 1 bar με αλλαγή της πίεσης αλλάζει η σύσταση του αζεότροπου γεγονός που μας δίνει ευελιξία μέσα στο distillation region του residue curve map.

Συγκεκριμένα στην περίπτωση μας το πρόβλημα μας έγκειται στο γεγονός ότι αν και δεν έχουμε διαφορετικά region εντός του residue curve map, η διαμεριτοποίηση του region σε compartment δεν μας δίνει την ικανότητα να πάρουμε όλα τα προϊόντα μας σε καθαρή μορφή απ' ευθείας. Η παρατήρηση αυτή καθιστά αναγκαίο το γεγονός να βρούμε έναν τρόπο για να περάσουμε στο γειτονικό compartment προκειμένου να παραλάβουμε και το δεύτερο συστατικό του αζεοτροπικού μίγματος (αφού το ένα απ' τα δυο στο αρχικό compartment προφανώς μπορούμε και να το παραλάβουμε), και ένα τέτοιο εργαλείο σε μας είναι το pressure swing.

Γι' αυτό λοιπόν το σκοπό πρέπει να θέσουμε μια νέα πίεση με εξαίρεση της αρχικής του 1 bar, για να μπορέσουμε να οδηγηθούμε στο γειτονικό compartment. Η πορεία που ακολουθήθηκε πρέπει να πούμε στηρίχθηκε ουσιαστικά στη θεωρία των ομογενών αζεοτροπικών αποστάξεων αλλά και στη θεωρία των rcn και των εξισώσεων που διέπονται απ' αυτήν για να βρούμε το ελάχιστο λόγο αναρροής σε

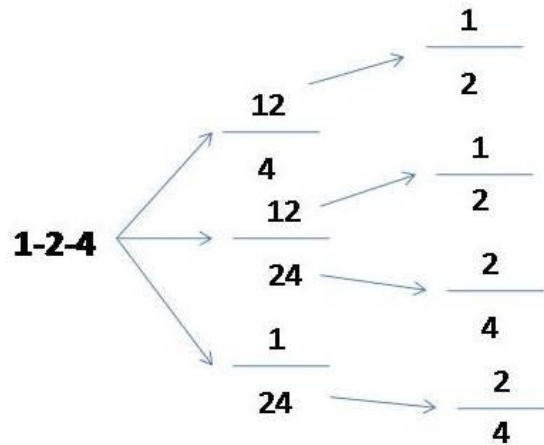
όλες τις στήλες των αλληλουχιών που σχεδιάστηκαν. Πιο αναλυτικά η πορεία που ακολουθήσαμε ήταν η εξής:

- 5.1 Τοποθετήσαμε στο rcn τις συγκεντρώσεις για τα 2 case studies μας (66% και 95%)
- 5.2 Σχεδιάστηκαν όλες οι δυνατές αλληλουχίες για κάθε compartment ξεχωριστά καθώς και του τρόπου που θα περάσουμε απ' το ένα compartment στο άλλο, με διαφορετικές ανακυκλώσεις των ρευμάτων των αζεότροπων όπου χρειάζονταν.
- 5.3 Αναζήτηση του ελάχιστου λόγου αναρροής για κάθε στήλη των αλληλουχιών που σχεδιάστηκαν και για τα 2 case studies
- 5.4 Ενεργειακή και Συνολική Αξιολόγηση Κόστους των αποτελεσμάτων και εύρεση των καλύτερων αλληλουχιών.
- 5.5 Θερμική Ολοκλήρωση των αλληλουχιών και νέα συνολική αξιολόγηση κόστους των αλληλουχιών και εύρεση των καλύτερων αλληλουχιών.

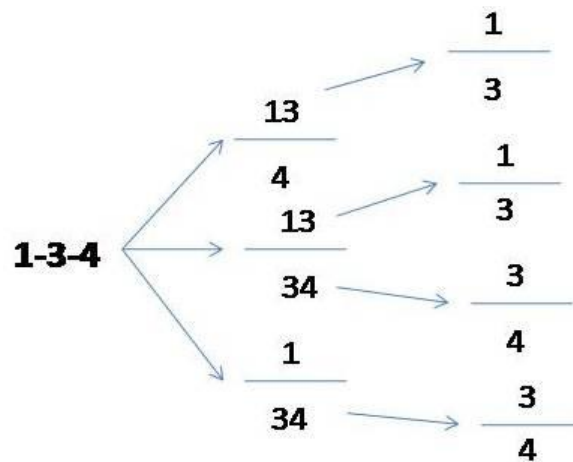
Οι τροφοδοσίες τόσο του 66% όσο και του 95% βρίσκονται στο πάνω compartment, στο 1-3-4 και ουσιαστικά από εκείνο το compartment ξεκίνησαν οι υπολογισμοί για να οδηγηθούμε στο γειτονικό στο 1-2-4 για την παραλαβή της καθαρής αιθανόλης. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε ίδια πορεία προκειμένου να πορευτούμε από το compartment 1-2-4 στο 1-3-4. Συγκεκριμένα θέλαμε σαν μελέτη να δούμε ποιες είναι οι ροές και ελάχιστοι λόγοι αναρροής με αρχικές τροφοδοσίες στο αντίπαλο compartment 1-2-4. Αυτό που κάναμε δηλαδή ήταν να προσθέσουμε αρκετή ποσότητα αιθανόλης πρώτα για το 66% μίγμα μας και έπειτα για το 95% ώστε να δούμε αν απ' το «νέο» compartment που θα ξεκινήσουμε έχουμε καλύτερα ενεργειακά ή οικονομικά αποτελέσματα. Να σημειώσουμε πως σε όλες τις αλληλουχίες του Pressure Swing χρησιμοποιήθηκε η unique ως μοντέλο συντελεστού ενεργότητας η οποία είναι μια απ' τις επιλογές όπως και εξηγήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο για το διαχωρισμό μας

5.2 Ανάλυση των compartments

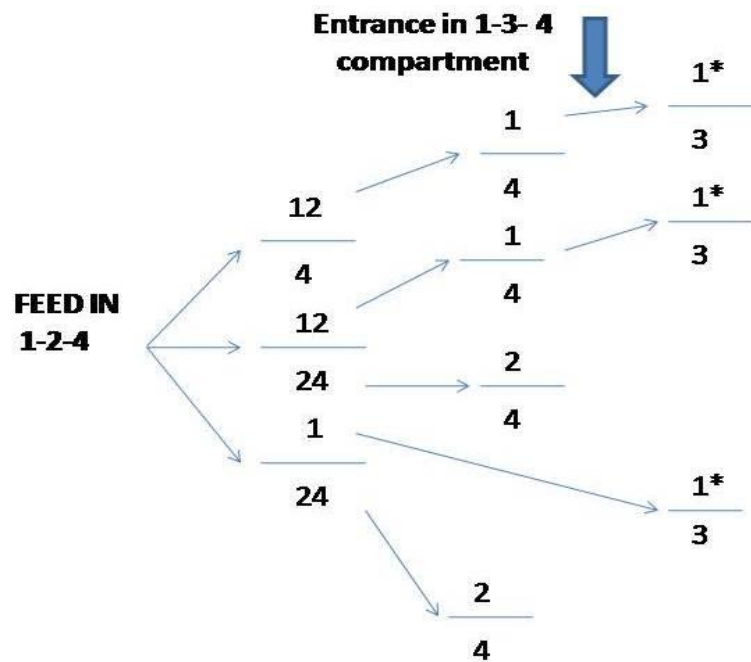
Στους παρακάτω πίνακες σχεδιάζεται ένα δέντρο παραγωγής των εφικτών διαχωρισμών αλλά και των καθαρών συστατικών στο κάθε compartment ξεχωριστά και στη συνέχεια ένα δέντρο με ποιο τρόπο μπορούμε να κινηθούμε απ' το ένα compartment στο άλλο για να πάρουμε το σύνολο των προϊόντων του μίγματος αιθανόλης-νερού-γλυκερίνης σε καθαρή μορφή.



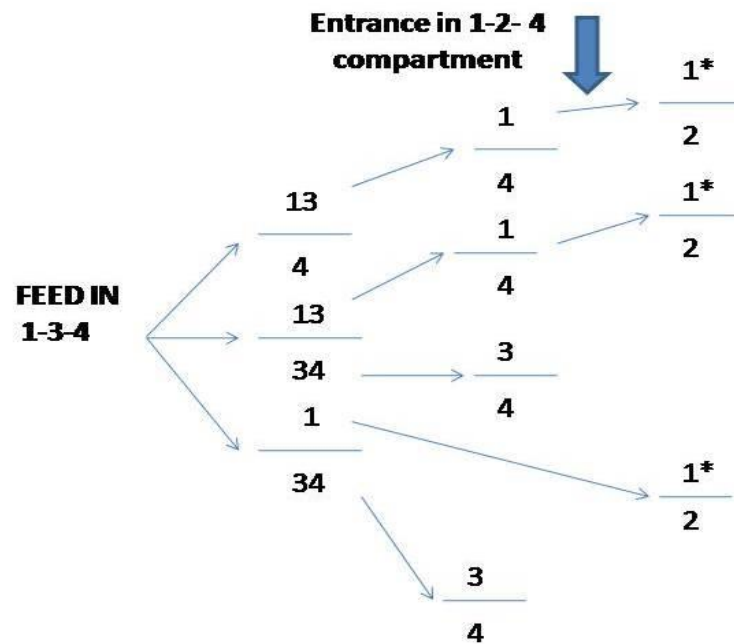
Εικόνα 25: Εφικτοί διαχωρισμοί και προϊόντα στο compartment 1-2-4



Εικόνα 26: Εφικτοί διαχωρισμοί και προϊόντα στο compartment 1-3-4



Εικόνα 27: Μετάβαση απ' το compartment 1-2-4 στο compartment 1-3-4



Εικόνα 28: Μετάβαση απ' το 1-3-4 compartment στο 1-2-4

Όπως φαίνονται και στα παραπάνω δέντρα μετάβασης απ' την μία περιοχή στην άλλη η αλλαγή γίνεται στο σημείο 1, δηλαδή στο σημείο του αζεότροπου όπου μετατρέπεται σ' ένα νέο αζεότροπο με νέα σύσταση είτε οδεύουμε απ' το 1 bar στα 8 bar είτε το αντίστροφο.

5.3 Επιλογή πίεσης

Πρέπει να σχολιάσουμε τώρα ποια θα είναι η πίεση που θα επιλεγεί ώστε να μπορούμε να μεταβούμε στο απέναντι «compartment». Εδώ πρέπει να λάβουμε υπόψιν πως μπορούμε να τοποθετήσουμε μια σειρά από πιέσεων ώστε να γίνει η απαραίτητη μετάβαση αλλά το θέμα μας ουσιαστικά είναι ποια θα είναι η πίεση ώστε να έχουμε μια χαμηλό κόστος στο σύνολο της αλληλουχίας που θα σχεδιάσουμε. Κρίσιμος παράγοντας για το σύνολο του κόστους της αλληλουχίας σε μια στήλη είναι ο ρυθμός ροής ατμού της στήλης. Ο παράγοντας αυτός είναι κρίσιμος καθώς επηρεάζει τόσο την ενέργεια που θα καταναλωθεί στον αναβραστήρα και στον συμπυκνωτήρα μιας στήλης αλλά και τον σχεδιασμό της ίδιας της στήλης αφού μεγαλύτερος όγκος ατμού συνεπάγεται και μεγαλύτερη διάμετρο στη στήλη που προσμετράται στο κόστος της στήλης. Άρα πρέπει να σχεδιαστούν αλληλουχίες οι οποίες θα συνδυαστούν καταλλήλως με αυτήν της ατμοσφαιρικής πίεσεως και θα δώσουν στο σύνολο της αλληλουχίας χαμηλότερο όγκο ατμού. Γι' αυτό λοιπόν πρέπει να γίνουν παραμετρικές αναλύσεις σε διάφορες πιέσεις και να βρούμε το βέλτιστο όγκο ατμού, όπου ουσιαστικά αποτελεί ένα συνδυασμό λόγου αναρροής και

ροής, δεδομένου ότι με την αύξηση των λόγων αναρροής μειώνονται οι ροές και το αντίθετο.

Εδώ πρέπει να σημειώσουμε πως ο ρυθμός ροής ατμού της στήλης δεν διαφοροποιείται κατά μήκος της στήλης καθώς ο ρυθμός ροής ατμού που εξέρχεται απ' τη κορυφή της στήλης ισούται με τον ρυθμό ροής ατμού που εισέρχεται απ' τον αναβραστήρα στη στήλη δεδομένου ότι έχουμε επιλέξει η είσοδος της τροφοδοσίας να είναι συμπυκνωμένο υγρό.

Για κάθε αλληλουχία όπου θα ασχοληθούμε έχουμε και διαφορετική βέλτιστη πίεση αφού σε κάθε αλληλουχία μπορεί να έχουμε διαφορετικές τροφοδοσίες ή και διαφορετικούς τρόπους διαχωρισμών για να πάρουμε τα καθαρά προϊόντα. Έτσι λοιπόν θα παρουσιάσουμε παρακάτω τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη περίπτωση του 66% sequence 1 όπου ξεκινά με το διαχωρισμό 1/3-4 και ακολουθούν οι 2 στήλες του pressure swing. Αυτός ο διαχωρισμός είναι παρόμοιος με το διαχωρισμό 1-3/3-4 καθώς η διαφορά των 2 αυτών splits έγκειται στο διαφορετικό ποσοστό ανάκτησης του 3 (του νερού δηλαδή) και γι' αυτό επειδή ο διαχωρισμός 1/3-4 ουσιαστικά δίνει μεγαλύτερους λόγους αναρροής και έτσι θα γίνει μελέτη με διαφορετικό τρόπο. Έτσι λοιπόν μελετήθηκαν οι στήλες 2 και 3 (οι στήλες του pressure swing) με δεδομένο πως η στήλη 3 λειτουργεί σε πίεση 1 bar, για την περίπτωση του sequence 1 (αλληλουχία που καθαρίζει πρώτα τη γλυκερίνη) και παρακάτω παρατηρούνται οι πιέσεις για τη στήλη 2 που χρησιμοποιήθηκαν με τα αντίστοιχα D (distillate rate, kmol/h) και rr (reflux ratio) ώστε να ανευρεθεί ο ελάχιστος V (vapor rate, kmol/h)

P (bar)	D ₁	RR ₁	V ₁	D ₂	RR ₂	V ₂	V _{ΟΛ}
6	24,37	9,965	267,19	19,40	11,32	238,97	506,16
7	18,37	11,67	232,70	13,40	12,77	184,50	417,20
8	14,83	13,60	216,52	9,859	14,48	152,64	369,16
9	12,46	16,06	212,64	7,943	16,46	138,69	351,33
10	<u>10,79</u>	<u>19,32</u>	<u>219,29</u>	<u>5,827</u>	<u>18,97</u>	<u>116,34</u>	<u>335,63</u>
11	9,539	23,62	234,88	4,572	21,91	104,74	339,52

Πίνακας 1: Πίνακας Παραμετρικής Ανάλυσης Πίεσης στις αζεοτροπικές στήλες για το case study 66%

Απ' τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται λοιπόν πως όσο απομακρυνόμαστε απ' το αζεότροπο του 1 bar παρατηρούνται μικρότερες ροές αλλά αυξημένους λόγους

αναρροής και έτσι έπρεπε να βρούμε την βέλτιστη ισορροπία μεταξύ αυτών των δύο παραμέτρων μέσω της παραμέτρου του όγκου ατμού. Και έτσι πήραμε τα splits 1-3/4 και 1-3/3-4 πήραμε την πίεση των 10 bar. Αντιστοίχως για το case study του 95% πήραμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

P (bar)	D ₁	RR ₁	V ₁	D ₂	RR ₂	V ₂	V _{ΟΛ}
9	121,97	13,779	1802,58	73,354	16,460	1280,75	3083,33
10	105,65	16,240	1821,45	57,038	18,965	1138,75	2960,20
<u>11</u>	<u>93,368</u>	<u>19,448</u>	<u>1909,18</u>	<u>44,752</u>	<u>21,909</u>	<u>1025,23</u>	<u>2934,41</u>
12	84,227	23,184	2036,94	35,611	25,646	948,90	2985,84

Πίνακας 2: Πίνακας Παραμετρικής Ανάλυσης Πίεσης στις αζεοτροπικές στήλες για το case study 95%

Και έτσι βλέπουμε πως στις αντίστοιχες περιπτώσεις του case study 95% η βέλτιστη πίεση για τα splits είναι 1-3/4 και 1-3/3-4 είναι αυτή των 11 bar.

Σε αυτό το σημείο μπορούμε να πούμε πως οι αντίστοιχες αναλύσεις με όμοιο τρόπο με τις παραπάνω έγιναν και το split 1/3-4 είτε για το case study του 66% είτε για αυτό του 95%. Είναι sequences όπου δεν δίνουν τις βέλτιστες λύσεις δεδομένου ότι οι λόγοι αναρροής στη πρώτη στήλη των συγκεκριμένων αλληλουχιών όπου πραγματοποιείται και ο εν λόγω διαχωρισμός, είναι αυξημένοι και έτσι γίνεται αναζήτηση για αλληλουχίες με αυξημένες ροές προκειμένου να ισορροπήσουν αυτή την αλλαγή. Συνοπτικά, να αναφέρουμε πως οι βέλτιστες πιέσεις είναι για τη περίπτωση του 66% 5 bar ενώ για αυτή του 95% είναι 7 bar.

5.4 Παράδειγμα πορείας υπολογισμών των αλληλουχιών όπου σχεδιάστηκαν – Περίπτωση Sequence 1 – 66% Simple

Θα ξεκινήσουμε εφαρμόζοντας το πρώτο sequence για την περίπτωση του 66% όπου βρισκόμαστε στο 1-3-4 compartment ουσιαστικά εφαρμόσαμε το διαχωρισμό 1-3/4, παίρνοντας καθαρή γλυκερίνη και συνεχίσαμε με τις στήλες pressure swing για να μεταβούμε στο 1-2-4 compartment και να πάρουμε την αιθανόλη. Θα περιγράψουμε την πορεία του συγκεκριμένου sequence με αντίστοιχες εικόνες προκειμένου να δείξουμε ποια πορεία ακολουθήσαμε σε όλα τα sequences. Συγκεκριμένα αυτό που θα γίνει είναι:

1. Κατάσρωση Ισοζυγίων Μάζας όπου δείχνουμε πόσες στήλες πήραμε για να κλείσει το ισοζύγιο, τις ποσότητες των ροών κάθε ρεύματος της στήλης, τις

- συγκεντρώσεις των συστατικών σε κάθε ρεύμα και δείχνουμε την ανακύκλωση του αζεότροπου
2. Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα τα ισοζύγια μάζας μαζί με την ανακύκλωση του αζεότροπου
 3. Πορεία των rectifying και stripping profile για να βρεθεί ο ελάχιστος λόγος αναρροής.
 4. Εύρεση των συνολικών ενεργειών καθώς και το κόστος που προκύπτει απ' τις συγκεκριμένες καταναλώσεις.
 5. Εύρεση του πάγιου κόστους στηλών και εναλλακτών ενδεχομένως που απαιτούνται και συνολική αποτίμηση κόστους της αλληλουχίας
 6. Ενεργειακή Ολοκλήρωση των αλληλουχιών μεταξύ των συμπυκνωτήρων και των αναβραστήρων των στηλών όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο και νέα συνολική αποτίμηση του συνολικού κόστους.

	column 1			column 2		
	F1 {FEED}	D1{ETH/WAT}	B1{GLYC}	F2	D2 {AZ}	B2 {WAT}
ethanol	0,4219	0,4315	0	ethanol	0,5893	0,9465
water	0,5558	0,5685	0	water	0,4107	0,0535
glycerol	0,0223	0	1	glycerol	0	0
total	11,7721	11,5102	0,2620	total	17,3375	10,7942

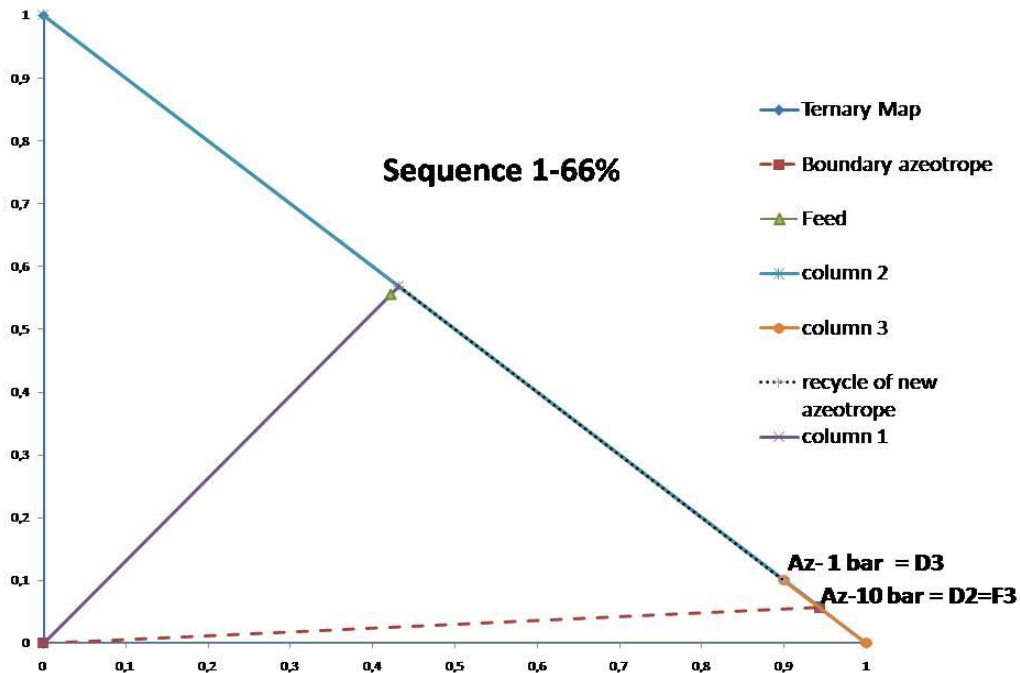
	column 3			recycling azeotrope* to column 2		
	F3 {AZ}	D3 {AZ*}	B3 {ETH}	F2	D1{ETH/WAT}	D3{AZ*}
ethanol	0,9465	0,9009	1	ethanol	0,5893	0,4315
water	0,0535	0,0991	0	water	0,4107	0,5685
glycerol	0	0	0	glycerol	0	0
total	10,7942	5,8274	4,9669	total	17,3375	11,5102

Εικόνα 29: Ισοζύγια Μάζας Sequence 1-66% Simple

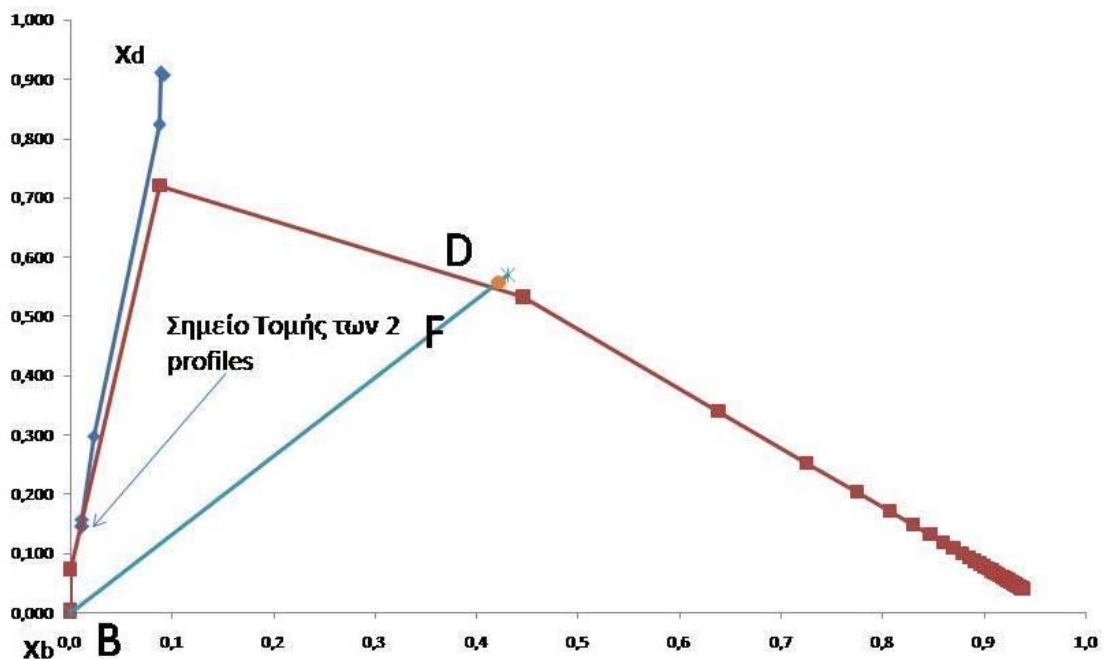
Στην εικόνα 28 παραπάνω παρατηρούνται τα ισοζύγια μάζας που καταστρώθηκαν προκειμένου να διαχωρίσουμε επιτυχώς το μίγμα μας στα καθαρά συστατικά του. Παρατηρούνται επίσης πως απαιτούνται 3 στήλες για να διαχωρίσουμε το συγκεκριμένο μίγμα ενώ βλέπουμε πως το αζεότροπο ανακυκλώνεται στη δεύτερη στήλη του πίνακα καθώς αναμιγνύεται με την έξοδο του distillate απ' την πρώτη στήλη παράγοντας την ροή F2 που αποτελεί και την τροφοδοσία της δεύτερης στήλης.

Πιο αναλυτικά, στην πρώτη στήλη παράγεται η γλυκερίνη ενώ στη δεύτερη εφαρμόζοντας την πίεση των 10 bar παράγεται το αζεότροπο ως distillate product ενώ ως bottom product παράγεται το νερό (λογικό, αφού το αζεότροπο είναι minimum boiling point, οπότε είναι αναγκαστικά πιο ελαφρύ, τόσο απ' το νερό όσο και απ' την αιθανόλη είτε δουλεύουμε σε πίεση 1 bar είτε δουλεύουμε σε πίεση 10 bar). Στη συνέχεια πηγαίνοντας στην τρίτη στήλη αλλάζουμε πίεση και εφαρμόζουμε την πίεση του 1 bar, κατάλληλη αφού θέλαμε μια πίεση που δίνει αζεότροπο αριστερότερα του αζεότροπου (δεν μπορούσαμε και αλλιώς αφού η αιθανόλη είναι αριστερά του αζεότροπου θέλαμε ένα νέο σημείο δεξιότερα του) και έτσι με τον συγκεκριμένο τρόπο μπαίνουμε στο compartment 1-2-4. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός αυτό λοιπόν είμαστε σε θέση πλέον να πάρουμε την αιθανόλη ως bottom product (λογικό επίσης, όμοια εξήγηση με πριν) και να πάρουμε ως distillate product το νέο αζεότροπο του 1 bar το οποίο βέβαια θα ανακυκλωθεί σε μία στήλη όπου είναι δυνατόν αυτό (σε αυτό το sequence ανακυκλώθηκε στη δεύτερη στήλη ενώ σε άλλο sequence έχει ανακυκλωθεί στην πρώτη στήλη - δεν μπορεί να ανακυκλωθεί στην τρίτη στήλη καθώς παραβιάζει το ισοζύγιο μάζας αφού δεν μπορούμε να ανακυκλώσουμε ένα ρεύμα σε μια στήλη όπου το παράγει)

Παρακάτω ακολουθούν 2 άλλα διαγράμματα όπου το ένα δείχνει το σχεδιασμό των ισοζυγίων μάζας πάνω στο τριαδικό διάγραμμα ενώ το άλλο ένα παράδειγμα πορείας των rectifying και stripping profile για να βρεθεί το ελάχιστο $tr-min$. Αξίζει να σημειωθεί πως στο συγκεκριμένο διάγραμμα των profiles γίνεται αντιληπτό το γεγονός πως η ολοκλήρωση των profile γίνεται με βάση την συγκέντρωση που έχουν τα προϊόντα μιας αποστακτικής στήλης στην υγρή φάση. Αυτό γίνεται αντιληπτό και μέσα απ' την απεικόνιση του ισοζυγίου μάζας όπου σε άλλη θέση βρίσκεται η ροή του distillate D ενώ σε άλλη θέση είναι η συγκέντρωση x_D . Παράλληλα δείχνουμε και το σημείο όπου γίνεται η τομή των 2 profiles, όντας το σημείο ουσιαστικά που απεικονίζει τη συγκέντρωση στη βαθμίδα τροφοδοσίας.

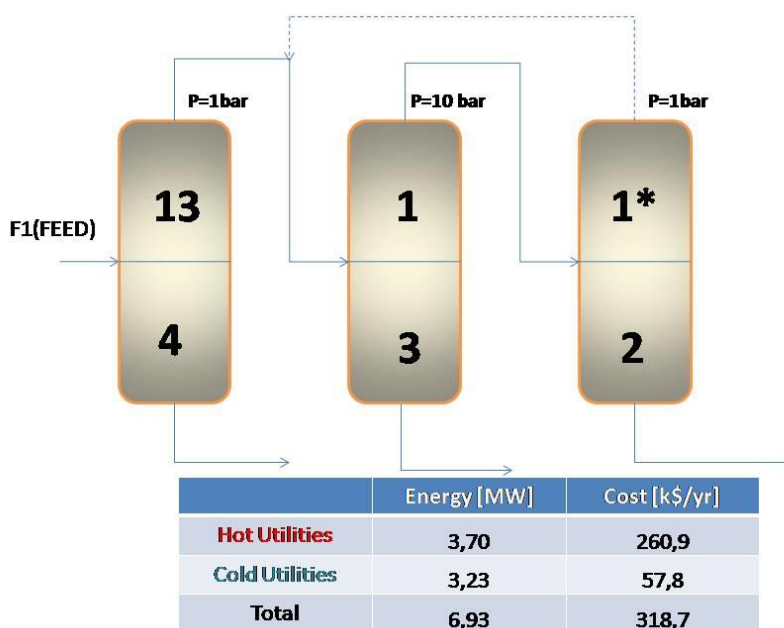


Εικόνα 30: Απεικόνιση Ισοζυγίων Μάζας πάνω στο τριαδικό διάγραμμα



Εικόνα 31: Απεικόνιση πορείας των 2 profiles για την εύρεση του rr_{-min}

Στη συνέχεια θα απεικονίσουμε σε όρους αποστακτικών αλληλουχιών το sequence με τις αντίστοιχες αναγραφόμενες πιέσεις δίπλα από κάθε στήλη και τέλος από κάτω έναν πίνακα με τον ενεργειακό και οικονομικό απολογισμό της αλληλουχίας σε MW και σε k\$ αντίστοιχα.

Sequence 1 (66% ethanol/water/glycerol)

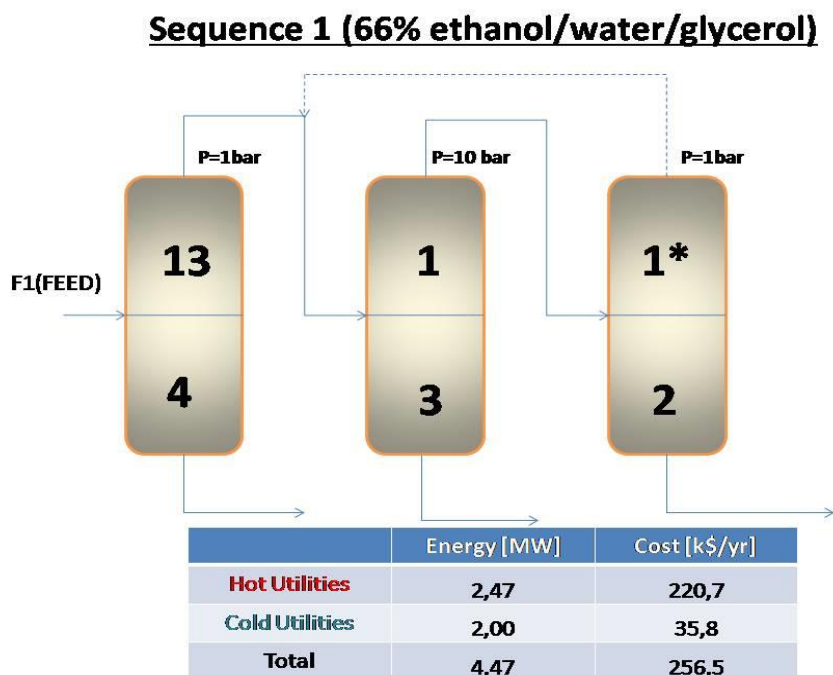
Η συγκεκριμένη αλληλουχία παραπάνω ωστόσο δίνει την κατανάλωση ενέργειας και το αντίστοιχο κόστος που προκύπτει στο συνολικό ενεργειακό εύρος της αλληλουχίας χωρίς να εφαρμόσουμε θερμική ολοκλήρωση. Γενικότερα ενεργειακή ολοκλήρωση σε μια αλληλουχία στηλών μπορεί να εφαρμοστεί μεταξύ του συμπυκνωτήρα της μιας στήλης με τον συμπυκνωτήρα της άλλης εάν η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα υπερέχει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα της επόμενης ή της προηγούμενης στήλης τουλάχιστον κατά ένα ελάχιστο θερμοκρασιακό εύρος (π.χ 10°C). Αν αυτή η αλληλεπίδραση αφορά το συμπυκνωτήρα μιας στήλης και τον αναβραστήρα της επόμενης στην αλληλουχία τότε έχουμε «θερμική ολοκλήρωση προς τα εμπρός», και αν ο αναβραστήρας είναι τοποθετημένος στη προηγούμενη στήλη απ' την στήλη του εν λόγω συμπυκνωτήρα τότε έχουμε «θερμική ολοκλήρωση προς τα πίσω».

Άρα με βάση τα παραπάνω που αναπτύξαμε πρέπει να εξετάσουμε τη δυνατότητα για θερμική ολοκλήρωση στην αλληλουχία που μελετάμε. Γενικά σε στήλες με διαφορετικές πιέσεις υπάρχουν οι δυνατότητες για θερμική ολοκλήρωση καθώς οι θερμοκρασιακές διαφορές μπορεί να είναι τέτοιες όπου να το επιτρέπουν. Παρακάτω παρατηρείται και ένας αντίστοιχος πίνακας με τις θερμοκρασίες των συμπυκνωτήρων και των αναβραστήρων στην αλληλουχία μας σε κάθε στήλη που σχεδιάστηκε:

sequence 1	T _{cond}	T _{reboil}
column 1	359,61	560,35
column 2	423,99	453,13
column 3	350,98	351,13

Πίνακας 3: Πίνακας Θερμοκρασιών Αναβραστήρα και Συμπυκνωτήρα για το Sequence 1 - 66%

Παρατηρείται καθαρά πως υπάρχουν ευκρινείς διαφορές θερμοκρασιών και μάλιστα μπορούμε να πούμε πως η ύπαρξη στήλης των 10 bar στο κέντρο των 3 στηλών μας δίνει την δυνατότητα να κατευθυνθούμε για δέσμευση ενέργειας τόσο με την προηγούμενη στήλη όσο και με την επόμενη. Έτσι με τα νέα δεδομένα μπορούμε να εφαρμόσουμε θερμική ολοκλήρωση στην αλληλουχία και να πάρουμε τη νέα βελτιωμένη ενεργειακά αλληλουχία με την αντίστοιχη απεικόνιση όπως και πριν:



Δηλαδή έχουμε μια ενεργειακή μείωση της τάξεως των -35,45% κρίνοντας έτσι με αυτόν τον τρόπο απαραίτητη τη συγκεκριμένη ενέργεια ώστε να μειώσουμε αποτελεσματικά την ενεργειακή και οικονομική κατανάλωση της αλληλουχίας.

Ακολουθώς πρέπει να αποτυπώσουμε και το πάγιο κόστος όπου προκύπτει απ' τις στήλες. Γενικότερα για στήλες με μικρές διαμέτρους θα χρησιμοποιήσουμε packed στήλες ενώ για εκείνες με μεγαλύτερες του 1,5 feet θα προτιμήσουμε χρήση στηλών με βαθμίδες. Ακόμη πρέπει να λάβουμε υπόψιν πως πολύ μεγάλες στήλες καλό είναι να αποφευχθούν, κυρίως πάνω από τα 190 feet, δεδομένο πως μας δίνει περιορισμό

στον αριθμό βαθμίδων που θα χρησιμοποιήσουμε αφού με μια μέση απόδοση βαθμίδων στο 0,6 και με έναν επιπλέον χώρο στη στήλη 15% του υπάρχοντος για τον υπολογισμό του ύψους της στήλης, ο μέγιστος αριθμός βαθμίδων που πρέπει να χρησιμοποιηθεί είναι 198. Αυτό είναι πολύ κρίσιμο καθώς οι αζεοτροπικές στήλες εμφανίζουν αυξημένους λόγους αναρροής ωστόσο από σχεδιαστική άποψη δεν πρέπει να υπερβούμε κάποια όρια.

Επίσης θα υπολογιστεί και το πάγιο κόστος του εναλλάκτη που ενδεχομένως που θα τοποθετήσουμε στην αλληλουχία. Για παράδειγμα, θα υπολογίσουμε στο παράδειγμα μας εκτός απ' το κόστος των στηλών θα τοποθετήσουμε και το κόστος του εναλλάκτη που θα χρησιμοποιηθεί για να μετατρέψει τη πίεση των 1 bar σε 10 για να πραγματοποιήσουμε αποτελεσματικά το pressure swing, αφού σε όλες τις στήλες έχουμε υποθέσει πως η τροφοδοσία εισάγεται ως κορεσμένο υγρό και φυσικά σε μια στήλη των 10 bar αυτό είναι αδύνατο να μπει ως τροφοδοσία ένα διάλυμα των 1 bar.

Έτσι με βάση τα παραπάνω παίρνουμε τα αποτελέσματα για 3 στήλες και τον εναλλάκτη που χρησιμοποιήσαμε:

	Cost (k\$/year)
Column 1	15,88
Column 2	74,01
Column 3	66,54
Exchanger	3,82
Total	160,2

Πίνακας 4: Πίνακας με τα δεδομένα κόστους εξοπλισμού για το sequence 1-66%

Όπου και φαίνεται πως οι στήλες στο πάγιο κόστος της αλληλουχίας ουσιαστικά έχουν τον αποκλειστικό κόστος μιας τυπικής αλληλουχίας αζεοτροπικών στηλών. Το συνολικό κόστος (k\$/year) της όλης διαδικασίας είναι το άθροισμα του ενεργειακού κόστους (κατόπιν της θερμικής ολοκλήρωσης) + του πάγιου κόστους που υπολογίστηκε λίγο παραπάνω και αυτό είναι **416,69 k\$/year**.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αναφερόμαστε ξεχωριστά σε κάθε sequence που μελετήσαμε. Επειδή οι περιπτώσεις του 95% είναι ίδια σαν πορεία με εκείνες του 66% τις παραλείψαμε ωστόσο αναφέρονται σαν απολογισμό στο τέλος του κεφαλαίου, όπου συγκρίνουμε σε πίνακες όλες αυτές του 66% και όλες εκείνες του 95%.

5.5 Περιγραφή και Ανάλυση των υπόλοιπων Αλληλουχιών που σχεδιάστηκαν

Στο συγκεκριμένο υπό-κεφάλαιο θα περιγραφούν και αναλυθούν όλες οι αλληλουχίες που μπόρεσαν να σχεδιαστούν και να παραληφθούν ώστε να καλύψουμε όλες τις δυνατές περιπτώσεις. Στις εικόνες που ακολουθούν με τις αλληλουχίες παρατηρούνται οι διαχωρισμοί με τις ενέργειες και τα κόστη κατόπιν ενεργειακής ολοκλήρωσης. Οι τελικοί και αναλυτικοί πίνακες με τα κόστη στηλών, και τα συνολικά κόστη δίνονται στο τέλος του κεφαλαίου, όπου γίνεται και η τελική σύγκριση όλων των αλληλουχιών που προκύπτουν.

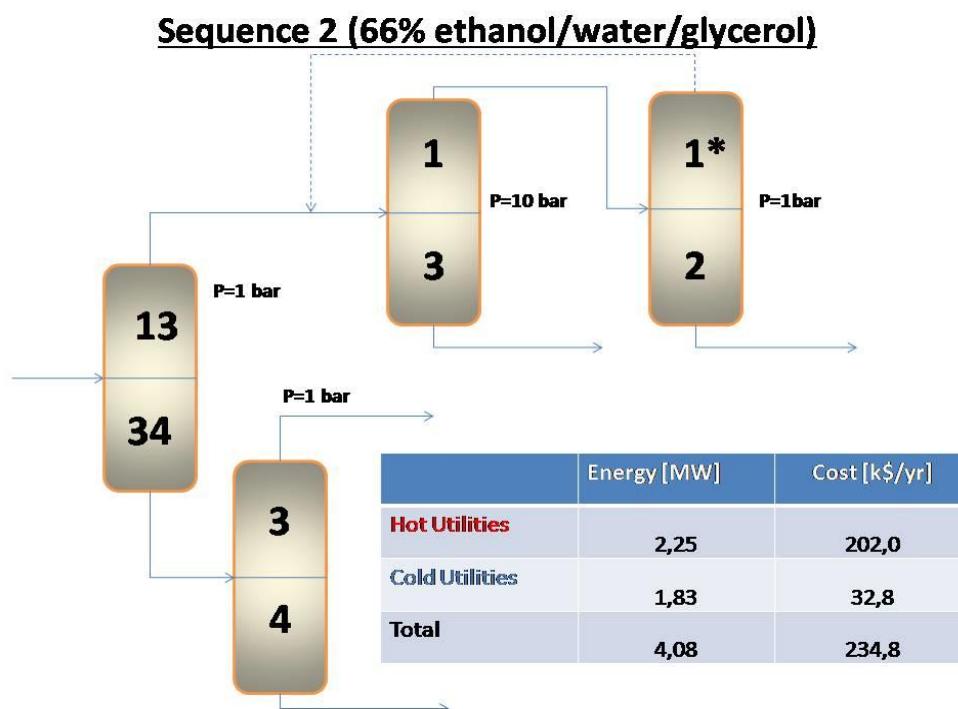
Sequence 2-66% Simple

Το επόμενο sequence είναι αυτό που ονομάσαμε εμείς **sequence 2 - 66% simple**. Συγκεκριμένα έχοντας ως τροφοδοσία πάλι την αρχική στην πρώτη στήλη κινηθήκαμε στα product regions έχοντας ως distillate ένα σημείο στο product region 1-3 ενώ στο το bottom product κινείται στο product region 3-4. Η δεύτερη στήλη είναι εκείνη όπου θα καθαρίζουμε την γλυκερίνη έχοντας τον διαχωρισμό 3/4 ενώ στην τρίτη στήλη κάνουμε το «σκαλοπάτι» με την πίεση των 8 bar για να περάσουμε στο γειτονικό compartment έχοντας ως distillate product (όπως και στο παράδειγμα) το αζεότροπο και ως bottom product την ποσότητα του νερού που δεν παραλήφθηκε ολόκληρη, ενώ στην τελευταία στήλη αλλάζουμε compartment παραλαμβάνοντας την αιθανόλη ενώ το αζεότροπο επιστρέφει στην προηγούμενη στήλη για να ανακυκλωθεί.

Αυτή η αλληλουχία ωστόσο έχει ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό όπου η προηγούμενη αλληλουχία του παραδείγματος δεν είχε. Έπρεπε στην πρώτη στήλη όπου κινούμαστε σε 2 διαφορετικά region εμείς να βρούμε το σημείο όπου θα μας έδινε την καλύτερη ενεργειακή κατανάλωση αφού μπορούσαμε με πολλές διαφορετικές στήλες να συνδέσουμε τα δύο region. Γι' αυτό λοιπόν το σκοπό αλλάζοντας κάθε φορά τη συγκέντρωση του νερού πάνω στο product region 3-4 του τριαδικού διαγράμματος εφαρμόσαμε μια παραμετρική ανάλυση προκειμένου να δούμε ποιο σημείο τελικά μας συμφέρει για να πραγματοποιήσουμε μια στήλη. Η παραμετρική ανάλυση αυτή όμως δεν είναι αποτέλεσμα μιας στήλης αφού εμπλέκεται και η δεύτερη στήλη παραλαβής της γλυκερίνης και η τρίτη στήλη μεταξύ αζεότροπου και νερού. Αυτό το γεγονός μας δείχνει να καταλάβουμε για μια ακόμη φορά πως με το να «κερδίζουμε» χαμηλότερες ροές σε μια στήλη μας μπορεί να

«χάσουμε» σε λόγους αναρροής ανάλογα τι συγκέντρωση θα επιλέξουμε σε κάθε περίπτωση.

Σχηματική αναπαράσταση με αντίστοιχο ενεργειακό και οικονομικό απολογισμό (κατόπιν ενεργειακής ολοκλήρωσης όπως αναφέραμε) ακολουθεί παρακάτω ενώ παρατηρούνται οι συγκεκριμένες διαφορές στα αποτελέσματα των μετρήσεων εφαρμόζοντας την συγκεκριμένη παραμετρική ανάλυση στις τρεις εμπλεκόμενες στήλες:



	DD ₁	RR ₁	DD ₂	RR ₂	DD ₃	RR ₃	V _{ΟΛ}
10%	10,86	3,45e-5	0,654	3,48e-4	10,79	19,13	228,8
20%	10,20	3,11e-5	1,309	1,89e-4	10,79	19,05	228,0
30%	9,547	2,81e-5	1,963	1,52e-4	10,79	18,97	227,0
40%	8,893	2,54e-5	2,617	1,35e-4	10,79	18,79	225,1
50%	8,239	2,67e-5	3,272	1,26e-4	10,79	18,61	223,2
60%	7,584	0,441	3,926	1,17e-4	10,79	18,39	224,2

Πίνακας 5: Πίνακας προσεγγιστικής ανάλυσης εύρεσης καλύτερης αλληλουχίας για το sequence 2 - 66%

Καλύτερα αποτελέσματα όπως βλέπουμε (αν και οριακά) είναι στη περίπτωση όπου η ανάκτηση του νερού προσεγγίζει αυτή του 50%. Αυτό δηλαδή όπου παρατηρείται είναι καθώς κινούμαστε στο product region 3-4 από το 4 στο 3 (με την

αύξηση της ποσότητας του νερού δηλαδή) είναι μείωση της ροής του ατμού και κατ' επέκταση της συνολικής απαιτούμενης ενέργειας. Ωστόσο βλέπουμε ότι λίγο μετά, δηλαδή κατά την ανάκτηση νερού στο 60% αυτό που παρατηρείται είναι ότι το distillate της πρώτης στήλης αρχίζει να κινείται κοντά στο αζεότροπο με αποτελέσματα να ανεβαίνουν και οι λόγοι αναρροής (θα εξηγήσουμε και στο sequence 3 - 66% simple τι συμβαίνει σε αυτές τις περιπτώσεις) και έτσι το sequence να έχει ως αποτέλεσμα να είναι ενεργειακά ιδιαίτερος αυξημένο.

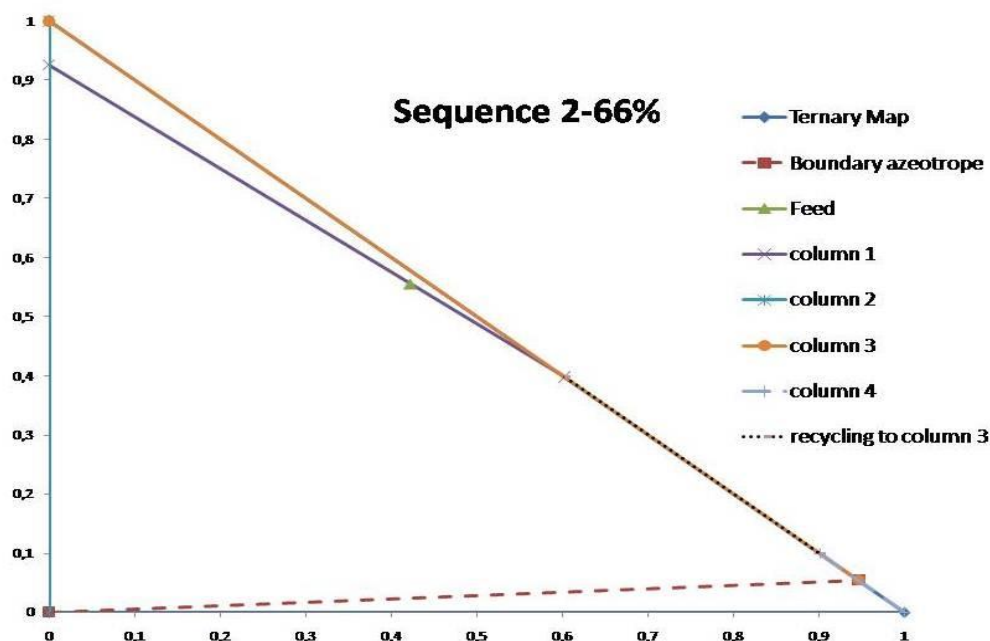
Παρατηρείται επίσης πως η συγκεκριμένη αλληλουχία είναι ενεργειακά καλύτερη από εκείνο απ' το sequence 1- 66% simple ενώ όπως θα δείξουμε και αργότερα στα συνολικά αποτελέσματα αποτελεί το sequence εκείνο όπου είναι το καλύτερο δυνατό προκειμένου να διαχωρίσουμε συνολικά το μίγμα μας. Παρακάτω παρατηρούνται και τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας και το τριαδικό διάγραμμα της αλληλουχίας:

column 1				column 2			
	F1{FEED}	D1{WAT/ETH}	B1{GLYC-WAT}	F2{GLYC-WAT}	D2{WAT}	B2{GLYC}	
ethanol	0,4219	0,6029	0,0000	0	0	0	
water	0,5558	0,3971	0,9259	0,9259	1	0	
glycerol	0,0223	0	0,0741	0,0741	0	1	
total	11,7721	8,2385	3,5336	3,5336	3,2716	0,2620	

column 3				column 4			
	F3	D3{AZ}	B3{WAT}	F4{AZ}	D4{AZ*}	B4{ETH}	
ethanol	0,7263	0,9465	0	0,9465	0,9009	1	
water	0,2737	0,0535	1	0,0535	0,0991	0	
glycerol	0	0	0	0,0000	0	0	
total	14,0659	10,7942	3,2716	10,7942	5,8274	4,9669	

recycling azeotrope* to column 3				
	F3	D1{WAT/ETH}	D4{AZ*}	
ethanol	0,7263	0,6029	0,9009	
water	0,2737	0,3971	0,0991	
glycerol	0,0000	0,0000	0	
total	14,0659	8,2385	5,8274	

Εικόνα 32: Ισοζύγια Μάζας στο Sequence 2 - 66% Simple



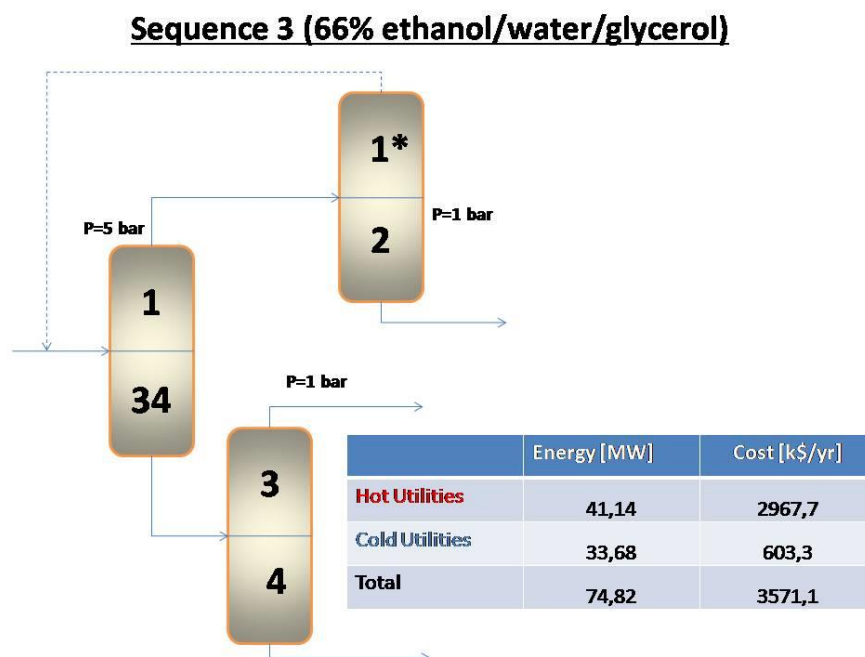
Εικόνα 33: Ισοζύγια Μάζας στο Τριαδικό στο Sequence 2 - 66% Simple

Να σημειώσουμε πως η συγκεκριμένη παραμετρική ανάλυση δεν έγινε και για το αντίστοιχο sequence του 95%, παρά μόνο μια ελαφριά μετατόπιση, καθώς με την μετατόπιση της πρώτης στήλης οι λόγοι αναρροής είναι αρκετά μεγάλοι εξαιτίας του γεγονότος ότι συγκεντρώσεις του distillate φτάνουν κοντά στο σημείο του αζεότροπου. Όπως είναι προφανές δηλαδή το αντίστοιχο sequence 1 του case study 95% είναι ενεργειακά καλύτερο απ' το αντίστοιχο sequence ανεξάρτητα από ποιο σημείο θα πάρουμε το σημείο για τη συγκεκριμένη αλληλουχία.

Sequence 3-66% Simple

Το συγκεκριμένο sequence έχει ως πρώτη στήλη το διαχωρισμό 1/3-4. Δηλαδή η πρώτη στήλη έχει ως distillate ως προϊόν το αζεότροπο στη πίεση των 5 bar (όπως αναφέραμε προηγουμένως το λόγο που πήραμε τη συγκεκριμένη πίεση) ενώ ως bottom product μια συγκέντρωση στο 3-4. Εδώ σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση του 66% simple δεν χρειάζεται να ορίσουμε τη συγκέντρωση στο 3-4 αφού καθορίζεται αυτόματα απ' τα ισοζύγια μάζας αφού η συγκέντρωση του αζεότροπου είναι γνωστή. Στη συνέχεια και ενώ στη δεύτερη στήλη παίρνουμε την γλυκερίνη και νερό στην τρίτη στήλη χρησιμοποιούμε ως τροφοδοσία το αζεότροπο απ' την πρώτη και με την αλλαγή πίεσης (όπως και με τα προηγούμενα sequences) παραλάβαμε την αιθανόλη ενώ η το αζεότροπο ανακυκλώθηκε στη μόνη δυνατή

στήλη όπου μπορούσε να ανακυκλωθεί δηλαδή στην πρώτη. Παρακάτω παρατηρείται και η σχετική αλληλουχία.



Όπως φαίνεται και στον πίνακα με τα ενεργειακά του παραπάνω σχήματος βλέπουμε πως μια στήλη όπου προέρχεται από διαφορετικά product regions και το ένα του προϊόν είναι αζεότροπο τότε παρατηρούνται υψηλοί λόγοι αναρροής γεγονός που έχει αντίκτυπο στα ενεργειακά, όπου όπως στο σχήμα μας βλέπουμε υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Το γεγονός αυτό παρατηρείται και στο case study του 95% με τη μόνη διαφορά ωστόσο ότι ο λόγος αναρροής είναι αρκετά μικρότερος. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η συγκέντρωση τροφοδοσίας στην πρώτη στήλη στην αλληλουχία του 95% είναι αρκετά κοντύτερα απ' ότι αυτή του 66%, σε βαθμό όπου αν και η αλληλουχία έχει πολύ μικρότερες ροές, ο πολύ μεγαλύτερος λόγος αναρροής δίνει μεγαλύτερες ενέργειες. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις δείχνουν ότι οι συγκεκριμένες αλληλουχίες είναι σχετικά απαγορευτικές να τις ακολουθήσουμε και είναι προτιμότερο, προκειμένου να διαχωρίσουμε οικονομικά το μίγμα μας, να ακολουθήσουμε αλληλουχίες τύπου sequence 1 ή sequence 2 που απεικονίσαμε πριν.

5.6 Πέρασμα στο γειτονικό compartment

Με την προσθήκη αιθανόλης επιχειρήσαμε να περάσουμε στο γειτονικό compartment για να μελετήσουμε και την περίπτωση να ξεκινήσουμε με διαφορετική τροφοδοσία σε γειτονικό region. Το πρόβλημα μας ήταν δεδομένο και δύσκολο καθώς ήδη με την προσθήκη αιθανόλης (150kmol/h σε κάθε case study) θα είχαμε μεγαλύτερες ροές και το μόνο που ελπίζαμε για να επιχειρήσουμε το συγκεκριμένο

εγχείρημα είναι μικρότεροι λόγοι αναρροής. Σύμφωνα με το δέντρο που σχεδιάσαμε πριν για το πέρασμα απ' το ένα compartment στο άλλο κατασκευάσαμε τα δυνατά sequences και εργαστήκαμε παράλληλα με προηγουμένως προκειμένου να βρούμε τη βέλτιστη πίεση είτε για το case study του 66%, είτε για αυτό του 95%. Να σημειώσουμε πως στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, τα αντίστοιχα sequences 3, οι αλληλουχίες όπου δηλαδή οι πρώτοι διαχωρισμοί περιλαμβάνουν διαχωρισμούς αζεότροπου με προϊόντα απ' το απέναντι region του compartment τότε οι λόγοι αναρροής είναι ιδιαίτερα αυξημένοι εδώ με αποτέλεσμα να μην ασχοληθούμε ιδιαίτερα με αυτές τις περιπτώσεις. Οι παραμετρικές αναλύσεις για τις υπόλοιπες δυο αλληλουχίες φαίνονται παρακάτω όπου πάλι όπως και πριν δίνεται έμφαση στις αλληλουχίες που ξεκινάνε με το διαχωρισμό 1-2/4 που είναι παρόμοιες με εκείνες με αυτές των 1-2/2-4 όπου εξαρτώνται απ' το ποσοστό ανάκτησης αιθανόλης (δεν σχεδιάστηκε παραμετρική ανάλυση ανάκτησης αιθανόλης καθώς ο συγκεκριμένος πειραματισμός είναι κατά πολύ ενεργειακά αυξημένος σε σχέση με το άλλο compartment και έτσι δεν υπήρχε ουσιαστικά κάτι να βελτιώσουμε):

P (bar)	D ₁	RR ₁	V ₁	D ₂	RR ₂	V ₂	V _{ολ}
9	155,78	20,723	3384,0	149,24	13,420	2152,0	5536,0
10	135,82	22,612	3206,9	129,27	15,757	2166,2	5373,1
<u>11</u>	<u>120,78</u>	<u>24,590</u>	<u>3090,9</u>	<u>114,24</u>	<u>18,965</u>	<u>2280,8</u>	<u>5371,7</u>
12	109,60	26,084	2968,4	103,06	22,480	2419,8	5388,2

Πίνακας 6: Πίνακας Παραμετρικής Ανάλυσης Πίεσης για το case study 66% mixing

P (bar)	D ₁	RR ₁	V ₁	D ₂	RR ₂	V ₂	V _{ολ}
10	135,82	26,787	3773,9	129,27	15,757	2166,2	5940,1
<u>11</u>	<u>120,78</u>	<u>29,160</u>	<u>3642,9</u>	<u>114,24</u>	<u>18,965</u>	<u>2280,8</u>	<u>5923,7</u>
12	109,60	31,006	3507,9	103,06	22,480	2419,8	5927,6

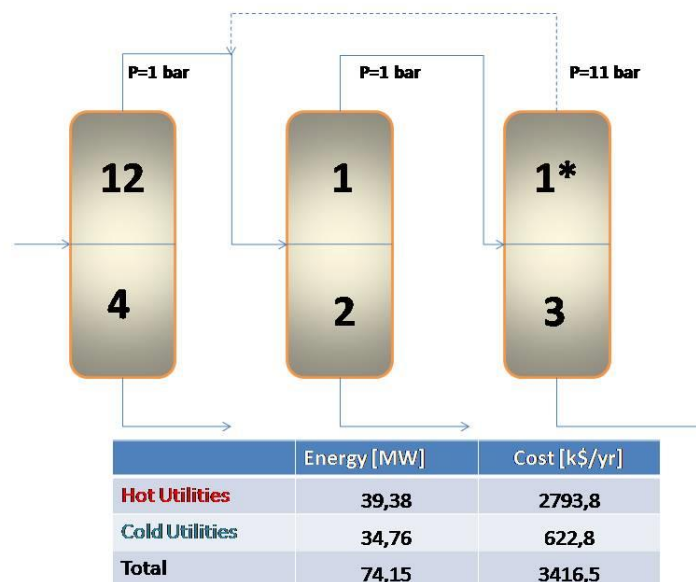
Πίνακας 7: Πίνακας Παραμετρικής Ανάλυσης Πίεσης για το case study 95% mixing

Όπου και στις 2 περιπτώσεις παρατηρείται πως η βέλτιστη πίεση είναι εκείνη των 11 bar. Παρακάτω περιγράφονται και αναλυτικότερα οι εν λόγω αλληλουχίες:

Sequence 1 – 66% mix

Στο συγκεκριμένο sequence στη πρώτη στήλη εφαρμόσαμε το διαχωρισμό 1-2/4 με αποτέλεσμα να πάρουμε τη γλυκερίνη ως bottom product. Στη συνέχεια κινούμενοι στο χώρο 1-2 πήραμε ως distillate product το αζεότροπο ενώ ως bottom product την αιθανόλη. Στη συνέχεια ως γνωστό με τα προηγούμενα εφαρμόσαμε αλλαγή πίεσης με αποτέλεσμα να μεταβούμε στο γειτονικό compartment και να πάρουμε το νερό (ως bottom product) κάτι που θα ήταν αδύνατο να το αποκτήσουμε χωρίς την αλλαγή της πίεσης και το νέο αζεότροπο όπου ανακυκλώνεται στην προηγούμενη στήλη απ' αυτή που παράχθηκε. Παρακάτω παρατηρείται και το εν λόγω sequence:

Sequence 1 (Changed feed 66% ethanol/water/glycerol)



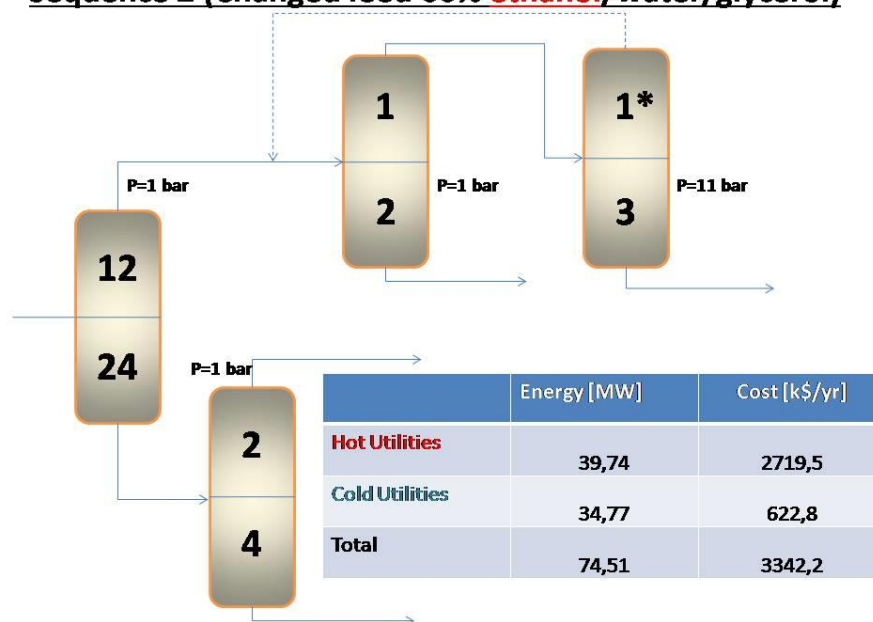
Βλέπουμε πως την προσθήκη αιθανόλης δεν είχαμε καλά αποτελέσματα καθώς αν και αυξήθηκαν αρκετά οι ροές οι λόγοι αναρροής δεν μειώθηκαν. Αντίθετα μπορούμε να πούμε οι στήλες που περιέχουν αζεότροπο μπορούμε να πούμε έστω και λίγο αυξήθηκαν με αποτέλεσμα να αυξηθούν αρκετά και οι ενέργειες.

Sequence 2– 66% mix

Σε αυτό το sequence η πρώτη στήλη περιλαμβάνει το διαχωρισμό 1-2/2-4. Δηλαδή απ' την πρώτη στήλη πήραμε ως top product ένα προϊόν στην περιοχή αιθανόλης και αζεότροπου και ως bottom product ένα προϊόν στην περιοχή 2-4 μεταξύ γλυκερίνης και αιθανόλης. Στη δεύτερη στήλη πήραμε το προϊόν της

γλυκερίνης και στη τρίτη στήλη πήραμε (όπως και στην προηγούμενη αλληλουχία) το αζεότροπο ως distillate product και ως bottom product την αιθανόλη. Ακολούθως εφαρμόσαμε το εργαλείο του pressure swing με αποτέλεσμα να μεταβούμε στο γειτονικό compartment και έτσι να πάρουμε ως distillate το νέο αζεότροπο σε νέα πίεση ωστόσο το οποίο και ανακυκλώνεται στη προηγούμενη στήλη απ' αυτή που παράγεται και ως bottom product το νερό. Παρακάτω βλέπουμε και το αντίστοιχο sequence:

Sequence 2 (Changed feed 66% ethanol/water/glycerol)



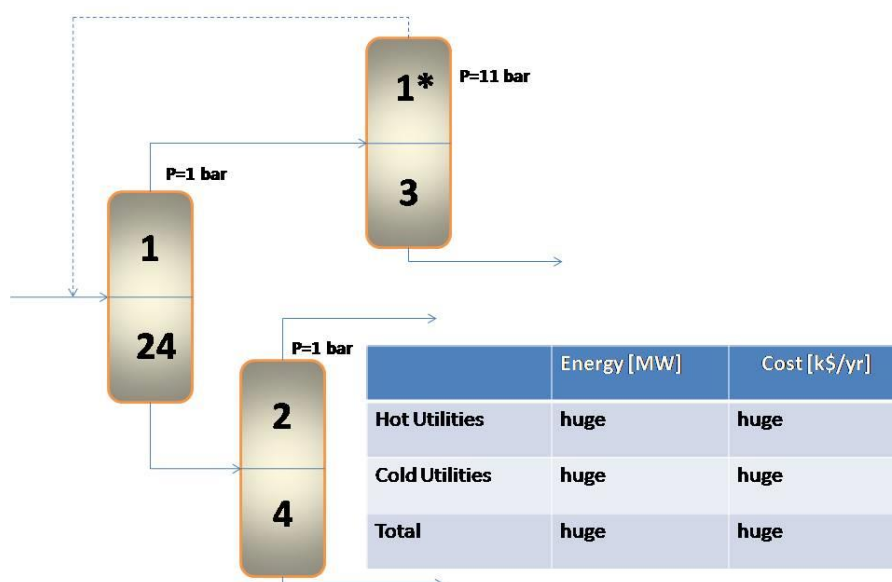
Απ' το πίνακα του sequence παραπάνω φαίνεται ότι όπως ήταν αναμενόμενο πως η συγκεκριμένη αλληλουχία δεν εμφανίζει θετικά αποτελέσματα με ενεργειακές καταναλώσεις αντίστοιχες ή και χειρότερες απ' το sequence 1-mix και δεδομένου αυτού μια παραμετρική ανάλυση δεν είχε νόημα.

Sequence 3– 66% mix

Σε αυτή την αλληλουχία εφαρμόστηκε ο διαχωρισμός 1/2-4, με αποτέλεσμα η πρώτη στήλη να έχει distillate product το αζεότροπο και bottom product ένα προϊόν που κινείται στο επίπεδο αιθανόλης και γλυκερίνης. Στη δεύτερη στήλη παίρνουμε και την αιθανόλη και την γλυκερίνη και στην τρίτη στήλη αλλάζουμε compartment προκειμένου να παραλάβουμε το νερό ενώ το αζεότροπο κατά τα γνωστά ανακυκλώνεται στη μοναδική στήλη όπου μπορεί να ανακυκλωθεί δηλαδή στην πρώτη.

Ωστόσο όπως και στο sequence 3 του γειτονικού compartment όπως και τώρα παρατηρείται το αντίστοιχο πρόβλημα όπου όταν διαχωρίζουμε 2 προϊόντα από διαφορετικά product regions και το ένα απ' τα 2 είναι αζεότροπο τότε παρατηρούνται υψηλοί λόγοι αναρροής. Το πρόβλημα σε μας οξύνεται ακόμη περισσότερο καθώς πήραμε για τη συγκεκριμένη πρώτη στήλη του sequence λόγο αναρροής της τάξεως των 1000 αρκετά απαγορευτικό για το σχεδιασμό μιας στήλης. Το γεγονός αυτό εδώ ίσως να οφείλεται και στην πορεία των *icm* όπου δεν ευδοκιμεί για έναν τέτοιο διαχωρισμό. Το αντίστοιχο sequence παρατηρείται παρακάτω και βλέπουμε ότι οι ενέργειες και τα οικονομικά αναγράφτηκαν ως *huge* καθώς ένα sequence με τέτοια επίπεδα λόγων αναρροών δεν είχαν πρακτικό νόημα

Sequence 3 (Changed feed 66% ethanol/water/glycerol)



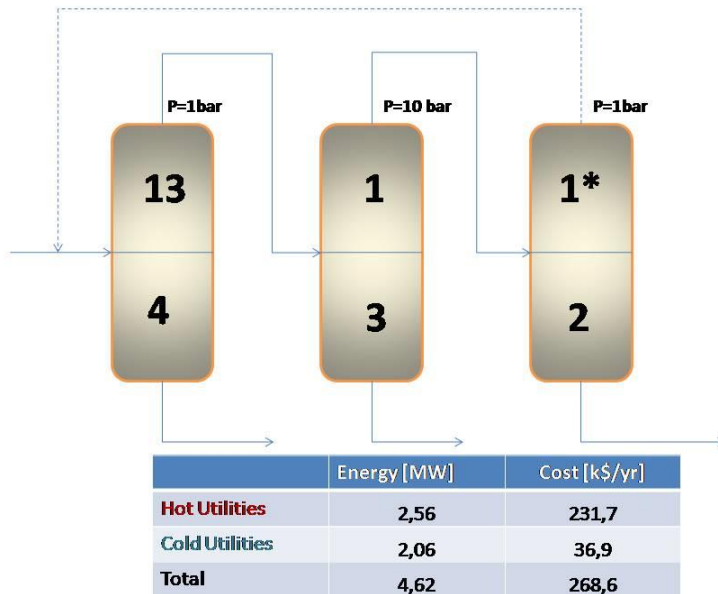
Σημείωση: Να σημειώσουμε πως αν και οι αλληλουχίες των 66% mix (όπως οι αλληλουχίες 95% mix) δεν αποτελούν sequences συμβολισμού αυτού καθ' αυτού περίπτωση διαχωρισμού του μίγματος με τα χαρακτηριστικά του 66% (αντίστοιχα του 95%) χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες ονομασίες μόνο για συμβολικούς σκοπούς. Ουσιαστικά αυτό που θέλαμε ήταν 2 συγκεντρώσεις τροφοδοσίας στο γειτονικό compartment για να δούμε πως αποτυπώνεται η συγκεκριμένη αλλαγή περιοχής.

5.7 Σχεδιασμός αλληλουχιών με διαφορετική ανακύκλωση αζεότροπου

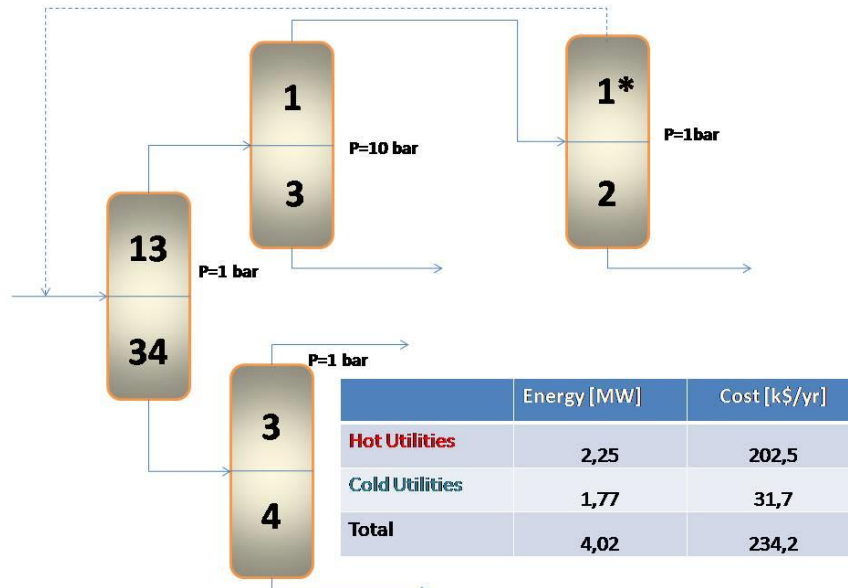
Παρακάτω εμφανίζονται συνοπτικά όλα εκείνα τα sequences, τα οποία αν και μοιάζουν με τα προηγούμενα έχουν τη διαφορά τη διαφορετική ανακύκλωση του αζεότροπου στη τροφοδοσία με αποτέλεσμα στη συνολική διάρθρωση της

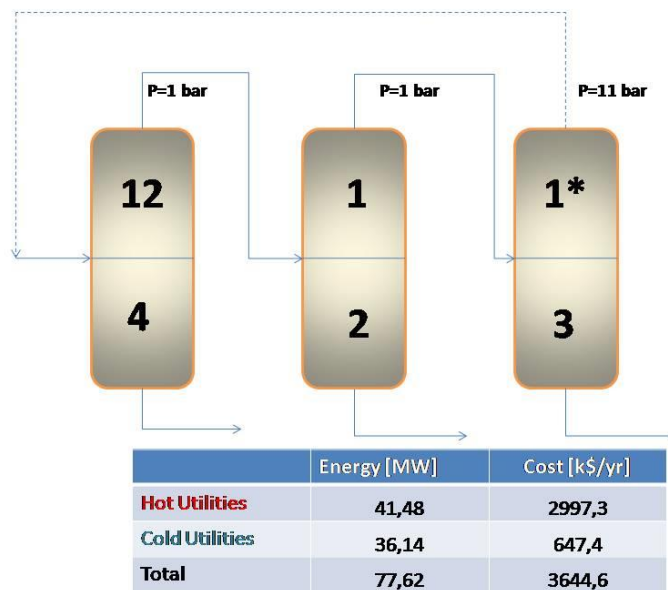
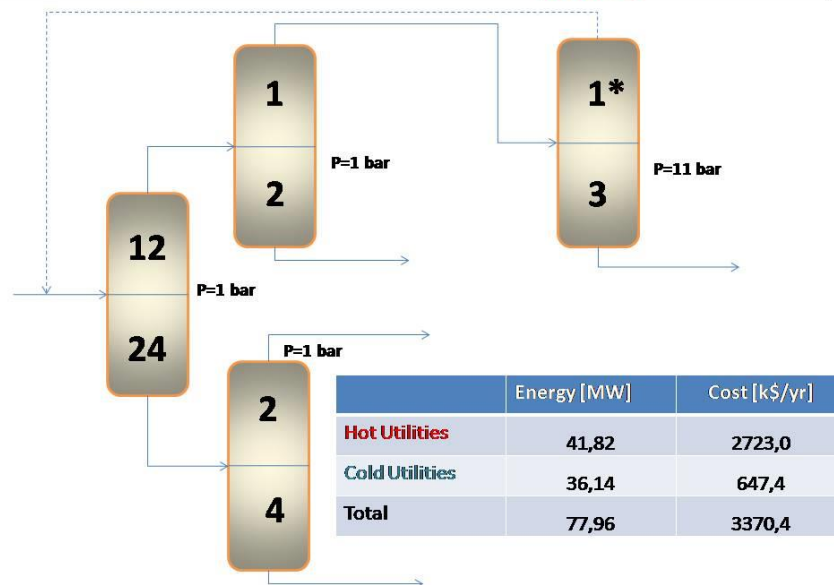
αλληλουχίας να αλλάζουν ελάχιστα τα ισοζύγια μάζας. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά και με πίνακες ενεργειακής και οικονομικής αξιολόγησης όλα εκείνα τα sequences όπου γίνεται λόγος.

Sequence 1 recycle to feed (66% ethanol/water/glycerol)



Sequence 2 recycle to feed (66% ethanol/water/glycerol)



Sequence 1 recycle to feed (Changed feed 66% ethanol/water/glycerol)**Sequence 2 recycle to feed (Changed feed 66% ethanol/water/glycerol)**

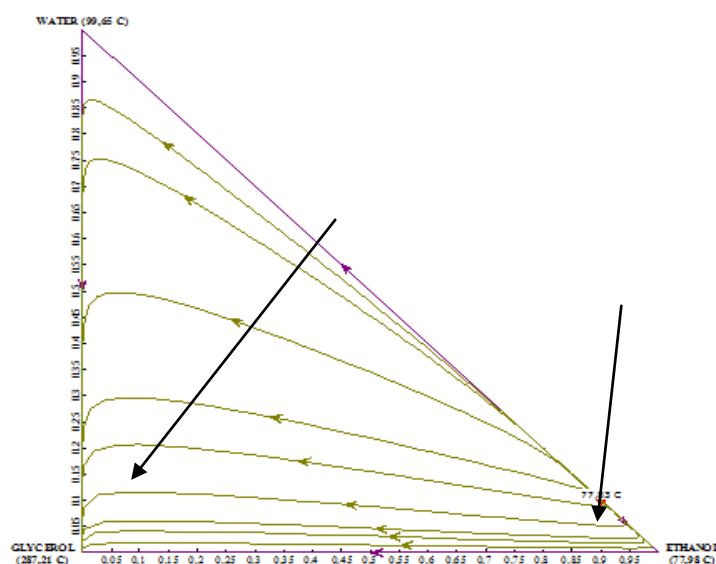
Για την περίπτωση της αλληλουχίας sequence 2 recycle to feed ακολουθήθηκε ίδια παραμετρική ανάλυση που σχεδιάστηκε για την περίπτωση του sequence 2 και βρέθηκε πως στην ανάκτηση του 40% νερού βελτιστοποιείται η αλληλουχία. Μάλιστα όπως παρατηρείται η κατανάλωση ενέργειας είναι χαμηλότερη από οποιαδήποτε άλλο sequence του 66% και έτσι πρέπει το δούμε σε κόστος στηλών πλέον και σε συνολικό έπειτα εάν είναι και η τελική βέλτιστη αλληλουχία. Αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι πως αν και όλες οι αλληλουχίες κινούνται πάνω κάτω στα ίδια επίπεδα κατανάλωση ενέργειας με πριν σε όλες τις περιπτώσεις η διαφορετική ανακύκλωση του αζεότροπου στη πρώτη στήλη της αρχικής τροφοδοσίας δεν δίνει

καλύτερα αποτελέσματα απ' τις αρχικές αλληλουχίες. Αυτό που ίσως να αποτελεί τη χαρακτηριστική παράμετρο όπου διαφοροποιεί τα πράγματα είναι πως με την διαφορετική ανακυκλοφορία στην τροφοδοσία αυξήθηκαν οι ροές στην πρώτη στήλη με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυτή η μικρή αλλαγή που αυξάνει ελάχιστα την κατανάλωση, αφού οι αζεοτροπικές στήλες δεν άλλαξαν σημαντικά.

5.8 Boundary Crossing

Εδώ σε αυτό το σημείο αφού αναπτύχθηκαν όλες οι αλληλουχίες με pressure swing κάνοντας τις αλλαγές πιέσεων μεταβαίνοντας απ' το ένα compartment στο άλλο πρέπει να θέσουμε το ερώτημα εάν μπορούμε να μεταβούμε απ' το ένα compartment στο άλλο με διαφορετικό τρόπο.

Αξιοποιώντας το residue curve map που περιέχει το τριαδικό διάγραμμα αιθανόλης-νερού-γλυκερίνης όπως παρατηρούμε είναι πως έχουμε 2 διαφορετικά compartments και δεν έχουμε 2 διαφορετικά regions που χωρίζονται μεταξύ τους από ένα distillation boundary. Το boundary με κατάλληλη καμπυλότητα του distillation boundary (όπως θα δείξουμε και αναλυτικά με την περίπτωση της ακετόνης στο επόμενο κεφάλαιο) μας δείνει την δυνατότητα να μεταβούμε απ' το region στο άλλο. Αυτό που τίθεται εδώ είναι το ερώτημα: Μπορούμε να μεταβούμε απ' το ένα compartment στο άλλο χωρίς pressure swing, χωρίς distillation boundary, και χωρίς διπλή τροφοδοσία μία στο ένα και μια άλλη στο άλλο compartment? Η απάντηση θα δοθεί στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 34: Διάγραμμα που δείχνουν τα σημεία μετάβασης απ' το ένα compartment στο άλλο.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα δείχνει πως υπάρχουν συγκεκριμένα residue curves κοντά στη περιοχή που γίνεται η «αλλαγή» πορείας για τα compartment όπου τα rcm

εμφανίζουν καμπυλότητα τόσο για τη μετάβαση απ' το compartment 1-2-4 στο 1-3-4 αλλά και απ' το 1-3-4 στο 1-2-4 και όπως βλέπουμε είναι οι περιοχές με τα βελάκια που δείχνουν την ανάλογη καμπυλότητα.

Αυτό που επιτρέπει τη συγκεκριμένη δυνατότητα είναι το γεγονός πως μια τροφοδοσία μιας περιοχής για να μπορεί να παράξει τα καθαρά προϊόντα της πρέπει να είναι εντός αυτής. Για παράδειγμα, σε ένα μίγμα 2 συστατικών για να μπορούμε να παράξουμε τα καθαρά συστατικά του αν είμαστε γραφικά σε μια «ευθεία γραμμή» (αν μπορούμε να το πούμε έτσι) το ένα άκρο της μιας είναι το ένα συστατικό και το άλλο άκρο της ευθείας να είναι το δεύτερο συστατικό. Σε περίπτωση 3 συστατικών αντίστοιχα για να μπορούμε να τα παραλάβουμε καθαρά πρέπει η τροφοδοσία να ανήκει στο τρίγωνο που ορίζουν τα 3 συστατικά αυτά μεταξύ τους.

Αν μπορούμε τώρα να πούμε πως το μίγμα μας χωρίζεται σε 2 τρίγωνα το 1-2-4 και το 1-3-4 τότε για να παράξουμε κάποιο απ' αυτά τα συστατικά πρέπει να είμαστε εντός αυτών. Έτσι με αυτόν τον τρόπο η καμπυλότητα μας δίνει τη δυνατότητα να μεταβούμε απ' τη μια περιοχή στην άλλη και με τη μετάβαση στην άλλη να πάρουμε τα καθαρά προϊόντα της.

Ωστόσο σε μας αυτή η δυνατότητα δεν υπάρχει σε μας καθώς τα residue curves και η θέση της τροφοδοσίας δεν δίνουν τη συγκεκριμένη δυνατότητα και απ' την άλλη κιάλας αυτό που είδαμε πως δεν βγαίνουν και τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας που πήραμε. Με διαφορετικές τροφοδοσίες και διαφορετικά δεδομένα ενδεχομένως να υπήρχε αυτή η δυνατότητα.

5.9 Συνολική Αξιολόγηση και Εύρεση Καλύτερων Αλληλουχιών

Παρακάτω παρατηρείται μια ενεργειακή και συνολική οικονομική αξιολόγηση όλων των αλληλουχιών που συζητήθηκαν παραπάνω προκειμένου να εξαχθούν συνολικά συμπεράσματα απ' αυτό το εγχείρημα του pressure που πραγματοποιήσαμε. Αρχικά θα δούμε συγκεντρωτικά πρώτα πίνακες σχετικά με τις καταναλώσεις ενέργειας καθώς και τα αντίστοιχα ενεργειακά κόστη (σε νερό και ατμός που χρησιμοποιήθηκε) μετά την θερμική ολοκλήρωση αλλά και το ποσοστό της θερμικής ολοκλήρωσης.

<u>Sequences</u>	Energy (MW)	Integrated Energy (MW)	Integrated Energy Cost (k\$/y)	Heat Integration Percentage (%)
P.S 66% Simple – Seq - 1	6,92	4,47	256,44	-35,45%
P.S 66% Simple – Seq - 2	6,74	4,08	234,84	-39,47%
P.S 66% Simple – Seq - 3	97,22	74,82	3571,10	-23,04%
P.S 95% Simple – Seq - 1	58,69	37,07	2190,93	-36,84%
P.S 95% Simple – Seq - 2	58,23	34,88	2084,04	-40,10%
P.S 95% Simple – Seq - 3	113,42	63,06	3281,33	-44,40%
P.S 66% Mixing – Seq - 1	110,78	74,15	3416,55	-33,07%
P.S 66% Mixing – Seq - 2	111,14	74,51	3342,25	-32,96%
P.S 95% Mixing – Seq - 1	123,69	87,05	3712,28	-29,62%
P.S 95% Mixing – Seq - 2	123,33	86,69	3567,41	-29,71%
P.S 66% Simple r-t-f -Seq-1	7,08	4,62	268,59	-34,75%
P.S 66% Simple r-t-f -Seq-2	6,96	4,03	234,23	-42,10%
P.S 95% Simple r-t-f -Seq-1	59,89	38,26	2269,45	-36,12%
P.S 95% Simple r-t-f -Seq-2	76,79	45,20	2638,20	-41,14%
P.S 66% Mixing r-t-f -Seq-1	114,26	77,62	3644,64	-32,07%
P.S 66% Mixing r-t-f -Seq-2	114,59	77,96	3370,41	-31,97%
P.S 95% Mixing r-t-f -Seq-1	126,75	90,11	3941,03	-28,91%
P.S 95% Mixing r-t-f -Seq-2	126,95	90,32	3676,23	-28,85%

Πίνακας 8: Αναλυτικός Πίνακας Ενεργειακής Κατανάλωσης - Κόστους για όλες τις αλληλουχίες του Pressure Swing

Παραπάνω με κόκκινο χρώμα διακρίνονται οι αλληλουχίες με τη βέλτιστη ενεργειακή κατανάλωση με το αντίστοιχο συνοδευόμενο κόστος. Παράλληλα επίσης η ελάχιστη καταναλισκόμενη ενέργεια πριν την θερμική ολοκλήρωση είναι έστω και κατά ελάχιστα μειωμένη στο *P.S 66% Simple Seq-2* αλλά μετά τη θερμική ολοκλήρωση το *P.S 66% Simple r-t-f -Seq-2* εμφανίζεται με χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας.

Στη συνέχεια αναγράφεται ένας πίνακας συνολικού κόστους αλληλουχιών όπου περιλαμβάνεται το αντίστοιχο κόστος εξοπλισμού των αλληλουχιών όπου συμπεριλαμβάνονται όχι μόνο το κόστος των στηλών αλλά και τα κόστη του συμπυκνωτήρα και του αναβραστήρα κάθε στήλης καθώς και η ενδεχόμενη προσθήκη εναλλακτών στην όλη διεργασία. Το συνολικό κόστος είναι σε k\$/y που προκύπτει συνολικά απ' την προσθήκη του ενεργειακού κόστους κατόπιν θερμικής ολοκλήρωσης και του κόστους του εξοπλισμού.

<u>Sequences</u>	Total Equipment Cost (k\$/y)	Total Cost (k\$/y)
P.S 66% Simple – Seq - 1	160,25	<u>416,69</u>
P.S 66% Simple – Seq - 2	161,30	396,14
P.S 66% Simple – Seq - 3	786,44	<u>4357,54</u>
P.S 95% Simple – Seq - 1	620,36	<u>2811,29</u>
P.S 95% Simple – Seq - 2	620,33	2704,37
P.S 95% Simple – Seq - 3	955,13	<u>4236,46</u>
P.S 66% Mixing – Seq - 1	973,71	<u>4390,26</u>
P.S 66% Mixing – Seq - 2	978,61	<u>4320,86</u>
P.S 95% Mixing – Seq - 1	1050,22	<u>4762,50</u>
P.S 95% Mixing – Seq - 2	1047,26	<u>4614,67</u>
P.S 66% Simple r-t-f -Seq-1	165,33	<u>433,92</u>
P.S 66% Simple r-t-f -Seq-2	167,48	<u>401,71</u>
P.S 95% Simple r-t-f -Seq-1	631,70	<u>2901,15</u>
P.S 95% Simple r-t-f -Seq-2	815,88	<u>3454,08</u>
P.S 66% Mixing r-t-f -Seq-1	1015,56	<u>4660,20</u>
P.S 66% Mixing r-t-f -Seq-2	1021,18	<u>4391,59</u>
P.S 95% Mixing r-t-f -Seq-1	1085,21	<u>5026,24</u>
P.S 95% Mixing r-t-f -Seq-2	1089,61	<u>4765,84</u>

Πίνακας 9: Αναλυτικός Πίνακας Κόστους εξολισμού και στο Συνολικού κόστους για όλες τις αλληλουχίες Pressure Swing

Παραπάνω βλέπουμε με κόκκινο όπως με πριν τις συνολικές βέλτιστες αλληλουχίες είτε για το case study του 66% είτε για εκείνο του 95% σε k\$/y. Ενώ παρακάτω εμφανίζονται τα τελικά αποτελέσματα όπου εμφανίζονται σε σειρά οι καλύτερες αλληλουχίες πρώτα για το 66% και μετά για το 95%:

<u>Sequences 66%</u>	<u>Total Cost (k\$/y)</u>
P.S 66% Simple – Seq - 2	396,1
P.S 66% Simple r-t-f -Seq-2	401,7
P.S 66% Simple – Seq - 1	416,7
P.S 66% Simple r-t-f -Seq-1	433,9
P.S 66% Simple – Seq - 3	4357,5

P.S 66% Mixing – Seq - 2	4320,9
P.S 66% Mixing – Seq - 1	4390,3
P.S 66% Mixing r-t-f -Seq-2	4391,6
P.S 66% Mixing r-t-f -Seq-1	4660,2

Πίνακας 10: Καλύτερες Αλληλουχίες 66%

<u>Sequences 95%</u>	<u>Total Cost (k\$/y)</u>
<u>P.S 95% Simple – Seq - 2</u>	<u>2704,4</u>
P.S 95% Simple – Seq - 1	2811,3
P.S 95% Simple r-t-f -Seq-1	2901,1
P.S 95% Simple r-t-f -Seq-2	3454,1
P.S 95% Simple – Seq - 3	4236,5
P.S 95% Mixing – Seq - 2	4614,7
P.S 95% Mixing – Seq - 1	4762,5
P.S 95% Mixing r-t-f -Seq-2	4765,8
P.S 95% Mixing r-t-f -Seq-1	5026,2

Πίνακας 11: Καλύτερες Αλληλουχίες 95%

5.10 Γενικά Συμπεράσματα

Παρακάτω θα συνοψίσουμε σε διάφορα σημεία το σύνολο της μελέτης που ακολουθήσαμε για το εργαλείο του Pressure Swing βγάζοντας διάφορα συμπεράσματα:

- ✚ Όλες οι παραπάνω αλληλουχίες που παρουσιάστηκαν κατά την ανάλυση αναφέρονται στο case study του 66%. Ωστόσο επειδή εκείνο του 95% ανήκει στο ίδιο compartment (1-3-4) με αποτέλεσμα ποιοτικά να έχει τον ίδιο τρόπο διαχωρισμού με το 66% παρουσιάζονται μόνο τα αποτελέσματα του σε πίνακες κατά τη συνολική αξιολόγηση.
- ✚ Είδαμε πως κάθε σύστημα έχει και διαφορετική βέλτιστη πίεση προκειμένου να λειτουργήσει η αλληλουχία επιτυχώς σε συνδυασμό μια στήλη ατμοσφαιρικής πίεσεως.
- ✚ Στους πίνακες με τα αποτελέσματα είναι και αυτά του mixing αν και θεωρητικά δεν ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία, καθώς χρησιμοποιείται

ουσιαστικά διαφορετική τροφοδοσία. Παρόλα αυτά ωστόσο δεν πήραμε αποτελέσματα που να βελτιώνουν τις αλληλουχίες των προτύπων 66% ή 95%, και τις συνολικές ενέργειες τους αφού ουσιαστικά οι αυξημένες ενέργειες και τα μεγάλα κόστη που παίρνουμε αποτυπώνονται εξαιτίας των μεγάλων ροών που προκάλεσε η προσθήκη της αιθανόλης με το πέρασμα στο compartment 1-2-4 και εκκίνηση από εκείνο το σημείο.

- ✚ Είδαμε πως στο σύστημα μας αιθανόλης-νερού-γλυκερίνης όταν παίρνουμε στήλες όπου το ένα προϊόν μας είναι το αζεότροπο και το άλλο προϊόν κινείται σε άλλο product region του ίδιου compartment παίρνουμε αυξημένους λόγους αναρροής
- ✚ Μειωμένους λόγους αναρροής έχουμε στις αζεοτροπικές στήλες όπου η τροφοδοσία είναι κοντύτερα στο σημείο του αζεότροπου. Γι' αυτό και λοιπόν φαίνεται πως η παραμετρική ανάλυση στα sequences 2, simple ή rectifying to feed ήταν χρήσιμες αφού για την περίπτωση του 66% οι καλύτερες αλληλουχίες πάρθηκαν με το συγκεκριμένο τρόπο όπου η τροφοδοσία της αζεοτροπικής στήλης είναι πιο κοντά απ' το sequence 1.
- ✚ Για την περίπτωση του 95% δεν έγινε αναλυτική παραμετρική ανάλυση καθώς η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι κοντά στο αζεότροπο του 1 bar και έτσι δεν είχαμε πολλά περιθώρια κίνησης στο product region 1-3. Γι' αυτό το λόγο και αν και πήραμε αποτελέσματα για το εν λόγω sequence 2 δεν κινηθήκαμε δεν πολλά επίπεδα. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση όπου το sequence 2 είναι το καλύτερο απ' αυτά που πήραμε (χωρίς βέβαια να έχουμε την ανάκτηση του νερού που είχαμε στο 66%) ενώ κατά την περίπτωση του sequence 2 - recycle to feed όπου η πρώτη στήλη προσεγγίζει αρκετά το αζεότροπο βλέπουμε πως παίρνουμε αυξημένες ενέργειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΣΩ BOUNDARY CROSSING

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αυτό που επιχειρήσαμε είναι μέσω της προσθήκης ακετόνης στο αρχικό μίγμα να μελετήσουμε πέραν του εργαλείου του pressure swing μια διαφορετική πορεία παραλαβής των καθαρών συστατικών μας διασχίζοντας το distillation boundary στο νέο τριαδικό που σχηματίζεται.

6.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο εφαρμόσαμε όλα τα εργαλεία της αζεοτροπικής απόσταξης προκειμένου μέσω του εργαλείου του pressure swing παράλληλα να διαχωρίσουμε το μίγμα μας με επιτυχία αφού όπως αποδείχτηκε ήταν το μόνο εργαλείο που είχαμε στη διάθεση μας. Αυτό που προσπαθούμε τώρα είναι με ένα διαφορετικό εργαλείο, αυτό του boundary crossing, που εξηγήσαμε και στο κεφάλαιο με τη σχετική θεωρία, να περάσουμε απ' την μια περιοχή στην άλλη.

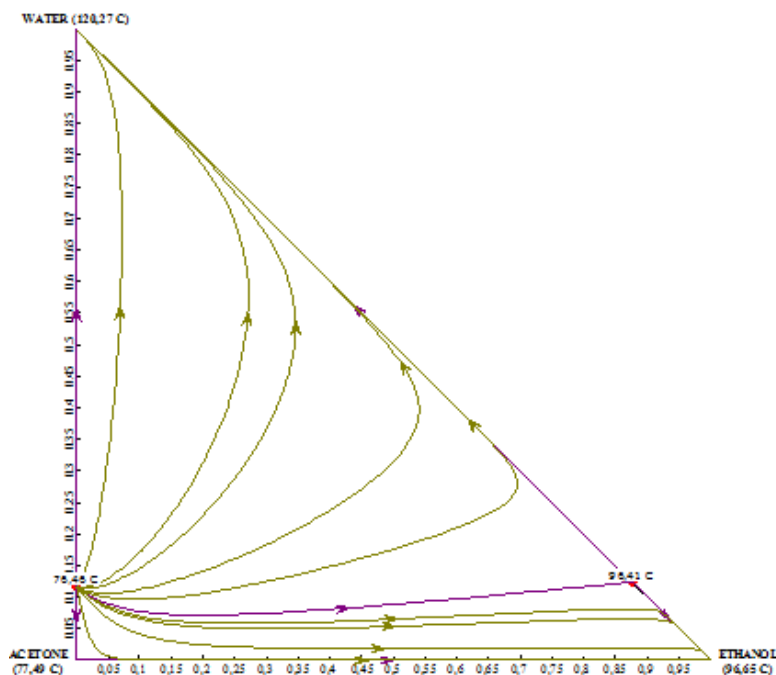
Η επιλογή της ακετόνης έγινε με βάση το γεγονός πως σχηματίζει μαζί με την αιθανόλη και το νερό, στην πίεση των 2 bar που το μελετήσαμε distillation boundary, έναν γεωμετρικό τόπο σημείων όπου τα residue curves αδυνατούν να τα περάσουν. Το distillation boundary αυτό σχηματίζεται μεταξύ του αζεότροπου αιθανόλης νερού και του νέου αζεότροπου ακετόνης νερού. Ωστόσο η επιλογή αυτή δεν έγινε βάση του γεγονότος ότι εμφανίστηκε αυτή η καμπύλη όσο του ότι η συγκεκριμένη καμπύλη ήταν ευνοϊκή στη περίπτωση μας καθώς ο τρόπος της καμπυλότητας του distillation boundary δίνει τη δυνατότητα να περάσουμε απ' το ένα region που σχηματίζεται στο άλλο, αφού η τροφοδοσία μας (είτε είναι για το 66% είτε για το 95%) είναι απ' τη καμπυλωτή θέση του boundary.

Αυτό που προϋποθέτει ωστόσο η αλληλουχία που εφαρμόσαμε είναι να αφαιρέσουμε την γλυκερίνη καθώς το μίγμα μας δεν είναι αποκλειστικά αιθανόλη και νερό. Με την αφαίρεση λοιπόν της γλυκερίνης, είδαμε καταρχάς την τεράστια αλλαγή του residue curve map και των αντίστοιχων επιμέρους distillation regions αλλά και την πορείας των residue curves και σχηματίσαμε έτσι μια αλληλουχία τόσο για το

case study του 66% , όσο και για αυτό του 95% για να διαχωρίσουμε με επιτυχία το νέο μίγμα μας.

6.2 Ανάλυση του Residue curve map

Παρακάτω παρατηρείται το νέο residue curve map και απεικονίζεται η διαφορετική πορεία των residue curves.

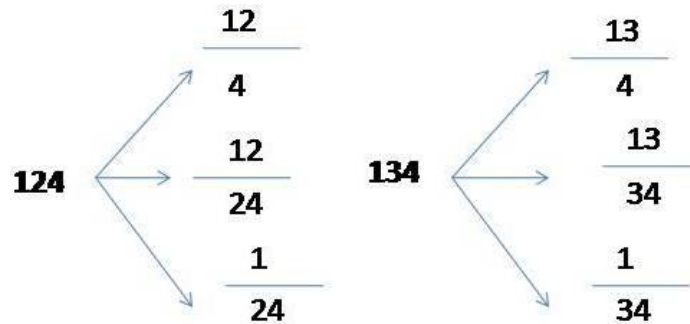


Εικόνα 35: Residue curve map για το τριαδικό διάγραμμα ακετόνης- αιθανόλης-νερού στη πίεση των 2 bar

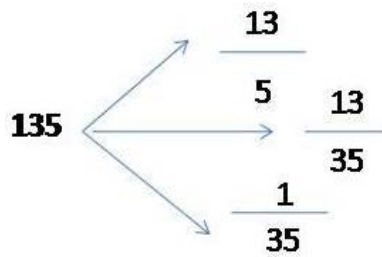
Εάν θέλουμε να κατηγοριοποιήσουμε το rcm που έχουμε στη διάθεσή μας παρατηρούμε 5 σημεία τα οποία τα αριθμίζουμε με βάση τον αύξοντα σημείο βρασμού τους:

1. Αζεότροπο ακετόνης-νερού (minimm boiling point)
2. Ακετόνη
3. Αζεότροπο αιθανόλης-νερού (minimum boiling point)
4. Αιθανόλη
5. Νερό

Ενώ όπως φαίνεται και καθαρά παρατηρούνται 2 distillation regions τα 1-2-3-4 (με αντίστοιχα compartment τα 1-2-4 και τα 1-3-4) και το 1-3-5 με το 1-3 distillation boundary να το χωρίζει μεταξύ τους. Παρακάτω παρατηρούνται οι εικόνες με τα κατάλληλα feasible splits σε κάθε ένα region ή σε κάθε ένα compartment (για το 1-2-3-4) που σχηματίζονται:



Εικόνα 36: Feasible splits στα compartment 1-2-4, 1-3-4 στο distillation region 1-2-3-4



Εικόνα 37: Feasible splits στο region 1-2-3-4

6.3 Σχεδιασμός της Αλληλουχίας

Το πρώτο πράγμα που κάναμε ήταν να διαχωρίσουμε το αρχικό μίγμα της αιθανόλης νερού γλυκερίνης προκειμένου να παραλάβουμε καθαρή τη γλυκερίνη απ' τη μια αλλά και απ' την άλλη να μεταβούμε αποτελεσματικά απ' το rcm της γλυκερίνης σε αυτό της ακετόνης

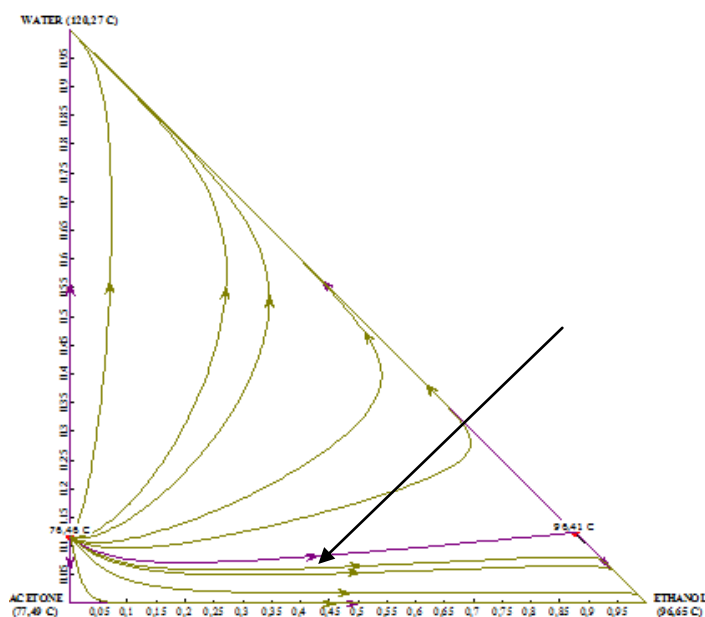
Στη συνέχεια στόχος μας είναι να προσθέσουμε μια μικρή (προκειμένου να έχουμε μικρές ροές) αλλά και σημαντική (για να κλείσει το ισοζύγιο μάζας) ποσότητα ακετόνης και μαζί με τις ανακυκλώσεις να παράξουμε μια συγκεκριμένη ποσότητα τροφοδοσίας για να παράξουμε στην επόμενη στήλη το σημείο πάνω (ή πολύ κοντά) στο boundary. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι πρέπει να είμαστε προσεκτικοί σχετικά με το σημείο του boundary που θα επιλέξουμε αφού ένα σημείο πέρα απ' το όριο αυτό δεν μπορεί να παρθεί καθώς τα residue curves απ' το region 1-3-5 δεν μπορούν να το ακολουθήσουν. Επίσης το σημείο αυτό το επιλέξαμε με σκοπό να έχουμε σχετικά καλές ροές, αφού αυτό που είδαμε είναι πως τα ισοζύγια μάζας άλλων σημείων που επιλέξαμε είχαν υψηλότερες ροές. Έτσι λοιπόν πήραμε ως distillate το boundary point σε αυτή τη πρώτη στήλη ενώ παρήχθηκε απ' το ισοζύγιο της στήλης ως bottom product προϊόν στην περιοχή 3-5, δηλαδή μεταξύ αζεότροπου αιθανόλης-νερού και νερού. Να σημειώσουμε πως ακολούθηθηκε παραμετρική ανάλυση προκειμένου να δούμε σε ποιο σημείο θα πάρουμε το bottom product μας,

προκειμένου να βελτιώσουμε την συνολική παραγόμενη ενέργεια που θα καταναλώσουμε. Αυτή η παραμετρική ανάλυση αφορούσε κυρίως την πρώτη στήλη που οδεύουμε στο boundary point και τη δεύτερη στήλη του νερού με το αζεότροπο καθώς οι υπόλοιπες στήλες δεν επηρεάζονται με τις συγκεκριμένες αλλαγές. Απ' την ανάλυση που κάναμε είδαμε πως η βέλτιστη συγκέντρωση πάνω στο region 3-5 είναι κοντά στο 5, κοντά στο νερό δηλαδή (οι συγκεντρώσεις πιο απομακρυσμένες του νερού στο region 3-5 έδιναν στήλες μεγαλύτερης ενέργειας συνολικά). Ωστόσο τα profiles για τη συγκέντρωση ώστε να πάρουμε κατευθείαν ως καθαρό το νερό δεν αλληλεπιδράσουν με κάποιο τρόπο μεταξύ τους με αποτέλεσμα να κρατήσουμε τη συγκέντρωση εκείνη κοντά στο νερό και να τοποθετηθεί τελικά μια επόμενη στήλη όπου θα πάρουμε ως καθαρό το νερό και το αζεότροπο αιθανόλης-νερού ως distillate product.

Στη συνέχεια πήραμε στη δεύτερη στήλη το νερό ως bottom product και το αζεότροπο αιθανόλης-νερού στη κορυφή. Ακολούθως το σημείο του boundary χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία για να πάρουμε 2 προϊόντα, το ένα κινείται στην περιοχή 1-2 μεταξύ αζεότροπου ακετόνης-νερού και ακετόνης που λαμβάνεται ως distillate και το άλλο ως bottom product στην περιοχή 3-4 μεταξύ αζεότροπου αιθανόλης-νερού και νερού. Η στήλη αυτή που προτιμήθηκε (όπως θα δούμε και στα ισοζύγια μάζας) είχε ως σκοπό να πάρει τα 2 προϊόντα που κινούνται στις περιοχές που θέσαμε ως στόχο καθώς τα distillation lines κατά το σχεδιασμό πάνω στο τριαδικό δεν επέτρεπαν τη λήψη καθαρής ακετόνης ή αιθανόλης. Παραλληλα θέλαμε όπως πάντα να έχουμε όσο το δυνατό μικρότερες ροές και παράλληλα να μην σχεδιαστούν στήλες που θα οδηγήσουν σε παραγωγή αζεότροπου ή σε σημείο κοντά στο αζεότροπο αφού απ' τη μία (στου αζεότροπου) είναι μη επιθυμητή η παραγωγή του και για να διαχωριστεί και να πάρουμε καθαρή αιθανόλη ή ακετόνη έπρεπε να στραφούμε σε άλλες μεθόδους (π.χ pressure swing) ή αν ήταν κοντά στο αζεότροπο θα έπρεπε να λάβουμε υψηλούς λόγους αναρροής (βλ, Sequences 3 pressure swing).

Μια πολύ σημαντική παρατήρηση που πρέπει να γίνει σε αυτό το σημείο είναι πως με τον τρόπο που σχεδιάσαμε τη συγκεκριμένη στήλη είναι φαίνεται πως αν και το region (1-2-3-4) χωρίζεται σε 2 compartments παρατηρείται πως με μια απλή στήλη (χωρίς δηλαδή με διπλή τροφοδοσία ή κάποιο άλλο εργαλείο) μπορέσαμε να μεταβούμε απ' ευθείας απ' το ένα compartment στο άλλο παραλαμβάνοντας 2 προϊόντα ουσιαστικά από διαφορετικές περιοχές. Αυτό που ίσως μας δίνει τη δυνατότητα εδώ είναι τόσο η πορεία των residue curves όσο και η θέση της

τροφοδοσίας αλλά και η πορείας της καμπυλότητας του distillation boundary. (Εδώ να παρατηρήσουμε ότι εδώ σε αντίθεση με το προηγούμενο κεφάλαιο όπου με τη γλυκερίνη δεν ήταν εφικτό να το κάνουμε πράξη, πραγματοποιήσαμε ένα είδος «compartment-crossing», άρα είναι όντως δυνατή με μονή τροφοδοσία και αν οι σχετικές περιστάσεις και η πορεία των residue curves το επιτρέπουν). Από εδώ παρατηρείται και ένας άλλος λόγος (ο κυριότερος ίσως) όπου επιλέξαμε το συγκεκριμένο «πακέτο» των 2 προϊόντων. Στο σχήμα παρακάτω φαίνεται και η αντίστοιχη πράξη που επιχειρήθηκε και το ότι είναι δυνατή:



Εικόνα 38: Σχήμα που δείχνει το σημείο πορείας του residue curve που ακολουθήσαμε

Να σημειώσουμε πως για τη συγκεκριμένη στήλη δεν εφαρμόσαμε παραμετρική ανάλυση καθώς ο λόγος αναρροής δεν άλλαζε σημαντικά και ουσιαστικά χρησιμοποιήθηκε η στήλη όπου οι επιλεγμένες συγκεντρώσεις μείωναν τα ισοζύγια μάζας στο σύνολο της αλληλουχίας και όχι 2 στήλες μόνο σε σχέση με πριν. Τα δύο παραπάνω προϊόντα που παράχθηκαν λοιπόν χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία για 2 νέες στήλες όπου λαμβάνονται ως bottom products στη μία η αιθανόλη και στην άλλη η ακετόνη ενώ ως distillate στη μία το αζεότροπο αιθανόλης-νερού και στην άλλη το αζεότροπο ακετόνης-νερού. Τέλος τα αζεότροπα αιθανόλης νερού απ' τη δεύτερη και τη πέμπτη στήλη και το αζεότροπο ακετόνης-νερού αναμίχθηκαν μεταξύ τους ώστε ακολούθως να αναμιχθούν με τη μίξη ακετόνης με το μίγμα αιθανόλης νερού απ' την πρώτη στήλη προκειμένου φυσικά να κλείσει επιτυχώς το ισοζύγιο μάζας.

Αυτό που παρατηρήσαμε λοιπόν πως κατασκευάστηκε μια μονάδα με 6 στήλες (αν βάλουμε και το διαχωρισμό με την γλυκερίνη στην πρώτη στήλη) οι οποίες

δείχνουν ουσιαστικά την πορεία παραγωγής καθαρής αιθανόλης και νερού με σκοπό όπωσ και εδώ να πετύχουμε όσο το δυνατό καλύτερα γίνεται χαμηλή ενεργειακά στήλη. Παρακάτω βλέπουμε και τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας της στήλης με την ισοδύναμη απεικόνισή τους, παρακάτω πάνω στο τριαδικό διάγραμμα:

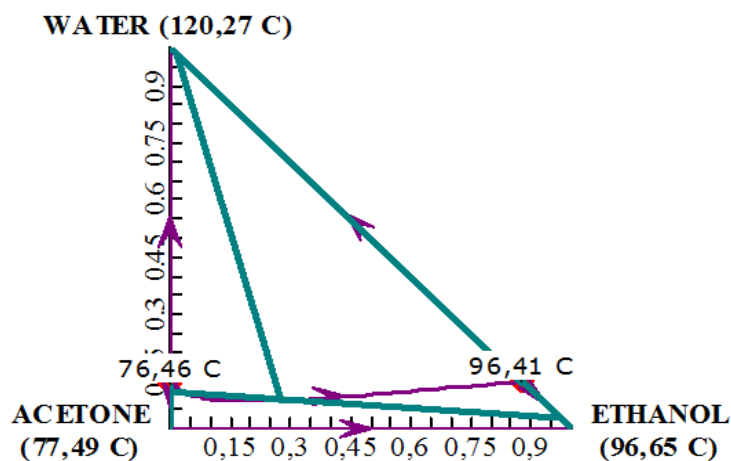
column 1				column 2			
	F1	D1{BOUND}	B1{ETH/WAT}		F2	D2	B2
ethanol	0,2196	0,2800	0,0132	ethanol	0,0132	0,8763	0,0000
water	0,2852	0,0800	0,9868	water	0,9868	0,1237	1,0000
acetone	0,4952	0,6400	0,0000	acetone	0,0000	0,0000	0,0000
total	29,3590	22,7157	6,6433	total	6,6433	0,1000	6,5433

column 3				column 4			
	F3 {BOUND}	D3{ACET/WAT}	B3{ETH/WAT}		F4{ACET/WAT}	D4{AZ1}	B4{ACETONE}
ethanol	0,2800	0,0000	0,9700	ethanol	0,0000	0,0000	0,0000
water	0,0800	0,1003	0,0300	water	0,1003	0,1173	0,0000
acetone	0,6400	0,8997	0,0000	acetone	0,8997	0,8827	1,0000
total	22,7157	16,1586	6,5571	total	16,1586	13,8154	2,3432

MIXING WITH AZEOTROPE				MIXING AZEOTROPES			
	F1	mixaz	mix		mixaz	AZ1	AZ2
ethanol	0,2196	0,0955	0,3585	ethanol	0,0955	0,0000	0,8763
water	0,2852	0,1180	0,4723	water	0,1180	0,1173	0,1237
acetone	0,4952	0,7865	0,1691	acetone	0,7865	0,8827	0,0000
total	29,3590	15,5056	13,8534	total	15,5056	13,8154	1,6902

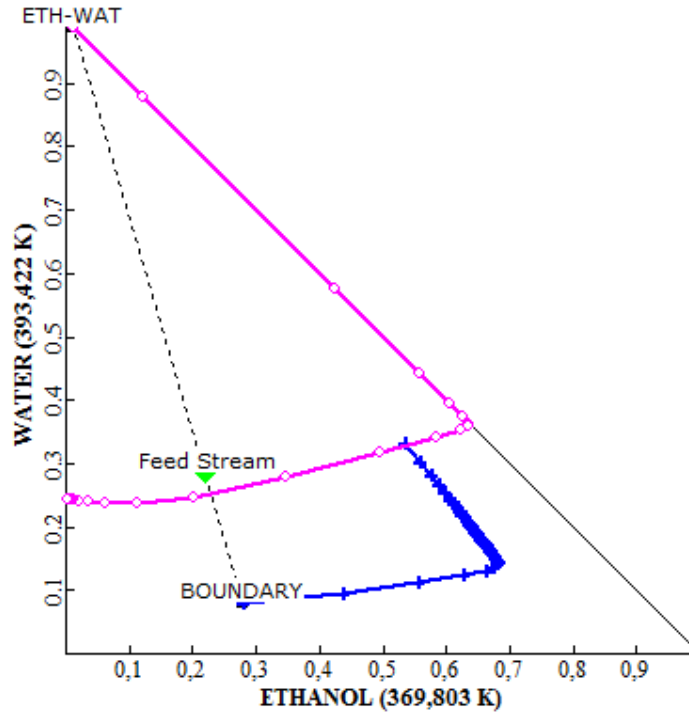
MIXING WITH FEED			
	mix	FEED	ACETONE
ethanol	0,3585	0,4315	0,0000
water	0,4723	0,5685	0,0000
acetone	0,1691	0,0000	1,0000
total	13,8534	11,5102	2,3432

Εικόνα 39: Ισοζύγια Μάζας στην Αλληλουχία της ακετόνης

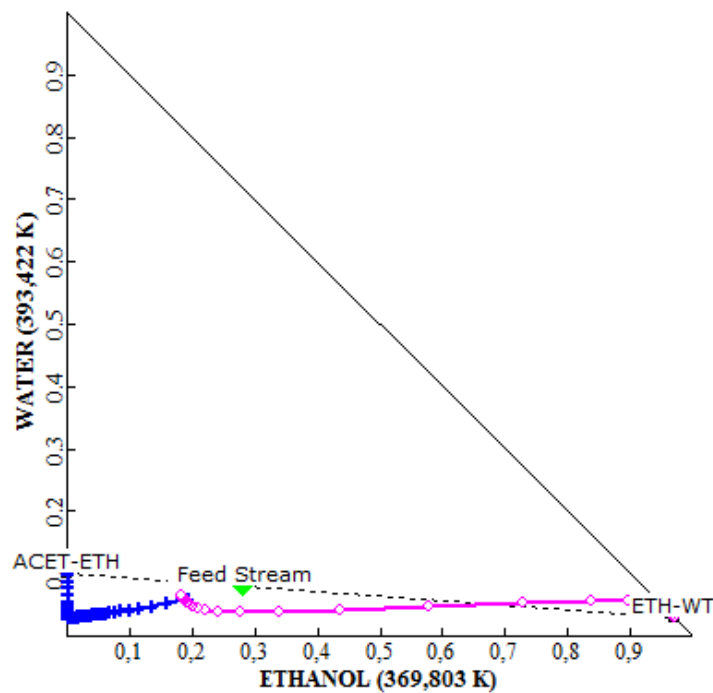


Εικόνα 40: Ισοζύγια Μάζας στην Αλληλουχία της ακετόνης

Παρακάτω θα σημειώσουμε και την αντίστοιχες απεικονίσεις των profiles των στηλών 1 και 3, δηλαδή εκείνων όπου εμπλέκονται στο boundary point ώστε να παρατηρήσουμε πως κινηθήκαμε απ' το ένα region στο επόμενο με τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας:



Εικόνα 41: Rectifying -Stripping profiles στη στήλη 1



Εικόνα 42: Rectifying - Stripping profiles στη στήλη 3

6.5 Γενικά Συμπεράσματα

Παρακάτω αναλύονται κάποια γενικά συμπεράσματα απ' τη χρήση του εργαλείου όπως είναι τα παρακάτω:

- ✚ Η χρήση της ακετόνης έγινε με γνώμονα πως δημιουργεί boundary με κυρτότητα. Το συγκεκριμένο boundary είναι μάλιστα ευνοϊκό στη περίπτωση μας καθώς δεδομένων των συγκεντρώσεων και των 2 αρχικών τροφοδοσιών μπορούμε να κινηθούμε απ' την μία πλευρά του region στην άλλη που οριοθετείται απ' το boundary.
- ✚ Μπορεί σαν διαδικασία να είναι αρκετά πολύπλοκη ωστόσο η συνολική κατανάλωση ενέργειας δεν είναι τόσο αυξημένοι. Μάλιστα αν και είχαμε υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τις βέλτιστες αλληλουχίες του pressure swing κατόπιν θερμικής ολοκλήρωσης, το ενεργειακό κόστος δεν μεγαλύτερο εξαιτίας της χρήσης ατμού χαμηλότερης πίεσεως, με αποτέλεσμα το συνολικό k\$/y να μειώνεται.
- ✚ Είδαμε πως στο region 2 αν και είχαμε 2 compartment μπορέσαμε να πάρουμε στήλη που τα προϊόντα να κινούνται σε διαφορετικά compartment. Εδώ όπως είδαμε λόγω του boundary η πορεία των residue curves το επέτρεπε με αποτέλεσμα να μην εφαρμόσουμε κάποιο άλλο εργαλείο.
- ✚ Δοκιμάσαμε να προσθέσουμε αιθανόλη στο σημείο που πήραμε το boundary, να αλλάξουμε το σημείο του boundary, ώστε να ακολουθήσει η αλληλουχία μια διαφορετική πορεία σε σχέση με αυτή που σχεδιάσαμε π.χ μετά τη δημιουργία του νέου σημείου να ακολουθήσει μια στήλη ακετόνης/αιθανόλης-αζεότροπου (αιθανόλης-νερού) ή αιθανόλης/ακετόνης-αζεότροπου ακετόνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΡΓΑΛΕΙΟΥ EXTRACTIVE DISTILLATION

Στα προηγούμενα κεφάλαια είδαμε τους τρόπους εκείνους όπου μπορούμε να παράξουμε όλα τα προϊόντα του μίγματος μας αξιοποιώντας το τριαδικό διάγραμμα του μίγματος μας είτε αναφερόμασταν σε αυτό της γλυκερίνης (με *pressure swing*) είτε αναφερόμασταν σε αυτό με την προσθήκη ακετόνης (με *boundary crossing*). Τώρα θα δούμε πως μπορούμε με διαφορετικό τρόπο να διαχωρίσουμε αποτελεσματικά το μίγμα μας με τη χρήση του εργαλείου *extractive distillation* είτε με την προσθήκη της ίδιας της γλυκερίνης είτε διαφορετικού *entrainer* (*ethylene glycol*).

7.1 Εισαγωγή

Όπως εξηγήσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο το εργαλείο της εκχυλιστικής απόσταξης (*extractive distillation*) χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει ένα αζεοτροπικό μίγμα. μέσω της προσθήκης ενός μη πτητικότερου συστατικού, στα καθαρά συστατικά του. Αυτό που ουσιαστικά προσπαθήσαμε να επιχειρήσουμε, σε αντίθεση με τα προηγούμενα κεφάλαια είναι τη προσθήκη ενός μη πτητικότερου συστατικού σε σχέση με τα άλλα 2 συστατικά, αιθανόλη και νερού του αρχικού μίγματος, ώστε να αλλάξουμε τις σχετικές πτητικότητες και έτσι το ένα απ' τα 2 συστατικά του αρχικού μίγματος να καθαριστούν αποτελεσματικά.

Αναπτύξαμε για το σκοπό αυτό 2 τύπου αλληλουχίες:

- ✚ Μία αλληλουχία η οποία προσθέτει μια σημαντική ποσότητα της ίδιας της γλυκερίνης σε μια αλληλουχία 2 στηλών κατά την οποία γλυκερίνη και αρχικό μίγμα τροφοδοτούνται ξεχωριστά σε μια στήλη διπλής τροφοδοσίας, όπου ακολουθείται μια δεύτερη στήλη ανάκτησης του *entrainer*
- ✚ Μια άλλη αλληλουχία η οποία με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και πριν όπως χρησιμοποιείται διαφορετικός *entrainer*, η αιθυλική γλυκόλη.

Να σημειώσουμε όπως και στα προηγούμενα κεφάλαια η μελέτη εδώ έγινε και για τα 2 case studies που μελετούμε, για το 66% και για το 95%. Απλά η μελέτη που θα ακολουθήσει θα αναφέρεται μόνο στις περιπτώσεις των 66% για συντομία και

ακολουθούνε συνοπτικά τα αποτελέσματα για το case study του 95% σε πίνακες στο τέλος του κεφαλαίου.

7.2 Extractive Distillation με entrainer γλυκερίνη

7.2.1 Περιγραφή της διεργασίας

Σε αυτήν εδώ την περίπτωση προτιμήσαμε την ίδια προσθήκη της γλυκερίνης ως εκείνου του διαλύτη (entrainer) όπου είναι ικανός να διαχωρίσει αποτελεσματικά το μίγμα μας. Το παράδοξο εδώ είναι πως η γλυκερίνη αποτελεί συστατικό του αρχικού μίγματος και έτσι είναι ενδιαφέρον να δούμε πως ένα αρχικό συστατικό μπορεί να χωρίσει διαφορετικά το μίγμα. Αυτό ωστόσο εν μέρει ισχύει και αυτό γιατί η αρχική ποσότητα της γλυκερίνης δεν επαρκεί για να τη χρησιμοποιήσουμε προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός, συν ότι παράλληλα θέλουμε να παράξουμε αυτή την αρχική μικρή ποσότητα της γλυκερίνης.

Γι' αυτό λοιπόν και δεδομένου πως το συγκεκριμένο εργαλείο απαιτεί διπλή ξεχωριστή τροφοδοσία, εισάγεται σε μια πρώτη στήλη ταυτόχρονα απ' την μια η ποσότητα του μίγματος αιθανόλης-νερού (αφού προηγήθηκε μια στήλη παραλαβής της αρχικής γλυκερίνης) και μια ποσότητας νέας γλυκερίνης, αρκετής για να διαχωρίσει το μίγμα. Τα προϊόντα αυτής της στήλης είναι η αιθανόλη που ουσιαστικά είναι το πρώτο προϊόν του μίγματος (ως ελαφρύτερο απ' το νερό) όπου με την προσθήκη γλυκερίνης μπορούμε να παραλάβουμε (στην κορυφή) ενώ από κάτω (ως distillate product) παραλαμβάνουμε το μίγμα του νερού με τον entrainer. Κρήσιμες παράμετρος σχεδιασμού της συγκεκριμένης στήλης αποτελούν 2 συγκεκριμένα στοιχεία:

- Η ποσότητα της γλυκερίνης που θα εισαχθεί στη στήλη. Αυτό που παρατηρείται είναι πως πρέπει να εισαχθεί αρκετή ποσότητα για να παράξουμε στην κορυφή καθαρή αιθανόλη αφού με μικρή ποσότητα γλυκερίνης δεν μπορούμε να το καταφέρουμε αυτό
- Οι θέσεις εισόδου των 2 τροφοδοσιών. Συνηθίζεται στην εκχυλιστική στήλη όπου γίνεται ο επικείμενος διαχωρισμός να τοποθετείται η γλυκερίνη σε βαθμίδα υψηλότερη από εκείνη της αρχικής τροφοδοσίας ώστε να μπορεί να γίνει η αλληλεπίδραση αποτελεσματική μεταξύ των 2 τροφοδοσιών. Γι' αυτό λοιπόν το λόγο έπρεπε να βρούμε τις 2 θέσεις τροφοδοσίας οι οποίες δίνουν την βέλτιστη

εκείνη καθαρότητα αιθανόλης στην κορυφή, γεγονός που αποτυπώνει και τον καλύτερο δυνατό διαχωρισμό.

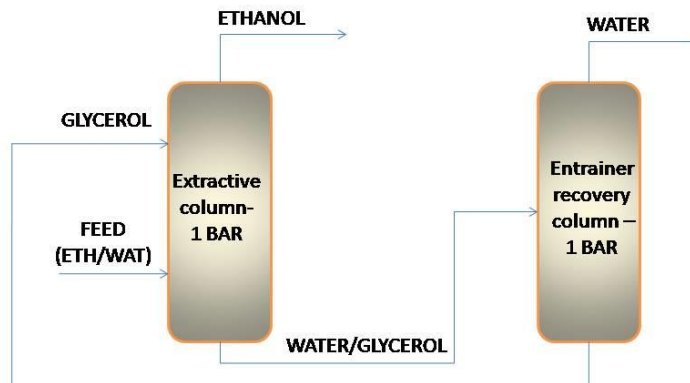
Ακολούθως η σχεδιαζόμενη αλληλουχία ακολουθείται από μια στήλη ανάκτησης της γλυκερίνης. Συγκεκριμένα, το μίγμα νερού και γλυκερίνης τροφοδοτείται σε μια δεύτερη στήλη όπου ως distillate product παράγεται το δεύτερο προϊόν του αρχικού μίγματος και ως bottom product η αρχική ποσότητα της γλυκερίνης η οποία ανακυκλώνεται στην αρχική στήλη προκειμένου να ξεκινήσει απ' την αρχή ξανά η διαδικασία.

7.2.2 Σχεδιασμός Αλληλουχίας

Να πούμε πως σε αυτό το σημείο η απεικόνιση και ο σχεδιασμός των ισοζυγίων μάζας σε τριαδικό μίγμα είναι τελείως διαφορετικός από εκείνους τους διαχωρισμούς των προηγούμενων κεφαλαίων και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στα προηγούμενα κεφάλαια για να μεταβούμε από ένα compartment στο άλλο έπρεπε είτε να μεταβούμε με αλλαγή πίεσης με αποτέλεσμα να έχουμε αλλαγή στα compartment (pressure swing) ή θα έπρεπε η πορεία των residue curves να το επιτρέπει με βάση πάντα τη θέση τροφοδοσίας, καμπυλότητας των residue curves, αλλά και τη θέση των προϊόντων. Τώρα είμαστε σε μια διαφορετική περίπτωση λόγω της διπλής τροφοδοσίας, και αν δηλαδή σκεφτούμε με βάση της θεωρίας του τριαδικού μίγματος ικανοποιεί τα κριτήρια εφαρμογής διαχωρισμών από διαφορετικά compartment:

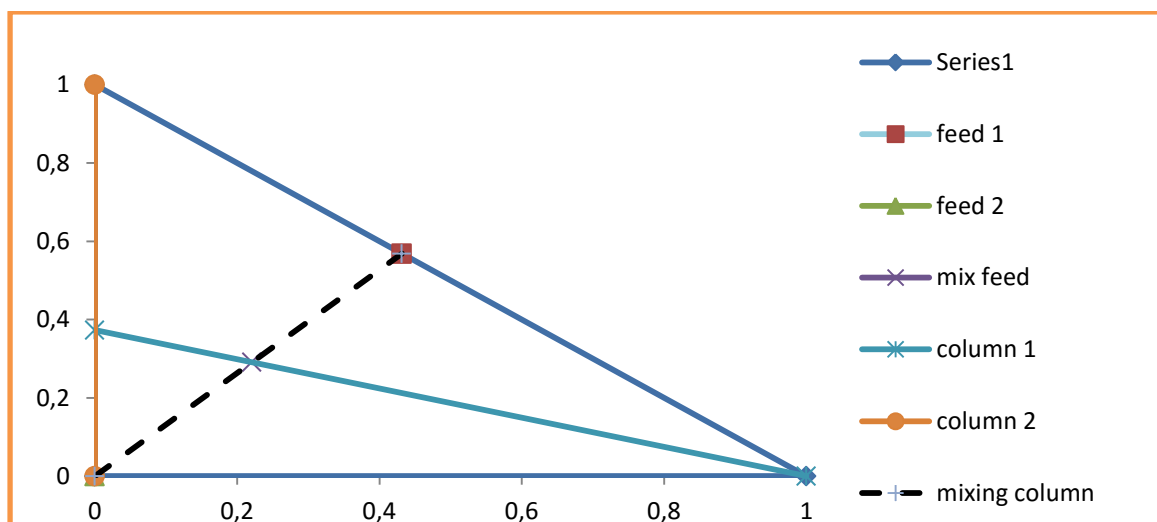
- Διπλή τροφοδοσία και από διαφορετικά compartment να προέρχονται τα προϊόντα.
- Potential feasible splits (type C), δηλαδή τροφοδοσίες που ενδεχομένως και να είναι feasible. Αυτή η αβεβαιότητα εφικτότητας προφανώς και ικανοποιείται εδώ αφού θέλουμε επαρκή ποσότητα γλυκερίνης για να περάσουμε την αιθανόλη ως μοναδικό προϊόν στην κορυφή και με μικρότερη ποσότητα δεν μπορούμε να το εφαρμόσουμε, οπότε ο διαχωρισμός θα ήταν ανέφικτος.

Να σημειώσουμε πως οι συγκεκριμένες στήλες δουλεύουν με πίεση 1 bar ενώ το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι εκείνο της NRTL. Η σχεδιαζόμενη αλληλουχία παρατηρείται παρακάτω όπου απεικονίζεται η πορεία των διαχωρισμών που αναλύθηκε πριν με τις αντίστοιχη ενεργειακή και οικονομική αξιολόγηση:

Extractive distillation with glycerol -66%

	Energy [MW]	Cost [k\$/yr]
Hot Utilities	0,56	49,1
Cold Utilities	0,33	7,4
Total	0,89	56,5

Παρατηρείται πως σε αντίθεση με τις αλληλουχίες των προηγούμενων κεφαλαίων παρατηρείται μια πολύ μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση. Σε αυτό πρέπει να πούμε πως προστέθηκε κανονικά και μια στήλη όπου υπολογίζει και την ποσότητα γλυκερίνης όπου καθαρίζεται από το αρχικό μίγμα πριν την ποσότητα της νέας καθαρής γλυκερίνης όπου χρησιμοποιήσαμε. Παρακάτω παρατηρούνται και τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας της αλληλουχίας αποδεικνύοντας έτσι πως αναφερόμαστε σε ένα διαχωρισμό cross-compartmental με προϊόντα από αντίπαλα compartment, στο οποίο έχουμε 2 τροφοδοσίες.



Εικόνα 43: Ισοζύγια μάζας πάνω στο τριαδικό διάγραμμα για την περίπτωση του extractive distillation 66%

Όπως εξηγήσαμε και πριν καθοριστικό ρόλο έχει η ποσότητα της γλυκερίνης όπου πρέπει να προστεθεί ώστε να μπορέσει να διαχωριστεί αποτελεσματικά το μίγμα. Επίσης, αυτό που κοιτάξαμε να προσθέσουμε είναι μια ποσότητα η οποία να μην είναι αρκετή ώστε να μην αυξηθούν σημαντικά οι ενέργειες της στήλης. Δηλαδή αυτό που επιδιώξαμε είναι η προσθήκη μιας αρκετής απ' τη μία ποσότητα γλυκερίνης αλλά κοιτάξαμε αυτή να είναι βέλτιστη προκειμένου να μην αυξηθούν με μεγάλες ροές και να αυξηθούν ταυτόχρονα και οι εν λόγω ενέργειες.

Γι' αυτό το σκοπό προστέθηκε στην ποσότητα του μίγματος αιθανόλης-νερού 11,5102 kmol/h μια ποσότητα της τάξεως κοντά στα 11 kmol/h. Δηλαδή πήραμε έναν λόγο ποσότητας εισαγωγής κοντά στο 1 (0,956 λόγος εισαγωγής γλυκερίνης προς αρχική τροφοδοσία), πολύ μεγαλύτερο της αρχικής ποσότητας 0,0223 kmol/h κάτι που σημαίνει ότι πρέπει να φτάσουμε σε μια τροφοδοσία κοντά σε αυτή την ποσότητα του αρχικού μίγματος ώστε να διαχωρίσει αποτελεσματικά το μίγμα.

Επίσης μια κρίσιμη επιλογή είναι εκείνη της θέσης της ποσότητας των 2 τροφοδοσιών. Αυτό που επιχειρήσαμε προφανώς είναι η επιλογή εκείνων των θέσεων που θα μας προσφέρει μεγαλύτερη καθαρότητα στην αιθανόλη που παραλάβεται στην κορυφή της στήλης. Έτσι λοιπόν σε μια στήλη με αριθμό στηλών 20 τοποθετήσαμε την τροφοδοσία της γλυκερίνης στη βαθμίδα 2 ενώ εκείνης του μίγματος αιθανόλης-νερού σε αυτή των 10. Επιχειρήσαμε δηλαδή να χρησιμοποιήσουμε ένα ικανοποιητικό extractive section ώστε να είναι αυξημένος ο χώρος της στήλης που αλληλεπιδρούν οι δυο τροφοδοσίες, με την γλυκερίνη προφανώς να εισάγεται σε βαθμίδα υψηλότερης θέσης απ' το αρχικό μίγμα ώστε να προσφέρεται καλύτερα ο διαχωρισμός.

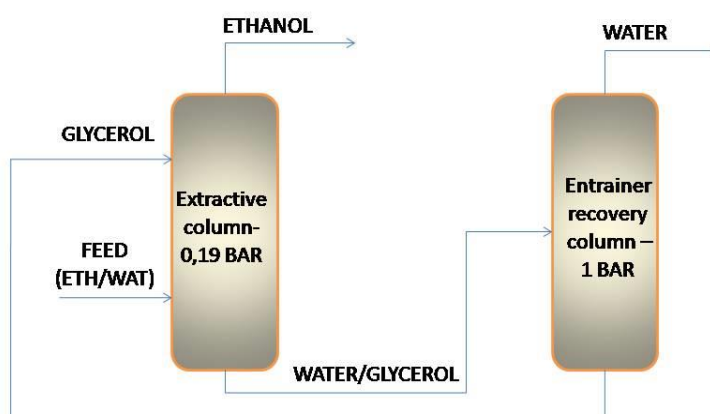
7.2.3 Εναλλακτικός Σχεδιασμός

Μια διαφορετική όψη της παραπάνω αλληλουχίας αλλά με παρόμοιο τρόπο σε σχέση με τα προηγούμενα είναι αυτή που ακολουθεί. Συγκεκριμένα αυτό που προσπαθήσαμε να κάνουμε είναι να αλλάξουμε τη πίεση της εκχυλιστικής στήλης και με βάση τις νέες θερμοκρασίες και ενέργειες που προκύπτουν να επιτύχουμε θερμική ολοκλήρωση. Αυτό που κάναμε ουσιαστικά είναι να μειώσουμε την πίεση τόσο ώστε με μια ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά (π.χ $\Delta T_{\min} 10^{\circ}\text{C}$) η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα της δεύτερης στήλης να υπερέχει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα της πρώτης. Επιλέξαμε αυτό το σχεδιασμό καθώς ήταν και πιο εύκολος. Σε

διαφορετική περίπτωση έπρεπε να επιλέξουμε είτε να αυξήσουμε τη θερμοκρασία της αιθανόλης, και δεδομένου ότι το σημείο βρασμού στο 1 bar της αιθανόλης (top product της πρώτης στήλης) είναι 351,13K ενώ της γλυκερίνης 560,36K, αυτό απαιτούσε μεγάλη αύξηση της πίεσης ή μεγάλη μείωση της δεύτερης στήλης. Γι' αυτό λοιπόν επιλέξαμε η αλληλεπίδραση αυτή να γίνει με αυτό το τρόπο. Δοκιμάστηκε επίσης η περίπτωση της αύξησης της πίεσης της δεύτερης στήλης στα 5 bar, ωστόσο έστω και οριακά και μετά την θερμική ολοκλήρωση η κατανάλωση ενέργειας αυξήθηκε.

Με όμοιο τρόπο όπως και πριν με τις ίδιες συνθήκες και παραδοχές και χωρίς να αυξήσουμε την ποσότητα της γλυκερίνης πήραμε το παρακάτω διάγραμμα όπου και παρατηρείται πως η πίεση της πρώτης στήλης τοποθετήθηκε στα 0,19 bar.

Extractive distillation low pressure with glycerol -66%



	Energy [MW]	Cost [k\$/yr]
Hot Utilities	0,55	48,1
Cold Utilities	0,32	7,2
Total	0,87	55,3

Η πίεση της δεύτερης στήλης βλέπουμε πως παρέμεινε ίδια με πριν στα 1 bar. Παρατηρούμε έστω και κατ' ελάχιστο η ενέργεια της στήλης μειώθηκε. Αυτό που πρέπει να δούμε τώρα αν και το συνολικό κόστος της αλληλουχίας της διεργασίας μειώθηκε καθώς προστέθηκε ένας επιπλέον εναλλάκτης. Τα τελικά αποτελέσματα όπως και πριν αποτυπώνονται στο τέλος του κεφαλαίου όπου βγάζουμε και τα τελικά συμπεράσματα για το σύνολο των αλληλουχιών, είτε αυτά αφορούν θερμική ή μη ολοκλήρωση καθώς το ποσοστό που δεσμεύεται είναι μικρό και έτσι υπάρχει το

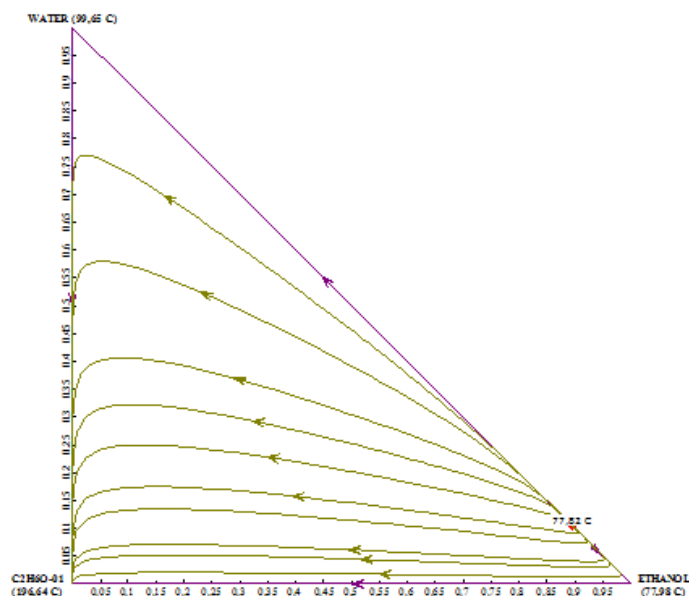
ενδεχόμενο οι απλές στήλες του 1 bar να μας δώσουν βελτιωμένες οικονομικά αλληλουχίες.

7.3 Extractive Distillation με entrainer αιθυλενική γλυκόλη

7.3.1 Περιγραφή και σχεδιασμός αλληλουχίας

Όπως αναλύθηκε και πριν με την γλυκερίνη, σε αντίστοιχο μήκος κύματος αντιστοιχεί και η ανάλυση με την αιθυλενική γλυκόλη. Η αιθυλενική γλυκόλη αντιστοιχεί σε ένα είδος entrainer βαρύτερου σε σχέση με την αιθανόλη και το νερό ενώ έχει τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά με το σχήμα του τριαδικού μίγματος εκείνου της γλυκερίνης

Πιο συγκεκριμένα, στο τριαδικό διάγραμμα μεταξύ αιθανόλης, νερού και αιθυλενικής γλυκόλης, τα residue curves έχουν την αντίστοιχη πορεία με αυτά του τριαδικού της γλυκερίνης, χωρίς βέβαια να δημιουργείται κάποιο αζεότροπο μεταξύ αιθυλενικής γλυκόλης και της αιθανόλης ή του νερού, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται 2 compartment στο τριαδικό. Παρακάτω παρατηρείται και το εν λόγω σχήμα του τριαδικού διαγράμματος:



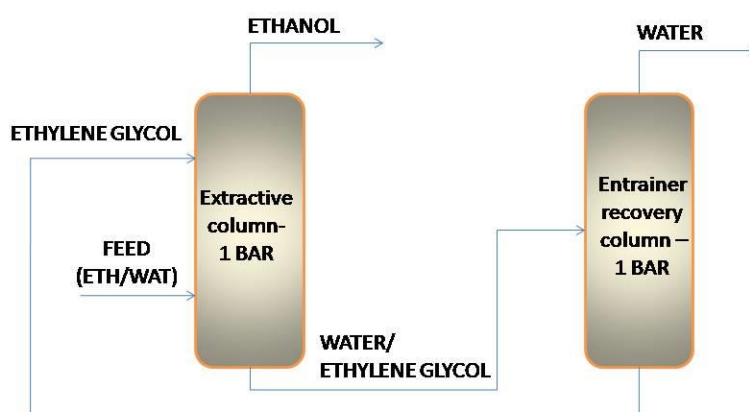
Εικόνα 44: Τριαδικό Διάγραμμα Αιθανόλης-νερού-αιθυλενικής γλυκόλης για πίεση 1 bar

Η αιθυλενική γλυκόλη και το αρχικό μίγμα εισάγονται ως τροφοδοσία στην πρώτη στήλη σε διαφορετικές βαθμίδες με την αιθυλενική γλυκόλη σε υψηλότερη βαθμίδα. Απ' αυτήν την στήλη παραλαμβάνεται ως distillate product η αιθανόλη ενώ

ως bottom product μίγμα νερού και αιθυλενικής γλυκόλης. Η αλληλουχία συνεχίζεται όπως και πριν με μια στήλη όπου καθαρίζεται η αιθυλενική γλυκόλη η οποία ανακυκλώνεται στην πρώτη στήλη και παίρνουμε το δεύτερο προϊόν, το νερό στην κορυφή.

Κοιτάξαμε και εδώ να βρούμε εκείνη την βέλτιστη εκείνη ποσότητα για να προσθέσουμε αιθυλενική γλυκόλη στην πρώτη στήλη αλλά και τη θέση των βαθμίδων εισαγωγής των δυο τροφοδοσιών. Αυτό που βρήκαμε είναι πως για να πετύχουμε ικανοποιητικό διαχωρισμό θα πρέπει να προσθέσουμε μια ποσότητα κοντά στα 15kmol/h όπου ενώ οι τροφοδοσίες να εισάγονται σε βαθμίδες 7 για την αιθυλενική γλυκόλη και 17 για το αρχικό μίγμα. Οι θέσεις πάντα εισαγωγής τροφοδοσιών γίνονται με γνώμονα παραλαβής μέγιστης καθαρότητας αιθανόλης και δεδομένων αριθμών βαθμίδων και λόγο αναρροής. Η αντίστοιχη εικονιζόμενη αλληλουχία με τις ενεργειακές και οικονομικές καταναλώσεις παρατηρείται παρακάτω:

Extractive distillation with ethylene glycol -66%



	Energy [MW]	Cost [k\$/yr]
Hot Utilities	0,50	43,4
Cold Utilities	0,28	6,4
Total	0,78	49,8

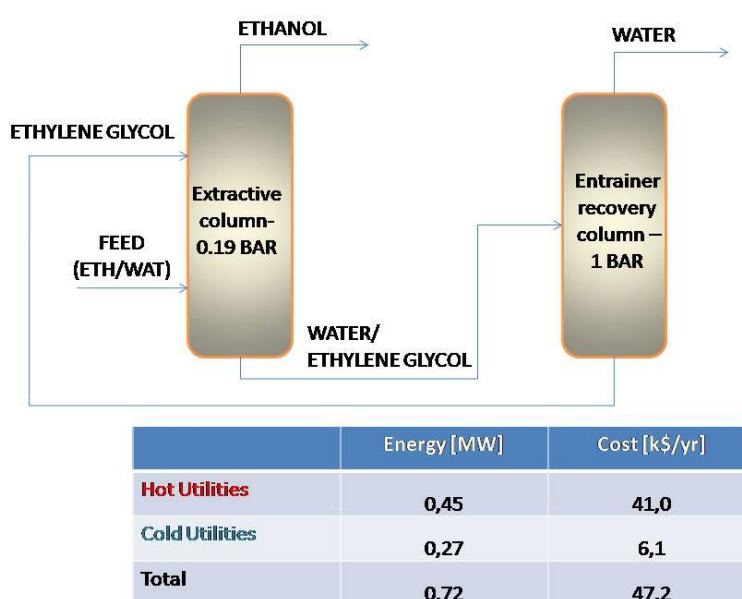
Όπως και στην προηγούμενη αλληλουχία έτσι και σε αυτήν εδώ υπολογίστηκε και ενεργειακή κατανάλωση και το κόστος που προκύπτει από μια πρώτη στήλη παραλαβής της αρχικής ποσότητας της γλυκερίνης. Να σημειώσουμε πως οι αντίστοιχες αλληλουχίες του case study των 95% συνοψίζονται στα γενικά

συμπεράσματα στο τέλος του κεφαλαίου μετά τον εναλλακτικό σχεδιασμό που πραγματοποιήσαμε.

7.3.2 Εναλλακτικός σχεδιασμός

Όπως και στην περίπτωση της γλυκερίνης αυτό που προσπαθήσαμε να επιτύχουμε είναι να μειώσουμε με αντίστοιχο τρόπο την πίεση της πρώτης στήλης της αλληλουχίας. Με βάση την ανάλυση που ακολουθήσαμε στην περίπτωση της γλυκερίνης και χωρίς να αλλάξουμε την ποσότητα εισροής αιθυλενικής γλυκόλης στη διεργασία παίρνουμε το παρακάτω διάγραμμα:

Extractive distillation low pressure with ethylene glycol -66%



Όπου όπως και στη περίπτωση της γλυκερίνης η πίεση τοποθετήθηκε πάλι στα 0,19 bar ενώ κατόπιν θερμικής ολοκλήρωσης δεν υπήρξαν θεαματικά αποτελέσματα ενεργειακής βελτίωσης της αλληλουχίας

7.4 Ενεργειακή και Οικονομική Αξιολόγηση

Παρακάτω παρατηρούνται συνολικοί πίνακες κατά σειρά κόστους αξιολόγησης των αλληλουχιών σε κόστος εξοπλισμού και ενεργειακό κόστος καθώς και το συνολικό κόστος όπου έχουν όλες οι αλληλουχίες σε k\$/year. Με L.P φαίνονται οι αλληλουχίες με χαμηλή πίεση στην πρώτη στήλη ενώ με N.P είναι οι αλληλουχίες με κανονική πίεση των 1 bar:

<u>Sequences</u>	<u>Total Energy</u> (MW)	<u>Total Energy</u> Cost (k\$/y)	<u>Total</u> Equipment Cost (k\$/y)	<u>Total Cost</u> (k\$/y)
66%				
extract ET-GL N.P	0,79	49,80	39,99	89,8
extract ET-GL L.P	0,72	47,20	43,55	90,8
extract GLYC N.P	0,89	56,50	42,34	98,8
extract GLYC L.P	0,87	55,30	44,81	100,1

Πίνακας 12: Αλληλουχίες Extractive Distillation 66%

<u>Sequences</u>	<u>Total Energy</u> (MW)	<u>Total Energy</u> Cost (k\$/y)	<u>Total</u> Equipment Cost (k\$/y)	<u>Total Cost</u> (k\$/y)
95%				
extract GLYC L.P	3,28	223,80	85,86	309,7
extract GLYC N.P	3,47	234,90	107,38	342,3
extract ET-GL N.P	3,44	235,90	111,08	347,0
extract ET-GL L.P	3,99	269,20	151,92	414,2

Πίνακας 13: Αλληλουχίες Extractive Distillation 95%

Όπως παρατηρείται βλέπουμε πως μπορούν να υπάρχουν στήλες στις όποιες οι αλληλουχίες να είναι καλύτερες στα σημεία όπου δεν πραγματοποιήθηκε θερμική ολοκλήρωση. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η θερμική ολοκλήρωση που επήλθε ήταν σχετικά μικρή και έτσι το επιπλέον κόστος του εναλλάκτη αντιστάθμισε το συνολικό κόστος της αλληλουχίας. Αυτό βέβαια εξαρτάται απ' το σύστημα ποιοτικά αλλά και ποσοτικά και αυτό επειδή στις αλληλουχίες των 66% η αιθυλενική γλυκόλη εμφανίζεται η καλύτερη επιλογή απ' τους 2 entrainers σε αντίθεση με εκείνη του 95% όπου καλύτερη είναι αυτή η γλυκερίνη.

7.5 Γενικά Συμπεράσματα

- Παρατηρείται πως στις ίδιες αλληλουχίες της εκχυλιστικής απόσταξης για την γλυκερίνη και την αιθυλενική γλυκόλη έχουμε χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση στην περίπτωση της αιθυλενικής γλυκόλης για το case study του 66% και στην περίπτωση της γλυκερίνης για το 95% ανεξάρτητα πιο σχεδιασμό θα επιλέξουμε.
- Είναι χρήσιμη η παρατήρηση πως στη περίπτωση της αιθυλενικής γλυκόλης χρησιμοποιήθηκε περισσότερη ποσότητα του συγκεκριμένου συστατικού ώστε να επαρκεί προκειμένου να «καθαρίσει» το αρχικό μας μίγμα, αλλά και απ' την άλλη ο λόγος αναρροής που χρησιμοποιήθηκε είναι αρκετά μικρότερος από εκείνη την

αλληλουχία της πρώτης στήλης. Η απάντηση εδώ έχει σχέση με την ποσότητα του entrainer και τις σχετικές πτητικότητες μεταξύ αιθανόλης νερού και entrainer οι οποίες απαιτούσαν στην περίπτωση αιθυλενικής γλυκόλης περισσότερη ποσότητα. Απ' την άλλη όσον αναφορά την ποσότητα των ενεργειών που είναι μειωμένη στην περίπτωση της αιθυλενικής γλυκόλης σχετίζεται με τις σχετικές θερμοκρασίες βρασμών των 2 entrainer αλλά και των ανάλογων κρίσιμων θερμοκρασιών και πιέσεων που έχει ο καθένας τους.

- Σε όλες τις αλληλουχίες είτε 66% (που παρουσιάσαμε), είτε έχουμε τροφοδοσίες ποιοτικά παρόμοιες με αυτές των entrainer να εισάγονται σε υψηλότερη θέση απ' αυτή του αρχικού μίγματος.
- Επίσης βλέπουμε οι αλληλουχίες της εκχυλιστικής απόσταξης δίνει πολύ καλύτερα ενεργειακά αποτελέσματα σε σχέση με το σύνολο των αλληλουχιών του pressure swing, όσο και με αυτών που σχετίζεται με το boundary crossing χρησιμοποιώντας την ακετόνη. Το γεγονός αυτό όπως αναφέρουμε και στο 8^ο κεφάλαιο είναι πως οι συγκεκριμένες αλληλουχίες θα είναι και οι καλύτερες προκειμένου να χωρίσουμε αποτελεσματικά το μίγμα μας.
- Αυτό μας δίνει ένα πρώτο βήμα ότι potentially feasible splits (type c splits) όπου διασχίζουν το ένα compartment στο άλλο, έχουν τη δυνατότητα πολλές φορές να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτά των απλών feasible splits.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα κάνουμε μια γενικότερη αποτίμηση της διπλωματικής με σκοπό να δούμε συνολικά από που αρχίσαμε τι συμπεράσματα βγάλαμε και γενικότερες παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία στόχος μας ήταν ο διαχωρισμός των μιγμάτων όπου προήλθαν απ' το βιοδιϋλιστήριο μικροφύκης με πρώτη ύλη τη μικροφύκη *Dunaliella*. Αυτά μίγματα ήταν 66% αιθανόλης-νερού κατά μάζα για την παραγωγή γλυκερίνης και 95% αντίστοιχα για την παραγωγή β-καροτένης και γλυκερίνης. Σκοπός μας ήταν ο διαχωρισμός τους με βάση τη θεωρία των residue curve maps αλλά και των τεχνικών ομογενών αζεοτροπικών αποστάξεων, καθώς η αιθανόλη και το νερό εμφανίζουν σε φυσιολογικές συνθήκες αζεότροπο χαμηλού σημείου ζέσεως.

Η τεχνική που ακολουθήσαμε είναι αρχικά εκείνη του Pressure Swing, στο οποίο αλλάξαμε την πίεση ώστε να παραλάβουμε σε καθαρή μορφή το σύνολο των προϊόντων που έχει το αρχικό μας μίγμα. Δημιουργήσαμε όλες τις αλληλουχίες εκείνες με διαφορετικές ανακυκλοφορίες όπου απαιτούνταν για να βρούμε τις βέλτιστες αλληλουχίες. Μάλιστα δοκιμάσαμε να μεταβούμε και στο γειτονικό compartment για αναζήτηση μικρότερων λόγων αναρροής (και για χάριν μελέτης) χωρίς ιδιαίτερη επιτυχία ωστόσο ανεβάζοντας κατά πολύ το νέο κόστος των αλληλουχιών.

Στη συνέχεια εισάγαμε ένα νέο συστατικό στο σύστημα μας, αυτό της ακετόνης. Αυτό έγινε με σκοπό να μελετήσουμε πως συμπεριφέρεται το σύστημα μας σε ένα διαφορετικό region. Αφού αφαιρέσαμε σε μια αρχική στήλη τη γλυκερίνη σκοπός μας στραφήκαμε στο νέο τριαδικό μίγμα που είχαμε στη διάθεση μας όπου σχημάτιζε boundary, δηλαδή μια καμπύλη συγκεντρώσεων η οποία δεν μπορεί να παραβιαστεί απ' τα residue curves. Η καμπυλότητα της ωστόσο, και η θέση των τροφοδοσιών που είχαμε στη διάθεση μας επέτρεψε το συγκεκριμένο πέρασμα και έτσι μπορέσαμε να διαχωρίσουμε με επιτυχία το μίγμα μας στα καθαρά συστατικά του, χωρίς την αλλαγή πίεσης.

Μια επιπλέον τεχνική που χρησιμοποιήσαμε είναι εκείνης του extractive distillation. Αυτό που κάναμε δηλαδή ήταν να στην αρχική τροφοδοσία που είχαμε (αφότου αφαιρέσαμε την αρχική μικρή ποσότητα της γλυκερίνης) να προσθέσουμε έναν διαλύτη (entrainer) με αυξημένο σημείο βρασμού ώστε να αλλάξει τις πτητικότητες και να σπάσει το αζεότροπο αιθανόλης νερού. Αυτό το κάναμε σε δυο στάδια καθώς ακολουθήσαμε και έναν άλλο σχεδιασμό χρησιμοποιώντας ως διαλύτη αυτόν της αιθυλικής γλυκόλης.

Παρακάτω λοιπόν παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι αλληλουχίες που πήραμε από τις βέλτιστες ως και τις χειρότερες πρώτα για το case study του 66% και έπειτα για εκείνο του 95%:

<u>Name of the Sequence</u>	<u>Total Utilities (MW)</u>	<u>Total Cost (K\$/year)</u>
<i>extract ET-GL N.P</i>	0,79	89,8
<i>extract ET-GL L.P</i>	0,72	90,8
<i>extract GLYCEROL N.P</i>	0,89	98,8
<i>extract GLYCEROL L.P</i>	0,87	100,1
<i>Boundary Crossing</i>	5,06	324,5
<i>P.S Seq-2</i>	4,08	396,1
<i>P.S to feed Seq-2</i>	4,03	401,7
<i>P.S Seq-1</i>	4,47	416,7
<i>P.S to feed Seq-1</i>	4,62	433,9
<i>P.S mix Seq-2</i>	74,51	4320,9
<i>P.S Seq-3</i>	74,82	4357,5
<i>P.S mix Seq-1</i>	74,15	4390,3
<i>P.S mix to feed Seq-2</i>	77,96	4391,6
<i>P.S mix to feed Seq-1</i>	77,62	4660,2

Πίνακας 14: Το σύνολο των αλληλουχιών που μελετήθηκε - case study 66%

<u>Name of the Sequence</u>	<u>Total Utilities (MW)</u>	<u>Total Cost (K\$/year)</u>
<i>extract GLYCEROL L.P</i>	3,28	309,7
<i>extract GLYCEROL N.P</i>	3,47	342,3
<i>extract ET-GL N.P</i>	3,44	347,0
<i>extract ET-GL L.P</i>	3,99	414,2
<i>Boundary Crossing</i>	46,72	2042,1
<i>P.S Seq-2</i>	34,88	2704,4
<i>P.S Seq-1</i>	37,07	2811,3
<i>P.S to feed Seq-1</i>	38,26	2901,1
<i>P.S to feed Seq-2</i>	45,20	3454,1
<i>P.S Seq-3</i>	63,06	4236,5
<i>P.S mix Seq-2</i>	86,69	4614,7
<i>P.S mix Seq-1</i>	87,05	4762,5
<i>P.S mix to feed Seq-2</i>	90,32	4765,8
<i>P.S mix to feed Seq-1</i>	90,11	5026,2

Πίνακας 15: Το σύνολο των αλληλουχιών που μελετήθηκε - case study 95%

Να σημειώσουμε και στις 2 παραπάνω πίνακες πως οι αλληλουχίες του mixing όπως εξηγήσαμε και στο κεφάλαιο του pressure swing δεν αποτελούν αλληλουχίες που να ανήκουν τυπικά στα case studies, ωστόσο για χάριν συμβολισμού τα τοποθετήσαμε στους αντίστοιχους πίνακες.

Βλέπουμε απ' τα παραπάνω πως η καλύτερη επιλογή που είχαμε στη διάθεση μας είναι αυτή του extractive distillation. Είδαμε δηλαδή πως με τη χρήση είτε της γλυκερίνης είτε της αιθυλενικής γλυκόλης χρησιμοποιώντας αυτή τη τεχνική αποφύγαμε τους μεγάλους λόγους αναρροής των αζεοτροπικών στηλών και τις πολλές επίσης και πολύπλοκους διαχωρισμούς με τη χρήση του boundary crossing.

Παρόλα αυτά μπορούμε να κάνουμε μια παρατήρηση για το pressure swing παρατηρώντας πως αν και είχαμε χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με αυτό του boundary crossing της ακετόνης είδαμε πως το κόστος είναι αυξημένο. Με μια πρώτη ματιά μπορεί να εξηγηθεί αυτό πως για το pressure swing χρησιμοποιήσαμε πιέσεις αυξημένες ώστε να μειώσουμε τις ροές και τις ροές του ατμού στις στήλες μας (10-11 bar σε συνδυασμό πάντα μιας στήλης που έτρεχε στα 1 bar) με αποτέλεσμα η χρήση του ατμού στον αναβραστήρα να είναι πιο κοστοβόρα απ' ότι σε εκείνες τις στήλες των 2 bar. Μπορούμε να πούμε λοιπόν πως είναι θέμα σχεδιασμού, θέμα συστήματος ποια τεχνική είναι καλύτερη και ποια είναι χειρότερη για το διαχωρισμό ενός μίγματος.

Σημαντικό ρόλο έχουν και οι θερμοδυναμικές παραδοχές που πήραμε. Γενικότερα, όπως είδαμε τα θερμοδυναμικά μοντέλα που ικανοποιούν αζεοτροπικούς διαχωρισμούς με διαχωρισμό αλκοολών εντός αυτών είναι η uniuac, nr1l, και wilson επιλέγοντας κάθε φορά και μια απ' αυτές τις μεθόδους. Η μελέτη στη παρούσα διπλωματική εργασία δεν βασίστηκε σε μια παραμετρική ανάλυση των τριών αυτών θερμοδυναμικών μοντέλων για να δούμε ποια είναι καλύτερη ή ποια διαχωρίζει καλύτερα το μίγμα μας, απλά μας έδωσε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε κάποια ή κάποιες απ' αυτές τις μεθόδους για να τις εφαρμόσουμε στις τεχνικές που ασχοληθήκαμε.

Το συγκεκριμένο αζεότροπο της αιθανόλης με το νερό μπορεί να διαχωριστεί και με διαφορετικούς τρόπους, παραδείγματος χάριν με τη χρήση ετερογενούς αζεοτροπικής αποστάξεως (π.χ με βενζόλιο) όπου δημιουργείται μια υγρή-υγρή φάση και κάνοντας χρήση αυτής παίρνουμε καθαρά τα συστατικά μας, αλλά και τεχνικές με μεμβράνη, διαδικασίες που ενδεχομένως κάποιες απ' αυτές να μας δώσουν καλύτερα αποτελέσματα απ' τις τεχνικές της ομογενούς αζεοτροπικούς αποστάξεως που κάναμε χρήση στη διπλωματική εργασία ωστόσο αυτό όπως είπαμε είναι ανάλογο το σύστημα όπου θα έχουμε στη διάθεση μας αφού κάθε μέθοδος ακολουθεί και μια διαφορετική πορεία για να διαχωρίσει ένα αζεοτροπικό μίγμα στα καθαρά συστατικά του. Οι συγκεκριμένοι διαχωρισμοί αν μπορούμε να πούμε αποτελούν και μια δέσμευση ώστε σε μελλοντικές μελέτες να αναλυθούν και να χρησιμοποιηθούν στο μίγμα μας αλλά και να συγκριθούν με τις αντίστοιχες τεχνικές και τα αποτελέσματα αυτών που παρουσιάσαμε στη παρούσα διπλωματική εργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Hong-Ge Chen, Y.-H. Percival Zhang (2015). *New biorefineries and sustainable agriculture: Increased food, biofuels, and ecosystem security*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 47: 118
2. Himadri Roy Ghatak (2011). *Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: 4043
3. Jonathan Moncada, Johnny A. Tamayo, Carlos A. Cardona (2014). *Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery*. Chemical Engineering Science 118: 127-128
4. Luisa Gouveia, LNEG (2014). *From Tiny Microalgae to Huge Biorefineries*. Oceanography : 1-2
5. Μελίνα Ψυχά (2013). *Ολοκληρωμένος σχεδιασμός βιοδιύλισηριου μικροαλγών*. Διπλωματική εργασία: 24-28, 32, 35, 38-46
6. *Κλασματική απόσταξη* (2013). Εργαστηριακή Άσκηση 4 Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π
7. http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/21c/materials_choices/crude_oil_usesrev2.shtml
8. Moore, Walter J. *Physical Chemistry*, 3rd ed., Prentice-Hall 1962, pp. 140–142
9. John Wade and Richard William Merriman (1911) "Influence of water on the boiling point of ethyl alcohol at pressures above and below the atmospheric pressure," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 99 : 997-1011
10. William L.Luyben, I-Lung Chien (2010), *Design and Control of Distillation Systems of Separating Azeotrope*: preface, 299-300
11. Jeffrey P. Knapp and Michael F. Doherty, *A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures*: 347
12. Michael F. Doherty, Glenn A. Calderola (1985): *Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations*: 474-477

13. David B. Van Dongen and Michael F. Doherty (1985): *Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 1. Problem Formulation for a Single Column*: 455-456
14. Sanford G. Levy, David B. Van Dongen, and Michael F. Doherty (1985): *Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 2. Minimum Reflux Calculations for Nonideal and Azeotropic Columns*: 464-468
15. Dennis Y.-C. Thong, Megan Jobson (2001): *Multicomponent homogeneous azeotropic distillation 1. Assessing product feasibility*: 4372, 4376-4378
16. Dennis Y.-C. Thong, Megan Jobson (2001): *Multicomponent homogeneous azeotropic distillation 3. Column sequence synthesis*: 4420-4421, 4426-4427