

Udvikling af bæredygtige kemiske produkter og processer

Her præsenteres et sæt integrerede metoder og værktøjer, der kan løse fremtidens designproblemer. Ved at betragte det samlede designproblem under et sikres det, at alle alternative design identificeres og kan vurderes i forhold til hinanden. Hermed kan metoderne bruges til at udvikle innovative løsninger på komplekse problemstillinger

Af Mario Rikard Eden, Rafiqul Gani og Sten Bay Jørgensen, sbj@kt.dtu.dk,
CAPEC, Computer Aided Process Engineering Center, Institut for Kemiteknik, DTU

Design af kemiske procesanlæg er en meget kompliceret opgave, hvorfor det samlede designproblem oftest deles op i en række delproblemer, som løses separat. En generel kemisk proces kan opdeles i:

- I. Oprensning af råmaterialer
- II. Fremstilling af produkter ved reaktion
- III. Separation og oprensning af produkter

En fornuftig beskrivelse af selv meget simple processer kræver avancerede statistiske såvel som dynamiske matematiske modeller. Pga. den stærke kobling, der opstår ved samtidig løsning af flere af delproblemerne, er traditionelle designmetoder begrænset til kun at løse de enkelte delproblemer separat. Derved bliver løsningen af det overordnede designproblem en serie af sekventielle trin. Denne simple fremgangsmåde garanterer ikke det bedst mulige design. Endvidere kan miljøhensyn først inddrages på et meget sent stadie i designfasen. Det medfører oftest »end-of-pipe«-løsninger, såsom ekstra separationsanlæg eller direkte rensningsanlæg. Da genanvendelse af energi- og materialeressourcer også er et meget vigtigt aspekt i designfasen, er det uheldigt, at de traditionelle designmetoder først tillader undersøgelse af procesintegrationspotentialer forholdsvis sent i forløbet. Alle procesintegrations tiltag har en stærk indflydelse på anlæggets øvrige opførsel, derfor er det vigtigt at kunne vurdere sådanne tiltag tidligt i designfasen, så de positive effekter udnyttes maksimalt, samtidig med at de negative effekter mindskes bedst muligt.

For at sikre en bæredygtig udvikling er det nødvendigt med et paradigmeskift mht., hvordan designingeniører tænker ved design af nye anlæg eller retrofit af eksisterende anlæg. Frem for at betragte procesdesign som selvstændige delproblemer, der kan løses isoleret, skal proces- og produkt design betragtes fra et holistisk synspunkt, hvor design, operation samt miljømæssige og økonomiske hensyn betragtes under et. Til at illustrere tankegangen bag en sådan holistisk designmetode anvendes *produkttræet*, som er præsenteret i figur 1. Produkttræet viser hvordan de naturligt forekommende råprodukter (ca. 10) omdannes til grundprodukter (ca. 20), som herefter forarbejdes til intermediære produkter (ca. 300). De endelige produkter (ca. 30.000) opnås ved videre forarbejdning af de intermediære produkter.

Det holistiske designproblem kan beskrives som følger:

Identificeringen af de vigtigste frugter (produkter) på træet samt den optimale rute (proces) for at nå dem under hensyntagen til, hvorvidt ruten er realiserbar og miljømæssig forsvarlig

Løsningen af det holistiske designproblem kræver anvendelse af integrerede værktøjer og metoder, der sikrer, at alle alternativer identificeres, således at de kan vurderes ift. hinanden, og det optimale design bestemmes.

I Computer Aided Process Engineering Center (CAPEC) arbejdes der intensivt med udvikling af integrerede metoder til løsning af kemitekniske problemer, herunder procesintegration, dvs. integration af processer ved recirkulation af masse og energi mhp. at minimere forbruget af råstoffer og primær brændsel. Målet er at komme tættere på miljømæssigt bæredygtige produktionsprocesser. I det følgende præsenteres centrets forskningsresultater på vej mod dette mål.

Forskning i CAPEC

Under anvendelse af state-of-the-art modeller og databaser er grundlaget for forskningen at korrelere samt estimere de fysiske egenskaber for såvel rene komponenter som blandinger. Modellerne kan herefter benyttes i den kemiske, petrokemiske, farmaceutiske og biokemiske industri. Modellerne bruges bl.a. til produkt design, til affaldsreduktion og til effektivisering af de enkelte processer. Endelig anvendes modellerne ved indførelse af avanceret proceskontrol.

De fleste af centrets værktøjer indgår i et integreret computersystem kaldet ICAS, hvori integreret produkt-, proces- og reguleringsdesign kan gennemføres. Ved udførelsen af de forskellige opgaver kan man f.eks. sikre, at de samme stofdata anvendes i hele designforløbet.

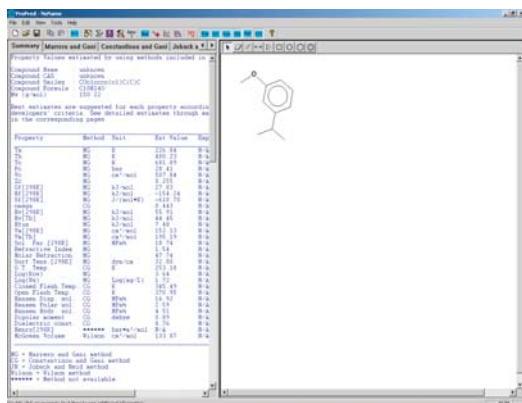
Forudsigelse af egenskaber

Grundlaget for centrets processyntese, design- og simuleringsmetoder er præcist at kunne forudsige egenskaber af stoffer, for hvilke der er ingen eller begrænsede eksperimentelle data til



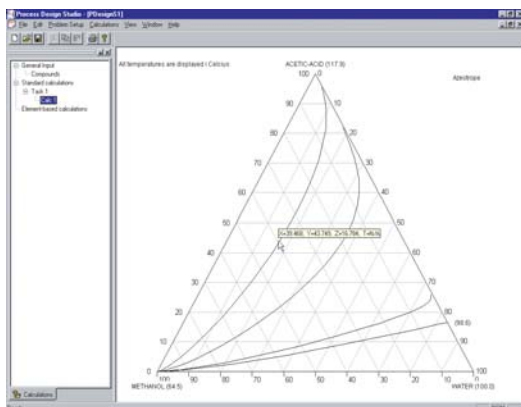
Figur 1. Produkttræet.

rådighed. Metoderne er hovedsageligt baseret på gruppebidrag svarende til, at værdien af en given egenskab (f.eks. kogepunkt) bestemmes ud fra molekylstrukturen. Ligevægtsdata for et betragteligt antal binære og ternære blandinger er blevet samlet i en database, der kan anvendes til at udvikle nye metoder eller validere præcisionen af de eksisterende modeller. Nye forbindelsers egenskaber kan beregnes og gemmes i databasen ved brug af værktøjet ProPred [1], der indeholder en række forskellige estimeringsmetoder og kan forudsige mange forskellige egenskaber. Programmet benytter grafisk repræsentation, så molekylstrukturen tegnes, mens egenskaberne beregnes.



Figur 2. Screenshot fra ProPred 3.5.

Generelt beregnes blandingsegenskaber ved brug af gruppebidragsmetoder, tilstandsligninger, GE-modeller eller en kombination af disse. Eksempelvis har UNIFAC-metoden [2] vist sig at være en hurtig og forholdsvis robust metode til at forudsige aktivitetskoefficienter i væskefaser.

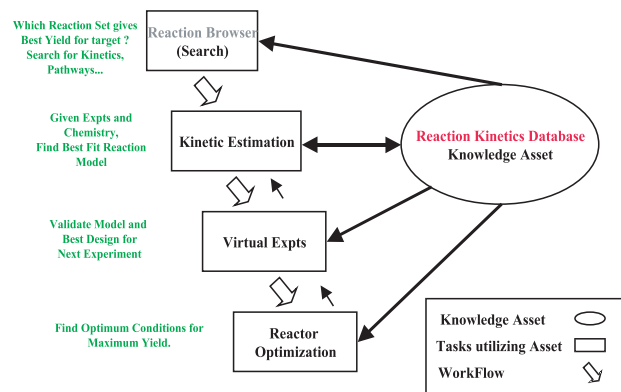


Figur 3. Screenshot fra Process Design Studio med et trekant-diagram for en trefase-separation, der viser destillationslinjer.

Når en passende model er identificeret for en given blanding, kan værktøjet Process Design Studio [1] beregne fase-diagrammer, azeotropiske punkter, residualkurver samt destillationsgrænser.

Procesdesign og -analyse

Udviklingen af nye processer eller optimering af eksisterende anlæg starter med reaktorsystemet. Målet er at identificere en effektiv eksperimentel plan og de optimale driftsbetingelser. For at sikre en realiserbar og reproducerbar løsning er der blevet udviklet en metode [3] til at assistere ved analysen af reaktive systemer og organisering af tilgængelige data.



Figur 4. Struktur af Reaction Analysis Studio (RAS).

Strukturen af RAS er opbygget analogt til kemikerens arbejdsgang i laboratoriet for på denne måde at bygge bro mellem kemikeren og kemiingeniøren. Kemikeren har fundet en mulig reaktionsvej til at fremstille et ønsket produkt. Desværre viser det sig ved de første eksperimenter, at der er f.eks. deaktivering af katalysatoren, parallelle og successive sidereaktioner etc. For at kunne revidere den eksperimentelle plan er det vigtigt at kunne sammenholde observationerne med den antagne reaktionsmekanisme. RAS indeholder et værktøj til bestemmelse af kinetiske parametre på basis af de data, kemikeren har målt. Herved identificeres den reaktionsmekanisme og –kinetik, der bedst beskriver de forhåndenværende data. Det næste eksperiment designs på det operationspunkt, hvor modellen forudsiger størst mulig produktivitet. Denne cyklus fortsætter, indtil kemikeren er overbevist om, at de observerede data svarer til reaktionshypotesen. Når modellen er blevet identificeret og eksperimentelt valideret, kan den benyttes til at udføre virtuelle eksperimenter, så laboratoriearbejdet minimeres.

Kemiske produktionsanlæg indeholder ud over de grundlæggende reaktorer også separationsprocesser til at oprense råstoffer og til at fjerne urenheder fra slutprodukter. Da mange traditionelle separationsprocesser er temmelig energikrævende, sker en stor del af tabet af tilgængeligt arbejde i disse separationsprocesser. En mere effektiv separation kan pga. lavere energiomkostninger, mindre etableringsomkostninger ved en ny produktion og mindre pladskrav være et væsentligt økono-

HOLDBARE VEJRBESTANDIGE ETIKETTER

Polyethylen til laserprintere

MÆRKNING AF KEMIKALIER



WWW.LABELHOUSE.DK

Bestil prøveark på www.labelhouse.dk og læs mere om de mange andre etiketter og stregkodeløsninger vi kan tilbyde til dine printere



Tlf. 5550 0075
Søgårdsvej 19 4160 Herlufmagle

misk incitament. Separationsprocesser omsætter mindst halvdelen af det termodynamiske arbejde i erhvervslivet, hvorfor udvikling af mere energieffektive teknologier kunne reducere industriens energiforbrug væsentligt.

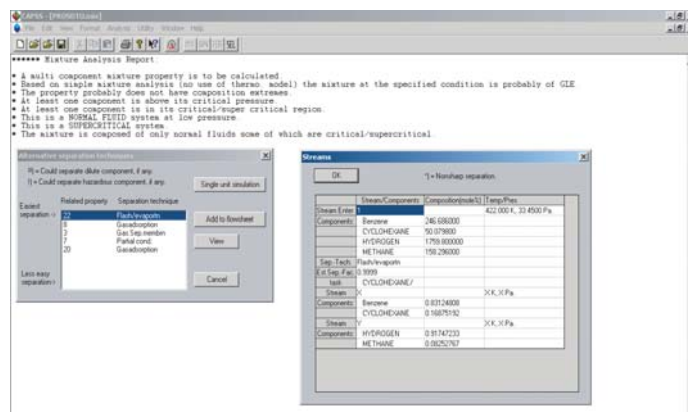
Technique	Feed	Agent	Equilibria	Products	Exploiting Difference in
Absorption (physical)	G	MSA	GLE	L,V	Solubility parameter, solubility
Adsorption (physical)	G/L	EA	GSE, LSE	G/L,S	Kinetic diameter, van der Waals volume, polarisability, dipolemoment
Azeotropic distillation	V,L	MSA	VLLE	L,V	Vapor pressure, azeotropes, solubility parameter
Condensation	V	ESA	VLE	L	Boiling point
Cryogenic distillation	V	ESA	VLE	L,V	Vapor pressure, heat of vaporization, boiling point
Crystallisation	L	ESA	SLE	L,S	Melting point, heat of fusion at melting point
Decanter	L	MSA	LLE	L,L	Solubility parameter
Desublimation	V	ESA	SVE	S,V	Triple point temperature and pressure
Distillation	V,L	ESA	VLE	L,V	Vapor pressure, heat of vaporization, boiling point
Extractive distillation	V,L	MSA	VLE	L,V	Vapor pressure, heat of vaporization, boiling point, solubility parameter
Flash operation	V,L	ESA	VLE	L,V	Vapor pressure, heat of vaporization, boiling point
Gas sep. membranes	G	EA	*	G,G	Critical temperature, van der Waals volume
Ion exchange	L	EA	SLE	L,S	Ion charge
Liquid-liquid extraction	L	MSA	LLE	L,L	Solubility parameter
Liquid membranes	L/G	EA	*	L,L/G,G	Solubility parameter, molar volume, radius of gyration, affinity to carrier
Microfiltration	L	EA	*	L,L	Size, molecular weight
Pervaporation	L	EA	*	L,V	Molecular volume, solubility parameter, dipolemoment
Stripping	L	ESA	GLE	L,G	Solubility parameter
Sublimation	S	ESA	SVE	S,V	Triple point pressure and temperature
Supercritical extraction	L	MSA	LLE	L,L	Solubility parameter, critical temperature, critical pressure
Ultrafiltration	L	EA	*	L,L	Size, molecular weight

Tabel. Separationsmetoder og separationsprincip.

I ovenstående tabel angiver MSA et masseseparationsstof, ESA et energiseparerende hjælpemiddel og EA et eksternt separations-hjælpemiddel, som f.eks. en membran. Endvidere er separationerne mærket med * hastigheds- og ikke kun ligevægtsbestemte. Man kan vælge systematisk mellem separationsprocesserne ved at bruge fundamentale relationer mellem stoffernes fysiske egenskaber og principperne for separationsprocesserne.

I metoden bruges på det laveste niveau nøjagtige stofdata til at vurdere, hvilke separationer der er mulige mellem de binære komponentpar i en blanding. På det højere niveau anvendes blandingsegenskaber til at vælge og foreslå en sekvens af mulige separationer. Ligeledes foreslås operationsbetingelser på det højere niveau. Er brugen af et separationshjælpemiddel hensigtsmæssig, vil det blive foreslået på dette niveau [4].

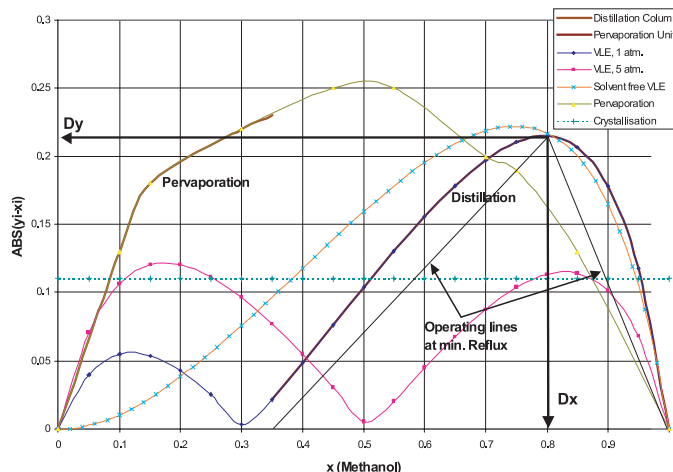
Vanskeligheden af en separation kan bedømmes ved at danne forholdet mellem de to nøglekomponenters principielle separationsparameter, dvs. den fysiske egenskab på hvilken separationen er baseret. For destillation er det damptryk, dvs. kogepunkt; mens det for krystallisation er smeltepunktet. Er forholdet meget forskelligt fra 1, fås en simpel separation. Dvs. ved at danne forholdene mellem forskellige principielle separationsparametre for de to nøglekomponenter kan man let vurdere, hvilken separation der vil være lettest. Ved blandinger med mange komponenter er det desuden muligt at foreslå, i hvilken rækkefølge separationerne bør gennemføres. Dvs. metoden kan også anvendes til at foreslå en hensigtsmæssig sekvens af enhedsoperationer. En række stofadskillelsesopgaver er specielt vanskelige, f.eks. når blandingerne indeholder azeotroper eller eutektiske blandinger. I disse tilfælde er det vigtigt at kunne vurdere andre separationer end destillation og krystallisation.



Figur 5. Screenshot fra CAPSS.

Computer Aided Process Synthesis Studio (CAPSS) er udelukkende baseret på sammenhængen mellem fysiske egenskaber, processyntese, procesdesign samt produktdesign. Værktøjet baserer sig på de overvejelser, der er beskrevet ovenfor. Det er en fordel at løse disse problemer ved brug af en integreret metode.

Grundlaget for alle separationsprocesser er tilstedeværelsen af en drivende kraft mellem to faser. Størrelsen af den drivende kraft giver en indikation af, hvor vanskelig separationen er og som følge deraf også en idé om energiforbruget. I erkendelse af den drivende krafts betydning er der udviklet en metode [5] til design og analyse af separationssystemer. Metoden er baseret på beregning af den drivende kraft, som værende koncentrationsforskellen mellem to faser. Herefter kan den drivende kraft plottes som funktion af sammensætningen i den ene fase.

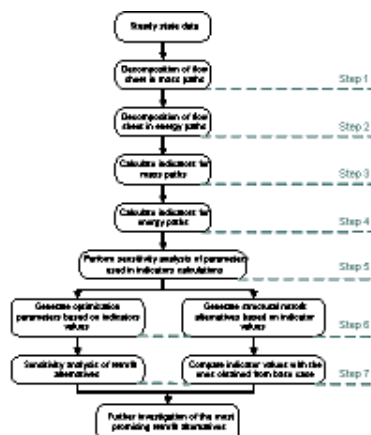


Figur 6. Drivende kraft-diagrammer.

I figur 6 præsenteres en række drivende kraft-diagrammer for forskellige enhedsoperationer, der bruges til separation af den azeotrope blanding af Methyl-Tertiær-Butyl-Ether (MTBE) og methanol. Herfra designes et separationsanlæg som under alle forhold udnytter den højeste drivende kraft, og som derfor bør være mest energieffektiv. I det konkrete tilfælde viser det sig at være en hybrid proces bestående af pervaporation efterfulgt af destillation. Sekvenser af destillationskolonner kan designes på samme måde. Her fastlægges placeringen af de binære komponentsplit af den drivende kraft. Splittet med den højeste drivende kraft foretages først og splittet med den laveste placeres sidst.

Mange designopgaver drejer sig om retrofit og optimering af eksisterende anlæg. Sådanne undersøgelser kan ofte være

meget komplicerede, idet processen er naturligt begrænset af de fysiske rammer, der er til stede. Derfor findes der ikke mange generelle retrofit designmetoder. De fleste metoder baseres på at betragte de enkelte procesenheder mhp. udskiftning eller optimering. Der er derfor brug for en mere systematisk metode til kortlægning og identificering af lovende alternativer.



Figur 7. Indikatoranalyse til brug ved retrofit.

I figur 7 ses en algoritme til analyse af flowsheets mhp. identificering af retrofit-alternativer. Metoden er baseret på en række indikatorer, som efter en dekomponering af anlægget i

masse- og energiruter beskriver, hvordan de enkelte procesenheder og kemiske komponenter påvirker økonomien. På basis af steady state simuleringsdata kan lovende retrofit-alternativer bestemmes, ligesom det kortlægges, hvor de største besparelspotentialer er.

Da metoden er baseret på simuleringsdata for et referencedesign kan metodikken også bruges ved design af nye processer. Endvidere arbejdes der intensivt med udvikling af nye indikatorer, der bl.a. kan bruges til vurdering af miljø- og sikkerhedsaspekter.

I Dansk Kemi nr. 12 følger en artikel, der beskriver produkt-design, samt hvordan anvendelsen af de integrerede metoder vil afkræfte myten om, at energi- og miljøhensyn altid medfører økonomisk tab.

Referencer

1. CAPEC (2002): »ICAS Version 5 – User Manual«, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark.
2. Fredenslund A., Gmehling J. & Rasmussen P. (1977): »Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC«, Elsevier, Amsterdam, Holland.
3. Hostrup M., Balakrishna S. (2001): »Systematic Methodologies for Chemical Reaction Analysis«, *Computer Aided Chemical Engineering* 9, Elsevier.
4. Jaksland, C.A., Gani R., Lien K. (1995): »Separation Process Design and Synthesis Based on Thermodynamic Insights«, *Chemical Engineering Science*, 50 pp. 511-530.
5. Bek-Pedersen E., Gani R., Levaux O. (2000): »Determination of Optimal Energy Efficient Separation Schemes based on Driving Forces«, *Computers and Chemical Engineering*, 24 (2-7), pp. 253-259

Følgende artikel er den anden i en serie på fire. De to næste artikler kan læses i Dansk Kemi nr. 11 og 12.

Sampling II - »the missing link« for analytisk kemi og kemometri

Før det analytiske laboratorium ser man ofte alvorlige brud på reglerne for korrekt prøvetagning. Teorien Om Sampling (TOS) kan anvendes til at undgå dette. Her gives et konkret eksempel på, hvordan optimal sampling kan udføres, f.eks. i forureningsundersøgelser

Af Kim H. Esbensen, kes@ave.au.dk, Lars Petersen, Casper Dahl, Hans Henrik Friis Pedersen, Lars P. Houmøller, Anvendt Kemometri, Analytisk Kemi og Sampling Forskningsgruppe (ACACSRG), Institut for Kemi og Anvendt Ingeniørvidenskab, Ålborg Universitet Esbjerg (AUE)

At primærsamplingen er betydningsfuld kan belyses vha. et eksempel, hvor myndighederne ønsker at karakterisere en række lagermiler, f.eks. i forbindelse med en miljøkortlægning. Det kan dreje sig om forurenede jord, recirkuleret byggemateriale, vejfyld, genbrugsmateriale el. lign. Hvilke kemiske stoffer, der ønskes kvantificeret, spiller også en rolle ved valget af samplingsstrategi, men ofte en forholdsvis underordnet rolle (tungmetaller vs. flygtige stoffer osv.). Det er dog altid vigtigt at være klar over, at forskellige analytter kan være ganske forskelligt fordelt i udgangsmaterialet.

Repræsentativ prøvetagning

Hvis samplingen er tvunget til at foregå på allerede oplagte

lagermiler, står man principielt i en 3-dim. situation. Myndighedernes krav til miljøkarakterisering af denne type materiale er i dag én analyse pr. 30 tons materiale - og helst som en blandingsprøve sammensat af fem individuelle delprøver. Der er ikke andre retningslinjer for, hvordan en prøve skal udtages for at være repræsentativ, f.eks. mht. subprøvernes geometriske fordeling, prøvetagningsdybde, prøvestørrelse osv. [1]. Det er her i primærsamlingsstadiet, at de fleste, og også største, samplingsfejl opstår. Dagens praksis resulterer f.eks. i, at en prøve på 2-5 kg udtages i felten (primærsampling) og herefter overlades til det analytiske laboratorium, der er ansvarlig for yderligere masseneddeling (sekundærsampling). Denne type »primærsampling« er fuldstændig kompromitteret, allerede