

# Višestruka stacionarna stanja u destilacijskoj koloni s razdjelnom stijenkom

---

**Novak-Bareković, Gabriela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:103086>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Novak-Bareković

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Novak-Bareković

VIŠESTRUKA STACIONARNA STANJA U DESTILACIJSKOJ KOLONI S  
RAZDIJELNOM STIJENKOM

MULTIPLE STEADY STATES IN A DIVIDING WALL COLUMN

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Igor Dejanović, izv. prof.dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Igor Dejanović, izv. prof. dr. sc.

Nenad Bolf, prof. dr. sc.

Domagoj Vrsaljko, izv. prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2020.

*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Igoru Dejanoviću na pomoći, savjetima i stručnom vodstvu pri izradi diplomskog rada te izdvojenom vremenu u ovim kritičnim trenucima. Hvala mojim prijateljima koji su bili uz mene tokom uspona i padova te mi uvijek čuvali leđa, mojem bratu koji je prolazio sve krizne trenutke sa mnom i bio mi konstantna podrška, mojoj maloj sestri koja me je uvijek nasmijavala i svojim čestitkama i poklonima mi uljepšavala svaki dan, a najviše hvala mojim roditeljima koji su beskrajno vjerovali u mene i moj uspjeh te nikada nisu preispitivali moje odluke iako su uložili sve što su mogli u moje školovanje kako bih jednoga dana imala puno bolji i lagodniji život. I na kraju hvala mojem dečku bez kojega ovaj rad ne bi ni postojao jer bio je uz mene u najgorem periodu gdje sam već bila spremna odustati od svega. Njegove riječi podrške i ohrabriranje motiviralo me je da nastavim s diplomskim studijem.*

## SAŽETAK

Tema diplomskog rada bila je pronalaženje i dokazivanje višestrukih stacionarnih stanja (VSS) unutar kolone s razdjelnom stijenkom (KRS) za tri produkta. Pretpostavka postojanja višestrukih stacionarnih stanja temelji se na termodinamičkoj ekvivalentnosti KRS-a Petlyukovoj koloni. Stoga su provedena mnoga istraživanja u pokušaju pronalaska različitih rješenja raspodjele kapljevine i pare za jednu pojnu smjesu pomoću kojih bi se dobili jednaki sastavi produkata pri konstantnim protocima proizvoda i refluksnom omjeru. Pronalaženje VSS-a vrlo je bitno za projektiranje i optimiziranje kolone s razdjelnom stijenkom.

Proračun KRS napravljen je koristeći 40 komponentnu smjesu iz postrojenja za katalitičko reformiranje Rafinerije nafte Sisak, koja se razdvaja na tri proizvoda. Broj komponenata u smjesi je sveden na 15 kako bi se pojednostavio proračun. Simulacija je napravljena pomoću simulacijskog softvera ChemCAD. Nakon toga provedena je studija osjetljivosti kako bi se provjerila ovisnost promjene masenog udjela benzena u pojedinim proizvodima o promjeni raspodjele kapljevine i pare.

Dobiveni podaci su obrađeni u programskom jeziku MATLAB te su izrađeni pripadajući konturni dijagrami. Izdvojene su konture koje odgovaraju traženim udjelima benzena u svakom proizvodu i prikazane na zajedničkom dijagramu. Utvrđeno je postojanje višestrukih stacionarnih stanja jer su dobivena dva jednaka rješenja, odnosno dva sjecišta na dijagramu, za dvije različite vrijednosti raspodjele kapljevine i pare pri jednakim radnim uvjetima i specifikacijama kolona.

**Ključne riječi:** kolona s razdjelnom stijenkom (KRS), višestruka stacionarna stanja (VSS), raspodjela kapljevine, raspodjela pare, simulacija, ChemCAD, studija osjetljivosti, konturni dijagram

## **ABSTRACT**

Subject of this master thesis is determining and proving the existence of multiple steady states (MSS) in a three-product dividing wall column (DWC). The existence of multiple steady states is assumed based on thermodynamic equivalency of DWC with Petlyuk column. A lot of research has been carried out in an attempt to find different solutions of liquid and vapor split ratio for one feed which would, as a result, obtain equal product compositions at constant product flow rates and reflux ratio. Finding multiple steady states is crucial for designing and optimization of a dividing wall column.

A 40 component mixture from the catalytic reforming plant of the Sisak Oil Refinery was taken as a case study. To simplify the simulation, the mixture was reduced to 15 main components. Column model was developed and studied using ChemCAD. Parametric sensitivity study was done in order to study the dependence of the change in the mass fraction of benzene in all three products with the change of the liquid and vapor split ratio.

The obtained data was analyzed in MATLAB programming language and the corresponding contour diagrams were made. Contours denoting target mass fractions of benzene in every product were selected from each chart, and shown in a single diagram. The existence of multiple steady states was determined because two equal solutions were obtained, i.e. there were two intersections on the chart, for two different values of liquid and vapor split ratio under equal operating conditions and column specifications.

**Key words:** dividing wall column (DWC), multiple steady states (MSS), liquid split ratio, vapor split ratio, simulation, ChemCAD, sensitivity study, contour chart

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>2</b>
2.1. Teorijske osnove destilacije.....	2
2.1.1. Ravnoteža para-kapljevina.....	3
2.1.2. Osnovni pojmovi destilacije.....	7
2.1.3. Destilacijski niz.....	9
2.1.4. Toplinski integrirane destilacijske kolone .....	12
2.2. Kolona s razdjelnom stijenkom (KRS).....	14
2.2.1. Konfiguracije KRS-a.....	15
2.2.2. Prednosti i nedostaci .....	17
2.2.3. <i>Short-cut</i> proračun i rigorozni modeli.....	18
2.2.3.1. Sekvencijalni modeli .....	19
2.2.3.1. a) <i>Pump around</i> model .....	19
2.2.3.1. b) Nizovi dviju kolona .....	20
2.2.3.1. c) Nizovi četiriju kolona .....	21
2.2.3.2. Simultani modeli .....	21
2.3. Višestruka stacionarna stanja (VSS).....	22
2.3.1. Otkriće VSS-a u destilaciji.....	22
<b>3. METODIKA (TIJEK PRORAČUNA) .....</b>	<b>24</b>
3.1. Sastav.....	24
3.2. Postavljanje simulacije .....	25
3.2.1. Rigorozni model.....	25
3.2.2. Specifikacija.....	26
3.3. Raspodjela kapljevine i pare.....	27
3.4. Provjera višestrukih stacionarnih stanja .....	27
3.4.1. Analiza osjetljivosti .....	27
3.4.2. Konturni dijagram .....	28
3.4.3. Pronalaženje sjecišta .....	29
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>31</b>
4.1. Rezultati osnovnog stanja.....	32
4.2. Rezultati analize osjetljivosti.....	34
4.3. Konturni dijagrami .....	41

4.4. Određivanje višestrukih stacionarnih stanja .....	43
4.4.1. Obrada konturnih dijagrama .....	43
4.4.2. Pronalaženje sjecišta .....	45
4.4.3. Simuliranje stacionarnih stanja .....	49
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>52</b>
<b>POPIS SIMOBILA .....</b>	<b>53</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>56</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>58</b>



## 1. UVOD

Destilacija je najzastupljeniji proces separacije kapljevitih smjesa te je stoga mnogi nazivaju „radnim konjem kemijske industrije“.[1] Zbog male termodinamičke djelotvornosti (oko 10 %) te velikih instaliranih kapaciteta, na procese destilacije otpada veliki udio potrošnje energije u kemijskoj procesnoj industriji. Prema podacima Ministarstva energetike Sjedinjenih Američkih Država, u SAD je instalirano preko 40 000 destilacijskih kolona koje troše oko 40 % ukupne energije potrebne za preradu nafte i zemnog plina u rafinerijama, te proizvodnju visokotonažnih (eng. *bulk*) kemikalija. Također, destilacijske kolone mogu biti visoke i preko 60 metara [4] te uz svu prateću opremu zahtijevaju velika investicijska ulaganja. Stoga je destilacija još uvijek predmet istraživanja mnogih znanstvenika, s ciljem da se ta tehnologija učini termodinamički djelotvornijom, održivom i investicijski prihvatljivijom. [1, 2, 3]

U industriji se često iz smjese većeg broja komponenata treba izdvojiti veći broj proizvoda visoke čistoće. To se ostvaruje povezivanjem destilacijskih kolona u nizove. Poznato je da za separaciju  $N$  čistih proizvoda, treba niz  $N-1$  konvencionalnih kolona, odnosno kolona s dva proizvoda – destilatom i proizvodom dna. Jedan od načina na koji se može ostvariti ušteda investicijskih i pogonskih troškova je primjena tzv.  $k$  kolona s razdjelnom stijenkom (KRS) gdje su kolone u nizu toplinski povezane i izvedene unutar jednog plašta. S obzirom na složenu izvedbu ovih kolona te veliku međuzavisnost upravljačkih veličina, moguća je pojava tzv. višestrukih stacionarnih stanja, kako ulaznih, tako i izlaznih, koja mogu imati utjecaj na projektiranje i na praktičan rad ovakvih kolona.

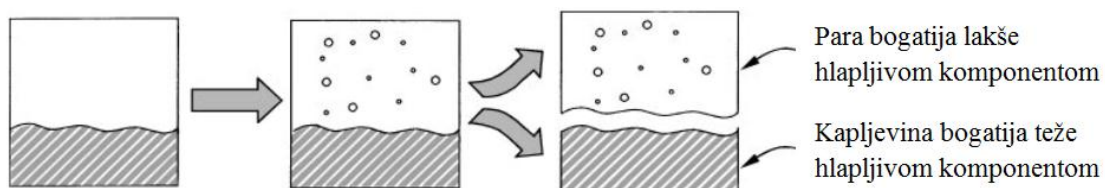
U ovom radu istraženo je postojanje ulaznih višestrukih stacionarnih stanja, odnosno pojave da se isti protoci i sastavi proizvoda mogu ostvariti s više kombinacija upravljačkih varijabli. [5]

Za simulaciju su korišteni stvarni podaci dobiveni od INA Rafinerije nafte Sisak iz postrojenja za katalitičko reformiranje. [2]

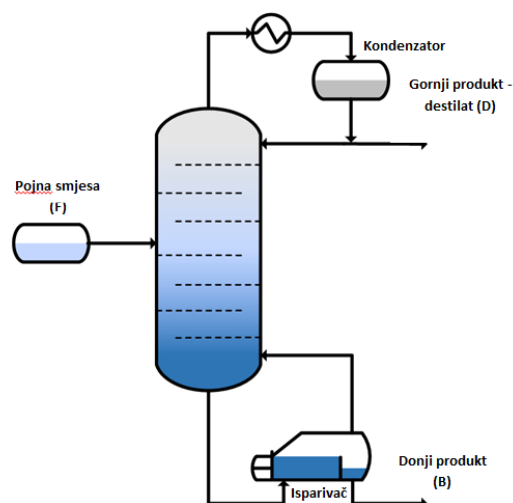
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Teorijske osnove destilacije

Destilacija je toplinsko-separacijski proces razdvajanja komponenata kapljevite pojne smjese ( $F$ ) na temelju različitih temperatura vrelišta,  $T_v$ , odnosno različite hlapljivosti komponenata. Vrelište pojne smjese ovisit će o koncentraciji prisutnih komponenti. Kako bi došlo do isparavanja komponenti, u proces je potrebno dovesti toplinu te se pri tome troši velika količina energije. Prilikom zagrijavanja, komponenta niže temperature vrelišta isparava te putuje prema vrhu destilacijske kolone gdje se kondenzira samostalno ili s pomoću kondenzatora, dok se komponenta niže temperature vrelišta zadržava na dnu kolone te ponovno zagrijava s pomoću isparivača kako bi se postigla željena čistoća produkata. Na vrhu kolone nastaje destilat ( $D$ ) obogaćen komponentom niže temperature vrelišta, a na dnu produkt obogaćen komponentom više temperature vrelišta. Postupak razdvajanja kapljevite pojne smjese na komponente procesom destilacije prikazan je na **slici 2.1.**, a shematski prikaz destilacijske kolone nalazi se na **slici 2.2.** [6, 7, 8, 9]



**Slika 2.1.** Prikaz razdvajanja kapljevite pojne smjese [7]



**Slika 2.2.** Shematski prikaz destilacijske kolone [9]

Općenito je najjeftiniji i ponekad jedini mogući način razdvajanja tvari, stoga je i najučestaliji proces separacije u pojedinim industrijskim granama. Usto je poprilično jednostavan i stabilan proces te su stečena mnoga znanja tijekom bogate povijesti korištenja destilacije. Široka primjena procesa moguća je zbog dobivanja produkta velike čistoće, razdvajanja pojne smjese s velikim rasponom koncentracija neovisno o čistoći smjese, te rada kolone pri velikom rasponu radnih protoka. [7, 8, 10]

Razlog tome utemeljen je na kinetičkim i termodinamičkim spoznajama. S kinetičkog stajališta, prijenos mase tvari u destilaciji ograničen je samo difuzijskim procesima u graničnim slojevima s obiju strana međufazne površine ukoliko nisu prisutni inertni koji bi umanjili maseni tok tvari. Budući da su u ostalim separacijskim procesima prisutni određeni inertni, destilacija ima potencijal velike brzine prijenosa tvari. S termodinamičkog stajališta, zbog već navedenog velikog utroška energije za zagrijavanje procesa, prosječna termodinamička djelotvornost procesa iznosi 10 % koja je, iako se čini iznimno malom, veća od većine danas poznatih procesa te se može poboljšati različitim modifikacijama. [8]

Sljedeći uvjeti povećavaju kompleksnost projektiranja i cijenu separacije:

1. razlika u relativnoj hlapljivosti komponenti manja je od 1,1 °C ili K;
2. potrebno je izdvojiti malu količinu tvari s visokim vrelištem pri čemu gotovo sva smjesa mora ispariti;
3. jedna od tvari termički je nestabilna čak i u uvjetima vakuuma;
4. pojna smjesa je korozivna ili jako prlja uređaj. [8, 10]

### **2.1.1. Ravnoteža para-kapljevina**

Proces destilacije zasniva se na faznoj ravnoteži para-kapljevina. Kako bi se postiglo stanje termodinamičke ravnoteže, potrebno je zadovoljiti osnovne zakone termodinamike: nulti zakon termodinamike, prvi zakon termodinamike te drugi zakon termodinamike. [1]

Prema nultom zakonu termodinamike temperatura parne i jedne ili više kapljevitihi faza jednake su u stanju termodinamičke ravnoteže (2.1):

$$T^L = T^V \quad (2.1)$$

gdje konvencijom slovo L označava kapljevitu fazu (lat. *liquidus*), a slovo V parnu fazu (lat. *vapor*).

Prvi zakon termodinamike povezuje se s bilančnim jednadžbama za tvar i energiju. Jednadžba bilance tvari koja opisuje višekomponentni sustav glasi (2.2):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^L + \sum_{i=1}^{nk} n_i^V \quad (2.2)$$

Slovo F označava sustav u cjelini, odnosno pojnu smjesu (eng. *feed*),  $nk$  brojnost komponenti, a  $n_i$  količinu tvari komponente  $i$ . Bilanca tvari može se postaviti i za svaku od  $nk$  prisutnih komponenti u obliku (2.3):

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V \quad (2.3)$$

gdje  $z_i$  označava molarni udio komponente  $i$  u čitavom sustavu,  $x_i$  u kapljevitj fazi, a  $y_i$  u parnoj. [1]

Proračun fazne ravnoteže provodi se iterativno, a konvergencija se očituje u izjednačavanju zbroja molarnih udjela komponenata s jedinicom. Bilance energije mogu se oblikovati na različite načine, ovisno o uvjetima u kojima se provodi uspostavljanje fazne ravnoteže. [1]

Prema drugom zakonu termodinamike, koji govori o spontanosti odvijanja procesa, izolirani sustav poprima maksimalni iznos entropije u stanju ravnoteže (2.4-2.5) iz čega slijedi sljedeći skup kriterija za jednokomponentni sustav (2.1), (2.6), (2.7), te za višekomponentni sustav (2.1), (2.6), (2.8), (2.9): [1]

$$S = \max \quad (2.4)$$

$$dS = 0; \quad (2.5)$$

$$p^L = p^V \quad (2.6)$$

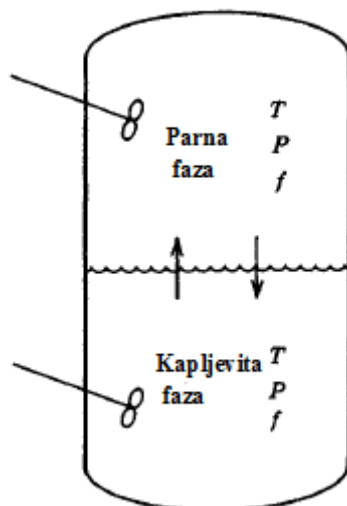
$$g^L = g^V \quad (2.7)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (2.8)$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.9)$$

Sustav doveden u stanje fazne ravnoteže prikazan **slikom 2.3.** opisuje se omjerom molarnog udjela komponente  $i$  u parnoj i kapljevitj fazi, odnosno koeficijentom raspodjele, ili tzv. K-vrijednosti (2.10): [1, 6, 7, 8]

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (2.10)$$



**Slika 2.3.** Parna i kapljevita faza u ravnotežnom stanju pri opisanom skupu kriterija

Ako je vrijednost visoka, komponenta  $i$  koncentriranija je u parnoj fazi, ako je niska u kapljevitij, te ako iznosi jedan, podjednako je podijeljena u objema fazama. [8]

Uspoređivanjem  $K$ -vrijednosti za dvije različite komponente  $i$  i  $j$  dobije se izraz za relativnu hlapljivost  $\alpha_{i,j}$  (2.11) koji definira jednostavnost separacije.

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.11)$$

Što je veća vrijednost  $\alpha_{i,j}$  lakše hlapljiva komponenta ima veću tendenciju ispariti pa je i separacija lakša, no ukoliko je relativna hlapljivost bliska jedinici, destilaciju je nemoguće izvesti. [1, 6, 7, 8]

Sustavi para-kapljevina dijele se na idealne i realne, odnosno neidealne. Idealni sustavi su oni kod kojih se parna faza pokorava Daltonovom zakonu parcijalnih tlakova (2.12), a kapljevita faza Raoultovom zakonu (2.13). Idealni sustavi nazivaju se i zeotropima. [1, 9]

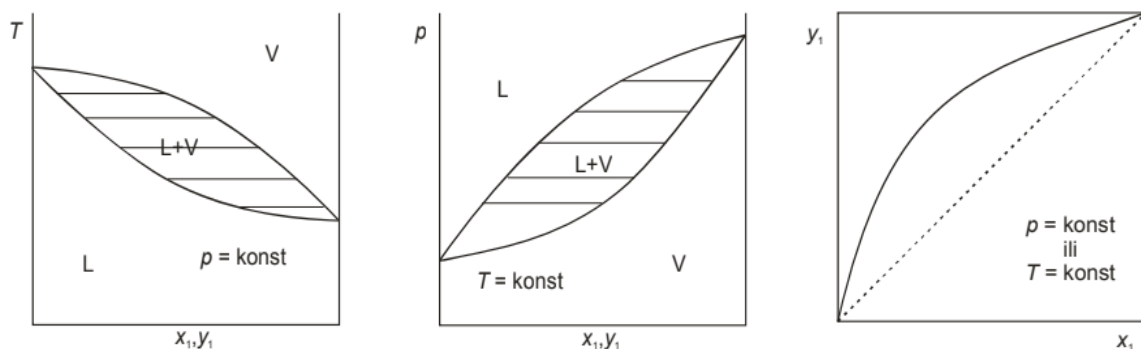
Kod neidealnih sustava dolazi do međudjelovanja molekula zbog utjecaja međumolekularnih sila pri čemu ponašanje kapljevine odstupa od Raoultovog zakona (2.13). Ako su privlačne sile među raznovrsnim molekulama manje od privlačnih sila među sličnim molekulama, molekule u smjesi drže se zajedno slabijim silama od onih za čistu kapljevinu te tada dolazi do endotermne ekspanzije volumena i povišenja tlaka para, tj. pozitivne devijacije od Raoultovog zakona. Ako su privlačne sile među raznovrsnim molekulama veće od privlačnih sila među sličnim molekulama, molekule se u smjesi drže zajedno jačim silama od onih za čistu kapljevinu, pa dolazi do egzotermne kontrakcije volumena i povišenja

temperature vrelišta, tj. negativne devijacije od Raoultovog zakona. Posljedica toga nastanak je azeotropne točke u kojoj su sastav parne i kapljevite faze jednaki, stoga se takvi sustavi nazivaju azeotropima. [1, 9]

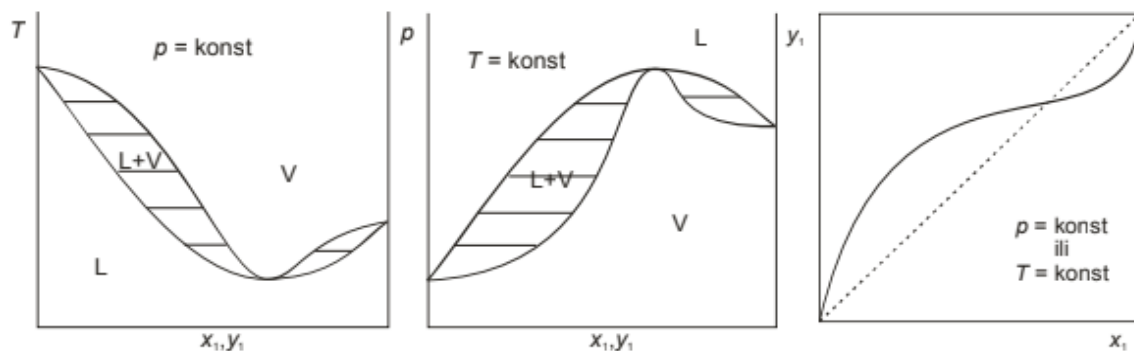
$$p_i = x_i \cdot p_i^0 \quad (2.12)$$

$$p_i = y_i \cdot p \quad (2.13)$$

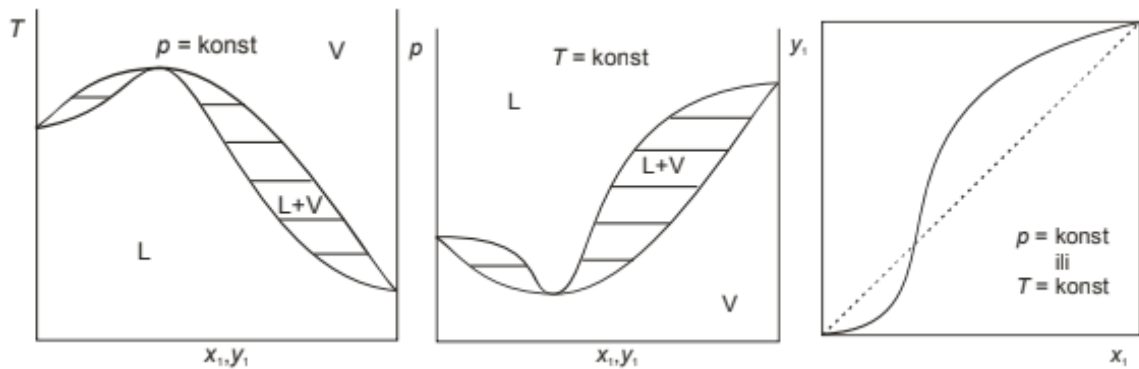
Grafički se prikazuju s pomoću faznih ili ravnotežnih dijagrama koji stavljaju u međusobnu ovisnost dvije od tri varijable binarnog sustava (sastav, temperatura i tlak), a to su T-x-y dijagram (dijagram vrenja) uz stalan tlak, p-x-y dijagram (dijagram tlaka) uz stalnu temperaturu te x-y dijagram (dijagram ravnoteže). Izgled faznih dijagrama ovisi o tome opisuju li se idealni (**Slika 2.4.**), realni s pozitivnim odstupanjem od Raoultovog zakona (**Slika 2.5.**) ili realni s negativnim odstupanjem (**Slika 2.6.**). [1,9]



**Slika 2.4.** T-x-y, p-x-y i x-y fazni dijagram za idealni sustav [1]



**Slika 2.5.** T-x-y, p-x-y i x-y fazni dijagram za realni sustav s pozitivnim odstupanjem od Raoultovog zakona [1]

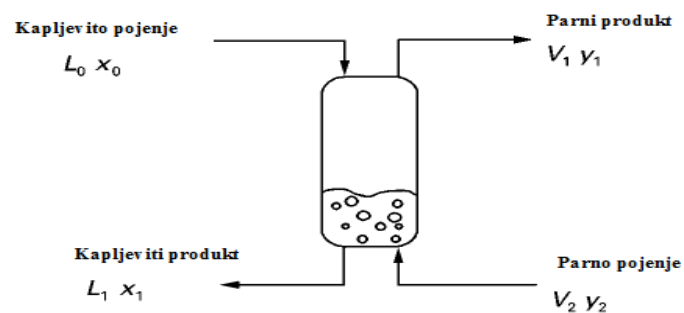


**Slika 2.6.** T-x-y, p-x-y i x-y fazni dijagram za realni sustav s negativnim odstupanjem od Raoultovog zakona [1]

### 2.1.2. Osnovni pojmovi destilacije

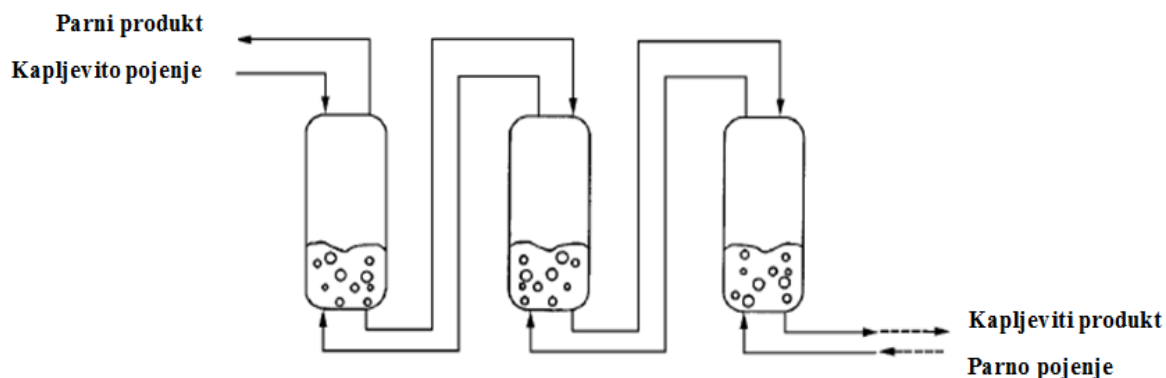
Osnovna je gradivna jedinica destilacijske kolone teorijski stupanj prikazan na **slici 2.7.** Kako bi stupanj bio idealan, potrebno je zadovoljiti sljedeće kriterije:

1. stupanj radi u stacionarnom stanju te sadrži najmanje dva produkta od kojih je jedan u parnoj fazi, a drugi u kapljevitost.
2. para i kapljevitina unutar stupnja u neprestanom su kontaktu te su idealno mješljive.
3. parna faza obogaćena lakše hlapljivom komponentom i kapljevita faza obogaćena teže hlapljivom komponentom na izlazu su u ravnoteži. [7, 8]



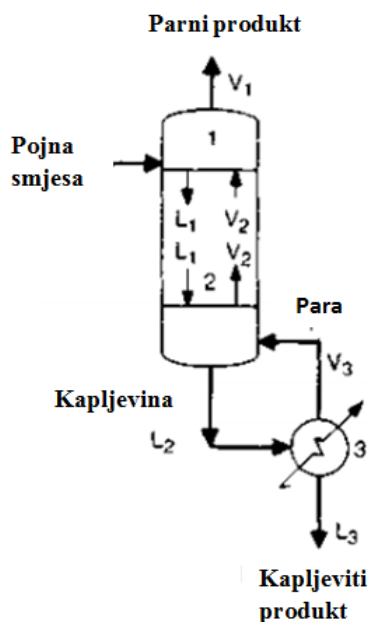
**Slika 2.7.** Shematski prikaz idealnog teorijskog stupnja [7]

No, razdvajanje na jednom teorijskom stupnju ograničeno je, stoga, kako bi se postigla veća čistoća produkata, teorijski stupnjevi unutar destilacijske kolone povezuju se u kaskadni niz prikazan na **slici 2.8.** za koji vrijede gore navedeni kriteriji.

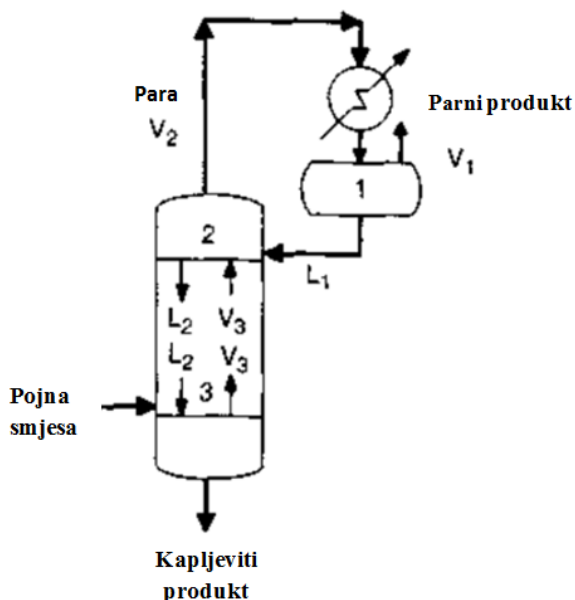


**Slika 2.8.** Shematski prikaz idealnog kaskadnog niza [7]

Unutar destilacijske kolone odvijaju se dva procesa: stripiranje koje se odvija u koloni ispod ulaza pojne smjese te rektifikacija koja se odvija iznad ulaza pojne smjese. Stripiranje podrazumijeva koncentriranje teže hlapljive komponente u kapljevine na način da para vraćena u proces na dnu kolone isparava lakše hlapljivu komponentu. Kako bi se postigao povratni tok pare, potrebno je osigurati refluks dna (eng. *boilup*) tj. dovesti toplinu dijelu kapljevine na dnu kolone (**Slika 2.9.**). Suprotno tomu, rektifikacija je proces koncentriranja lakše hlapljive komponente u pari s pomoću refluksa kapljevine koja se dobiva hlađenjem pare na vrhu kolone (**Slika 2.10.**). [8]



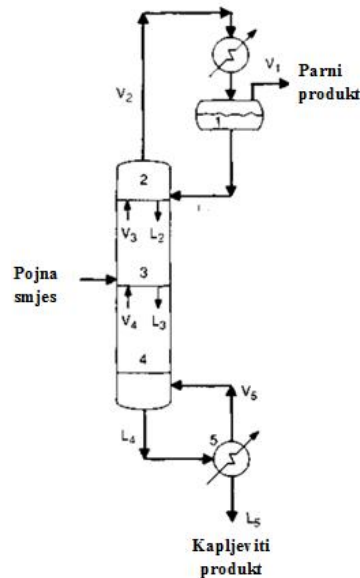
**Slika 2.9.** Shematski prikaz stripiranja [8]



**Slika 2.10.** Shematski prikaz rektifikacije [8]



Povezivanjem tih dvaju procesa unutarnjim pretokom dobiva se proces frakcioniranja gdje se u teorijskim stupnjevima iznad ulaza pojne smjese odvija rektifikacija, a u stupnjevima ispod stripiranje (Slika 2.11.). [8]



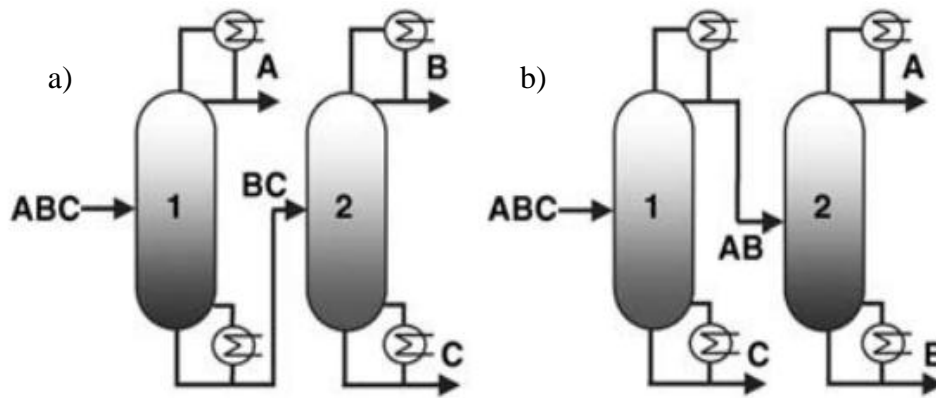
Slika 2.11. Shematski prikaz frakcioniranja [8]

### 2.1.3. Destilacijski niz

Ako je unutar procesa potrebno razdvojiti više od dva produkta, potrebno je kreirati destilacijski niz. Za separaciju P produkata u teoriji je potrebna P-1 kolona s dvama izlaznim proizvodima. Povećavanjem broja proizvoda, eksponencijalno se povećava i mogućnost kreiranja različitih destilacijskih nizova prema jednadžbi (2.14). [7, 11, 12]

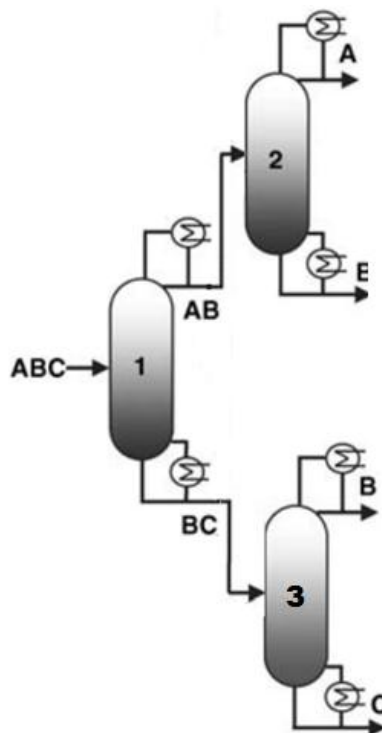
$$N_s = \sum_{j=1}^{P-1} N_j N_{P-j} = \frac{[2(P-1)]!}{P!(P-1)!} \quad (2.14)$$

Takvi nizovi učestali su u industriji, ponajviše za trokomponentne sustave zbog jednostavnosti izvedbe te mogućnosti dobivanja željene čistoće produkta. Za izradu destilacijskog niza trokomponentnog sustava ABC, kod kojega komponenta A ima najnižu temperaturu vrelišta, a komponenta C najvišu, potrebne su dvije kolone. S pomoću njih moguće je izraditi dvije različite izvedbe niza: direktni niz (Slika 2.12. a)) te indirektni (Slika 2.12. b)). [7, 11, 13, 14]



**Slika 2.12.** a) Shematski prikaz direktnog niza b) Shematski prikaz indirektnog niza [16]

Uvođenjem treće kolone dobije se takozvani *sloppy*-niz (**Slika 2.13.**). Izvedba ovisi o udjelima pojedinih komponenata u smjesi, željenom produktu, čistoći produkata te razlici u temperaturama vrelišta pojedinih komponenti. [11, 15, 17, 18]



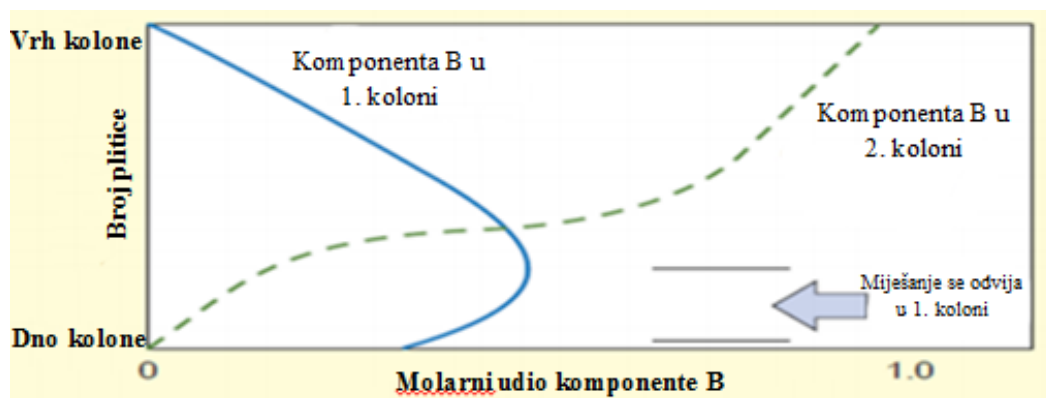
**Slika 2.13.** Shematski prikaz *sloppy*-niza

Direktni niz podrazumijeva razdvajanje lako hlapljive komponente A na vrhu prve kolone, dok preostala smjesa BC na dnu kolone prelazi u drugu kolonu gdje se zatim razdvaja. Takav niz primjenjuje se kada se u smjesi nalazi veliki udio komponente A (čak do 80 %) te kada je razlika u vrelištima između komponente B i C mnogo manja nego između A i B. [7, 11, 14]

Kod indirektnog niza na dnu prve kolone izdvaja se teže hlapljiva komponenta C, dok se smjesa AB s vrha kolone razdvaja u sljedećoj destilacijskoj koloni. Primjenjuje se kad je smjesa bogata komponentom te ako komponente A i B imaju bliže vrijednosti relativnih hlapljivosti od B i C. Važno je da druga kolona radi pri manjem tlaku kako bi se omogućio prijelaz pare iz prve kolone bez dodatnih troškova kompresora. [7, 14]

*Sloppy*-niz nekonvencionalan je niz i primjenjuje se kada u smjesi prevladava srednje hlapljiva komponenta B te kada su male razlike relativnih hlapljivosti među komponentama. Također se primjenjuje kada je proces potrebno voditi na niskim temperaturama. Kako je navedeno, sastoji se od triju kolona gdje se u prvoj odvija podjela na smjesu AB na vrhu te smjesu BC na dnu kolone, iz čega proizlazi naziv *sloppy*. U sljedećim dvjema kolonama odvija se podjela ulaznih smjesa na komponente gdje se u svakoj na izlazu nalazi komponenta B. Uvođenjem parcijalnog kondenzatora u prvu kolonu pospješuje se razdvajanje. S obzirom na to da sadrži kolonu više od konvencionalnih nizova te svaka kolona sadrži vlastiti isparivač i kondenzator što čini ukupno šest izmjenjivača topline, investicijski troškovi znatno su veći, ali se ušteda postiže na energetskej razini jer se u svakoj koloni odvija najmanje zahtjevana separacija. *Sloppy*-niz osnova je za toplinski integrirane kolone, te kasnije kolonu s razdjelnom stijenkom. [13, 14]

Glavni je nedostatak gore navedenih jednostavnih destilacijskih nizova nepovratno miješanje komponenti pri dnu prve kolone što znatno utječe na termodinamičku djelotvornost. Srednje hlapljiva komponenta B postiže maksimalnu čistoću nekoliko plitica iznad dna kolone, no kako raste koncentracija teže hlapljive komponente C, ona razrjeđuje komponentu B čiji se koncentracijski profil smanjuje kako se proces približava dnu. Takva onečišćena komponenta B ne može se izdvojiti iz procesa (**Slika 2.14.**). [11, 14]



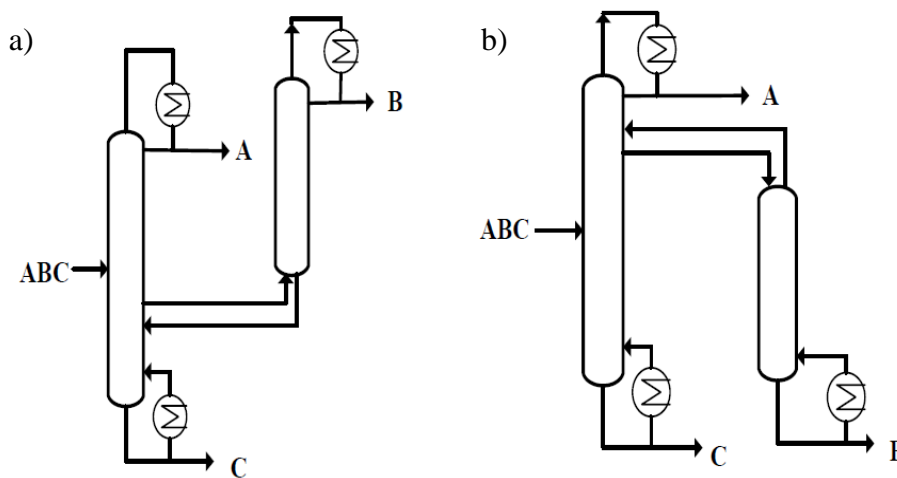
**Slika 2.14.** Koncentracijski profil komponente B u destilacijskom nizu s dvije kolone [11]

#### 2.1.4. Toplinski integrirane destilacijske kolone

Kako bi se izbjeglo miješanje te smanjio utrošak topline, uvode se toplinski integrirane destilacijske kolone povezane toplinskim vezama na različitim mjestima unutar kolone. Takvi nizovi sadrže dvije destilacijske kolone čime se smanjuju i investicijski troškovi. Ovisno o konfiguraciji, mogu se izostaviti i određeni izmjenjivači topline. [13, 14]

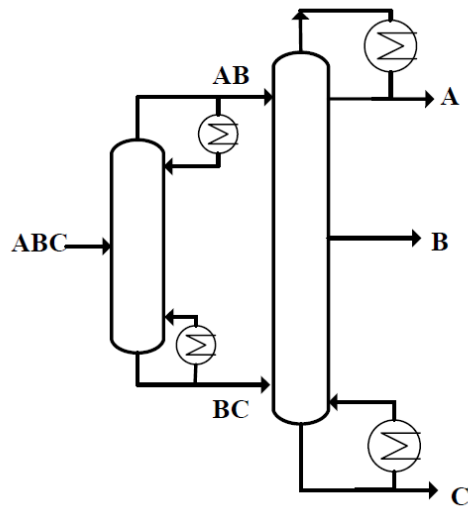
Najjednostavniji su oblici toplinski integriranih destilacijskih kolona konfiguracija s bočnim rektifikatorom koja ne sadrži dodatni isparivač u drugoj koloni (**Slika 2.15. a**) te s bočnim striperom koja ne sadrži dodatni kondenzator (**Slika 2.15. b**) poznate kao djelomično toplinski integrirane destilacijske kolone. Kod takvih izvedbi dodatni bočni tok iznad ili ispod otvora za pojenje odvodi se u drugu kolonu koja je s prvom povezana toplinskim vezama. Unutar druge kolone stripiranjem, odnosno rektifikacijom, srednje hlapljiva komponenta B razdvaja se, a preostala komponenta vraća se natrag u prvu kolonu. Najčešće su primjenjivane u rafinerijskoj destilaciji. [13, 14]

Sljedeća je konfiguracija niz s predfrakcionatorom (**Slika 2.16.**). Izvedena je iz *sloppy*-niza zamjenom isparivača i kondenzatora toplinskom vezom, što omogućuje razdvajanje unutar dviju kolona. Predfrakcionator je prva kolona u kojoj dolazi do podjele pojne smjese na dva toka, AB na vrhu i BC na dnu koji zatim ulaze u glavnu kolonu. U gornjem dijelu glavne kolone dolazi do razdvajanja komponenti A i B, a na dnu komponenti B i C. Komponenta A odvaja se na vrhu kolone, C na dnu, a B iz oba razdvajanja miješa se nasred kolone te se odvaja kao bočni tok. [13, 14]



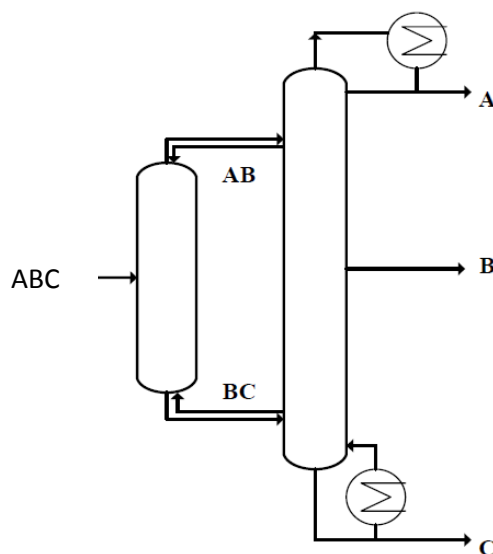
**Slika 2.15.** Shematski prikaz djelomično toplinski integriranih kolona:

a) s bočnim rektifikatorom; b) s bočnim striperom [14]



**Slika 2.16.** Shematski prikaz niza s predfrakcionatorom [14]

Uklanjanjem kondenzatora i isparivača na predfrakcionatoru dobiva se konfiguracija prikazana na **slici 2.17**. Predstavljena je 1965. godine, a naziv je dobila prema Petlyuku. S obzirom na to da sadrži samo jedan isparivač i kondenzator, naziva se i potpuno integriranom toplinskom kolonom. U predfrakcionatoru odvija se oštar rez između komponenata A i C, dok se komponenta B ravnomjerno raspodjeljuje između tih dvaju produkata. Takvim povezivanjem znatno se smanjuju gubici pri destilaciji i povećava se termodinamička djelotvornost te se energetske troškovi mogu smanjiti do 45 %, jer se toplina pare koristi za grijanje, odnosno kapljevinu za hlađenje u predfrakcionatoru. [11, 13, 14]

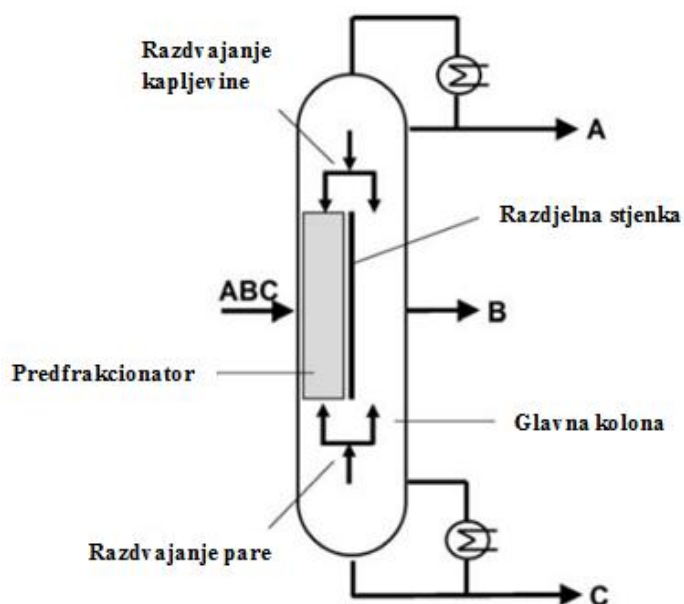


**Slika 2.17.** Shematski prikaz Petlyukove kolone [14]

## 2.2. Kolona s razdjelnom stijenkom (KRS)

Nakon mnogo različitih patenata koji datiraju čak iz 1930-ih od kojih se najviše izdvajaju pokušaji zaposlenika Standard Oil Companyja, 1985. godine u BASF-ovom postrojenju u Ludwigshafenu, u Njemačkoj, izgrađena je prva kolona s razdjelnom stijenkom, KRS (eng. *Dividing Wall Column*, DWC), kao daljnji napredak u termalnoj integraciji kolona. Dobivena je iz Petlyukove kolone povezivanjem predfrakcionatora i glavne destilacijske kolone u jednu kolonu razdvojenu vertikalnom razdjelnom stijenkom. Termodinamički je istovjetna Petlyukovoj koloni, ako se zanemari prijenos topline preko stijenke. [11, 13, 14, 15]

Kako je već navedeno, KRS je karakteristična jer se sastoji od jedne kolone u kojoj se nalaze dvije podjednake sekcije: sekcija predfrakcionatora i sekcija glavne kolone odvojene vertikalnom stijenkom, a ima mogućnost separiranja triju ili više različitih produkata (**Slika 2.18.**). Koristi se ukoliko pojna smjesa ima molni udio komponente B veći od 20 %, preporučljivo pri molnim udjelima 60-70 % ili ako je potrebna velika čistoća bočnog proizvoda srednje hlapljive komponente B. Pojna smjesa ulazi u sekciju predfrakcionatora gdje zbog razdjelne stijenke dolazi do oštrog razdvajanja komponente A i dijela komponente B, koji preko stijenke idu u rektifikacijsku sekciju te komponenta C i dijela B, koji ispod razdjelne stijenke idu u sekciju stripiranja glavne kolone. Takvo razdvajanje na početku procesa omogućuje nemiješanje komponenata A i C te osigurava veću čistoću produkta. [11, 13, 14, 15]



**Slika 2.18.** Shematski prikaz kolone s razdjelnom stijenkom [12]

Prva BASF-ova kolona bila je ispunjena pliticama te je do danas instalirano 70-ak istovjetnih unutar BASF-ovih postrojenja diljem svijeta. Prva KRS koja se pojavila izvan okvira BASF-a izgrađena je tek 2000-ih u Sasolovom postrojenju u Južnoafričkoj Republici te je ujedno i prva KRS ispunjena pliticama. Plitice i punila fiksiraju se na razdjelnu stijenku. Potrebno je voditi brigu oko stijenke ovisno o tome koriste li se plitice ili punila. Kolone s pliticama (**Slika 2.19. a**) jednostavnije su izvedbe jer se pretežno fiksiraju za zavarenu stijenku koja osigurava stabilnost kolone. Kod kolone s punilima (**Slika 2.19. b**) teže je zavariti stijenku te treba voditi računa da punilo ne dodiruje plašt kolone kako ne bi došlo do prekomjernog protoka kapljevine. Proces je pojednostavljen uvođenjem stijenki koje nije bilo potrebno zavariti, što je povećalo upotrebu KRS-a u industriji. [13, 14, 16]

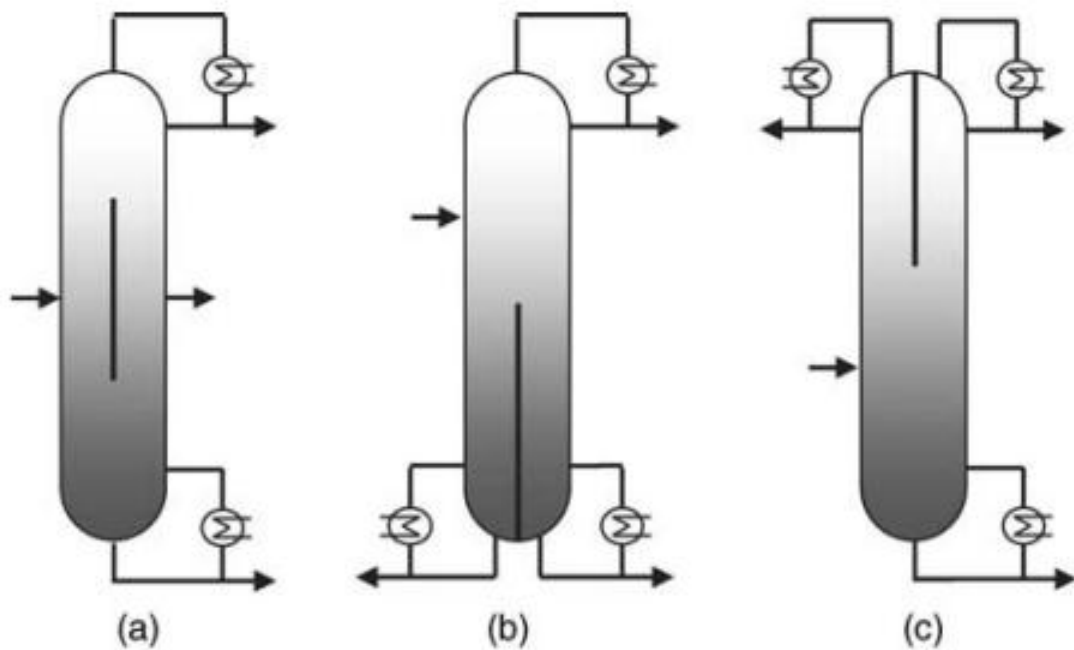


**Slika 2.19.** Unutrašnjost kolone s razdjelnom stijenkom:

a) ispunjena pliticama; b) ispunjena punilima [17,18]

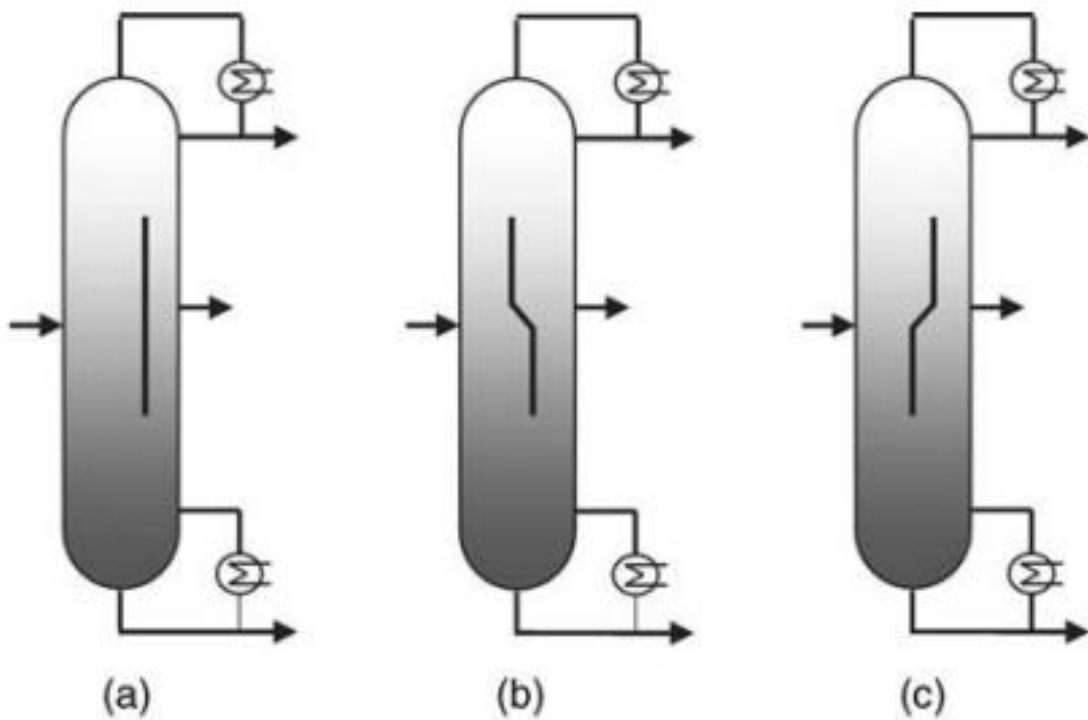
### 2.2.1. Konfiguracije KRS-a

Za trokomponentni sustav ABC koriste se dvije konfiguracije. Prva je konfiguracija uobičajena konfiguracija s razdjelnom stijenkom smještenom nasred kolone koja se širi iznad i ispod ulaza pojne smjese (**Slika 2.20. a**). Patentirao ju je zaposlenik Standard Oila, R. O. Wright 1949. godine. Manje učestalu kolonu s pomaknutom stijenkom patentirao je Monro 1938., a prvi je put izgrađena 2004. godine. Postoje dvije varijante kolone: kolona s razdjelnom stijenkom na dnu i povezanim vrhom (**Slika 2.20. b**) te kolona s razdjelnom stijenkom na vrhu i povezanim dnom (**Slika 2.20. c**). One su ekvivalenti kolonama s bočnim striperom ili rektifikatorom te su manje energetske učinkovite od prve konfiguracije. [14, 15, 16]



**Slika 2.20.** Osnovne konfiguracije kolone s razdjelnom stijenkom [16]

Također, stijenku je moguće postaviti dalje od sredine (**Slika 2.21. a**) ili dijagonalno (**Slika 2.21. b** i **c**).



**Slika 2.21.** Različite modifikacije stijenke [16]



### 2.2.2. Prednosti i nedostaci

Ključna je prednost KRS naspram konvencionalne destilacije smanjenje investicijskih i pogonskih troškova za oko 30 % zbog korištenja samo jedne kolone s dvama izmjenjivačima topline (kondenzator i isparivač). U prilog tome ide i činjenica da je za instalaciju potrebno do 40 % manje prostora nego za instalaciju dviju kolona, te je potrebna manja dužina cjevovoda i električnih vodova. Ušteda se postiže i na energetske planu gdje se zbog korištenja topline pare za grijanje, odnosno korištenja kapljevine za hlađenje utrošak dovedene topline smanjuje i do 45 %. Što se tiče samog procesa, raspodjela kapljevine je ravnomjernija po pliticama, nego u konvencionalnoj destilaciji. [14, 16]

Također, postižu najveću termodinamičku učinkovitost u smjesama s velikim udjelom srednje hlapljive komponente te kada je potrebno dobiti srednje hlapljivi produkt velike čistoće. Jedan je od razloga taj što ne dolazi do miješanja srednje i teže hlapljive komponente. Pogodne su i za procese osjetljive na promjene temperature jer produkt samo jednom isparava u isparivaču. Važno je naglasiti kako je moguće konvencionalnu kolonu preurediti ugradnjom razdjelne stijenke unutar plašta te se time izbjegava nepotreban trošak nove kolone i smanjuje otpad. Stoga se nove tehnologije mogu uvesti u postrojenje bez mijenjanja postojeće strukture. [11, 14]

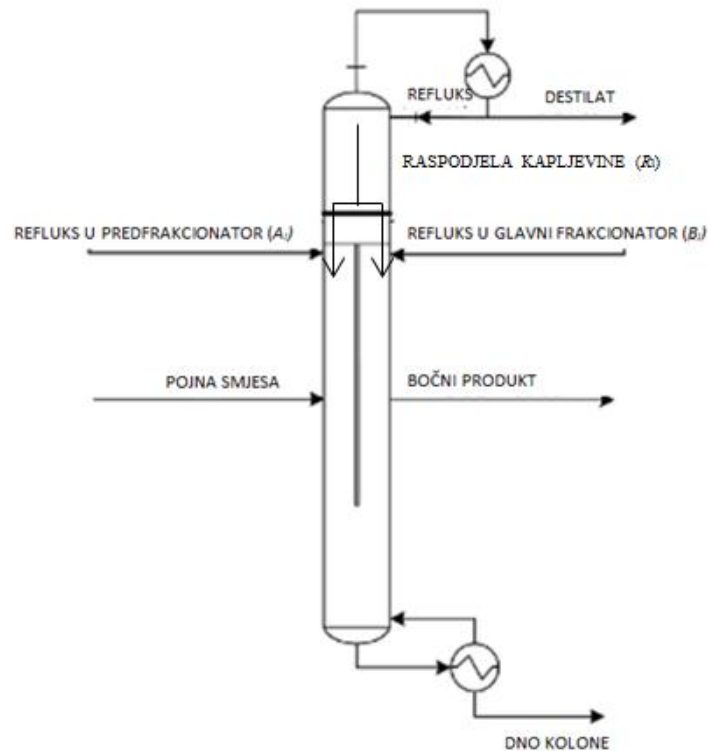
Unatoč brojnim prednostima KRS-a, postoje i situacije kada je poželjnije odabrati dvije kolone. Jedna od njih je činjenica da imaju samo jedan kondenzator koji radi na najnižoj mogućoj temperaturi i jedan isparivač koji radi na najvišoj mogućoj temperaturi dok kod dviju kolona postoje isparivač i kondenzator srednje temperature na kojima se može pohraniti dio toplinske dužnosti. Nedostatak je i rad na samo jednom tlaku u svim sekcijama kolone što ograničava raspon radne temperature te postoji mogućnost pojave degradacije i polimerizacije. Također, zbog potrebnog dodatnog prostora unutar kolone, KRS su znatno šire i više od ekvivalentnih kolona te se za neke procese kolona ne može izgraditi zbog konstrukcijskih ograničenja. Problem se može riješiti korištenjem vrlo učinkovitih plitica koje se mogu postaviti na samo 300 mm razmaka i time smanjiti potrebne dimenzije kolone. Uz sve to, kod dizajniranja KRS-a postoji veliki broj stupnjeva slobode što otežava detaljnije proračune te najmanji poremećaj može uzrokovati nestabilnosti u radu. [11, 19]

Uz postojeće stupnjeve slobode u konvencionalnoj destilaciji, KRS sadrži dodatna dva stupnja: raspodjela kapljevine preko razdjelne stijenke  $R_1$  (jednadžba 2.15) te raspodjela pare ispod razdjelne stijenke  $R_v$  (jednadžba 2.16). [20]

$$R_l = \frac{Al}{Al + Bl} \quad (2.15)$$

$$R_v = \frac{Av}{Av + Bv} \quad (2.16)$$

Gdje  $A_l$ , odnosno  $A_v$  predstavljaju refluks u predfrakcionator, a  $B_l$ , odnosno  $B_v$  refluks u glavni frakcionator. Tok kapljevine prikazan je na **slici 2.22**. [20]



**Slika 2.22.** Tok kapljevine unutar KRS-a

Do danas je izgrađeno preko 100 KRS-a koje većinom pripadaju tvrtkama kao što su BASF, Montz, Linde AG, UOP i slično. [19] Unatoč značajnom porastu spram 1980-ih, trebat će vremena i istraživanja kako bi nadmašile 40 000 konvencionalnih destilacijskih kolona. [20]

### 2.2.3. Short-cut proračun i rigorozni modeli

Početne pretpostavke za parametre KRS-a moguće je odrediti s pomoću Fenske-Underwood-Gillilandova sustava jednadžbi (FUG). Fenskeov izraz koristi se za nalaženje minimalnog broja teorijskih stupnjeva pri totalnom refluksu, Underwoodove jednadžbe za nalaženje refluksnog omjera pri beskonačnom broju plitica, a Gillilandov izraz za nalaženje broja ravnotežnih stupnjeva pri nekom refluksnom omjeru većem od minimalne vrijednosti.

Uvođenjem Kirkbrideovom jednadžbom za izračunavanje pojnog stupnja, najčešće sustav prelazi u FUGK. [2]

Triantafyllou i Smith predložili su prvu *short-cut* metodu za KRS s trima proizvodima temeljenu na FUGK sustavu jednadžbi. KRS su aproksimirali *sloppy*-nizom prikazanim na **slici 2.13.** koji se sastoji od predfrakcionatora te gornje i donje kolone s bočnim proizvodom, gdje su izjednačeni protoci pare na vrhu donje, te na dnu gornje kolone. [2]

Halvorsen i Skogestad predlažu korištenje dijagrama minimalnog protoka pare ili  $V_{min}$  dijagrama.  $V_{min}$  dijagram predstavlja grafički prikaz potrebnog protoka pare i destilata za željeni iscrpak ključnih komponenata iz kojega se očitavaju protoci pare i kapljevine potrebni u pojedinim sekcijama kolone. Temelji se na Underwoodovim jednadžbama za određivanje minimalnog protoka pare. Prema već spomenutoj Fenksovoj jednadžbi, određuje se broj plitica kao dvostruko veći broj minimalnog broja plitica u svakoj sekciji. [2]

Nakon određivanja *short-cut* modela potrebno je simulirati neki od rigoroznih modela KRS-a u stacionarnom stanju, koristeći simulacijske softvere kao što je ChemCAD.

#### 2.2.3.1. Sekvencijalni modeli

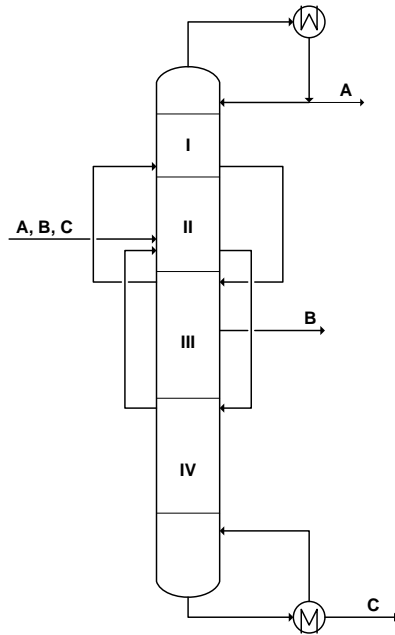
Takvi simulatori još uvijek nemaju uveden KRS. Umjesto toga, modelira ga se kao ekvivalentni niz jednostavnih kolona na načine navedene u nastavku.

##### 2.2.3.1. a) *Pump around* model

KRS za tri proizvoda može se modelirati s pomoću jedne kolone (**Slika 2.23.**), u kojoj su različite sekcije KRS-a smještene jedna iznad druge. Korištenjem zaobilaznih tokova na odgovarajućim mjestima ostvaruju se potrebni protoci i sastavi tokova pare i kapljevine. [2]

Prednost modela je jednostavnost proračuna te činjenica kako se kao specifikacija kondenzatora i isparivača može upotrijebiti željeni iscrpak ključne komponente.

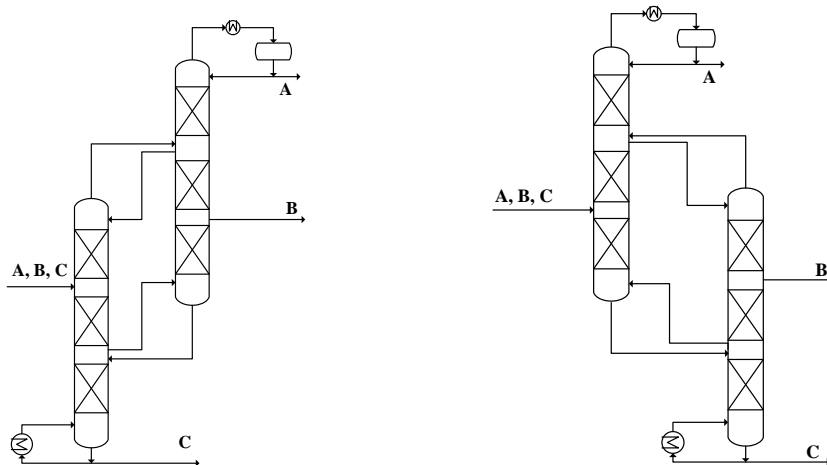
Nedostatak je problem s konvergencijom, jer se na dvama mjestima u modelu para, odnosno kapljevina, u potpunosti „odvodi“ s plitice. [2]



**Slika 2.23.** *Pump-around* model KRS za 3 proizvoda [2]

2.2.3.1. b) Nizovi dviju kolona

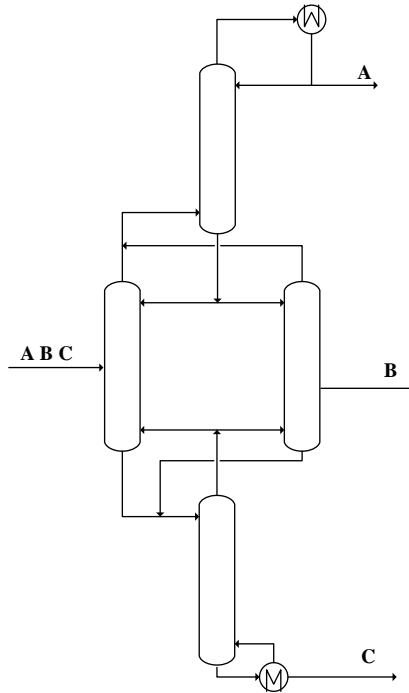
Postoji nekoliko nizova dviju kolona koji su termodinamički jednaki KRS-u za tri proizvoda. Neki od primjera prikazani su na **slici 2.24**. Takve je modele jednostavnije specificirati od *pump-around* modela i lakše je analizirati rezultate dobivene nakon simulacije. [2]



**Slika 2.24.** Nizovi konvencionalnih destilacijskih kolona ekvivalentnih KRS-u za tri proizvoda [2]

### 2.2.3.1. c) Nizovi četiriju kolona

Model prikazan na **slici 2.25.** predstavlja najbolju simulaciju KRS-a, ali je najteži za inicijalizaciju i konvergira sporije od modela s jednom ili dvjema konvencionalnim kolonama. U diplomskom radu korištena je takva simulacija za proračun. [2]



**Slika 2.25.** Niz od četiriju kolona ekvivalentan KRS-u za 3 proizvoda [2]

Prednost konfiguracije s četirima kolonama je ta što se svaka sekcija kolone može zasebno specificirati te se dijeljenjem struja pare i kapljevine upravlja modulima koji su izvan samih modela kolona. Time je pojednostavljeno dimenzioniranje u kasnijoj fazi rada. [2]

### 2.2.3.2. Simultani modeli

Kaibel predlaže korištenje modela s trima kolonama prikazanog na **slici 2.13.**, koji se rješava simultano inverzijom matrice. Prema autorima, takav model konvergira puno brže od uobičajenih sekvencijalnih. [2]

### 2.3. Višestruka stacionarna stanja (VSS)

Pojava višestrukih stacionarnih stanja učestala je u kemijskom inženjerstvu. Najznačajnije su tzv. S-krivulja kod egzotermnih reaktora te pojave u destilacijskim kolonama. [21]

Višestruka stacionarna stanja u destilaciji podrazumijevaju više različitih varijanti izlaznih varijabli za jednake ulazne varijable, primjerice, u koloni određenog dizajna za pojnu smjesu zadanog protoka i zadanih operacijskih parametara u stacionarnom stanju mogu se dobiti različiti udjeli produkata, tj. različiti profili kolone. [22, 23]

Pri dizajniranju, projektiranju i vođenju kolone uz dinamička svojstva važno je poznavati postoje li višestruka stacionarna stanja u sustavu, koja su to stanja, te odabrati ono najmanje optimalno kako bi se svako moguće stanje uspješno provesti. [19]

#### 2.3.1. Otkriće VSS-a u destilaciji

Prvo dokumentirano otkriće VSS-a u doktoratu je C. F. Shewchuka iz 1974. godine koji je otkrio dva različita stacionarna stanja u dehidraciji etanola benzenom koja će se kasnije često koristiti kao primjer za njihovo istraživanje. Pojavu VSS-a u istom sustavu prvi put su zabilježili Magnussen i suradnici u radu iz 1979. godine. Njihov rad potaknuo je daljnja istraživanja postojanja i uzoraka zbog kojih dolazi do pojave višestrukih stacionarnih stanja. Značajan doprinos pripisuje se i Bekiarisu koji je analitički i s pomoću simulacija proučavao pojavu VSS-a u ternarnim homogenim smjesama te kasnije i heterogenim. [22, 23]

Weyburn i Seader su s pomoću metode kontinuirane homotopije diferencijalne duljine kružnog luka u destilacijskim nizovima, te tada popularnoj Petlyukovoj koloni dobili jednake sastave na izlazu iz kolone za četiri različita para vrijednosti  $R_l$  i  $R_v$  pri jednakom sastavu pojne smjese te refleksnom omjeru. Takva pojava nazvana je „ulazna višestrukost“ (eng. *input multiplicity*). Ulazna višestrukost podrazumijeva dobivanje istog učinka s više različitih dizajna te je cilj odabrati ekonomski najpovoljniju varijantu. [5, 22, 23]

Drugi slučaj je takozvana izlazna višestrukost koja proizlazi iz postojanja višestrukih stacionarnih stanja unutar identične kolone, koja može ovisno o promjeni nekoga parametra, npr. načina pokretanja, završiti u drugom stacionarnom stanju od predviđenoga. Za dizajn je potrebno odabrati najnepovoljniji slučaj jer će se optimalni svakako moći provesti unutar kolone.

Budući da je KRS termodinamički ekvivalentna Petlyukovoj koloni ukoliko se zanemari prijenos topline preko stijenke, započeto je istraživanje VSS-a unutar njih. Razlika je u tome što su Weyburnova i Seaderova istraživanja na Petlyukovoj koloni temeljena na ulaznoj višestrukosti, dok se kod KRS-a zbog razdjelne stijenke, koja ograničava varijaciju operacijskih specifikacija, istraživanja vrše unutar identične kolone i proučava se izlazna višestrukost. [23]

### 3. METODIKA (TIJEK PRORAČUNA)

U ovom poglavlju objašnjene su metode i postupci kojima su dobiveni konturni dijagrami s pomoću kojih se određuje postojanje višestrukih stacionarnih stanja u KRS-u za tri proizvoda. Za simulaciju kolone s razdjelnom stijenkama korišten je procesni simulator ChemCAD, a za obradu podataka i izradu konturnog dijagrama tablični kalkulator Excel te programski jezik za numeričko i matricno računanje MATLAB. Unutar ChemCAD simulatora korišten je „TOWER“ model destilacijske kolone za simulaciju ekvivalenta KRS-u. „TOWER“ je rigorozni ravnotežni model destilacijske kolone koji se temelji na iterativnom rješavanju sustava jednadžbi MESH (*Mass, Equilibrium, Summation, Heat*) za svaki ravnotežni stupanj. Ravnoteža para-kapljevina opisana je Soave-Redlich-Kwongovim modelom (SRK) prikazanom jednadžbom stanja (3.1).

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (3.1)$$

#### 3.1. Sastav

Kako je već navedeno, simuliran stvarni sustav iz INA Rafinerije nafte Sisak reduciran je na 15 najznačajnijih komponenata. Sastav pojenja dan je u **tablici 3.1**. Uvodi se u kolonu prosječnim protokom od 31,7 t/h. Temperatura pojne smjese iznosi 37 °C, a tlak 3,01 bar. Potrebno ju je razdvojiti na 3 proizvoda: C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> benzin na vrhu kolone, srednji produkt, odnosno frakciju bogatu benzenom (eng. *benzene rich cut* – BRC) te smjesu težih aromatskih spojeva (toluen, etilbenzen, ksileni i teži spojevi) na dnu kolone. Željene vrijednosti benzena unutar frakcija su: 1,5 mas. % na vrhu kolone, 68 mas. % u BRC-u te samo u tragovima u teškom reformatu (0,5 mas. %). [2,4]



**Tablica 3.1.** Tablični prikaz masenih udjela komponenata u pojenju

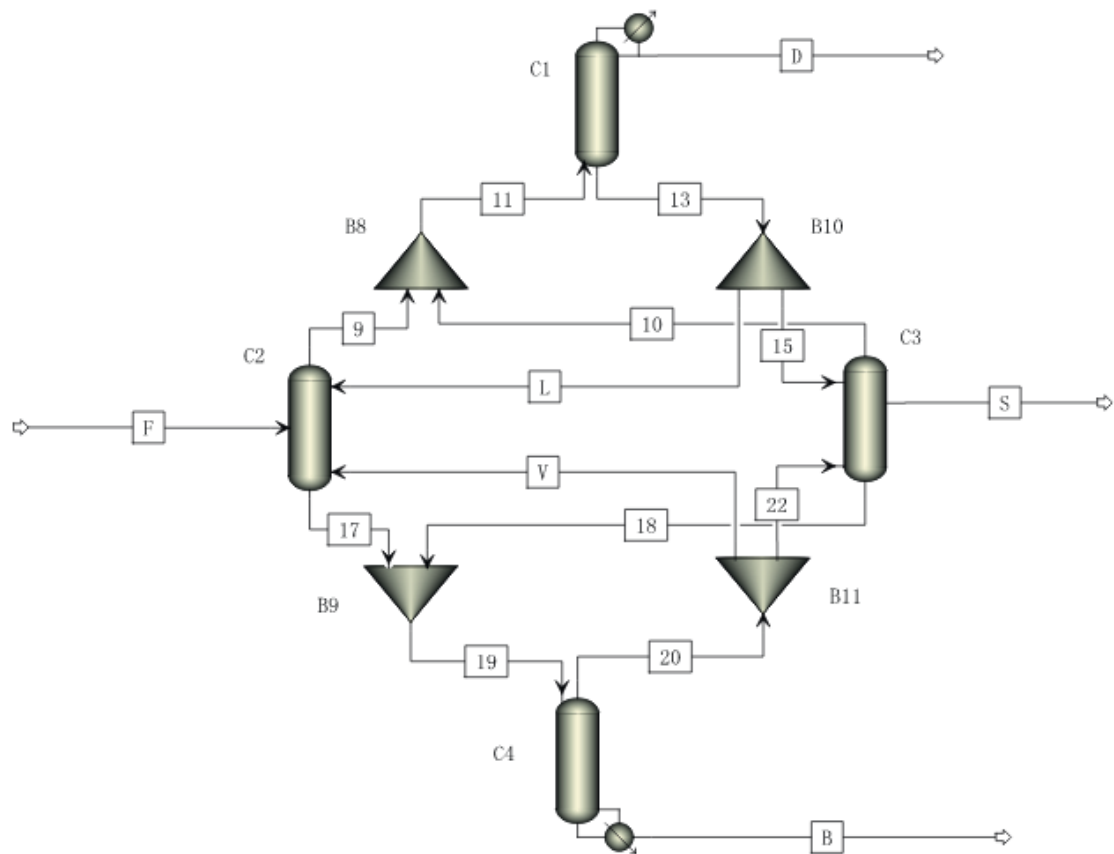
komponenta	maseni udio	komponenta	maseni udio
n-butan	0,019	etilbenzen	0,035
izo-pentan	0,064	p-ksilen	0,042
n-pentan	0,045	m-ksilen	0,122
2-metilpentan	0,080	o-ksilen	0,055
n-heksan	0,043	m-etiltoluen	0,047
benzen	0,086	1,3,5-trimetilbenzen	0,077
3-metilheksan	0,020	1,4-dietilbenzen	0,017
toluen	0,247		

### 3.2. Postavljanje simulacije

Podaci za simulaciju preuzeti su iz rada *Design of a Dividing-Wall Column Considering its Multiple Steady State Characteristic* koji se temelji na doktorskoj disertaciji prof. I. Dejanovića na temu: *Razvoj metode dimenzioniranja kolona s razdjelnom stijenkom* čija je simulacija iskorištena za postavljanje nultog stanja te provedbe analize osjetljivosti. [5]

#### 3.2.1. Rigorozni model

Kao što je spomenuto u teorijskom dijelu, model kolone s razdjelnom stijenkom i dalje nije dostupan unutar komercijalnih procesnih simulatora, kao što je ChemCAD, te ih je potrebno simulirati termodinamički ekvivalentnim nizovima konvencionalnih destilacijskih kolona s bočnim proizvodima. KRS za tri proizvoda simuliran je kao ekvivalentni niz od četiriju kolona, prikazan na **slici 2.25**. Model je odabran jer je svaka sekcija prikazana zasebnom kolonom, što olakšava specifikaciju i upravljanje raspodjelama pare i kapljevine putem jedinice *Stream Divider*. Na **slici 3.1**. prikazan je simulacijski model ekvivalenta koloni s razdjelnom stijenkom iz referentnoga rada koji će biti potrebno izraditi u ChemCAD-u.



**Slika 3.1.** Referentna simulacija rigoroznog modela ekvivalentnog koloni s razdjelnom stijenkom

### 3.2.2. Specifikacija

Kako bi se postigli najučinkovitiji rezultati, potrebno je dizajnirati glavnu kolonu sa 64 plitice te predfrakcionator s 22 plitice. Pojna smjesa ulazi na desetoj plitici predfrakcionatora, dok bočni produkt izlazi na 38. plitici glavne kolone s 26 plitica iznad stijenke i 16 plitica ispod stijenke. Radni tlak kolona iznosi 2.736 bara.

S pomoću specificiranih vrijednosti benzena unutar frakcija provedena je optimizacija kolone te je dobiven refleksni omjer 4,02 koji ne odgovara literaturnoj vrijednosti od 2,80. Stoga je provedena nova optimizacija sa specificiranim masenim protokom na isparivaču donje kolone koji iznosi 20 700 kg/h (literaturno 21 095 kg/h) te masenim protokom bočnog produkta koji iznosi 3 700 kg/h (literaturno 3 697 kg/h) uz zadane vrijednosti raspodjele pare i kapljevine, izračun naveden kasnije u tekstu, te su metodom pokušaja i pogreške najoptimalniji rezultati, gdje vrijednost refleksnog omjera ne odskače previše od literaturne, a udio benzena približno odgovara željenim vrijednostima, postignuti pri refleksnom omjeru 3,1.

### 3.3. Raspodjela kapljevine i pare

Raspodjelom kapljevine preko razdjelne stijenke i raspodjelom pare ispod razdjelne stijenke unutar simulacije upravlja se jedinicom *Stream Divider* (DIVI) koja dijeli tok na dvije struje. Budući da se u diplomskom radu pokušava replicirati već postojeći slučaj, kao početna točka uzeti su podaci o raspodjeli pare i kapljevine iz referentnoga rada u iznosu od  $R_v = 0,658$  te  $R_l = 0,382$  za kapljevinu.

Podaci koji se unose u DIVI izračunani su prema jednadžbama 2.15 i 2.16 iz prethodnoga poglavlja na sljedeći:

$$R_l = \frac{A_l}{A_l + B_l} \rightarrow B_l = \frac{A_l - A_l * R_l}{R_l} \quad (3.2)$$

$$R_v = \frac{A_v}{A_v + B_v} \rightarrow B_v = \frac{A_l - A_l * R_l}{R_l} \quad (3.3)$$

Postavljena vrijednost  $A_l$  i  $A_v$  iznosi 1 te se iz poznatih vrijednosti  $R_l$  i  $R_v$  dobiju vrijednosti za  $B_l$  i  $B_v$ . Vrijednosti  $A_l$  i  $A_v$ , odnosno jedinica, unose se u *Output stream* koji se uvodi na vrh predfrakcionatora dok se vrijednosti  $B_l$  i  $B_v$  unose u *Output stream* koji ostaje u glavnoj koloni.

S unesenim dobivenim vrijednostima  $B_l = 1,618$  i  $B_v = 0,520$  u simulaciju, sustav nije bio u mogućnosti konvergirati te su kao početne vrijednosti uzete pomaknute vrijednosti  $B_l = 1,850$  i  $B_v = 0,671$  koje će kasnije služiti kao početne točke analize osjetljivosti.

### 3.4. Provjera višestrukih stacionarnih stanja

#### 3.4.1. Analiza osjetljivosti

Kako bi se ustvrdilo postoje li u sustavu višestruka stacionarna stanja, potrebno je provesti analizu osjetljivosti koja će pratiti promjenu sastava u sva tri produkta promjenom  $R_l$  i  $R_v$  u određenom rasponu, uz konstantan maseni protok bočnog i donjeg produkta te konstantnu vrijednost refleksnog omjera u gornjoj koloni. Za provođenje analize, uz gore navedenu početnu točku, odabrana je završna točka  $R_v = 0,979$  te  $R_l = 0,796$  koja u referentnome radu predstavlja posljednje sjecište krivulja, odnosno posljednje stacionarno stanje te su prema istom načelu izračunane vrijednosti za  $B_l$  i  $B_v$  te uzete pomaknute vrijednosti  $B_l = 0,170$  i  $B_v = 0,010$ . Pomaknute vrijednosti uzete su kako bi se potencijalna stacionarna stanja nalazila unutar intervala.

Intervali su podijeljeni na 20 jednakih dijelova, odnosno provjera se provodi u 21 koraku. Analiza osjetljivosti postavlja se unutar simulacije s pomoću alata *Sensitivity study* gdje se nakon pokretanja unosi proizvoljno ime za studiju te se otvara prozor s nekoliko kartica. U kartici *Adjusting* postavlja se nezavisna varijabla  $B_l$  bez mjerne jedinice te se odabire gornji DIVI kao željeni dio opreme na kojemu se odvija promjena. Kao varijabla postavlja se tok koji ide prema glavnoj koloni te njegov raspon i broj koraka u kojima se odvija analiza. Kartica *Recording* predstavlja zavisne varijable te se ondje unose  $x$  (benzen, D),  $x$  (benzen, B),  $x$  (benzen, S) kao varijable; pridodaje im se odgovarajuća struja i namješta da se prati promjena masenog udjela benzena bez mjerne jedinice. Također, postavlja se i praćenje promjene toplinske dužnosti isparivača u donjoj koloni uz mjernu jedinicu kW.  $B_v$  se mijenja ručno u donjem DIVI-u prema već navedenom načelu u prethodnom odlomku. Time se provodi 21 analiza svih zadanih  $B_l$  za određeni  $B_v$  i prate izmjene zavisnih varijabli.

Dobiveni rezultati ispisuju se u Excelu gdje se izrađuje tablica s podacima te se vrijednosti  $B_l$  i  $B_v$  preračunavaju natrag na vrijednosti raspodjele kapljevine i pare.

**Tablica 3.2.** Vrijednosti  $B_l$  i  $B_v$  upotrijebljene u simulaciji

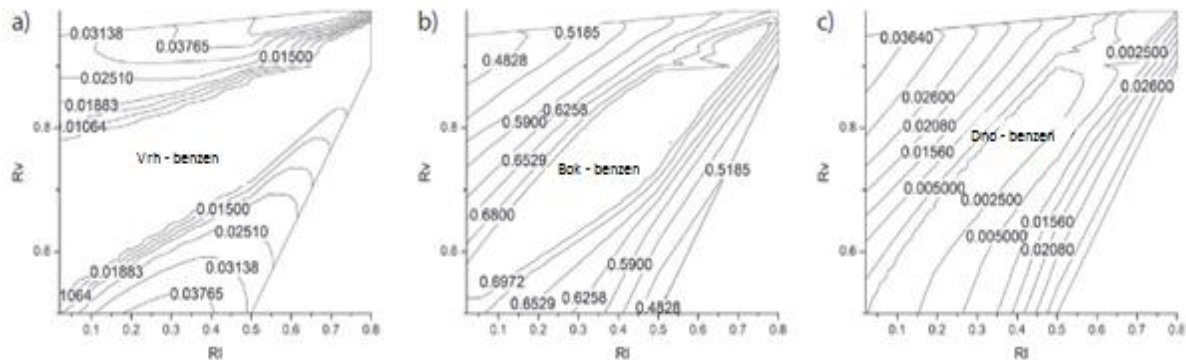
$B_l$	1,850	1,766	1,682	1,598	1,514	1,430	1,346	1,262	1,178
$B_v$	0,670	0,637	0,604	0,571	0,538	0,505	0,472	0,439	0,406
$B_l$	1,094	1,010	0,926	0,842	0,758	0,674	0,590	0,506	0,422
$B_v$	0,373	0,340	0,307	0,274	0,241	0,208	0,142	0,109	0,043
$B_l$	0,338	0,254	0,170		$B_v$	0,010			

### 3.4.2. Konturni dijagram

Maseni udio benzena za svaki par točaka  $R_l$  i  $R_v$  predstavlja funkciju tih dviju točaka  $x = f(R_l, R_v)$ . Ako se  $R_l$  označi kao prostorna koordinata X,  $R_v$  kao Y, a  $x$  kao Z, dobiva se s relacija:  $Z = f(X, Y)$  iz čega se može izraditi trodimenzionalni (3D) prikaz funkcije. Za određivanje VSS-a potrebno je izraditi projekciju takvog dijagrama na plohu XY, odnosno konturni dijagram. Većina programa za izradu dijagrama zahtijeva licencu. Obrada podataka napravljena je programskom jeziku MATLAB.

U MATLAB se podaci unose matično kao varijable X, Y i Z te se dobije 21x21 matrica za svaku od varijabli. Vrijednosti X varijable, odnosno  $R_l$  unose se neprekidno kako bi se vertikalno sve vrijednosti poklapale. Za vrijednosti Y varijable, odnosno  $R_v$  obrnuto je. Horizontalno se unose jednake vrijednosti te je svaki redak jedna vrijednost varijable. Z varijabla, odnosno  $x$  unosi se onako kako se nalazi u tablici.

Konture su napravljene s pomoću funkcije *contour* (X,Y,Z) uz male preinake kako bi se povećao broj konturnih krivulja. Za svaki produkt izrađuje se zasebna skripta s vlastitim matricama te pripadajućim konturnim dijagramom s  $R_1$  kao x-osi, a  $R_v$  kao y-osi. Naposljetku, bitno je označiti osi te postaviti vrijednosti kontura na dijagram kako bi se moglo jednostavnije snaći. Očekivani konturni dijagrami prikazani su na **slici 3.2.**[4, 24]



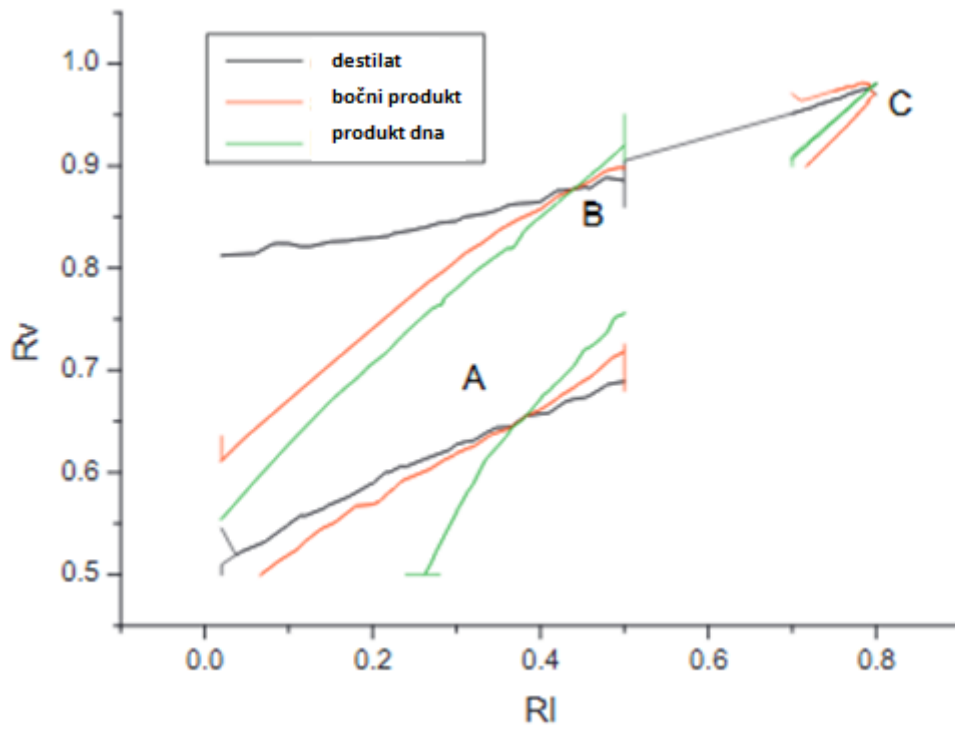
**Slika 3.2.** Referentni konturni dijagrami za udio benzena u:  
a) destilatu, b) bočnom produktu, c) produktu s dna kolone.

### 3.4.3. Pronalaženje sjecišta

Posljednji korak je pronalaženje krivulje sa željenim sastavom na svakom od dijagrama te se svaka s pomoću funkcije *contour* (X,Y,Z,[\_,\_]) izdvaja kao zaseban vektor i sve tri crtaju na jednom dijagramu. Ako se sijeku u jednoj točki, postoji samo jedno rješenje te nije došlo do pojave višestrukog stacionarnog stanja, a ako se sijeku u dvije ili više točaka, prisutno je više rješenja, odnosno dokazano je postojanje VSS-a. Takva rješenja imaju jednake energetske troškove i jednak broj stupnjeva, jedina je razlika u tome što imaju različite profile protoka pare i kapljevine unutar kolone zbog različite raspodjele pare i kapljevine. [4, 24]

Kako bi se pronašla željena konturna krivulja, potrebno je pronaći optimalan par točaka  $R_1$  i  $R_v$  te s pomoću njih i uvođenjem linija rešetke, radi lakšega snalaženja, odrediti sjecište horizontalne linije povučene paralelno s x-osi iz  $R_v$  vrijednosti i vertikalne linije povučene paralelno s y-osi iz  $R_1$  vrijednosti. Ako se na točki sjecišta ne nalazi niti jedna konturna krivulja, potrebno je ponoviti prethodni korak i povećati broj konturnih krivulja.

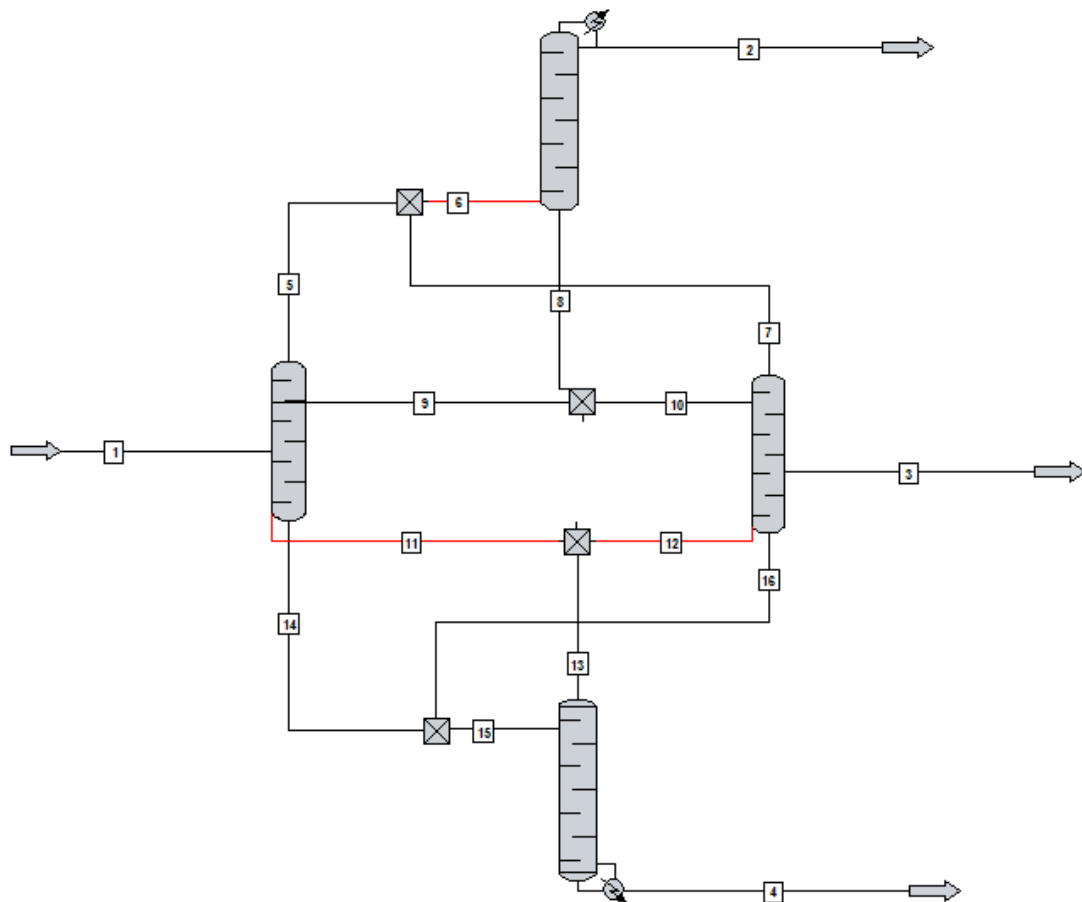
Optimalan par točaka  $R_1$  i  $R_v$  preuzet je iz referentne literature kao i ostala dva para točaka jednakog sastava koje će kasnije biti potrebno usporediti s dobivenim rezultatima. Prema referentnom dijagramu (**Slika 3.3.**) dokazano je postojanje višestrukih stacionarnih stanja jer postoje tri para točaka jednakog sastava, odnosno tri sjecišta krivulja istoga sastava.



Slika 3.3. Referentni dijagram sjecišta sastava triju produkata

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom poglavlju navedeni su rezultati dobiveni simulacijom nultog stanja kolone s razdjelnom stijenkom za tri proizvoda te rezultati provedbe analize osjetljivosti uz reduciranu verziju pojne smjese iz postrojenja za frakcioniranje katalitičkog reformata u INA Rafineriji nafte Sisak. Sastav i uvjeti rada pojne smjese, kao i zahtjevi za čistoćom proizvoda opisani su u prethodnom poglavlju, *Metodika (tijek proračuna)*. Simulacija rigoroznog modela prikazana je na **slici 4.1**. Jednaka simulacija korištena je za provjeru nultog stanja te za provođenje analize osjetljivosti. Korišteni ulazni podaci prikazani su u **tablici 4.1**.



**Slika 4.1.** Simulacija rigoroznog modela ekvivalentnog koloni s razdjelnom stijenkom

**Tablica 4.1.** Ulazne veličine kolona

ulazne veličine kolona		specifikacija kondenzatora		
tlak u koloni	[bar]	gornja kolona	simulacija	literatura
predfrakcionator	3,01	refluksni omjer	3,10	2,80
gornja kolona	2,7	specifikacija isparivača		
broj plitica u koloni	[-]	donja kolona	simulacija	literatura
predfrakcionator	22	maseni protok (kg/h)	20 700	21 095
gornja kolona	26	specifikacija srednje kolone		
bočna kolona	22	-	simulacija	literatura
donja kolona	16	maseni protok (kg/h)	3 700	3 697
pojenje				
kolona	struja (prema simulaciji)	pojni stupanj		
predfrakcionator	9	1		
	1	10		
	11	22		
gornja kolona	6	26		
bočna kolona	10	1		
	12	22		
donja kolona	15	1		

#### 4.1. Rezultati osnovnog stanja

Nulto stanje simulirano je kako bi se dobili podaci o potrebnom refluksnom omjeru te masenim protocima bočnog produkta i produkta dna uz  $B_1 = 1,850$  i  $B_v = 0,671$  kako bi se postigli željeni udjeli benzena u svim 3 produktima. Rezultati simulacije prikazani su u **tablici 4.2.**, a karakteristike produkata dobivenih simulacijom u **tablici 4.3.**

**Tablica 4.2.** Rezultati simulacije osnovnog stanja

rezultati		
toplinska dužnost kondenzatora [kW]	simulacija	literatura
gornja kolona	-2 989,66	-2 760,00
toplinska dužnost isparivača [kW]	simulacija	literatura
donja kolona	4 846,67	3 500,00
bočna kolona		
brzina destilacije [kmol/h]	182,20	
temperature vrha kolone [°C]	111	
temperature dna kolone [°C]	135	
maseni udio benzena u produktu [-]	simulacija	idealno
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> benzin	0,0255	0,0130
BRC	0,6494	0,6800
teški aromati	0,0058	0,0050



**Tablica 4.3.** Karakteristike struja nakon simulacije osnovnog stanja

<b>naziv struje</b>	<b>pojenje</b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> benzin</b>	<b>BRC</b>	<b>teški aromati</b>
temperatura [°C]	37	67	114	172
tlak [bar]	3,01	2,7	3,02	3,04
entalpija [MW]	-5,887	-4,559	-0,206	0,734
maseni protok [kg/h]	31 730	7 333,47	3 700,04	20 700,05
molni protok [kmol/h]	343,00	96,59	45,10	201,35
<b>komponenta</b>	<b>maseni udio [-]</b>			
n-butan	0,0190	0,0839	-	-
izo-pentan	0,0640	0,2769	-	-
n-pentan	0,0450	0,1957	0,0006	-
2-metilpentan	0,0800	0,2885	0,1182	-
n-heksan	0,0430	0,1295	0,1089	-
benzen	0,0860	0,0255	0,6494	0,0058
3-metilheksan	0,0200	-	0,1171	0,0101
toluen	0,2470	-	0,0057	0,3782
etilbenzen	0,0350	-	-	0,0538
p-ksilen	0,0420	-	-	0,0651
m-ksilen	0,1220	-	-	0,1868
o-ksilen	0,0550	-	-	0,0841
m-etiltoluen	0,0470	-	-	0,0720
1,3,5-trimetilbenzen	0,0770	-	-	0,1184
1,4-dietilbenzen	0,0170	-	-	0,0257

## 4.2. Rezultati analize osjetljivosti

Kako bi se provela analiza osjetljivosti promjene sastava, odnosno udjela benzena u pojedinim produktima u ovisnosti o promjeni raspodjele pare i kapljevine uz konstantne vrijednosti protoka bočnog produkta i produkta dna te refluksnog omjera, potrebno je odrediti interval izmjene obiju nezavisnih varijabli.

Kako je već navedeno, fiksni parametri simulacije su refluksni omjer 3,1, maseni protok bočnog produkta 3 700 kg/h te maseni protok donjeg produkta 20 700 kg/h. U nastavku je prikazan primjer postupka izračuna vrijednosti  $B_l$  i  $B_v$  iz poznatih vrijednosti raspodjela.

$$R_l = 0,357$$

$$A_l = 1$$

$$R_l = \frac{Al}{Al + Bl} \rightarrow B_l = \frac{Al - Al * R_l}{R_l} = \frac{1 - 1 * 0,357}{0,357} = 1,850$$

$$R_v = 0,599$$

$$A_v = 1$$

$$R_v = \frac{Av}{Av + Bv} \rightarrow B_l = \frac{Al - Al * R_l}{R_l} = \frac{1 - 1 * 0,599}{0,599} = 0,670$$

Sva 21 preračunana vrijednost  $B_l$  koja se unosi direktno u ugrađenu analizu osjetljivosti i  $B_v$  kojima se ručno upravlja, te odgovarajuće vrijednosti  $R_l$  i  $R_v$ , prikazane su u **tablici 4.4**.

Za vrijednosti  $R_v = 0,851$  i  $R_v = 0,929$  simulacija nije bila u mogućnosti konvergirati, te su ta mjerenja izbačena i analiza se provela u 19 koraka umjesto u 21. U **tablici 4.5** prikazan je primjer jednoga od rješenja studije osjetljivosti, točnije za  $R_v = 0,670$  provedenu u 21 koraku. Uočljivo je kako se maseni udio benzena mijenja različitim trendovima u svim 3 produktima promjenom raspodjele kapljevine.

**Tablica 4.4.** Vrijednosti struja koje se vraćaju u predfrakcionator i odgovarajućih raspodjela

$R_1$	$B_1$	$R_1$	$B_1$	$R_v$	$B_v$	$R_v$	$B_v$
0,357	1,850	0,519	0,926	0,599	0,670	0,765	0,307
0,362	1,766	0,543	0,842	0,611	0,637	0,875	0,274
0,373	1,682	0,569	0,758	0,623	0,604	0,806	0,241
0,385	1,598	0,597	0,674	0,637	0,571	0,828	0,208
0,398	1,514	0,629	0,590	0,650	0,538	<del>0,851</del>	<del>0,175</del>
0,412	1,430	0,664	0,506	0,664	0,505	0,876	0,142
0,426	1,346	0,703	0,422	0,679	0,472	0,902	0,109
0,442	1,262	0,747	0,338	0,695	0,439	<del>0,929</del>	<del>0,076</del>
0,459	1,178	0,797	0,254	0,711	0,406	0,959	0,043
0,478	1,094	0,854	0,170	0,728	0,373	0,990	0,010
0,496	1,010			0,746	0,340		

Povećanjem vrijednosti raspodjele kapljevine u C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> benzinu maseni udio benzena raste do polovice mjerenja nakon čega opada na približnu vrijednost, u bočnom produktu opada, dok u produktu dna raste. Toplinska dužnost isparivača zadržava se na vrijednosti oko 4,8 MW.

**Tablica 4.5.** Primjer analize osjetljivosti za  $R_v = 0,599$ 

Run	Lsplit	x(benzen-D)	x(benzen- S)	x(benzen- B)	Qr
0	1,850	0,0256	0,6496	0,0059	4847,03
1	1,766	0,0263	0,6442	0,0063	4846,68
2	1,682	0,0272	0,6402	0,0069	4846,83
3	1,598	0,0280	0,6350	0,0074	4847,35
4	1,514	0,0287	0,6301	0,0082	4848,01
5	1,430	0,0295	0,6240	0,0091	4846,72
6	1,346	0,0301	0,6169	0,0102	4845,26
7	1,262	0,0307	0,6077	0,0118	4842,08
8	1,178	0,0309	0,5964	0,0138	4841,47
9	1,094	0,0312	0,5820	0,0164	4838,6
10	1,010	0,0311	0,5645	0,0195	4834,33
11	0,926	0,0309	0,5444	0,0231	4829,93
12	0,842	0,0306	0,5220	0,0272	4825,93
13	0,758	0,0311	0,5003	0,0316	4824,52
14	0,674	0,0299	0,4730	0,0360	4817,88
15	0,590	0,0298	0,4490	0,0406	4812,43
16	0,506	0,0293	0,4253	0,0450	4806,30
17	0,422	0,0288	0,4034	0,0489	4800,04
18	0,338	0,0285	0,3810	0,0533	4794,12
19	0,254	0,0279	0,3555	0,0580	4786,65
20	0,170	0,0267	0,4347	0,0607	4824,89

Podaci svih 19 mjerenja raspoređeni su u Excel tablicu s raspodjelom kapljevine kao x-os i raspodjelom pare kao y-os za svaki produkt zasebno. Izrađena je i tablica za toplinsku dužnost isparivača. Tablice s rezultatima priložene su u nastavku (**Tablica 4.6., 4.7., 4.8., 4.9.**). Iz tablica se može zaključiti kako se udio benzena u C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> značajno povećava porastom  $R_v$ . Maseni udio benzena u bočnom produktu ima dva različita trenda promjene. Pri nižim vrijednostima  $R_1$  opada porastom  $R_v$ , dok pri višim vrijednostima  $R_1$  raste porastom  $R_v$ . Kod masenog udjela benzena u produktu dna trend promjene obrnut je od onog kod bočnog produkta. Toplinska dužnost isparivača ne mijenja se značajno niti promjenom  $R_v$ .

**Tablica 4.6.** Rezultati analize osjetljivosti za destilat

Rv/Rl	0,357	0,362	0,373	0,385	0,398	0,412	0,426	0,442	0,459	0,478	0,496
0,599	0,0255	0,0263	0,0272	0,0280	0,0287	0,0295	0,0301	0,0307	0,0309	0,0312	0,0311
0,611	0,0229	0,0240	0,0248	0,0260	0,0268	0,0277	0,0285	0,0292	0,0299	0,0302	0,0302
0,623	0,0202	0,0211	0,0222	0,0235	0,0246	0,0257	0,0266	0,0276	0,0284	0,0290	0,0292
0,637	0,0171	0,0179	0,0192	0,0206	0,0218	0,0233	0,0246	0,0256	0,0266	0,0275	0,0282
0,650	0,0147	0,0156	0,0167	0,0176	0,0188	0,0204	0,0215	0,0231	0,0245	0,0256	0,0266
0,664	0,0113	0,0121	0,0127	0,0138	0,0155	0,0168	0,0186	0,0201	0,0218	0,0233	0,0247
0,679	0,0106	0,0112	0,0117	0,0123	0,0134	0,0142	0,0158	0,0172	0,0186	0,0204	0,0222
0,695	0,0099	0,0099	0,0101	0,0106	0,0112	0,0117	0,0128	0,0140	0,0158	0,0169	0,0191
0,711	0,0101	0,0099	0,0096	0,0096	0,0098	0,0102	0,0106	0,0114	0,0128	0,0141	0,0160
0,728	0,0117	0,0111	0,0103	0,0092	0,0087	0,0084	0,0085	0,0088	0,0094	0,0102	0,0117
0,746	0,0141	0,0135	0,0129	0,0121	0,0113	0,0104	0,0100	0,0095	0,0095	0,0100	0,0104
0,765	0,0165	0,0160	0,0155	0,0148	0,0141	0,0134	0,0124	0,0112	0,0093	0,0084	0,0081
0,785	0,0193	0,0187	0,0183	0,0176	0,0169	0,0162	0,0153	0,0144	0,0133	0,0119	0,0102
0,806	0,0226	0,0220	0,0215	0,0209	0,0203	0,0196	0,0186	0,0177	0,0165	0,0155	0,0141
0,828	0,0268	0,0262	0,0256	0,0250	0,0244	0,0237	0,0227	0,0218	0,0206	0,0194	0,0180
0,876	0,0341	0,0338	0,0341	0,0339	0,0336	0,0332	0,0330	0,0327	0,0318	0,0311	0,0295
0,902	0,0372	0,0368	0,0366	0,0369	0,0369	0,0363	0,0362	0,0360	0,0361	0,0356	0,0352
0,959	0,0406	0,0411	0,0409	0,0409	0,0412	0,0417	0,0418	0,0420	0,0426	0,0428	0,0437
0,990	0,0403	0,0400	0,0402	0,0404	0,0408	0,0415	0,0412	0,0416	0,0423	0,0427	0,0425

Rv/Rl	0,519	0,543	0,569	0,597	0,629	0,664	0,703	0,747	0,797	0,854
0,599	0,0309	0,0306	0,0311	0,0299	0,0298	0,0293	0,0288	0,0285	0,0279	0,0267
0,611	0,0303	0,0301	0,0300	0,0297	0,0292	0,0290	0,0284	0,0282	0,0275	0,0175
0,623	0,0296	0,0287	0,0296	0,0292	0,0288	0,0285	0,0281	0,0277	0,0272	0,0294
0,637	0,0287	0,0288	0,0287	0,0284	0,0283	0,0277	0,0277	0,0273	0,0269	0,0278
0,650	0,0273	0,0279	0,0277	0,0282	0,0275	0,0273	0,0273	0,0266	0,0264	0,0256
0,664	0,0257	0,0265	0,0271	0,0270	0,0269	0,0266	0,0265	0,0262	0,0258	0,0111
0,679	0,0236	0,0248	0,0258	0,0266	0,0264	0,0262	0,0258	0,0256	0,0253	0,0267
0,695	0,0209	0,0226	0,0239	0,0249	0,0258	0,0257	0,0254	0,0250	0,0249	0,0218
0,711	0,0178	0,0198	0,0216	0,0231	0,0242	0,0251	0,0248	0,0246	0,0242	0,0308
0,728	0,0137	0,0164	0,0188	0,0206	0,0222	0,0235	0,0243	0,0242	0,0239	0,0275
0,746	0,0122	0,0135	0,0155	0,0177	0,0198	0,0216	0,0228	0,0232	0,0232	0,0243
0,765	0,0083	0,0092	0,0109	0,0135	0,0167	0,0193	0,0211	0,0220	0,0226	0,0298
0,785	0,0084	0,0093	0,0106	0,0120	0,0136	0,0162	0,0186	0,0206	0,0215	0,0307
0,806	0,0124	0,0107	0,0092	0,0098	0,0103	0,0127	0,0156	0,0181	0,0198	0,0285
0,828	0,0164	0,0147	0,0125	0,0091	0,0088	0,0098	0,0121	0,0148	0,0177	0,0233
0,876	0,0274	0,0252	0,0227	0,0202	0,0177	0,0143	0,0089	0,0081	0,0100	0,0116
0,902	0,0347	0,0332	0,0309	0,0277	0,0242	0,0210	0,0171	0,0115	0,0092	0,0091
0,959	0,0444	0,0446	0,0455	0,0452	0,0448	0,0431	0,0399	0,0302	0,0243	0,0230
0,990	0,0439	0,0444	0,0452	0,0459	0,0469	0,0469	0,0473	0,0477	0,0454	0,0412

**Tablica 4.7.** Rezultati analize osjetljivosti za bočni produkt

Rv/Rl	0,357	0,362	0,373	0,385	0,398	0,412	0,426	0,442	0,459	0,478	0,496
0,599	0,6496	0,6442	0,6402	0,6350	0,6301	0,6240	0,6169	0,6077	0,5964	0,5820	0,5645
0,611	0,6579	0,6536	0,6476	0,6430	0,6367	0,6311	0,6235	0,6150	0,6041	0,5903	0,5730
0,623	0,6686	0,6630	0,6568	0,6522	0,6464	0,6402	0,6323	0,6244	0,6134	0,5997	0,5829
0,637	0,6794	0,6714	0,6669	0,6623	0,6556	0,6499	0,6429	0,6343	0,6247	0,6111	0,5950
0,650	0,6882	0,6861	0,6820	0,6745	0,6666	0,6605	0,6521	0,6453	0,6369	0,6240	0,6087
0,664	0,6930	0,6876	0,6826	0,6773	0,6761	0,6693	0,6647	0,6565	0,6489	0,6374	0,6238
0,679	0,6820	0,6867	0,6875	0,6870	0,6873	0,6857	0,6808	0,6714	0,6606	0,6507	0,6385
0,695	0,6811	0,6817	0,6800	0,6854	0,6861	0,6863	0,6861	0,6845	0,6779	0,6621	0,6523
0,711	0,6868	0,6728	0,6770	0,6749	0,6749	0,6824	0,6813	0,6850	0,6859	0,6822	0,6707
0,728	0,6988	0,6976	0,6977	0,7083	0,7181	0,7126	0,7143	0,7091	0,7015	0,6873	0,6731
0,746	0,6949	0,6975	0,6967	0,6960	0,6971	0,6963	0,6773	0,6755	0,6694	0,6716	0,6773
0,765	0,6868	0,6899	0,6933	0,6951	0,6970	0,6968	0,6963	0,6956	0,7077	0,7072	0,7122
0,785	0,6704	0,6760	0,6814	0,6874	0,6904	0,6932	0,6954	0,6956	0,6966	0,6948	0,6921
0,806	0,6467	0,6537	0,6620	0,6690	0,6762	0,6824	0,6875	0,6928	0,6951	0,6955	0,6960
0,828	0,6198	0,6266	0,6342	0,6424	0,6520	0,6614	0,6692	0,6777	0,6848	0,6905	0,6941
0,876	0,5717	0,5763	0,5824	0,5886	0,5953	0,6028	0,6117	0,6215	0,6324	0,6450	0,6556
0,902	0,5509	0,5548	0,5599	0,5665	0,5728	0,5797	0,5871	0,5955	0,6051	0,6151	0,6263
0,959	0,5181	0,5224	0,5252	0,5288	0,5336	0,5387	0,5439	0,5500	0,5572	0,5653	0,5739
0,990	0,5078	0,5103	0,5137	0,5174	0,5217	0,5272	0,5313	0,5368	0,5436	0,5504	0,5575

Rv/Rl	0,519	0,543	0,569	0,597	0,629	0,664	0,703	0,747	0,797	0,854
0,599	0,5444	0,5220	0,5004	0,4730	0,4490	0,4253	0,4034	0,3810	0,3555	0,4347
0,611	0,5532	0,5308	0,5067	0,4811	0,4544	0,4298	0,4062	0,3839	0,3575	0,3951
0,623	0,5631	0,5382	0,5163	0,4894	0,4621	0,4343	0,4103	0,3869	0,3598	0,3954
0,637	0,5743	0,5514	0,5253	0,4981	0,4696	0,4396	0,4146	0,3899	0,3630	0,3923
0,650	0,5885	0,5648	0,5372	0,5102	0,4779	0,4467	0,4200	0,3931	0,3659	0,4072
0,664	0,6047	0,5814	0,5531	0,5218	0,4894	0,4550	0,4245	0,3976	0,3691	0,4175
0,679	0,6219	0,5980	0,5699	0,5389	0,5041	0,4674	0,4308	0,4026	0,3731	0,5031
0,695	0,6378	0,6177	0,5902	0,5571	0,5220	0,4825	0,4403	0,4078	0,3782	0,4937
0,711	0,6543	0,6377	0,6126	0,5780	0,5404	0,5011	0,4535	0,4143	0,3815	0,4005
0,728	0,6621	0,6566	0,6344	0,6015	0,5622	0,5203	0,4728	0,4233	0,3878	0,3956
0,746	0,6806	0,6812	0,6578	0,6280	0,5874	0,5427	0,4934	0,4354	0,3931	0,4039
0,765	0,7043	0,6876	0,6630	0,6453	0,6162	0,5715	0,5178	0,4546	0,4026	0,3990
0,785	0,7016	0,6654	0,6676	0,6739	0,6540	0,6034	0,5478	0,4807	0,4135	0,4347
0,806	0,6934	0,6806	0,6760	0,6611	0,6682	0,6464	0,5815	0,5116	0,4321	0,4448
0,828	0,6950	0,6929	0,6909	0,6952	0,6664	0,6611	0,6290	0,5469	0,4607	0,4447
0,876	0,6672	0,6771	0,6846	0,6896	0,6900	0,6841	0,6768	0,6258	0,5316	0,4730
0,902	0,6380	0,6496	0,6621	0,6747	0,6832	0,6875	0,6823	0,6491	0,5822	0,5405
0,959	0,5836	0,5943	0,6061	0,6167	0,6272	0,6390	0,6507	0,6708	0,6668	0,6047
0,990	0,5677	0,5779	0,5892	0,6010	0,6119	0,6210	0,6296	0,6354	0,6411	0,5852



**Tablica 4.8.** Rezultati analize osjetljivosti za produkt dna

Rv/Rl	0,357	0,362	0,373	0,385	0,398	0,412	0,426	0,442	0,459	0,478	0,496
0,599	0,0059	0,0063	0,0069	0,0074	0,0082	0,0091	0,0102	0,0118	0,0138	0,0164	0,0195
0,611	0,0052	0,0057	0,0061	0,0068	0,0074	0,0082	0,0093	0,0108	0,0127	0,0152	0,0182
0,623	0,0046	0,0050	0,0054	0,0060	0,0066	0,0074	0,0083	0,0096	0,0113	0,0137	0,0168
0,637	0,0041	0,0044	0,0048	0,0053	0,0059	0,0065	0,0073	0,0084	0,0098	0,0118	0,0148
0,650	0,0037	0,0040	0,0043	0,0047	0,0051	0,0058	0,0064	0,0073	0,0085	0,0102	0,0126
0,664	0,0036	0,0038	0,0040	0,0042	0,0045	0,0050	0,0056	0,0063	0,0074	0,0087	0,0107
0,679	0,0034	0,0035	0,0037	0,0038	0,0041	0,0044	0,0049	0,0055	0,0063	0,0074	0,0090
0,695	0,0032	0,0033	0,0035	0,0037	0,0039	0,0041	0,0043	0,0048	0,0054	0,0062	0,0075
0,711	0,0030	0,0031	0,0033	0,0034	0,0036	0,0038	0,0041	0,0044	0,0046	0,0054	0,0063
0,728	0,0023	0,0024	0,0028	0,0032	0,0035	0,0038	0,0041	0,0044	0,0049	0,0054	0,0058
0,746	0,0019	0,0018	0,0018	0,0020	0,0025	0,0029	0,0034	0,0038	0,0040	0,0042	0,0046
0,765	0,0023	0,0021	0,0017	0,0016	0,0016	0,0017	0,0020	0,0026	0,0035	0,0042	0,0049
0,785	0,0043	0,0036	0,0027	0,0021	0,0017	0,0014	0,0013	0,0014	0,0018	0,0025	0,0035
0,806	0,0074	0,0064	0,0053	0,0042	0,0031	0,0022	0,0015	0,0012	0,0011	0,0012	0,0017
0,828	0,0108	0,0099	0,0086	0,0073	0,0060	0,0046	0,0034	0,0023	0,0015	0,0010	0,0009
0,876	0,0167	0,0160	0,0149	0,0139	0,0127	0,0115	0,0101	0,0084	0,0069	0,0052	0,0035
0,902	0,0193	0,0186	0,0178	0,0168	0,0157	0,0146	0,0132	0,0118	0,0102	0,0084	0,0066
0,959	0,0240	0,0232	0,0225	0,0218	0,0209	0,0200	0,0189	0,0177	0,0163	0,0148	0,0131
0,990	0,0260	0,0254	0,0247	0,0240	0,0232	0,0222	0,0213	0,0202	0,0189	0,0176	0,0161

Rv/Rl	0,519	0,543	0,569	0,597	0,629	0,664	0,703	0,747	0,797	0,854
0,599	0,0231	0,0272	0,0316	0,0360	0,0406	0,0450	0,0489	0,0533	0,0580	0,0607
0,611	0,0219	0,0259	0,0303	0,0350	0,0397	0,0444	0,0485	0,0529	0,0577	0,0516
0,623	0,0204	0,0244	0,0289	0,0337	0,0386	0,0437	0,0480	0,0524	0,0574	0,0512
0,637	0,0186	0,0229	0,0275	0,0323	0,0375	0,0428	0,0475	0,0520	0,0571	0,0524
0,650	0,0162	0,0205	0,0255	0,0308	0,0360	0,0417	0,0469	0,0515	0,0566	0,0497
0,664	0,0137	0,0179	0,0229	0,0284	0,0343	0,0404	0,0462	0,0509	0,0562	0,0499
0,679	0,0115	0,0151	0,0200	0,0257	0,0319	0,0385	0,0452	0,0504	0,0557	0,0530
0,695	0,0094	0,0125	0,0170	0,0227	0,0290	0,0360	0,0438	0,0496	0,0551	0,0531
0,711	0,0078	0,0101	0,0139	0,0193	0,0259	0,0330	0,0414	0,0486	0,0544	0,0491
0,728	0,0066	0,0081	0,0111	0,0160	0,0223	0,0297	0,0385	0,0473	0,0536	0,0497
0,746	0,0051	0,0062	0,0086	0,0126	0,0186	0,0260	0,0348	0,0451	0,0527	0,0508
0,765	0,0055	0,0064	0,0078	0,0098	0,0147	0,0222	0,0308	0,0420	0,0515	0,0445
0,785	0,0046	0,0048	0,0053	0,0067	0,0109	0,0178	0,0266	0,0379	0,0499	0,0483
0,806	0,0026	0,0040	0,0051	0,0056	0,0077	0,0127	0,0218	0,0332	0,0470	0,0420
0,828	0,0011	0,0017	0,0030	0,0051	0,0062	0,0089	0,0159	0,0278	0,0425	0,0445
0,876	0,0021	0,0012	0,0006	0,0006	0,0013	0,0036	0,0089	0,0159	0,0313	0,0364
0,902	0,0048	0,0032	0,0018	0,0008	0,0004	0,0008	0,0031	0,0106	0,0201	0,0294
0,959	0,0110	0,0090	0,0069	0,0048	0,0030	0,0018	0,0007	0,0002	0,0032	0,0043
0,990	0,0141	0,0120	0,0098	0,0075	0,0051	0,0033	0,0019	0,0008	0,0002	0,0003

**Tablica 4.9.** Rezultati analize osjetljivosti toplinske dužnosti isparivača

Rv/Rl	0,357	0,362	0,373	0,385	0,398	0,412	0,426	0,442	0,459	0,478	0,496
0,599	4847,03	4846,68	4846,83	4847,35	4848,01	4846,72	4845,26	4842,08	4841,47	4838,60	4834,33
0,611	4845,15	4845,18	4847,14	4844,92	4848,20	4845,83	4845,83	4844,90	4841,16	4838,96	4835,93
0,623	4841,16	4843,26	4844,00	4844,19	4845,55	4845,08	4847,10	4845,49	4843,69	4842,12	4836,44
0,637	4845,82	4837,49	4843,32	4843,43	4845,07	4844,87	4844,93	4845,09	4843,16	4843,01	4838,78
0,650	4854,95	4854,39	4851,15	4844,40	4844,34	4839,94	4843,50	4842,72	4843,90	4843,29	4840,12
0,664	4816,14	4810,64	4815,69	4818,58	4837,86	4833,14	4840,42	4842,14	4840,41	4841,78	4841,78
0,679	4858,79	4853,23	4852,90	4861,47	4856,22	4859,03	4853,32	4845,03	4837,51	4842,34	4841,81
0,695	4851,31	4851,79	4857,93	4853,11	4854,22	4858,83	4863,33	4861,17	4853,28	4836,99	4836,51
0,711	4840,21	4857,17	4853,59	4858,76	4862,13	4855,55	4861,45	4858,92	4872,86	4862,37	4847,45
0,728	4830,83	4830,02	4831,28	4817,89	4803,11	4806,54	4794,37	4792,39	4782,83	4782,38	4788,86
0,746	4832,95	4832,46	4830,58	4832,37	4828,54	4827,79	4850,91	4853,78	4866,46	4876,78	4872,46
0,765	4835,78	4834,07	4832,00	4834,35	4833,85	4831,26	4829,94	4828,48	4815,04	4809,83	4792,40
0,785	4833,03	4834,48	4834,65	4836,14	4835,06	4834,76	4833,85	4832,34	4834,22	4831,43	4830,80
0,806	4835,00	4837,08	4836,83	4837,85	4836,27	4836,84	4838,63	4838,89	4837,82	4834,24	4832,83
0,828	4837,43	4836,60	4834,92	4836,15	4838,97	4840,37	4838,54	4838,62	4838,65	4840,34	4838,29
0,876	4839,74	4839,70	4840,88	4839,03	4839,57	4842,87	4843,34	4842,63	4844,86	4846,47	4845,51
0,902	4835,41	4835,20	4838,77	4838,39	4841,03	4841,14	4843,45	4845,53	4845,12	4848,57	4851,58
0,959	4826,29	4830,61	4827,83	4828,07	4831,28	4830,63	4831,66	4835,64	4837,99	4838,46	4841,99
0,990	4824,59	4825,81	4826,41	4826,41	4825,95	4830,86	4829,72	4831,15	4832,37	4831,90	4834,91

Rv/Rl	0,519	0,543	0,569	0,597	0,629	0,664	0,703	0,747	0,797	0,854
0,599	4829,93	4825,93	4824,52	4817,88	4812,43	4806,30	4800,04	4794,12	4786,65	4824,89
0,611	4832,09	4827,11	4822,93	4819,32	4814,42	4807,95	4798,64	4794,87	4787,03	4809,80
0,623	4832,79	4829,43	4826,14	4819,82	4815,10	4806,94	4800,81	4795,19	4786,44	4901,01
0,637	4836,07	4832,65	4824,76	4819,69	4813,32	4809,82	4803,25	4794,36	4784,13	4836,76
0,650	4838,62	4833,85	4826,96	4824,36	4818,11	4811,47	4804,52	4794,73	4788,33	4913,65
0,664	4838,71	4834,53	4830,44	4825,25	4820,03	4813,30	4805,33	4796,86	4788,68	4910,87
0,679	4838,12	4837,11	4834,19	4826,40	4822,00	4815,45	4806,65	4798,92	4789,22	4927,28
0,695	4839,94	4838,29	4833,54	4828,29	4823,18	4816,80	4808,19	4801,42	4789,10	4829,12
0,711	4837,09	4835,18	4833,57	4829,85	4825,68	4820,16	4811,33	4801,97	4793,63	4972,88
0,728	4808,34	4838,76	4835,16	4832,06	4828,17	4822,54	4812,99	4800,63	4794,64	4923,17
0,746	4896,77	4880,28	4841,33	4833,01	4827,53	4824,20	4813,31	4802,63	4791,98	4906,93
0,765	4783,10	4771,76	4773,05	4810,81	4827,37	4824,97	4819,78	4803,47	4794,86	4964,70
0,785	4813,75	4872,28	4902,19	4909,50	4851,40	4829,50	4820,09	4808,00	4794,48	4986,72
0,806	4833,74	4845,41	4848,02	4892,37	4875,67	4863,49	4824,41	4809,78	4794,99	5009,42
0,828	4837,24	4833,02	4834,25	4815,18	4861,94	4881,28	4866,31	4806,13	4799,36	4835,98
0,876	4845,43	4844,82	4844,35	4841,39	4836,73	4834,17	4797,69	4836,97	4749,15	4757,99
0,902	4849,40	4853,19	4852,52	4845,07	4846,05	4839,65	4838,83	4838,94	4906,00	4845,50
0,959	4845,06	4847,85	4850,28	4853,15	4854,26	4857,73	4856,92	4821,86	4846,39	4875,03
0,990	4840,38	4843,78	4845,15	4844,96	4849,17	4850,96	4851,80	4855,40	4850,05	4880,81



### 4.3. Konturni dijagrami

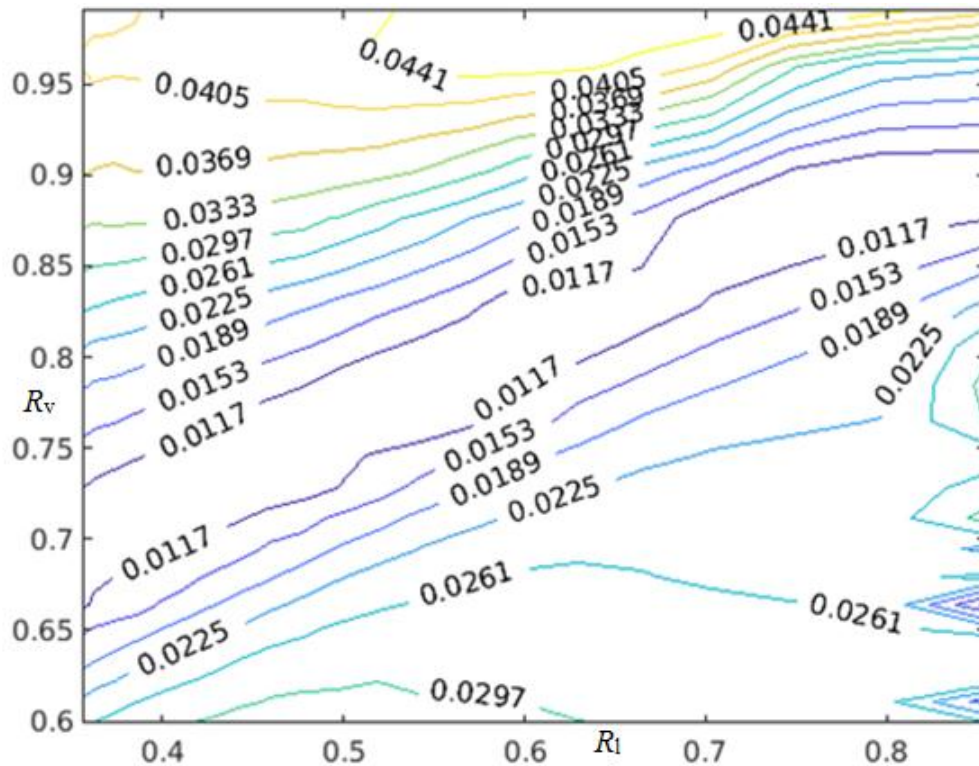
Budući da Excel nema dobru opciju izrade konturnih dijagrama, u tu svrhu odabran je programski jezik MATLAB. Matrica 21x19 unosi se za sva tri parametra zasebno:

$$X = [0.357 \ 0.362 \ 0.373 \ 0.385\dots]$$

$$Y = [0.599 \ 0.599 \ 0.599 \ 0.599\dots]$$

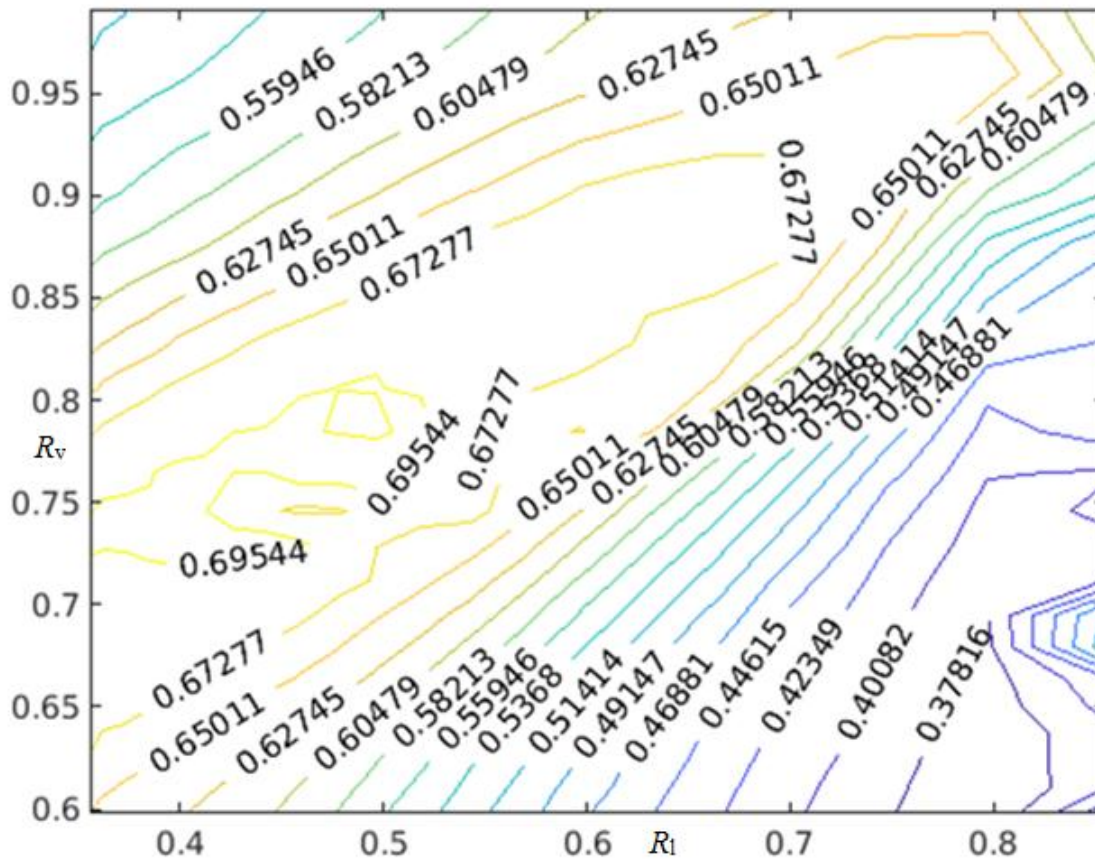
$$Z = [0.0255 \ 0.0263 \ 0.0272 \ 0.0280\dots]$$

Rezultati funkcije  $Z = f(X,Y)$  prikazuju se s pomoću funkcije *contour* (X,Y,Z,l) gdje parametar *l* predstavlja željeni broj konturnih krivulja, odnosno razina. Na slici 4.2. prikazan je konturni dijagram destilata. Za destilat je bilo potrebno izraditi samo 10 konturnih krivulja jer postoji krivulja unutar željenog područja. Iz dijagrama se može lakše zaključiti o trendu promjene masenog udjela benzena s promjenom raspodjele kapljevine i pare. U destilatu se najmanji udio benzena nalazi u rasponu raspodjele kapljevine od 0,650 do 0,850 dijagonalno od najmanje vrijednosti raspodjele kapljevine prema najvećoj te raste prema gore i prema dolje.



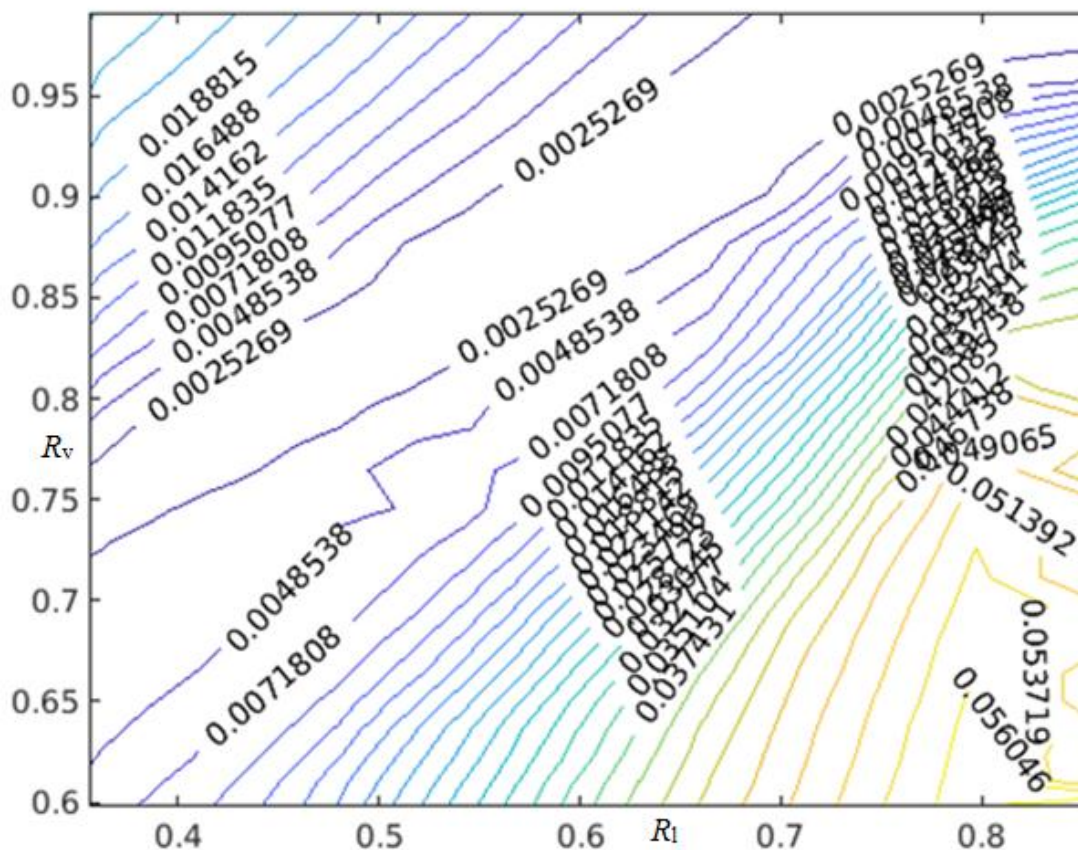
Slika 4.2. Konturni dijagram masenog udjela benzena u ovisnosti o  $R_v$  i  $R_l$  u destilatu

Na **slici 4.3.** prikazan je konturni dijagram bočnoga produkta. Kod dijagrama za bočni produkt bilo je potrebno povećati broj kontura na 15 kako bi se iscrtala kontura unutar željenog područja. Najveće vrijednosti masenog udjela benzena nalaze se unutar intervala  $R_v [0,70.0,80]$  i  $R_l [0,35.0,55]$  te opadaju u svim smjerovima.



**Slika 4.3.** Konturni dijagram masenog udjela benzena u ovisnosti o  $R_v$  i  $R_l$  u bočnom produktu

**Slika 4.4.** prikazuje konturni dijagram produkta dna. Dijagram za produkt dna poprilično je nepregledan jer je bilo potrebno postaviti čak 25 kontura kako bi se iscrtala kontura unutar željenog područja. Najmanja vrijednost masenog udjela benzena nalazi se također u središtu uzduž dijagonale od lijevog dna do desnog vrha te raste iznad i ispod te dijagonale.



**Slika 4.4.** Konturni dijagram masenog udjela benzena u ovisnosti o  $R_v$  i  $R_1$  u produktu dna

#### 4.4. Određivanje višestrukih stacionarnih stanja

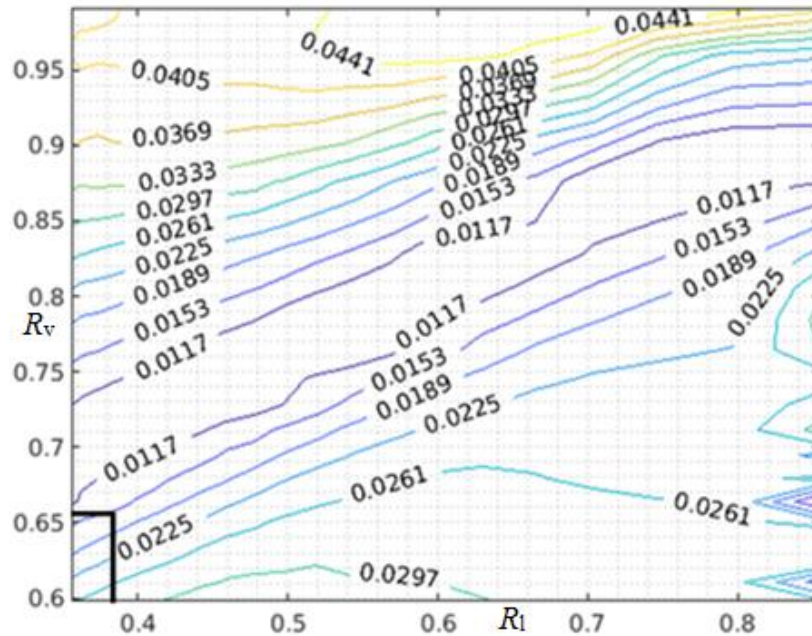
Višestruka stacionarna stanja unutar KRS-a najjednostavnije je odrediti grafički iz dobivenih konturnih dijagrama pronalaženjem sjecišta željenog sastava. Ako se krivulje sijeku samo u jednoj točki, tada nije došlo do pojave višestrukih stacionarnih stanja, a ako se sijeku u dvjema ili više, višestruka stacionarna stanja su prisutna.

##### 4.4.1. Obrada konturnih dijagrama

Kako bi dijagrami bili jednostavniji za obradu, s pomoću opcije *grid minor* ubačene su linije rešetke. Za odabir konturne krivulje željenog sastava kao početna pretpostavka odabran je par točaka  $R_v = 0,658$  i  $R_1 = 0,382$  koje su postavljene u referentnom radu kao najprikladnije rješenje jer im se vrijednosti nalaze otprilike na sredini intervala 0-1 te su manje osjetljive na promjene ostalih parametara. [4] Povučene su linije iz obiju točaka na sva tri dijagrama te su na njihovom sjecištu dobivene konture željenog sastava.

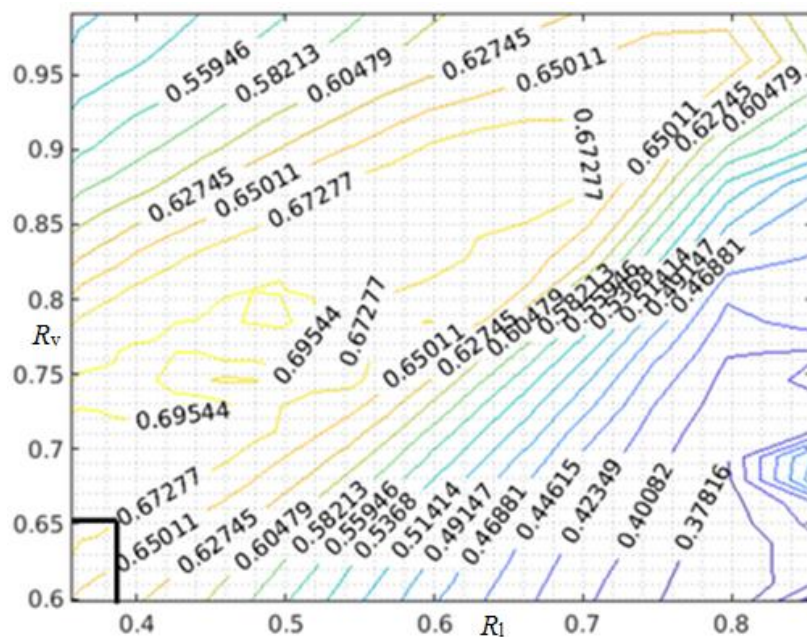


U  $C_5$ - $C_6$  benzinu iz tih dviju točaka dobivena je kontura masenog udjela benzena od 0,0153 što se podudara sa zahtjevom čistoće sastava destilata gdje je preporučeni maseni udio benzena upravo 0,015.



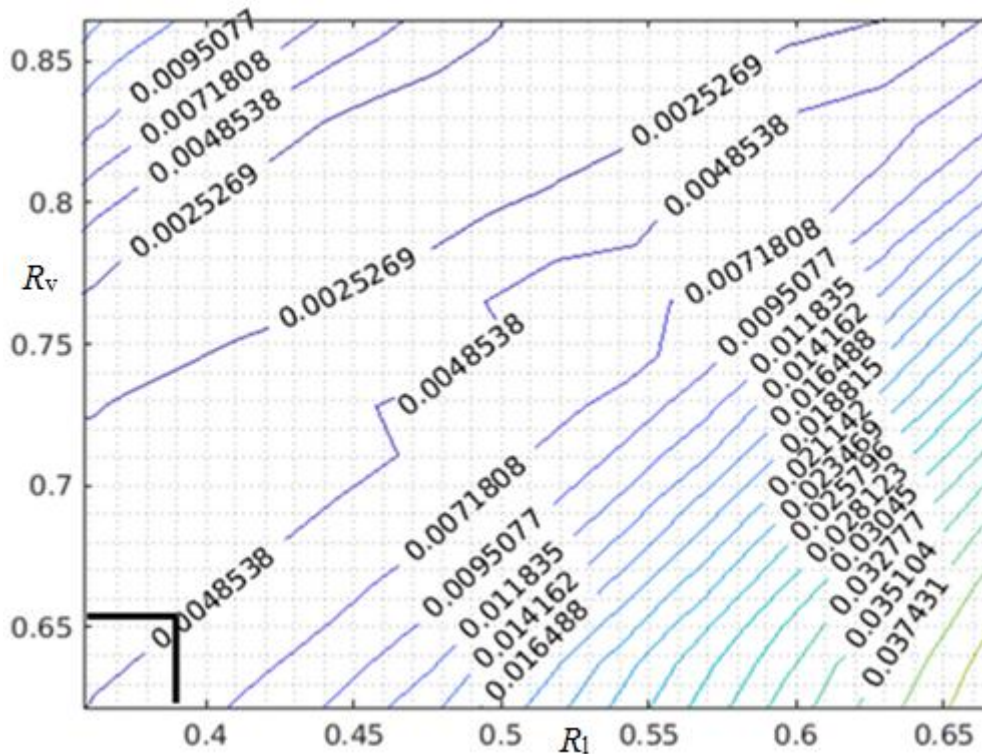
**Slika 4.5.** Pronalaženje konture željenog sastava u  $C_5$ - $C_6$  benzinu na vrhu kolone

U BRC-u je kao rješenje dobivena konturna krivulja masenog udjela 0,6728 što se podudara sa zahtjevom čistoće benzena u bočnoj koloni u iznosu od 0,68.



**Slika 4.6.** Pronalaženje konture željenog sastava BRC-a u bočnoj koloni

Pronalaženje odgovarajuće konturne krivulje u frakciji teških aromata zahtijevalo je zumiranje dijagrama radi nepreglednosti početnog. Krivulje su se preklapile na konturi masenog udjela 0,0049 što također odgovara zadanom zahtjevu čistoće benzena u vrijednosti 0,005.



**Slika 4.6.** Pronalaženje konture željenog sastava u teškim aromata na dnu kolone

Sve 3 dobivene konture masenog udjela benzena zadovoljile su zahtjev čistoće, tj. imaju odgovarajući maseni udio benzena predviđen u referentnome radu, te su prihvatljive za daljnje provođenje pronalaska višestrukih stacionarnih stanja.

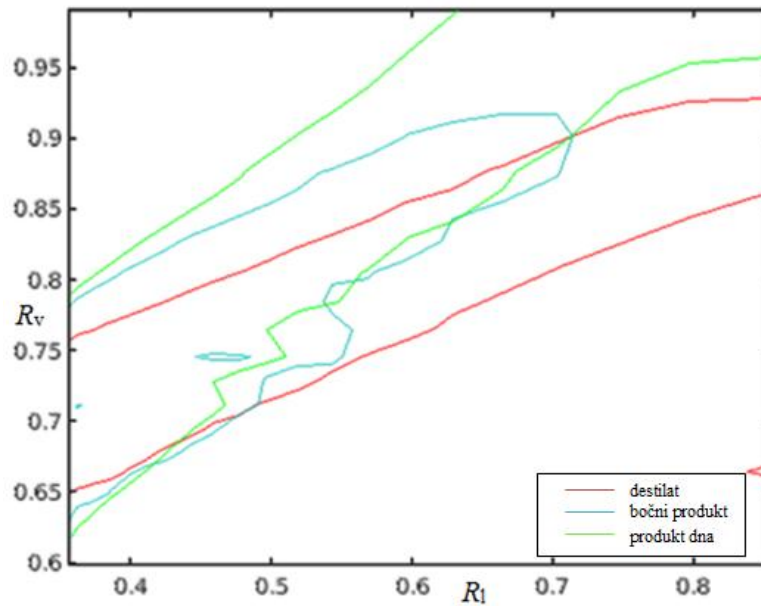
#### 4.4.2. Pronalaženje sjecišta

Sljedeći je korak određivanja višestrukih stacionarnih stanja izdvajanje željenih konturnih krivulja s pomoću naredbe *contour* (X,Y,Z,[ \_ \_ ]) koja tada krivulju izdvaja kao vektor. U nastavku je prikazana naredba za svaki pojedini slučaj:

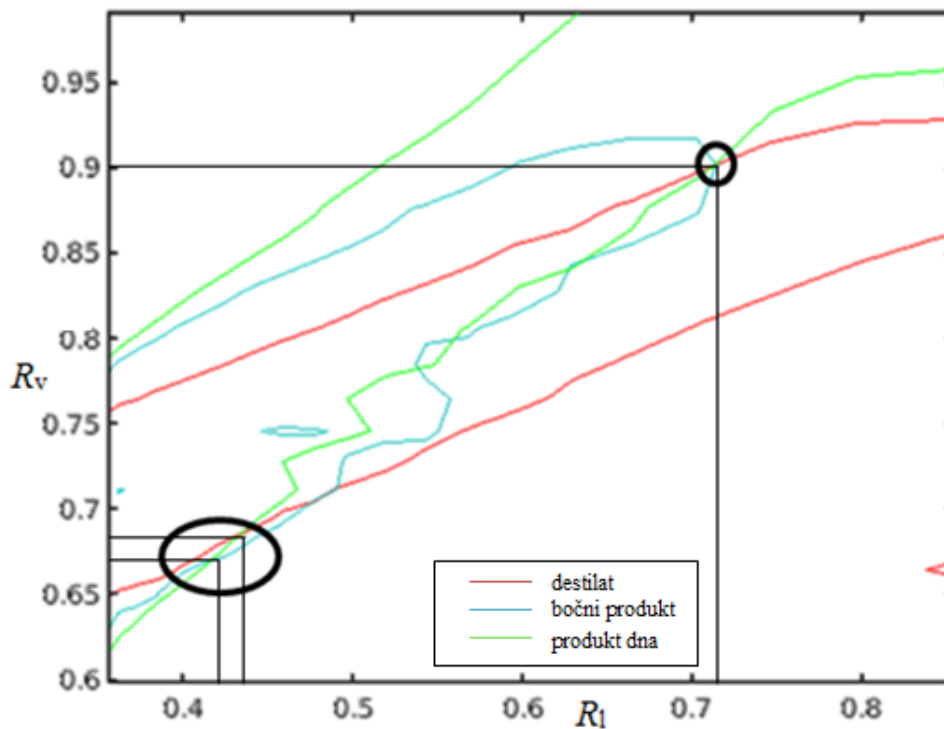
- produkt vrha kolone: *contour* (X,Y,Z,[0.0131 0.0131], 'r')
- bočni produkt: *contour* (X,Y,Z,[0.6740 0.6740], 'c')
- produkt dna kolone: *contour* (X,Y,Z,[0.0049 0.0049], 'g')

Oznake „r“, „c“ i „g“ predstavljaju boju konture redom: crvena, tirkizna i zelena kako bi se lakše međusobno razlikovale.

Konture se zatim crtaju na jednom dijagramu kako je prikazano na **slici 4.7.** i na njima se traže točke sjecišta (**Slika 4.8.**).



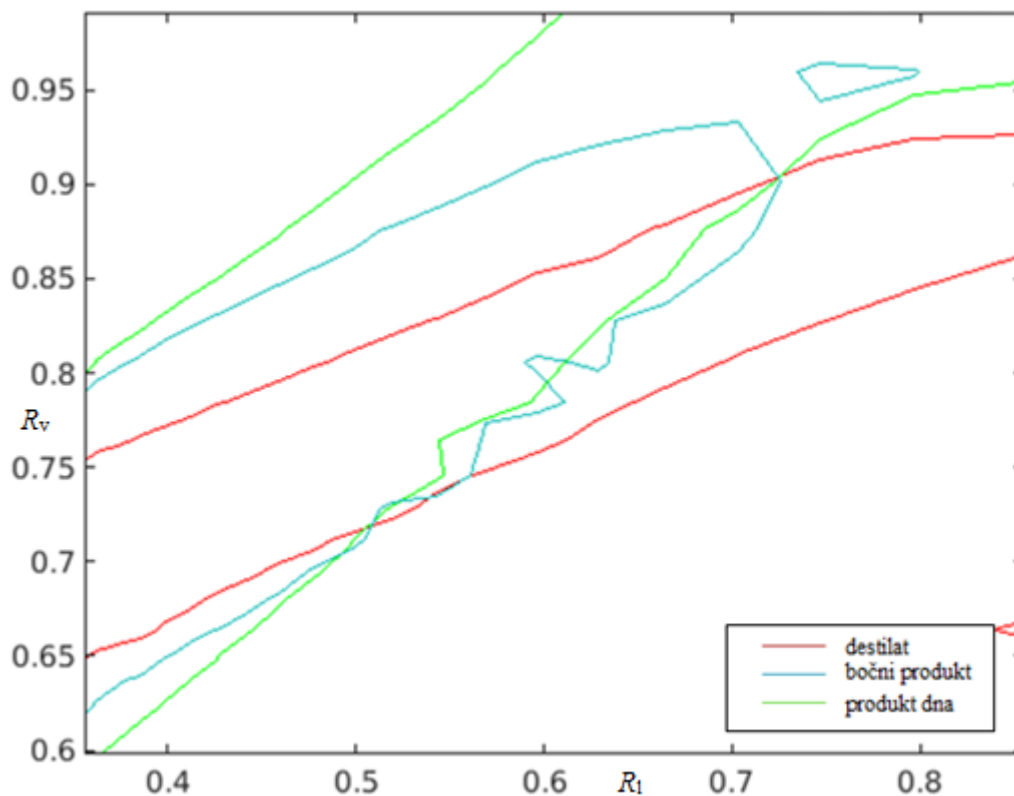
**Slika 4.7.** Konturni dijagram triju optimalnih krivulja



**Slika 4.8.** Sjecišta optimalnih krivulja

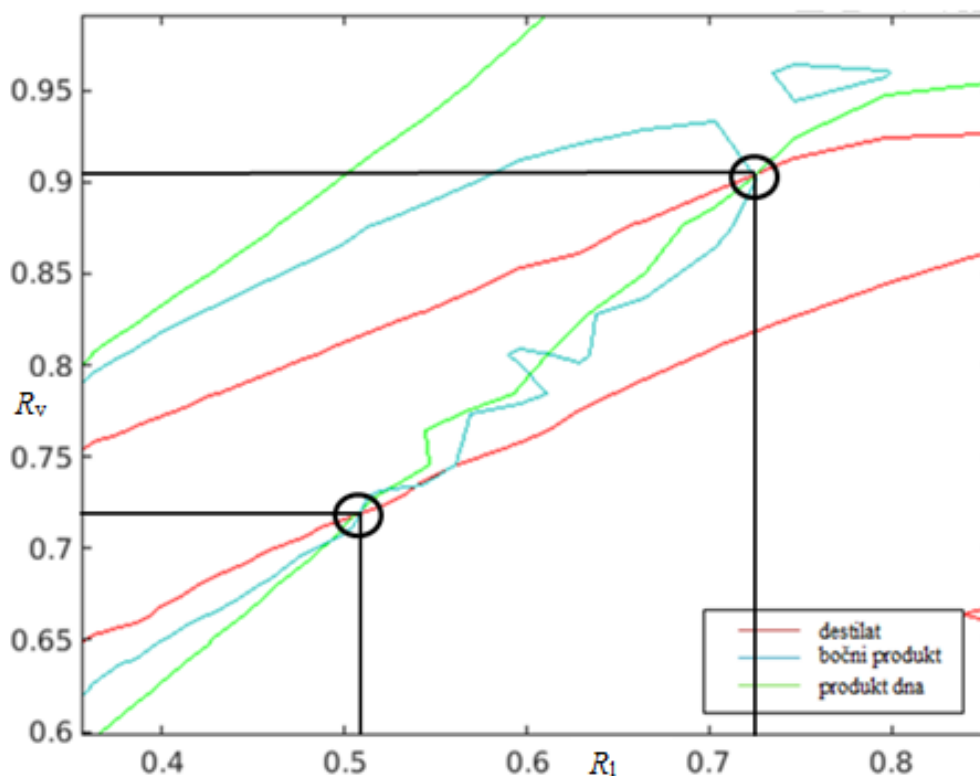
Provedenom analizom osjetljivosti i obradom podataka dobiveno je jedno sjecište u paru točaka  $R_v = 0,715$  i  $R_l = 0,900$  te dva potencijalna sjecišta približnih vrijednosti  $R_v = 0,670$  i  $R_l = 0,420$  te  $R_v = 0,680$  i  $R_l = 0,440$  od kojih bi jedno moglo biti moguće uzimanjem druge približne konture.

Kako bi se dobilo to drugo sjecište, metodom pokušaja i pogreške izdvojeno je nekoliko različitih setova triju točaka približnih vrijednosti kao početna pretpostavka te su postavljana na jedan dijagram dok god nisu dobivena dva sjecišta (**Slika 4.9.**). Prvobitno je mijenjana kontura destilata, zatim produkta dna te na kraju bočnoga produkta.



**Slika 4.9.** Konturni dijagram triju odabranih krivulja

Dva sjecišta dobivena su na sljedećim krivuljama masenog udjela benzena: destilat  $x = 0,015$ , produkt dna  $x = 0,0065$  čije se vrijednosti razlikuju tek na 3. decimali te bočni produkt  $x = 0,665$  čija je vrijednost umanjena za čak 0,015 od optimalne.



**Slika 4.10.** Sjecišta odabranih krivulja

Dobiveni rezultati razlikuju se od referentnih rezultata te su dobivena samo dva sjecišta, dok kod referentnih rezultata postoje čak tri. S obzirom na vrijednosti tih dviju točaka može se pretpostaviti da su to druga i treća točka iz referentnog rada. Prva točka, odnosno ona optimalna simulacijom nije dobivena. Usporedba dobivenih i referentnih rezultata dana je u **tablici 4.10.**

**Tablica 4.10.** Krajnji rezultati provedbe analize

<b>dobiveni rezultati</b>	$R_1$	$R_v$	<b>referentni rezultati</b>	$R_1$	$R_v$
1. sjecište	0,510	0,720	1. sjecište	0,382	0,658
2. sjecište	0,733	0,905	2. sjecište	0,437	0,875
			3. sjecište	0,796	0,979

Iako rezultati ne odgovaraju željenima, dobivena su dva sjecišta što potvrđuje tezu postojanja višestrukih stacionarnih stanja u koloni s razdjelnom stijenkom te se ona moraju uzeti u obzir pri izradi kolone.



#### 4.4.3. Simuliranje stacionarnih stanja

Kako bi se potvrdilo da dobiveni parovi točaka imaju jednak sastav provedena je simulacija svakog stacionarnog stanja zasebno. Vrijednosti raspodjele kapljevine i pare ponovo su preračunati u  $B_1$  i  $B_v$ . Rezultati simulacija kao i preračunate vrijednosti parova točaka dani su u **tablicama 4.11. i 4.12.**

**Tablica 4.11.** Rezultati simulacije para točaka  $R_1 = 0,510$ ,  $R_v = 0,720$

$B_1$	0,961
$B_v$	0,389
$x$ (benzen, D)	0,0150
$x$ (benzen, S)	0,6685
$x$ (benzen, B)	0,0065

**Tablica 4.12.** Rezultati simulacije para točaka  $R_1 = 0,733$ ,  $R_v = 0,905$

$B_1$	0,365
$B_v$	0,105
$x$ (benzen, D)	0,0145
$x$ (benzen, S)	0,6692
$x$ (benzen, B)	0,0062

Dobiveni rezultati nakon simulacije približno su jednaki onima s kontura. Najviše poklapanja posjeduje prvo sjecište gdje se jedina razlika očituje u masenom udjelu benzena u bočnom produktu dok su ostala dva potpuno identična. Drugo sjecište varira u svim vrijednostima no značajna razlika također je jedino u bočnom produktu. Do varijacija dolazi jer i najmanjom promjenom raspodjele kapljevine i pare mijenja se sastav. Također metoda kojom su određivana višestruka stacionarna stanja nije najpouzdanija pošto se konture ne odabiru potpuno precizno niti se precizno očitava točna vrijednost raspodjele kapljevine i pare. Unatoč tome dobiveni su zadovoljavajući rezultati i time je potvrđeno da ta dva sjecišta imaju otprilike jednak sastav.

Detaljnija karakteristika pojedine struje nakon simulacije dana je **tablicom 4.13.** za prvo sjecište i **tablicom 4.14.** za drugo sjecište.

**Tablica 4.13.** Karakteristike struja nakon simulacije para točaka  $R_1 = 0,510$ ,  $R_v = 0,720$

<b>naziv struje</b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> benzin</b>	<b>BRC</b>	<b>teški aromati</b>
temperatura [°C]	67	115	172
tlak [bar]	2,7	3,02	3,04
entalpija [MW]	-4,621	-0,135	0,735
maseni protok [kg/h]	7 325,82	3 699,97	20 699,98
molni protok [kmol/h]	96,41	45,17	201,38
<b>komponenta</b>	<b>maseni udio [-]</b>		
n-butan	0,0840	-	-
izo-pentan	0,2772	-	-
n-pentan	0,1962	-	-
2-metilpentan	0,3125	0,0697	-
n-heksan	0,1150	0,1349	-
benzen	0,0150	0,6685	0,0065
3-metilheksan	-	0,1170	0,0102
toluen	-	0,0098	0,3775
etilbenzen	-	-	0,0538
p-ksilen	-	-	0,0651
m-ksilen	-	-	0,1868
o-ksilen	-	-	0,0841
m-etiltoluen	-	-	0,0720
1,3,5-trimetilbenzen	-	-	0,1184
1,4-dietilbenzen	-	-	0,0257

**Tablica 4.14.** Karakteristike struja nakon simulacije para točkaka  $R_1 = 0,733$ ,  $R_v = 0,905$

<b>naziv struje</b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> benzin</b>	<b>BRC</b>	<b>teški aromati</b>
temperatura [°C]	67	116	172
tlak [bar]	2,7	3,02	3,04
entalpija [MW]	-4,628	-0,105	0,704
maseni protok [kg/h]	7 327,83	3 700,00	20 700,06
molni protok [kmol/h]	96,43	45,22	201,33
<b>komponenta</b>	<b>maseni udio [-]</b>		
n-butan	0,0840	-	-
izo-pentan	0,2771	-	-
n-pentan	0,1961	-	-
2-metilpentan	0,3221	0,0516	-
n-heksan	0,1062	0,1543	-
benzen	0,0145	0,6693	0,0062
3-metilheksan	-	0,1044	0,0124
toluen	-	0,0204	0,3756
etilbenzen	-	-	0,0538
p-ksilen	-	-	0,0651
m-ksilen	-	-	0,1868
o-ksilen	-	-	0,0841
m-etiltoluen	-	-	0,0720
1,3,5-trimetilbenzen	-	-	0,1184
1,4-dietilbenzen	-	-	0,0257

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj diplomskog rada bio je pronaći višestruka stacionarna stanja unutar kolone s razdjelnom stijenkom simuliranom za stvarni sustav iz INA Rafinerije nafte Sisak prema parametrima simulacije iz već postojećeg istraživanja. Smjesa je razdvojena na 3 proizvoda: C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> benzin na vrhu kolone, srednji produkt, odnosno frakciju bogatu benzenom te smjesu težih aromatskih spojeva (toluen, etilbenzen, ksileni i teži spojevi) na dnu kolone sa željenim zahtjevima čistoće unutar svakoga produkta.

Do pojave višestrukih stacionarnih stanja unutar KRS-a dolazi zbog činjenice da kolona s razdjelnom stijenkom naspram konvencionalne kolone ima više stupnjeva slobode pri dizajniranju i optimiziranju. Dodatne stupnjeve slobode predstavljaju raspodjela kapljevine i pare koji uvelike utječu na sastav produkata bez obzira što je proces vođen pri jednakim radnim uvjetima te s jednakim specifikacijama kolone. Uvid u njihov utjecaj postignut je provođenjem studije osjetljivosti gdje su postavljene kao nezavisni parametri, a sastav benzena u svakom pojedinom produktu kao zavisne varijable te je svaka simulacija vođena pri istim uvjetima rada kako nalaže zadatak. Profil promjene ovisnosti sastava o ta dva parametra najbolje je vidljiv iz dobivenih konturnih dijagrama čije se vrijednosti mijenjaju po različitim trendovima za svaki produkt.

Nakon simuliranja kolone, provođenja studije osjetljivosti, obrade podataka i izrade svih pripadajućih dijagrama, iako ne pri željenim vrijednostima raspodjela, dobiveno je više sjecišta, odnosno dva, što dokazuje postojanje višestrukih stacionarnih stanja unutar ovoga sustava te unutar kolone s razdjelnom stijenkom općenito. Potrebno je uložiti još truda i rada u simulaciju kako bi se postigli što bolji rezultati. Također potvrđena je i pretpostavka da svako stacionarno stanje ima jednaku energetska vrijednost što igra ključnu ulogu u daljnjem proučavanju fenomena.

## POPIS SIMOBLA

### Oznake

$A$	komponenta najniže temperature vrelišta unutar sustava
$a$	parametar koji govori o međudjelovanju čestica fluida
ABC	trokomponentna smjesa
$A_l$	refluks kapljevine u predfrakcionator
$A_v$	refluks pare u predfrakcionator
$B$	protok produkta dna kolone, $\text{kg h}^{-1}/\text{kmol h}^{-1}$
$B$	komponenta srednje temperature vrelišta unutar sustava
$b$	parametar koji govori o veličini čestica
$B_l$	refluks kapljevine u glavnu kolonu
$B_v$	refluks pare u glavnu kolonu
$C$	komponenta najviše temperature vrelišta unutar sustava
$D$	protok destilata, $\text{kg h}^{-1}/\text{kmol h}^{-1}$
$F$	protok pojne smjese, $\text{kg h}^{-1}/\text{kmol h}^{-1}$
$f$	fugacitivnost, bar
$f$	funkcija
$g$	Gibbsova energija, J
$K$	koeficijent raspodjele
$L$	protok kapljevine, $\text{kg h}^{-1}/\text{kmol h}^{-1}$
$l$	broj konturnih krivulja
$N$	potreban broj kolona za razdvajanje produkata
$n$	količina tvari
$P$	broj produkata
$p$	tlak u sustavu, Pa
$p_i$	parcijalni tlak komponente $i$ , Pa
$p_i^0$	parcijalni tlak čiste komponente, Pa
$Q_r$	toplinska dužnost isparivača, W

$R$	plinska konstanta, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R_l$	raspodjela kapljevine preko stijenske
$R_v$	raspodjela pare ispod stijenske
$S$	entropija, $\text{J K}^{-1}$
$T$	temperatura, $^{\circ}\text{C}/\text{K}$
$V$	protok pare, $\text{kg h}^{-1}/\text{kmol h}^{-1}$
$v$	molarni volumen, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$X$	prostorna koordinata x-osi
$x$	molarni udio u kapljevitoj fazi
$x$	maseni udio
$Y$	prostorna koordinata y-osi
$y$	molarni udio u parnoj fazi
$Z$	prostorna koordinata z-osi
$Z$	označava molarni udio u čitavom sustavu

### Grčki alfabet

$\alpha$	funkcija koja uključuje temperaturu i Pitzerov koeficijent acentričnosti u SRK
$\alpha_{i,j}$	relativna hlapljivost
$\mu$	kemijski potencijal, J
$\hat{\phi}$	koeficijent fugacitivnosti

### Indeksi i eksponenti

$F$	pojenje
$i, j$	komponenta
$L, l$	kapljevina
$\min$	minimalno
$nk$	broj komponenata
$r$	isparivač
$V, v$	para

## Skraćenice

BASF	<i>Badische Anilin und Soda Fabrik</i>
BRC	srednja frakcija bogata benzenom
BTX	smjesa benzena, toluena i ksilena
DIVI	razdjelnik protoka
eng.	riječi iz engleskog jezika
FUG(K)	Fenske-Underwood-Gilliland(-Kirkbride) sustav jednadžbi
INA	Industrija nafte
KRS, DWC	kolona s razdjelnom stijjenkom
lat.	riječi iz latinskog jezika
MESH	bilanca tvari, jednadžbe ravnoteže faza, sumiranje molnih udjela te jednadžba bilance energije
SRK	Soave-Redlich-Kwongov model ravnoteže para-kapljevina
UOP	<i>Universal Oil Products</i>
VSS, MSS	višestruka stacionarna stanja
3D	trodimenzionalno

## LITERATURA

1. Rogošić, M., *Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi)*, Zagreb, siječanj 2013., str. 237-240, 251-258
2. Dejanović I., *Razvoj metode dimenzioniranja kolona s razdjelnom stijenkom*, 2010., doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
3. White, D.C., *Optimize Energy Use in Distillation*, CEP, ožujak 2012.
4. [https://en.wikipedia.org/wiki/Fractionating\\_column](https://en.wikipedia.org/wiki/Fractionating_column) (pristup 5. kolovoza 2020.)
5. Song, E., Wang, E., *Design of a Dividing-Wall Columns Considering its Multiple Steady State Characteristics*, Chemical Engineering & Technology, Chemical Engineering & Technology, vol 41, 2018., str. 517-523
6. Rousseau, R. W., *Handbook of Separation Process Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Kanada, 1987., str. 229-239
7. Poole, C., Cooke, M., Wilson, I., *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, Edinburgh, Ujedinjeno Kraljevstvo, 23. kolovoza 2000., str. 84-102
8. Kister, H. Z., *Distillation Design*, McGraw-Hill Inc., New York, SAD, 1992., str. 1-25
9. <https://neutrium.net/unit-operations/distillation-fundamentals/> (pristup 23. travnja 2020.)
10. Douglas, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill Inc., Singapore, international edition 1988. str. 175-176
11. Schultz, M. A., Stewart, D. G., Harris, J. M., Rosenblum, S. P., Shakur, M. S., O'Brien, D. E., *Reduced Costs with Dividing-Wall Columns*, CEP, svibanj 2002., str. 64-71
12. <https://che.utah.edu/~ring/Design%20II/Articles/Distillation%20Sequences.pdf> (pristup 25. travnja 2020.)
13. Dejanović, I., Matijašević, Lj., Olujić, Ž., *Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling*, CEP, 2010., str. 560-565
14. Sheraz Bashir, *Optimal Design and Retrofit of Three Product Divided Wall Column*, doktorska disertacija, Dharan, Saudijska Arabija, prosinac 2015., str. 1-20
15. Górak, A., Olujić, Ž., *Distillation: Equipment and Processes*, Academic Press Elsevier Inc., 2014., str. 183-194
16. Kiss, A. A., *Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications*, First Edition, John Wiley & Sons, Inc., Ujedinjeno Kraljevstvo, 2013., str 67-71
17. <https://www.slideshare.net/Maletacdom/tray-dividing-wall-columns> (pristup 15. svibnja 2020.)
18. <https://www.slideshare.net/AnupPaulElias/divide-your-distillation-column-with-confidence-100958615> (pristup 15. svibnja 2020.)
19. Wang, E., *Simulation and analysis of multiple steady state in dividing wall column*, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 12. kolovoza 2014.
20. Donahue, M. M., Baldea, M., Eldridge, R. B., *Steady state considerations for designing minimum energy control strategies for a dividing wall column with trace components*, CEP-Elsevier B.V., 21. kolovoza 2019.



21. Song, E., Li, Z., Wang, E., *A novel kind of multiple steady states characteristics in the dividing wall column*, Chinese Journal of Chemical Engineering - Elsevier, 14. listopada 2018., str. 869-876
22. Song, E., Qi, L., Wand, E., *Prediction for Multi-Steady-State Solutions in the Thermal-Coupled Distillation, Process Integration and Optimization for Sustainability*, 22. lipnja 2019.
23. Zhou, J., Koojiman, H. A., Taylor, R., *Multiple Steady-State Solutions in a Dividing Wall Column Simulation*, Chemical Engineering Transactions – AIDIC, vol. 69, 2018.
24. <https://www.mathworks.com/help/index.html> (pristup 20. kolovoza 2020.)

## ŽIVOTOPIS

Gabriela Novak-Bareković [REDACTED]

[REDACTED] Osnovno školsko obrazovanje stekla je u Osnovnoj školi Zdenka Turkovića u Kutjevu, a srednjoškolsko u Gimnaziji Požega, pohađajući opći smjer. Maturirala je 2015. godine te iste upisala preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Sveučilišni preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva završila je 19. rujna 2018. godine, obranom završnog rada na temu „Sustav jamstva podrijetla električne energije“, pod mentorstvom prof. dr. sc. Igora Sutlovića čime je stekla akademski naziv sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva.

Stručnu je praksu odradila u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo – Dr. Andrija Štampar na Odjelu za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe pod vodstvom prof. dr. sc. Jasne Bošnjir. U rujnu 2018. godine upisuje diplomski studij Kemijskog inženjerstva, modul Kemijske tehnologije i proizvodi.

Od stranih jezika koristi se engleskim u govoru i pismu. Odlično se koristi programskim paketom Microsoft Office. Također ima iskustva u programiranju koristeći Matlab te u projektiranju koristeći ChemCAD, pomoću kojih je izrađen predstavljani diplomski rad.