

Metode intenzifikacije procesa temeljene na fenomenima

Vretenar, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:149:838168>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Vretenar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Vretenar

**METODE INTENZIFIKACIJE
PROCESA TEMELJENE NA
FENOMENIMA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

doc. dr. sc. Željka Ujević Andrijić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2022

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Igoru Dejanoviću na mentorstvu, stručnom vodstvu i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

SAŽETAK

Intenzifikacija procesa na temelju fenomena jedna je od metoda intenzifikacije procesa koja ima velik potencijal sintetiziranja novih izvedba procesa te poboljšavanje postojećih. Novi trend u holističkom pristupu intenzifikaciji procesa je tzv. pristup “odozdo prema gore” (engl. *bottom-up approach*). Taj se pristup intenzifikaciji procesa razlikuje od tradicionalnog koji se temelji na jediničnim operacijama. Ovakav pristup temelji se na fizikalnim i kemijskim fenomenima koji direktno utječu na pokretačke sile povezane uz određene zadatke unutar procesa. Nadalje, kombiniranjem pojedinih fenomena u strukture postepeno se dolazi do razine jediničnih operacija, odnosno do dijagrama tokova mogućih procesa. U ovom radu dan je pregled sinteze intenzificiranih procesa na temelju fenomena koristeći metodologiju koju je razvio Garg. [1] Metodologija se sastoji od 13 koraka podijeljenih u četiri faze te od različitih algoritama i baza podataka. Metodologija je prikazana na primjeru sinteze procesa zaslađivanja prirodnog plina, odnosno izdvajanja CO₂ i H₂S na platformi. Izdvojene procesne izvedbe uspoređuju se s konvencionalnim procesom, koji se temelji na apsorpciji kiselih plinova (CO₂ i H₂S) koristeći otopine amina. [1,2,5]

Ključne riječi: Intenzifikacija procesa temeljena na fenomenima, Sinteza procesa, Zaslađivanje prirodnog plina

ABSTRACT

Phenomena-based process intensification is one of the methods of process intensification that has a great potential for synthesizing new process alternatives and improving existing ones. A recent trend in terms of holistic process intensification approaches is the use of bottom-up approach. This approach to process intensification diverts from traditional unit-operation based. These bottom-up approaches are based on the physicochemical phenomena that directly affect the driving forces associated with certain tasks within the process. Furthermore, by combining individual phenomena into structures, one gradually reaches the level of unit operations, i.e., the flowsheets of possible processes. This paper provides an overview of methodology for phenomena-based process synthesis intensification developed by Garg.[1] The methodology consists of 13 steps across four stages and different algorithms and databases. The application of methodology is presented on the synthesis of the natural gas sweetening process, that is, the separation of CO₂ and H₂S on a platform. Selected process alternatives are compared with the conventional natural gas sweetening process, based on the absorption of sour gases (CO₂ and H₂S) using amine solutions. [1,2,5]

Key words: Phenomena-based process intensification, Process synthesis, Natural gas sweetening

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PRISTUP INTENZIFIKACIJI PROCESA ODOZDO PREMA GORE.....	2
2.1. Fenomen kao građevna jedinica (PBB)	2
2.2. Simultani fenomeni kao građevne jedinice (SPB).....	4
2.3. Osnovni PBB-ovi (<i>Principle PBBs</i>)	5
2.4. Osnovne strukture	5
3. SINTEZA PROCESA TEMELJENA NA FENOMENIMA	7
3.1. Faza 1: Analiza problema sinteze procesa	9
3.2. Faza 2: Analiza osnovnog slučaja	11
3.3. Faza 3: Generiranje izvedivih alternativnih dijagrama tokova.....	12
3.4. Faza 4: Rangiranje, analiza i usporedba	19
4. PRIMJER INTENZIFIKACIJE PROCESA TEMELJENE NA FENOMENIMA [2].....	21
4.1. Faza 1: Analiza problema sinteze procesa	21
4.2. Faza 2: Analiza osnovnog slučaja	24
4.3. Faza 3: Generiranje izvedivih alternativnih dijagrama tokova	24
4.3. Faza 4: Rangiranje, analiza i usporedba	32
5. ZAKLJUČAK.....	35
6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICE	36
7. LITERATURA	38
8. ŽIVOTOPIS	39

1. UVOD

Intenzifikacija procesa (engl. *process intensification*, PI) prvi put se spominje 1970-ih, a za taj pojam su zaslužni Kleemann i sur. te Ramshaw [4]. Pristup je potaknut potrebom za značajnim smanjenjem kapitalnih troškova industrijske proizvodnje. Na međunarodnom kongresu o intenzifikaciji procesa u kemijskoj industriji 1995. Ramshaw je definirao intenzifikaciju procesa kao novu strategiju dizajna koja podrazumijeva značajno smanjenje fizičke veličine kemijskog postrojenja uz istodobno postizanje željenih ciljeva proizvodnje. Kasnije su se pojavile definicije koje se ne temelje isključivo na smanjenju veličine postrojenja ili procesne opreme, nego i povećanju proizvodnih kapaciteta s obzirom na volumen procesnih oprema, kao i smanjenju potrošnje energije te smanjenju nastajanja otpada i/ili sporednih produkata. Pa tako Stankiewicz i Moulijn 2000-te definiraju intenzifikaciju procesa kao nove uređaje, procesne tehnike i metode razvoja procesa koje dovode do značajnih poboljšanja u biokemijskim i kemijskim procesima u pogledu potrošnje energije, generiranja otpada, veličine postrojenja (broja procesnih stupnjeva), itd. [4] Postoje razne podjele djelatnosti PI, od kojih je jedna podjela na razine djelovanja. Intenzifikacija procesa može se izvoditi na različitim razinama, to jest na razini jediničnih operacija, zadataka ili na razini fenomena. Na razini jedinične operacije razmatra se intenzifikacija pojedinačne jedinične operacije koja je sastavni dio procesa. Ako se razmatra intenzifikacija određenog zadatka jedinične operacije, kao što je na primjer reakcija, separacija, miješanje ili dovođenje energije, tada govorimo o intenzifikaciji na razini zadatka. Kod intenzifikacije na razini fenomena identificiraju se različiti fenomeni koji utječu na pokretačku silu u procesu, odnosno određenom zadatku, te se nadalje njihovim kombiniranjem generiraju inovativna i intenzificirana rješenja. Intenzifikacija procesa temeljena na fenomenima sintetizira nove procesne izvedbe te poboljšava postojeće kombiniranjem fenomena na najnižoj razini koji čine zadatak ili skup zadataka na višoj razini koji čine jediničnu operaciju. [1]

2. PRISTUP INTENZIFIKACIJI PROCESA ODOZDO PREMA GORE

Novi trend u holističkom i sistematskom pristupu intenzifikaciji procesa je tzv. pristup odozdo prema gore (eng. *bottom up approach*). U tom se pristupu koriste fizikalni i kemijski fenomeni kako bi se proširio prostor pretraživanja te se generirala inovativna rješenja. Konvencionalni pristup sintezi procesa temeljen na jediničnim operacijama ponekad može spriječiti pronalazak novih rješenja, stoga je prednost *bottom up* pristupa mogućnost generiranja novih i inovativnih rješenja koja su izvan uobičajenih okvira. [1]

Prije razmatranja same metodologije potrebno je definirati neke pojmove i razjasniti neke koncepcije:

Matrica binarnih omjera (Binary Ratio Matrix)

Matrica binarnih omjera definira se kao matrica omjera određenih svojstava svih mogućih parova komponenata prisutnih u sustavu, kao na primjer temperature vrenja, molekulske mase i sl. [1]

Sinteza procesa

Sinteza procesa definira se kao identificiranje optimalnog puta za pretvorbu niza sirovina u željene proizvode iz brojnih izvedivih alternativnih puteva, uzimajući u obzir ograničenja procesa i unaprijed definirane kriterije izvedbe. [1]

Direktna i indirektna sinteza

Direktna sinteza definira se kao generiranje alternativnih procesnih shema bez informacija o osnovnom slučaju za ciljanu proizvodnju željenog proizvoda. Indirektna sinteza definira se kao generiranje procesnih izvedbi na način da se poboljšavaju već postojeće procesne sheme, odnosno osnovni slučajevi. [1]

Sinteza procesa intenzificiranog na temelju fenomena

Definira se kao generiranje intenzificiranih procesnih izvedbi, uključujući postojeće i nove, kombiniranjem fenomena kao građevnih jedinica (eng. *phenomena building blocks -PBBs*) koji izvedu zadatak na najnižoj, ili skup zadataka na višoj razini. [1]

Nadalje je potrebno definirati i objasniti pojmove koji su povezani s fenomenima.

2.1. Fenomen kao građevna jedinica (PBB)

Fenomen kao građevna jedinica (PBB) definira se kao najmanja jedinica na najnižoj razini

agregacije koja individualno ili u kombinaciji s drugima može obaviti zadatak ili dio zadatka u kemijskom ili biokemijskom procesu. Ovi fenomeni direktno utječu na pokretačku silu pomoću koje se izvodi određen zadatak ili skup zadataka. [1] Svi kemijski ili biokemijski procesi mogu se prikazati kao kombinacija različitih fenomena koji se odvijaju unutar procesa u smislu prijenosa tvari, energije i količine gibanja. Fenomeni se mogu podijeliti u pet kategorija: miješanje, reakcija, prijenos tvari, prijenos energije te grananje. Nadalje se klasificiraju na temelju mogućih agregatnih stanja i izvora. [3] Tablica 1. prikazuje popis PBB-ova i njihovu klasifikaciju.

Na primjer, razmatramo PBB “R(L)” u kojem R označava reakciju dok L označava agregatno stanje odvijanja reakcija (u ovom slučaju kapljevito), ne uzimajući u obzir ostale faze, odnosno agregatna stanja prisutna u sustavu.

Tablica 2.1. Popis fenomena kao građevnih blokova i njihova klasifikacija [1]

Fenomen kao građevna jedinica (PBB)	Kategorija	Agregatno stanje/vrsta (izvora energije)
Miješanje (M)	Miješanje	V, L, S, VL, LS, VS, LL
Miješanje dviju faza (2phM)		LL, VL, LS, VS
Reakcija (R)	Reakcija	V, L, S, VL, LS, VS
Izvor energije (ES)	Prijenos energije	C, H, D
Kontakt faza (PC)	Prijenos tvari	VL, LS, LL, VS, SS
Promjena faze (PT)		VL, MVL, LS, LL, MLL, VS, MVV
Separacija faza (PS)		VL, LS, VS, VV, LL, SS
Grananje (D)	Grananje	-

Miješanje (*mixing*, **M**) predstavlja miješanje dvaju ili više tokova ili miješanje komponenti prisutnih u zadatku.

Miješanje dviju faza (*two-phase mixing*, **2phM**). Može biti miješanje dva agregatna stanja, kao plina i kapljevine, ili dvije različite kapljevite faze, organske i vodene.

Reakcija (*reaction*, **R**). Koristi se ako u procesu dolazi do konverzije sirovine u produkt.

Izvor energije (*energy supply*, **ES**). Koristi se pri promjeni entalpije u sustavu direktnim (mikrovalno, ultrazvučno) ili indirektnim izvorom energije (grijanje i hlađenje).

Kontakt faza (*phase contact*, **PC**). Koristi se kad određeni zadatak pokreće kontakt dviju faza prisutnih u sustavu, na primjer kontakt kapljevite i parne faze tijekom destilacije.

Promjena faze (*phase transition*, **PT**). Koristi se kad jedna faza prelazi u drugu tijekom zadatka. Na primjer, prelazak kapljevine u krutinu odnosno kristalizacija zbog hlađenja.

Separacija faza (*phase separation*, **PS**) koristi se kod separacije dviju faza. Na primjer, separacija kapljevine i plina ili krutine i kapljevine.

Grananje (*dividing*, **D**). Koristi se u slučaju grananja toka na više tokova s istim skupom svojstava.

Treba napomenuti da ovdje **V**, **L** i **S** predstavljaju agregatna stanja plinovito, tekuće i kruto dok **C**, **H** i **D** predstavljaju izvore energije. **C** i **H** predstavljaju hlađenje i grijanje dok **D** predstavlja direktan izvor energije, poput mikrovalnog zračenja, ultrazvučnog zračenja itd. Također treba napomenuti da se proces membranske separacije označava zajedno s agregatnim stanjima. Na primjer, separacija dva plina membranom označava se **MV**, **M** predstavlja separaciju membranom dok **V** predstavlja agregatno stanje komponente ili smjese komponenata koji se separiraju (u ovom slučaju separiraju se dva plina). [1]

2.2. Simultani fenomeni kao građevne jedinice (SPB)

Simultani fenomeni kao građevne jedinice (Simultaneous Phenomenon Building block, SPB) definiraju se kao kombinacija PBB-ova koristeći unaprijed definirana pravila te matrica povezanosti (eng. *adjacency matrix*). Matrica povezanosti prikazana je u obliku tablice pomoću koje se PBB-ovi povezuju. SPB može obaviti zadatak ili dio zadatka u kemijskom ili biokemijskom procesu. Jedan ili više PBB-ova mogu se kombinirati na različite načine pa se na taj mogu generirati različiti SPB-ovi koji mogu obavljati različite zadatke u procesu. Unutar SPB-a, PBB-ovi su razdvojeni znakom '=' koji označava pojavu tih fenomena istovremenu pri istim procesnim uvjetima. Za primjer, razmatramo PBB-ove **M(VL)**, **2phM**, **PC(VL)**, **PT(VL)**, **PS(VL)** te **R(VL)**. Pomoću njih može se generirati nekoliko SPB-a, na primjer:

- SPB reakcije: $\mathbf{M(VL)=2phM=R(VL)}$,
- SPB separacije: $\mathbf{M(VL)=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)}$,
- SPB reakcije-separacije: $\mathbf{M(VL)=2phM=R=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)}$.

Kombiniranje PBB-ova u SPB-ove može dovesti do generiranja SPB-ova koji su izvedivi i neizvedivi, pa zato postoji skup pravila i matrica povezanosti za generiranje izvedivih SPB. [1]

2.3. Osnovni PBB-ovi (*Principle PBBs*)

Definiraju se kao skup pojedinačnih ili višestrukih neponavljajućih PBB-ova koji konstitutivno definiraju zadatak ili skup zadataka koji mogu obaviti. Drugim riječima, osnovni PBB-ovi mogu se nazvati nestrukturirani SPB-ovi. Na primjer, dva PBB-a definirat će endotermnu reakciju u plinovitom stanju, **R(V)** i **ES(H)**. Ta dva PBB-a **R(V)**, **ES(H)** zajedno kao skup nazivaju se osnovni PBB-ovi za endotermnu reakciju u plinovitom stanju. [1]

2.4. Osnovne strukture

Osnovna struktura definira se kao kombinacija jednog ili više SPB-a pomoću unaprijed definiranih pravila kombiniranja koja može obaviti ciljani zadatak ili skup ciljanih zadataka u kemijskom ili biokemijskom procesu. Ovi zadaci se nadalje povezuju formirajući dijagram toka temeljen na zadacima, a koji se zatim pretvara u dijagram toka temeljen na jediničnim operacijama. Jedan SPB ponekad ne može sam obaviti željeni zadatak, ali bi kombinacija SPB-ova trebala. Na primjer, uzmimo u obzir SPB reakcije **M=R** te SPB izvora energije mikrovalnim zračenjem **M=ES(D)**. Oni pojedinačno obavljaju svaki svoj zadatak, ali kombinacija njih, odnosno osnovna struktura, obavlja zadatak reakcije uz mikrovalno zagrijavanje, to jest predstavlja reaktor s mikrovalnim grijanjem. Isti zadatak može se postići i s jednim SPB-om koji glasi **M=R=ES(D)**. Jedan SPB također može obavljati više zadataka, ali možda neće biti dovoljan za postizanje cilja. Stoga se SPB-ovi koji obavljaju višestruke zadatke također mogu kombinirati u osnovnu strukturu koja obavlja potreban zadatak. Na primjer, razmatraju se tri SPB-a iz tablice 2.2. koja prikazuje SPB-ove i odgovarajuće zadatke koje mogu obaviti.

Tablica 2.2. SPB-ovi koji obavljaju višestruke zadatke [1]

SPB	Zadatak
$M=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)$	Separacija spojeva
$M=2phM=ES(C)=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)$	Hlađenje + separacija
$M=2phM=ES(H)=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)$	Grijanje + separacija

Kada se odabrani SPB-ovi kombiniraju oni obavljaju višestruke zadatke te na taj način smanjuju broj jediničnih operacija potrebnih da se obavi konačan zadatak procesa. Tablica 2.3. prikazuje kombinaciju SPB-ova (osnovnu strukturu) i zadatke koje ona može obaviti.

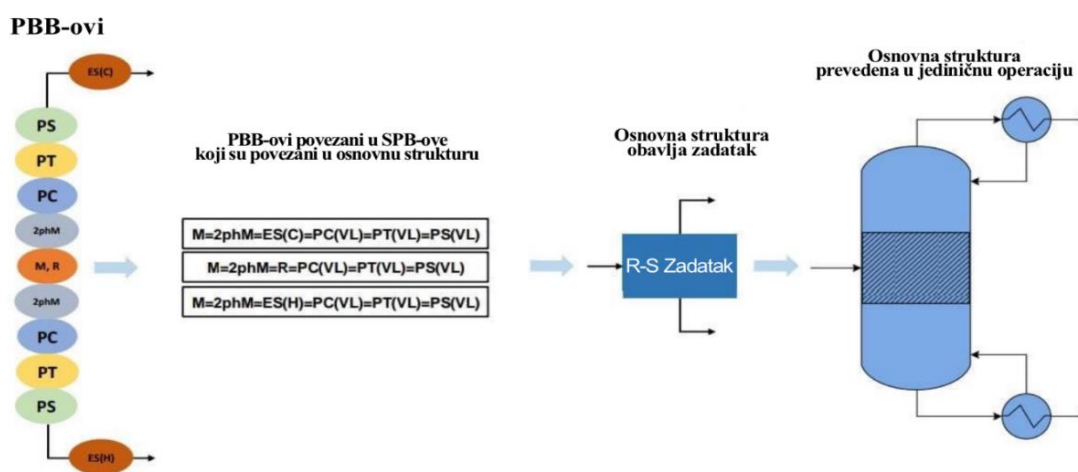
Tablica 2.3. Osnovna struktura koja obavlja višestruke zadatke [1]

Osnovna struktura	Zadatak	Cilj
M=2phM=ES(C)=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL) M=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL) M=2phM=ES(H)=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)	- Hlađenje plina - kapljevine Separacija plina - kapljevine - Grijanje plina - kapljevine	Separacija destilacijom

Osnovna struktura koja obavlja višestruke zadatke proširuje prostor pretraživanja jediničnih operacija te na taj način može dovesti do generiranja novih i inovativnih rješenja. Zadaci obavljeni u osnovnoj strukturi pomoću SPB-ova čitaju se odozdo prema gore, što ne znači nužno da je prvi SPB inicijator narednih zadataka u osnovnoj strukturi. [1]

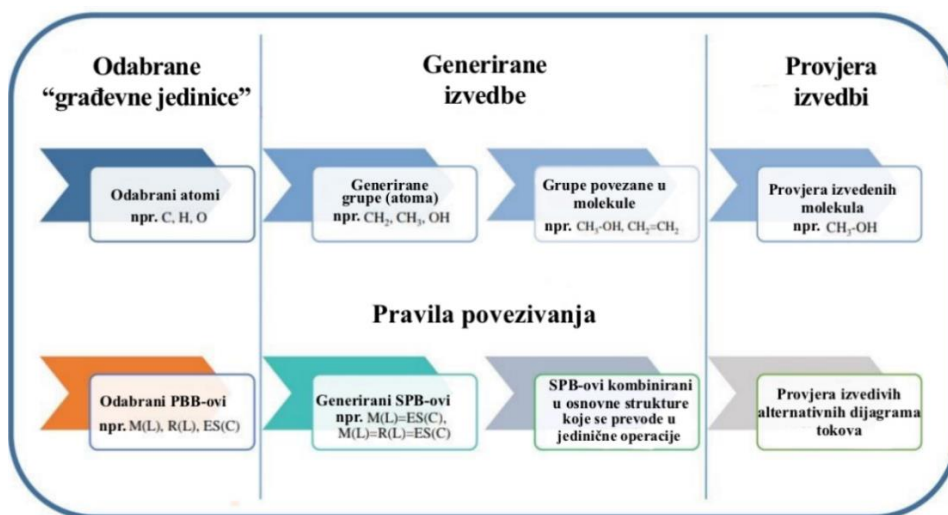
3. SINTEZA PROCESA TEMELJENA NA FENOMENIMA

Definira se kao generiranje alternativnih dijagrama tokova kombiniranjem skupa identificiranih PBB-ova na najnižoj razini kako bi se formirali izvedivi SPB-ovi. Izvedivi SPB-ovi se nadalje kombiniraju koristeći kombinatorna pravila te se na taj način dobivaju osnovne strukture koje obavljaju određen zadatak u procesu. Osnovne strukture prevode se u jedinične operacije koje su sastavni dio različitih procesnih izvedbi. Slika 3.1. prikazuje pregled razina agregacije.



Slika 3.1. Razine agregacije za reaktivnu destilacijsku kolonu [1]

Sinteza procesa temeljena na fenomenima je pristup temeljen na pravilima, analogan dizajniranju molekula pomoću računala (*Computer Aided Molecular Design – CAMD*). U sintezi procesa temeljenoj na fenomenima procesne izvedbe generiraju se kombiniranjem PBB-ova, koji su analogni atomima, te se tako dobivaju SPB-ovi, koji su analogni grupama (atoma). SPB-ovi analogni grupama kombiniraju se u osnovne strukture koje su analogne novim izvedivim molekulama te se onadalje prevode u jedinične operacije koje su dio dijagrama toka procesne izvedbe. Usporedba sinteze procesa temeljene na fenomenima i CAMD-a prikazana je na slici 3.2. Kombiniranje, odnosno koraci u procesu sinteze ograničeni su na način da moraju zadovoljavati određene kriterije izvedbe, poput CAMD gdje generirane molekule zadovoljavaju određena željena svojstva.



Slika 3.2. Usporedba sinteze procesa temeljene na fenomenima sa CAMD-om [1]

Metodologija razvijena za sintezu procesa intenzificiranih na temelju fenomena koju je razvio Garg sastoji se od 13 koraka u četiri faze, skupa algoritama, baze podataka te različitih pravila. [1] Razvijenom metodologijom mogu se sintetizirati novi procesi ili intenzificirati već postojeći procesi.

U **prvoj fazi** glavni cilj je postaviti problem i napraviti analizu problema sinteze procesa. Drugim riječima potrebno je definirati problem, prikupiti informacije o reakciji ako ona postoji, podatke o sirovinama i o proizvodu, napraviti analizu smjese spojeva prisutnih u procesu i konstruirati matricu binarnih omjera.

U **drugoj fazi** analizira se već postojeći osnovni proces, izdvajaju se zadaci i fenomeni. Zatim se identificiraju fenomeni koji bi ublažili uska grla osnovnog slučaja (već postojećeg procesa na kojeg se referiramo). U slučaju direktne sinteze ova faza se preskače.

U **trećoj fazi** generira se kombinatorna superstruktura svih spojeva prisutnih u procesu. Zatim se identificiraju osnovni PBB-ovi. Superstruktura procesa temeljena na fenomenima generira se koristeći identificirane osnovne PBB-ove i određene algoritme. U sljedećem koraku smanjuje se broj izvedbi na temelju logičkih pravila i pravila izvedivosti. Reducirana superstruktura koja se sastoji od osnovnih PBB-ova zatim se prevodi u osnovne strukture. Osnovne strukture se pomoću baze znanja prevode u jedinične operacije, pa se tako generiraju potencijalni dijagrami toka. Baze znanja u ovom radu predstavljaju skupove podataka i/ili informacija u obliku tablica ili popisa pomoću kojih se dolazi do rješenja ili zaključka u određenom koraku.

U **četvrtoj fazi** odabrani dijagrami toka rangiraju se pomoću indeksa entalpije (EI) kako bi se identificirale najbolje izvedbe koje se dalje analiziraju da bi se identificirala potencijalna inovativna rješenja.

3.1. Faza 1: Analiza problema sinteze procesa

Zadatak prve faze je postaviti problem, analizirati sintezu te prikupiti informacije o problematici kako bi se u daljnjim koracima sintetizirala inovativna i intenzificirana rješenja. [2]

Korak 1: Definirati vrstu sinteze

Kao što je ranije rečeno, postoje direktna i indirektna sinteza. U ovom koraku potrebno je definirati vrstu sinteze odnosno radi li o direktnoj ili indirektnoj sintezi. [1]

Korak 2: Analiza zadatka

U ovom korak provodi se analiza kemijske reakcije i analiza smjese svih spojeva prisutnih u procesu, koja uključuje i analizu čistih komponenata u sustavu.

Analiza reakcije

Za identificirani mehanizam reakcije potrebno je prikupiti informacije o konverziji te o agregatnom stanju svih sudionika reakcije. Agregatno stanje može biti kruto, tekuće, plinovito ili kombinacija navedenih. Potrebno je identificirati katalizator koji se koristi u reakciji. Također je potrebno identificirati radi li se o ravnotežnoj reakciji ili ne, te prikupiti podatke o ravnoteži/kinetici. Zatim je potrebno izračunati entalpiju reakcije prema izrazu (3.1.):

$$\Delta H(\text{reakcije}) = \sum \Delta \nu_p * \Delta H_f(\text{produkata}) - \sum \Delta \nu_r * \Delta H_f(\text{reaktanata}) \quad (3.1.)$$

Gdje su

$\Delta H(\text{reakcije})$ - entalpija reakcije

$\Delta \nu_p$ i $\Delta \nu_r$ - stehiometrijski koeficijenti produkata i reaktanata

H_f - entalpija formiranja (nastajanja) produkta ili reaktanta

Ako je $\Delta H(\text{reakcije}) < 0$, reakciju definiramo kao egzotermnu, a

ako je $\Delta H(\text{reakcije}) > 0$, reakciju definiramo kao endotermnu. Zatim je potrebno definirati je li reakcija ravnotežna ili nije. [1]

Analiza smjese

Analiza smjese obuhvaća analize svojstava čistih komponenata te svojstava smjese. Ovim postupkom dobivaju se informacije pomoću kojih se mogu identificirati izvedivi fenomeni potrebni za postizanje željenih zadataka. [2]

Analiza svojstava čistih komponenata

U ovom dijelu analize provodi se prikupljanje podataka o čistim komponentama iz literature ili baze podataka koju na primjer sadrži ICAS (*Integrated computer-aided system*). Na temelju prikupljenih informacija o svojstvima čistih komponenti generira se matrica binarnih omjera. Matrica binarnih omjera generira se na sljedeći način, za početak potrebno je identificirati ukupan broj komponenti u sintezi procesa, zatim je potrebno identificirati ukupan broj binarnih parova prema jednadžbi (3.2) :

$$NBP = \frac{NC * (NC - 1)}{2} \quad (3.2)$$

Gdje je NBP – ukupan broj binarnih parova, a NC ukupan broj komponenti u sintezi.

Koristeći prikupljene informacije o čistim komponentama računa se omjer svojstava za svaki binarni par na sljedeći način:

Ako je $P_{aj} \geq P_{bj}$ onda je $R_{ij} = P_{aj} / P_{bj}$. U suprotnom vrijedi $R_{ij} = P_{bj} / P_{aj}$ jer je $|R_{ij}| > 1$. R_{ij} predstavlja binarni omjer svojstava, dok su P_{aj} i P_{bj} svojstva čiste komponente A odnosno komponente B

Analiza svojstava smjese

Za početak je potrebno utvrditi u kojem se agregatnom stanju ili fazi smjesa nalazi nakon reakcije ako reakcija postoji u procesu. Također treba utvrditi stanje čistih komponenti pri danim uvjetima (temperatura, tlak ...). Nadalje smjesu analiziramo u smislu binarnih parova. Za svaki binarni par analizira se postoji li azeotrop, eutektička točka, procjep u mješljivosti te se analizira je li potencijalno potrebno dodatno sredstvo za separaciju (mass separating agent, MSA). Azeotropi i eutektičke točke mogu se identificirati pomoću dijagrama stanja. Na azeotrop se može sumnjati kod binarnog para koji ima omjer vrelišta blizu jedan a procjep u mješljivosti je vjerovatan ako je konstanta razdjeljenja oktanol-voda puno veća od jedan. [2]

3.2. Faza 2: Analiza osnovnog slučaja

Zadatak ove faze je analizirati već postojeći proces (dijagram toka) u smislu zadataka i fenomena koji su prisutni. Potrebno je identificirati dodatne zadatke i osnovne fenomene koji bi mogli ublažiti uska grla procesa te na taj način postaviti temelje za osmišljavanje procesa koji bi bio intenzificiran u odnosu na osnovni slučaj. U slučaju direktne sinteze ova se faza preskače, jer je kod direktne sinteze cilj osmisлити novi proces, bez obzira na već postojeće. [1,2]

Korak 3: Generiranje dijagrama toka na temelju fenomena i zadataka

U ovom koraku potrebno je identificirati o kojim se fenomenima i zadacima radi u jediničnoj operaciji postojećeg procesa. Na temelju toga generira se dijagram toka pomoću identificiranih fenomena i zadataka.

Dijagram toka zadataka

Potrebno je dijagram toka postojećeg procesa pretvoriti u dijagram toka zadataka. Na primjer, zadatak reaktora bit će reakcija, dok će zadatak destilacijske kolone biti separacija.

Dijagram toka fenomena

Dijagram toka se nadalje pretvara u dijagram toka fenomena kako bi se identificirali osnovni PBB-ovi koji predstavljaju određene zadatke. Identificirana lista osnovnih fenomena se kasnije koristi u 3. fazi. [2]

Korak 4: Identifikacija dodatnih zadataka i fenomena

U ovom koraku identificiraju se dodatni zadaci i fenomeni kako bi se pomoću njih ublažila uska grla postojećeg procesa. Također se identificiraju ciljevi dizajniranja procesa kako bi se generirala intenzificirana, održivija, ekonomičnija rješenja za postojeći proces.

Uska grla procesa i ciljevi dizajna

Uska grla procesa identificiraju se radeći analizu održivosti, ekonomsku analizu te analizu životnog ciklusa (LCA), koristeći te podatke identificiraju se uska grla pomoću određene tablice. Tablica pomoću koje se identificiraju uska grla osnovnog slučaja sastoji se pokazatelja dobivenih opisanim analizama i odgovarajućih uskih grla procesa. Također sadrži i razloge zbog kojih dolazi do poteškoća u procesu. [1]

Kako bi se provele navedene analize potrebni su podaci o bilanci tvari i energije procesa, podaci mogu biti iz postrojenja ili njegove simulacije. Ekonomska analiza procesa uključuje komunalne troškove (npr. potrošnja struja, vode itd.), operativne i kapitalne troškove, može se provesti koristeći alat za ekonomsku analizu procesa ECON ako ICAS (*Integrated*

computer-aided system) nije dostupan. Indikatori održivosti kao što su MVA (*Material Value Added*), EWC (*Energy and waste cost*) and TVA (*Total value added*) mogu se izračunati uz pomoć SustainPro-a. Analiza životnog ciklusa analiza (LCA) provodi se pomoću računalnih alata npr. LCSoft kako bi se izračunali pokazatelji kao što su ugljični otisak, potencijal globalnog zagrijavanja (*Global Warming Potential – GWP*), potencijal oštećenja ozona (*Ozone depletion potential – ODP*) itd. Tablica 4. se zatim koristi kako bi se pomoću tih indikatora identificirala žarišta procesa te na temelju njih odredili ciljevi dizajna. [1]

Dodatni zadaci i fenomeni

Na temelju identificiranih uskih grla za postojeći proces identificiraju se dodatni zadaci i fenomeni koji bi mogli pomoći u njihovom rješavanju. Na primjer, identificirano usko grlo procesa je separacija komponente A i B koje međusobno tvore azeotrop. Kako bi se ublažilo usko grlo procesa identificiraju se dodatni zadaci separacije i odgovarajući osnovni fenomeni koji bi mogli pomoći u ublažavanju uskog grla. [1]

3.3. Faza 3: Generiranje izvedivih alternativnih dijagrama tokova

Zadatak ove faze je generirati nove, intenzificirane, alternativne izvedive dijagrame tokova koristeći sintezu procesa temeljenu na fenomenima. Ova faza djeluje na više razina, počevši od fenomena koji se povezuju kako bi se izvršili određen zadaci koji se nadalje prevode u jedinične operacije. [2]

Korak 5: Generiranje matematičke kombinatorne superstrukture spojeva

U ovom koraku generira se matematička kombinatorna superstruktura svih spojeva prisutnih u procesu. Jedina potrebna informacija za ovaj korak je broj komponentata prisutnih u sustavu. Kod ovog koraka, ignoriraju se agregatna stanja ili faze spojeva prisutnih u procesu. Superstruktura se generira na sljedeći način:

1. Identificirati zadatke reakcije te broj spojeva koji su produkti reakcije.
2. Identificirati minimalan broj zadataka separacije potrebnih da se separira NC broj komponenti koristeći izraz (3.3):

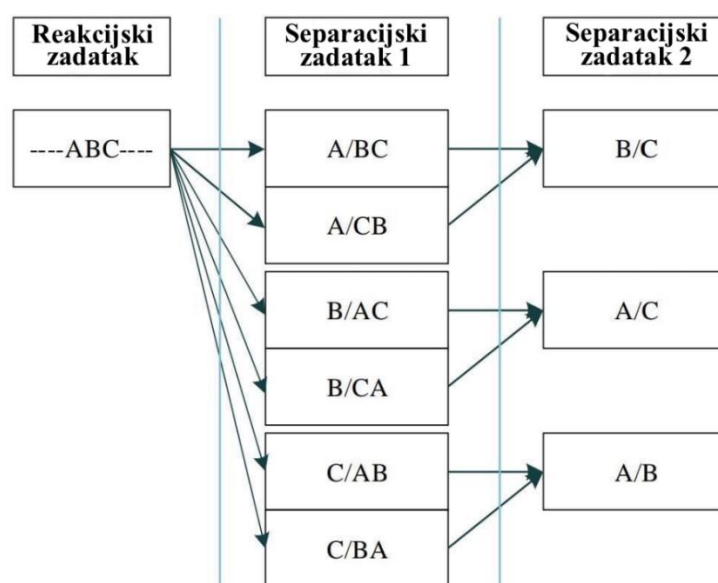
$$NST = NC - 1 \quad (3.3)$$

Gdje je NC broj komponenti, a NST broj zadataka separacije

3. Označiti svaku komponentu kao A,B,C,D itd.
4. Počevši od zadatka reakcije (ako postoji), identificirati sve moguće separacije za sve

produkte reakcije uzimajući u obzir sve binarne parove.

Na primjer, razmatra se sustav koji se sastoji od tri komponente koje su produkti reakcije, odnosno tri komponente koje su izašle iz reaktora. Potreban broj separacijskih zadataka za trokomponentni sustav je dva. Komponente A, B i C mogu biti razdvojene na 6 načina u jednom separacijskom zadatku, odnosno moguće su separacije A/BC, A/CB, B/AC, B/CA, C/AB i C/BA. Nadalje se binarna smjesa u drugom separacijskom zadatku separira na sljedeće načine: za A/BC i A/CB separira se B/C, za B/AC i B/CA separira se C/A te za C/AB i C/BA separira se A/B. Grafički prikaz superstrukture prikazan je na slici 3.3. [1]



Slika 3.3. Superstruktura za sustav s tri komponente [1]

Korak 6: Identifikacija osnovnih PBB-ova

U ovom koraku zadatak je identificirati skup osnovnih PBB-ova za sve identificirane binarne parove i zadatke. Za identifikaciju osnovnih PBB-ova koristi se određen algoritam i baza znanja. Ukratko, algoritam predstavlja metodu pomoću koje se identificiraju izvedivi osnovni fenomeni za sve binarne parove i potrebne zadatke, a on koristi bazu znanja razvijenu na temelju fizikalnih i termodinamičkih uvida koji pretvaraju analizu smjese i čistih komponenata u skup fenomena koji potencijalno mogu obaviti zadatak. Ti fenomeni su ustvari pokretačka sila koji omogućuju da se obavi određen zadatak. Metoda fizikalnog uvida temelji se na činjenici da se binarni par komponenata može razdvojiti na temelju omjera nekog svojstva određenog binarnog para. Veći omjer ukazat će lakšu separaciju temeljenu na razlici u tom svojstvu između komponenata binarnog para. Ova se fizikalna svojstva, odnosno razlika u njima prevode u

određene fenomene koji su evidentirani u bazi znanja, pomoću koje se zatim identificiraju željeni fenomeni. Korištenjem termodinamičkih uvida odnosno proučavanjem energetskih zahtjeva određene reakcije ili proučavanjem faznih dijagrama stanja za binarni par stvara se baza podataka fenomena koji mogu izvršiti željeni zadatak. Kod indirektno sinteze osnovni PBB-ovi identificirani fenomeni iz ovog koraka kombiniraju se sa identificiranim dodatnim PBB-ovima iz faze 2. [1,2]

Korak 7: Generiranje izvedivih SPB-ova

U ovom koraku generiraju se izvedivi SPB-ovi koristeći sve PBB-ove identificirane u prethodnom koraku, a ako se radi o indirektnoj sintezi treba uzeti u obzir i dodatne fenomene iz faze 2. [2]

Radno područje za identificirane PBB-ove

Za identificirane PBB-ove potrebno je odrediti radno područje, odnosno njihove termodinamske granice. Na primjer, PBB reakcije se odvija u određenim granicama tlaka i temperature. Unutar tih granica potrebno je provjeriti stvaraju li se azeotropi, eutektičke točke između komponenti, hoće li neka komponenta ispariti itd., pa prema potrebi potencijalno suziti radno područje tlaka i temperature. [1]

Izvedivi SPB-ovi

Maksimalan broj izvedivih i neizvedivih SPB-ova iz kojih se generira lista izvedivih SPB-ova koristeći sve identificirane PBB-ove računa se prema jednadžbi (3.4) :

$$n_{SPB_{Max}} = \sum_{k=1}^{n_{PBB_{Max}}} \left[\frac{(n_{PBB} - 1)!}{(n_{PBB} - k - 1)! k!} \right] + 1 \quad (3.4)$$

Gdje su

$n_{SPB_{Max}}$ – broj mogućih SPB-a,

n_{PBB} – broj identificiranih PBB-a,

$n_{PBB_{Max}}$ – maksimalan broj PBB-ova unutar SPB-a.

U jednadžbi $n_{PBB_{Max}}$ odnosno maksimalan broj PBB-ova unutar SPB-a je 7 što proizlazi iz tablice 1. gdje ima 8 osnovnih fenomena, a fenomen grananja se smatra zasebnim SPB-om. Pravila za generiranje izvedivih SPB-a su sljedeća: [1]

1. Maksimalan broj PBB-a unutar SPB-a te njihov redoslijed treba biti sljedeći:

$$M = 2phM = R = ES = PC = PT = PS$$

2. Fenomeni miješanja i prijenosa tvari (PC, PT, PS) trebali bi imati iste faze/agregatna stanja unutar izvedivog SPB-a.

3. Pravilo koje se tiče maksimalnog broja različitih PBB-ova prijenosa mase unutar SPB-a je sljedeće:

$$\sum PBB_{PC} = \sum PBB_{PT} = \sum PBB_{PS} = 1$$

4. Pravilo koje se tiče PBB-ova izvora energije unutar SPB-a je sljedeće:

$$\sum PBB_{ES(C)} + \sum PBB_{ES(H)} + \sum PBB_{ES(D)} = 1$$

5. PBB se ne može ponoviti unutar SPB-a.

Korak 8: Generiranje superstrukture temeljene na fenomenima

Superstruktura temeljena na fenomenima generira se kombiniranjem (spajanjem) matematičke kombinatorne superstrukture iz koraka 5 i liste osnovnih PBB-ova identificiranih u koraku 6. Ukratko, u superstrukturu je potrebno umetnuti osnovne PBB-ove koji će obaviti željeni zadatak separacije ili reakcije. Također je potrebno ukloniti sve osnovne PBB-ove koji u matematičkoj izvedbi odvajaju istu komponentu. [1,2]

Korak 9: Redukcija broja izvedbi i generiranje osnovnih struktura

Ovaj korak sastoji se od dva stupnja redukcije superstrukture temeljene na fenomenima te pretvaranja osnovnih PBB-ova u osnovnu strukturu koristeći izvedive SPB-ove generirane u koraku 7. [2]

Redukcija izvedbi

Superstruktura temeljena na fenomenima sastoji se izvedivih i neizvedivih izvedbi, pa se prvo provodi redukcija koristeći logička pravila i pravila izvedivosti.

Pravilo izvedivosti koje se odnosi na **zadatke** nalaže da je slučaju smjese koja sadrži više faza/agregatnih stanja potrebno prvo odvojiti različite faze/agregatna stanja ili odvojiti dijelove smjese koji se mogu lako kondenzirati od onih koje se ne kondenziraju lako. Na primjer, prvo se separira krutina od ostatka tekuće smjese ili plin koji se lako kondenzira od plinova koji se teže kondenziraju. [1]

Pravilo izvedivosti koje se odnosi na **fenomene** nalaže da se PBB-ovi PT(VL) u slučaju

prisutnosti komponenti koje ne stvaraju azeotrope uklanjaju ako se separacija temelji na razlikama u temperaturama vrenja komponenti, a redoslijed temperatura vrenja nije pogodan za separaciju neke komponente od ostatka smjese. Na primjer, razmatraju se komponente A, B i C čije su temperature vrenja redom od najniže prema najvišoj $T_v(A)$, $T_v(C)$, $T_v(B)$. Cilj je separirati komponentu C od A i B na temelju razlike u temperaturi vrelišta. Koristeći PBB PT (VL) moguće je ukloniti samo komponente A i B. Stoga, PBB PT (VL) ne može separirati komponente C od A i B te se uklanja. [1]

Logičko pravilo nalaže da je potrebno identificirati izvediva stanja pojne smjese za sve identificirane osnovne PBB-ove. Potrebno je ukloniti osnovne PBB-ove koji sadrže fenomene iz tablice 3.1. ako fenomeni ne spadaju u temperaturni interval koji nalaže tablica, ili ako agregatna stanja ne odgovaraju agregatnim stanjima pojne smjese koja nalaže tablica za dani fenomen. U slučaju prisutnosti azeotropa, eutektičke smjese ili u slučaju poteškoća separacije komponenta neke smjese, dodaje se dodatni PBB izvora energije prema tablici 3.1. [1]

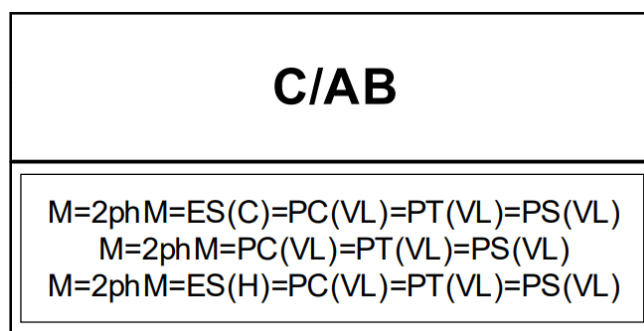
Tablica 3.1. Logički uvjeti za različite fenomene [1]

PBB	Agregatna stanja pojne smjese	Dodatni fenomeni	Radno područje temperatura
PT(MVV)	V	-	-
PT(MVV)	L, VL	ES(H)/ES(D)	-
PT(MLL)	L	-	-
PT(MLL)	V, VL	ES(C)	$>0\text{ }^{\circ}\text{C}$
PT(MVL)	L	-	-
PT(MVL)	V, VL	ES(C)	-
PT(LS)	L	ES(D)	$>0\text{ }^{\circ}\text{C}$
PT(VL)	V, L, VL	ES(D)	-
PT(LL)	L	-	-
PT(VS)	V, S, VS	ES(C)/ES(H)/ES(D)	-

Generiranje osnovnih struktura

Potrebno je osnovne PBB-ove prevesti u osnovne strukture. Popis izvedivih SPB-ova generiranih u sedmom koraku koristi se kako bi se identificirale izvedive osnovne strukture koje će predstavljati osnovne PBB-ove. Generirane osnovne strukture potencijalno mogu biti rješenje za željeni cilj. Kako bi se generirala osnovna struktura za početak je potrebno za pojedini skup osnovnih PBB-ova odrediti radi li se o zadatku reakcije ili separacije. U slučaju

zadatka reakcije potrebno je iz popisa izvedivih SPB-ova generiranih u koraku 7 izdvojiti SPB-ove koji sadrže PBB (R) te ne sadrže PBB-ove prijenosa tvari (PC, PT, PS). Zatim je potrebno pregledati izdvojene SPB-ove tražeći one sa PBB-ovima miješanja i izvora energije prisutnim u osnovnim PBB-ovima. U slučaju postojanja više PBB-ova izvora energije, identificira se dodatni SPB koji se sastoji samo od PBB-a izvora energije. Ako je nakon ovih uvjeta dostupno više SPB-a za osnovnu strukturu, oni se kombiniraju. U slučaju zadatka separacije iz popisa izvedivih SPB-ova izdvajaju se oni koji u osnovnim PBB-ovima sadrže PBB-ove prijenosa tvari (PC, PT, PS) te ne sadrže PBB-ove reakcije (R). Zatim je potrebno pregledati izdvojene SPB-ove tražeći one SPB-ove koji sadrže PBB izvora energije te pregledati moguće uvjete (temperatura, agregatna stanja itd.) pojne smjese. Nadalje se pregledani SPB-ovi kombiniraju formirajući osnovnu strukturu na način da su PBB-ovi izvora energije uvijek odvojeni sa SPB-om koji ne sadrži PBB-ove izvora energije osim u slučaju PBB-a direktnog izvora energije. Slika 3.4. prikazuje primjer osnovne strukture unutar koje su SPB-ovi strukturirani na prethodni opisan način.



Slika 3.4. Primjer osnovne strukture u kojoj su SPB-ovi sa PBB-ovima opskrbe odvojeni sa SPB-om bez PBB-a opskrbe energije [1]

Na kraju je potrebno u superstrukтури generiranoj u koraku 8 zamijeniti osnovne PBB-ove s osnovnim strukturama. Superstruktura koja se sastoji od osnovnih struktura naziva se superstruktura temeljena na fenomenima razine 1. [1]

Korak 10: Generiranje alternativnih dijagrama tokova kombiniranjem osnovnih struktura

U ovom koraku razmatra se kombiniranje (spajanje) susjednih zadataka u superstrukтури temeljenoj na fenomenima razine 1 (superstrukтури koja se sastoji od osnovnih struktura), kako bi se generirale nove osnovne strukture koje vrše višestruke zadatke. Superstrukture koje sadrže spojene osnovne strukture nazivaju se superstrukture razine 2. Nadalje, spajanjem osnovnih struktura iz superstrukture razine 2 generiraju se superstrukture razine 3. Superstrukture razine 2 i 3 sadrže osnovne strukture koje vrše višestruke zadatke.[1] Strukture se kombiniraju prema

sljedećim pravilima:

1. Susjedni zadaci reakcije i separacije mogu se kombinirati kako bi se stvorio zadatak reakcije-separacije unutar jedne strukture ako su faze binarnog para na izlazu iz reaktora jednake ulaznim fazama susjednog separacijskog zadatka. Maksimalan broj izlaza iz zadatka reakcije-separacije je 4.
2. Moguća je kombinacija susjednih zadataka separacije koji imaju istu osnovnu strukturu sa 'PT(VL)', 'PT(VS/LS)*' kao jednih od osnovnih PBB-ova. Kombinirana osnovna struktura može imati najviše četiri izlaza.
3. Osnovne strukture koje sadrže PT(LS), ES(C) fenomene ne mogu se kombinirati s osnovnim strukturama koje sadrže ES(H) i/ili PT(MVV) fenomene.
4. Osnovna struktura sa osnovnim PBB-ovima 'PT(VL), PS(VL)' može se kombinirati samo s sljedećom osnovnom strukturom, ali ne i sa prethodnom.

Korak 11: Prevođenje osnovnih struktura u jedinične operacije

Zadatak ovog koraka je izvođenje dijagrama toka s jediničnim operacijama. To se postiže prevođenjem osnovnih struktura iz superstrukture temeljenih na fenomenima razine 1,2 i 3. Drugim riječima, u jedinične operacije prevode se i spojene osnovne strukture (iz superstrukture razine 2 i 3) i one koje nisu spojene (iz superstrukture razine 1). Za prevođenje osnovnih struktura u jedinične operacije koristi se baza znanja koji se sastoji od SPB-ova te odgovarajućih jediničnih operacija za određene SPB-ove. Osnovna struktura sastoji se od jednog ili više SPB-a. Unutar osnovne strukture potrebno je identificirati SPB ili SPB-ove koji sadrže PBB reakcije ili prijenosa tvari te zatim identificirati odgovarajuću jediničnu operaciju pomoću baze znanja. Na primjer, razmatramo osnovnu strukturu koja obavlja zadatak separacije, radi se o osnovnoj strukturi unutar superstrukture razine 1.

Identificirani SPB je $=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)$. Koristeći bazu znanja identificirane su tri moguće jedinične operacije za SPB $=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)$. Tablica 3.2. prikazuje dio baze znanja pomoću koje se prevode osnovne strukture u jedinične operacije. [1,2]

Tablica 3.2. Dio baze znanja koji se odnosi na SPB =2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL) [1]

SPB	Zadatak	Jedinična operacija	Provjera 1 Agregatno stanje pojne smjese	Provjera 2 MSA DA/NE	Provjera 3 Azeotrop	Provjera 4 Min broj izlaza
=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)	Separacija	Destilacija	V i/ili L	NE	DA/NE	2
=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)	Separacija	Kaibelova kolona	V i/ili L	DA/NE	DA/NE	4
=2phM=PC(VL)=PT(VL)=PS(VL)	Separacija	Destilacijska kolona s razdjelnom stijenkom	V i/ili L	NE	NE	3

Nadalje se na temelju željenih faza/agregatnih stanja pojne smjese, korištenja sredstvo za odvajanje mase (MSA), prisutnosti azeotropa, te broja izlaza provjerava i odlučuje o kojoj se jediničnoj operaciji radi. U slučaju da osnovna struktura ne odgovara niti jednoj jediničnoj operaciji iz baze znanja može se potencijalno generirati nova jedinična operacija. Dijagram toka je u potpunosti izveden kada se svaka osnovna struktura na svih razina (1,2,3) zamijeni odgovarajućom jediničnom operacijom. [1]

3.4. Faza 4: Rangiranje, analiza i usporedba

Zadatak faze 4 je rangirati izvedbe generirane u fazi 3, kako bi se odabrale najprikladnije za proces. Izvedbe se analiziraju te se potom uspoređuju najbolje rangirane izvedbe ili odabrane izvedbe kako bi se našlo potencijalno rješenje. U slučaju indirektna sinteze odnosno ako postoji osnovni slučaj koji pokušavamo poboljšati generirane izvedbe se uspoređuju kako bi se odredilo jesu li ciljevi dizajniranja postignuti. [1,2]

Korak 12: Rangiranje i provjera generiranih alternativnih dijagrama tokova

Izvedivi dijagrami tokova generirani u fazi 3 rangiraju se na temelju jednog ili više željenih kriterija. Nadalje se provjeravaju analizirajući simulacije procesa. [1]

Rangiranje dijagrama tokova (s jediničnim operacijama)

Alternativni dijagrami tokova mogu se rangirati na temelju različitih kriterija, najčešće se rangiraju prema indeksu entalpije (*Enthalpy Index*, EI). Indeks entalpije predstavlja omjer entalpije alternativnog dijagrama toka s najmanjom entalpijom i entalpije određenog alternativnog dijagrama toka. [2] Računa se prema izrazu (3.5):

$$EI(k) = \frac{|\Delta H|_{najmanja}}{|\Delta H|_k} \quad (3.5)$$

Gdje je $EI(k)$ indeks entalpije izvedbe k , $|\Delta H|_{\text{najmanja}}$ entalpija izvedbe s najmanjom entalpijom, $|\Delta H|_k$ entalpija izvedbe k

Entalpija dijagrama toka računa se na način da se zbroje entalpije pojedinih jediničnih operacija u toj izvedbi procesa. Indeks entalpije računa se za izvedbe na svim levelima (1, 2, 3), a najbolje rangirana izvedba bit će ona s najvećim indeksom entalpije. Najbolje rangirane izvedbe prema indeksu entalpije nemaju nužno najbolja svojstva. Takav način rangiranja koristi se kako bi se brzo identificirale najbolje rangirane izvedbe procesa jer nema smisla raditi detaljnu analizu za svaki alternativni dijagram toka. [2]

Provjera odabranih alternativnih dijagrama tokova

Najbolje rangirane ili odabrane alternative provjeravaju se detaljno analizirajući simulacije procesa. Konačno, za provjerene izvedbe dohvaćaju se podaci o bilanci tvari i energije.

Korak 13: Analiza i usporedba odabranih alternativnih dijagrama tokova

U zadnjem koraku sinteze procesa potrebno je analizirati te usporediti odabrane izvedbe procesa temeljem ekonomskih pokazatelja, održivosti te analize životnog ciklusa. Kod indirektna sinteze ovaj korak se radi kako bi se usporedio određen alternativni dijagram toka sa osnovnim slučajem. [1,2]

Analiza odabranih alternativa

Pomoću podataka o bilanci tvari i energije određene izvedbe vrši se ekonomska analiza, analiza održivosti te analiza životnog ciklusa procesa. Analize se mogu provesti koristeći alate ECON za ekonomsku analizu, SustainPro za analizu održivosti, LCSOft za analizu životnog ciklusa ili se mogu koristiti neki drugi slični alati. Rezultati tih analiza definirat će performanse određene izvedbe procesa. [2]

Usporedba odabranih alternativa

U slučaju direktne sinteze provodi se usporedba između najbolje rangiranih ili između odabranih izvedbi. Kod indirektna sinteze, inovativna ili intenzificirana izvedba mora pokazati bolja svojstva u odnosu na osnovni slučaj, odnosno mora pokazati napredak po svim pokazateljima. Također je potrebno provjeriti kod obje vrste sinteze jesu li postignuti ciljevi dizajniranja procesa. Konačno se može zaključiti da su izvedbe koje zadovoljavaju pokazatelje performansi i ciljeve dizajniranja procesa potencijalno inovativna i intenzificirana rješenja za razmatrani proces. [1,2]

4. PRIMJER INTENZIFIKACIJE PROCESA TEMELJENE NA FENOMENIMA [2]

Kao primjer intenzifikacije procesa temeljene na fenomenima razmatra se generiranje održivog procesa separacije kiselih plinova od prirodnog plina na platformi. Sve moguće izvedbe sustavno se analiziraju koristeći pristup “odozdo prema gore”. [2]

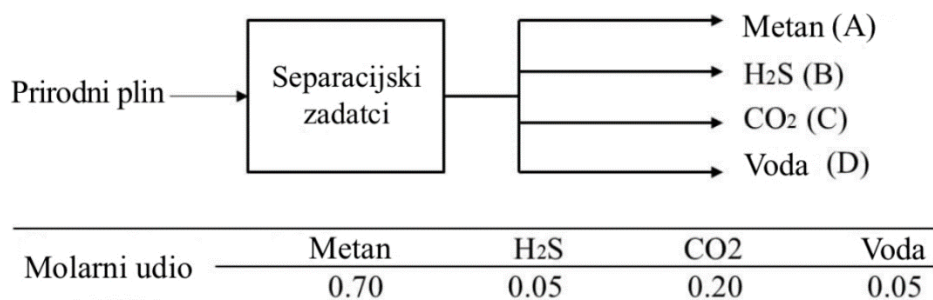
Prirodni plin u *offshore* nalazištima predstavlja značajan udio zaliha prirodnog plina. Obrada prirodnog plina nužna je kako bi se poboljšala svojstva plina prije transporta plinovodom te korištenja. Prirodni plin iz *offshore* izvora sadrži relativno veliku količinu CO₂ koji ima negativan učinak na kontrolu rosišta vode te može uzrokovati pojačanu koroziju, formiranje hidrata te zaleđivanje unutar procesne opreme i cjevovoda. H₂S je još jedna od nepoželjnih komponenti prirodnog plina koji uzrokuje ozbiljnu koroziju opreme, stoga je zaslađivanje, odnosno smanjivanje udjela ili potpuno uklanjanje H₂S i CO₂ korisno kako bi se poboljšala kvaliteta prirodnog plina. Kako je veličina procesne opreme za obradu prirodnog plina na kopnu generalno prevelika za obradu na platformi potrebno je naći održiviji pristup.

Osim toga, konvencionalni proces zaslađivanja prirodnog plina koji se temelji na apsorpciji kiselih plinova (CO₂ i H₂S) koristeći otopine amina ima neke mane koje kod primjene na platformi još više dolaze do izražaja. [5] Na primjer, konvencionalni proces zaslađivanja ima relativno mali kapacitet skladištenja kiselih plinova, može doći do izrazite korozije, troši puno energije, ima visoke troškove održavanja itd. Koristeći prethodno opisanu metodu i njene korake prikazat će se primjer generiranja održivijih izvedbi procesa za separaciju kiselih plinova iz prirodnog plina na platformi. [2]

4.1. Faza 1: Analiza problema sinteze procesa

Korak 1: Definirati vrstu sinteze

U ovom primjeru odabire se direktna sinteza jer se traže nova intenzificirana rješenja. Potrebno je separirati CO₂ i H₂S od ostalih komponenta prirodnog plina, mala količina drugih ugljikovodika neće utjecati na separaciju CO₂ i H₂S pa tako radi jednostavnosti metan predstavlja sve ugljikovodike prisutne u prirodnom plinu. Shema procesa zaslađivanja prikazana je na slici 4.1. [1,2]



Slika 4.1. Shema procesa zaslađivanja prirodnog plina [2]

Za četiri navedene komponente prikupljaju se informacije o kemijskim i fizikalnim svojstvima komponenti. U ovom slučaju informacije su prikupljene iz baze podataka unutar ICAS-a, alternativno informacije se mogu prikupljati iz bilo koje provjerene baze podataka ili literature. [1,2]

Korak 2: Analiza zadatka

Zadatak je separirati četiri komponente prirodnog plina metan (A), sumporovodik (B), ugljikovdioksid (C) te vodu (D) sa ciljem dobivanja 99,9% čistog metana. Kako je ulazni tok u plinovitom stanju eutektičke točke te jazovi u miješljivosti ne uzimaju se u obzir. Trebalo bi obratiti pozornost na potencijalni azeotrop između H₂S i CO₂ jer im je omjer temperatura vrelišta blizu jedan, ali prema literaturi ne postoji azeotrop. [2]

Analiza reakcije

Kako se u ovom slučaju separiraju četiri komponente, to jest nema pretvorbe sirovina u nove produkte, ova analiza nije potrebna. Međutim, treba napomenuti da to ne isključuje razmatranje reaktivnog odvajanja, kao što je na primjer reaktivna adsorpcija, za zadatak separacije. O tome se odlučuje kasnije tijekom faze 3 gdje se odabiru i generiraju PBB-ovi i SPB-ovi. [1,2]

Analiza smjese

Analiza smjese izrazito je bitna za separaciju jer je razlika u svojstvima pojedinih komponenti ključan faktor za identifikaciju fenomena koji će omogućiti efikasnu separaciju. [2]

Analiza svojstava čistih komponenti

Svojstva čistih komponenti prikupljaju se iz baze podataka unutar ICAS-a. Tablica 4.1. prikazuje određena svojstva čistih komponenti prisutnih u procesu. [2]

Tablica 4.1. Svojstva čistih komponenata koje je potrebno separirati [2]

Svojstvo	Mjerna jedinica	CH ₄ (A)	H ₂ S (B)	CO ₂ (C)	H ₂ O (D)
Molekulska masa	g/mol	16.04	34.08	44.10	18.02
Temperatura vrenja	K	111.65	212.80	194.65	373.15
Temperatura taljenja	K	90.70	187.68	216.60	273.15
Parametar topljivosti	Mpa ^{0.5}	11.60	18.00	14.56	48.00
Temperatura trojne točke	K	90.69	187.68	216.58	273.16
Kritična temperatura	K	190.56	373.54	304.21	647.13
Kritični tlak	bar	45.99	88.46	72.87	217.67
Tlak pare	bar	621.20	20.32	64.40	0.03
Kinetički polumjer	pm	380.00	330.00	360.00	265.00
Molarni volumen	m ³ /kmol	24.00	24.00	24.00	0.02
Polumjer vrtnje	Å	1.12	0.06	1.04	0.62
Van der Waalsov volumen	m ³ /kmol	0.02	0.02	0.02	0.01
Faktor acentričnosti	-	0.01	0.09	0.22	0.34
Kritični volumen	m ³ /kmol	0.10	0.10	0.09	0.06
Faktor kompresibilnosti	-	0.29	0.28	0.27	0.23
Tlak trojne točke	bar	0.12	0.23	5.12	0.01

Analiza svojstava smjese

Za svaki binarni par računa se omjer svojstava čistih komponenata. Omjer jednak jedinici ukazuje na sličnost određenog svojstva čistih komponenti, dok veće vrijednosti ukazuju na razliku u određenom svojstvu koja se može iskoristiti za separaciju komponenti. Za sustav četiri komponente postoji 6 binarnih parova za kojih se računa 16 različitih omjera svojstava. Tablica 4.2 prikazuje matricu binarnih omjera za skup odabranih svojstava. Omjeri svojstava binarnog para komponenti predstavljaju izvedivost procesa separacije tih komponenti. [1] Na primjer, razlike u molarnom volumenu ili Van der Waals-ovom volumenu ukazuju na izvedivost separacije koristeći membrane, ako se može pronaći odgovarajuća membrana, dok razlike u vrelištima ukazuju na izvedivost odvajanja *flash* destilacijom ili klasičnom destilacijom ako se ne stvaraju azeotropi. [2]

Tablica 4.2. Matrica binarnih omjera za skup odabranih svojstava [2]

Svojstvo	A/B	A/C	B/C	A/D	B/D	C/D
Molekulska masa	2.12	2.75	1.29	1.12	1.89	2.45
Temperatura vrenja	1.91	1.74	1.09	3.34	1.75	1.92
Temperatura taljenja	2.07	2.39	1.15	3.01	1.46	1.26
Parametar topljivosti	1.55	1.26	0.81	4.14	2.67	3.30
Temperatura trojne točke	2.07	2.39	1.15	3.01	1.46	1.26
Kritična temperatura	1.96	1.60	1.23	3.40	1.73	2.13
Kritični tlak	1.92	1.58	1.21	4.73	2.46	2.99
Tlak pare	30.57	9.65	3.17	19670	643	2039
Kinetički polumjer	1.15	1.06	1.09	1.43	1.25	1.36
Molarni volumen	1.00	1.00	1.00	1328	1328	1328
Polumjer vrtnje	17.47	1.08	16.25	1.82	9.61	1.69
Van der Waalsov volumen	1.10	1.16	1.05	1.38	1.51	1.59
Faktor acentričnosti	8.19	19.44	2.37	29.99	3.66	1.54
Kritični volumen	1.00	1.05	1.05	1.76	1.76	1.68
Faktor kompresibilnosti	1.01	1.04	1.04	1.25	1.24	1.20
Tlak trojne točke	1.98	44.35	22.36	19.12	37.93	847

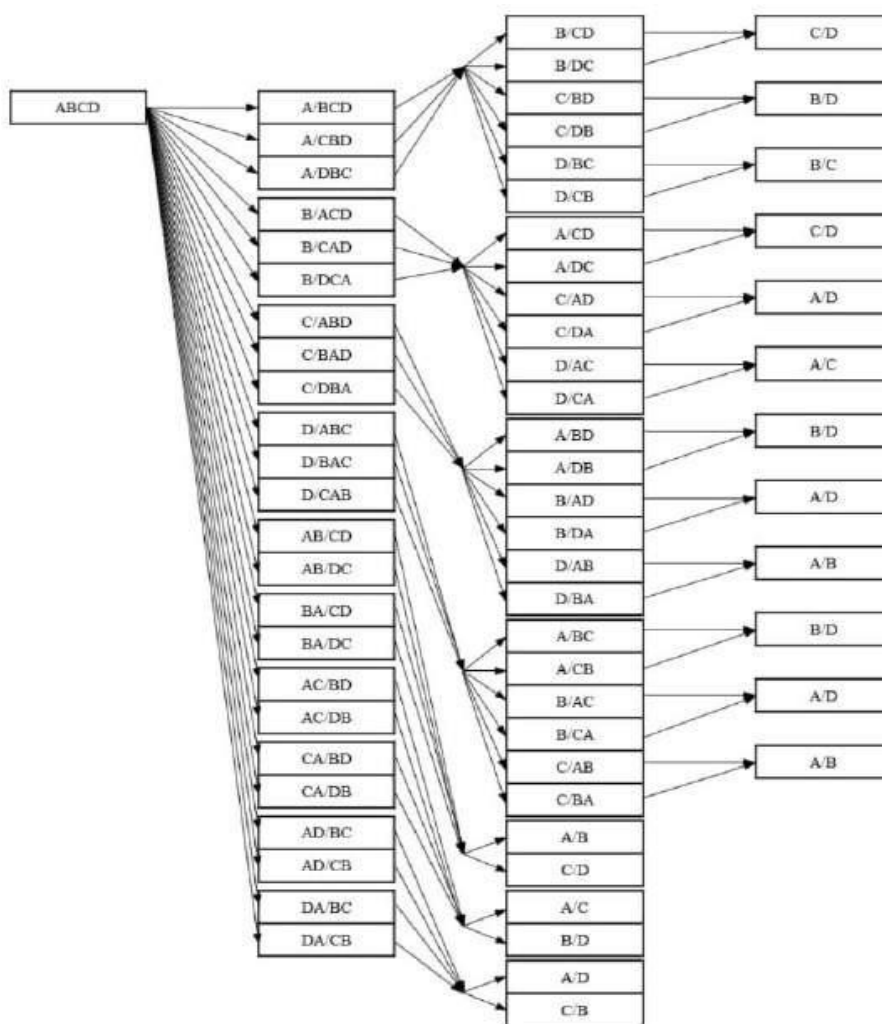
4.2. Faza 2: Analiza osnovnog slučaja

Kod indirektna sinteze potrebno je napraviti analizu referentnog procesa (osnovnog slučaja) kako bi se identificirala uska grla procesa koja će postaviti jedan od ciljeva projektiranja kako bi se poboljšao osnovni slučaj. U ovom primjer radi se direktna sinteza, što znači sinteza novog procesa bez obzira na već postojeći proces odnosno osnovni slučaj. Iz tog razloga ova faza i koraci 3 i 4 se preskaču. [1,2]

4.3. Faza 3: Generiranje izvedivih alternativnih dijagrama tokova

Korak 5: Generiranje matematičke kombinatorne superstrukture

Zadatak ovog koraka je generirati kombinatornu superstrukturu svih spojeva koja pokriva sve moguće izvedbe bez uzimanja u obzir agregatnih stanja komponenata ili uvjeta za separaciju komponenti. Ova superstruktura uključuje sve moguće izvedbe, pa se iz nje u nadolazećim koracima izvode ostale superstrukture. Drugim riječima, identificirat će se način separacije za pojedini zadatak separacije, kao što je na primjer zadatak separiranja komponente A od ostatka smjese (A/BCD). Na slici 4.2. svaki stupac predstavlja zadatak separacije, pa je tako za odvajanje 4-komponentne smjese potrebno je izvesti najmanje tri zadatka separacije. [2]



Slika 4.2. Matematička superstruktura za separaciju četiri komponente [2]

Korak 6: Identificiranje osnovnih PBB-ova

Identificiranje PBB-ova koji bi predstavljali željeni zadatak sa slike 8. radi se koristeći već ranije objašnjen algoritam i bazu znanja. [1] Baza znanja je napravljena na temelju fizikalnih uvida i termodinamičkih uvida putem kojih se omogućava transformacija analize svojstava čistih komponenti i analize svojstva smjese u skup fenomena koji potencijalno mogu obaviti željene zadatke separacije. Koristeći podatke iz tablice 4.2. odnosno iz matrice binarnih omjera za odabrana svojstva identificirani su osnovni fenomeni za svaki binarni par. [1,2]

Tablica 4.3. prikazuje identificirane osnovne PBB-ove za pojedini binarni par. [2]

Tablica 4.3. Identificirani osnovni fenomeni [2]

Binarni par	CH ₄ /H ₂ S (A/B)	CH ₄ /CO ₂ (A/C)	CH ₄ /H ₂ O (A/D)
Osnovni PBB-ovi	PT(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL) PT(MVV), PS(VV) PC(VS), PS(VS)* PC(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL)), ES(C)	PT(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL) PT(MVV), PS(VV) PC(VS), PS(VS)* PC(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL)), ES(C)	PT(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL) PT(MVV), PS(VV) PT(MLL), PS(LL) PT(MVL), PS(VL) 2phM, PC(VL), PT(VL), PS(VL), ES(C), ES(H) PC(VS), PS(VS)* PC(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL)), ES(C)
Binarni par	H ₂ S/CO ₂ (B/C)	H ₂ S/H ₂ O (B/D)	CO ₂ /H ₂ O (C/D)
Osnovni PBB-ovi	PC(VS), PS(VS)* PC(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL)), ES(C) PC(VL), PT(VL), PS(VL)*	PT(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL) PT(MVV), PS(VV) PT(MLL), PS(LL) PT(MVL), PS(VL) 2phM, PC(VL), PT(VL), PS(VL), ES(C), ES(H) PC(VS), PS(VS)* PC(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL)), ES(C)	PT(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL) PT(MVV), PS(VV) PT(MLL), PS(LL) PT(MVL), PS(VL) 2phM, PC(VL), PT(VL), PS(VL), ES(C), ES(H) PC(VS), PS(VS)* PC(VL), PS(VL)* PT(VL), PS(VL)), ES(C)

Za separaciju H₂S i CO₂ identificiran je manji broj osnovnih PBB-ova zbog sličnosti fizikalnih i kemijskih svojstava. Kako bi se pronašli dodatni PBB-ove i proširio broj opcija za separaciju ovog binarnog para, koristi pretraživanje dodatne literature. Pronađena je mogućnost separacije korištenjem aromatskih spojeva kao otapala, također je pronađena mogućnost selektivne adsorpcije H₂S iz plinske smjese H₂S i CO₂ koristeći vodenu otopinu N-metildietanolamina i 2-amino-2-metil-1-propanola. [2] Obje metode su metode reaktivne adsorpcije, a zadatak reaktivne adsorpcije prevodi se u “PC(VL), PT(VL), PS(VL)*”, PBB-ove koji se nadodaju u identificirane osnovne PBB-ove te se koriste u daljnjim koracima. Zvjezdica se koristi za označavanje da se za neki zadatak koristi separacijsko sredstvo (*Mass Separating Agent* – MSA), pomoću kojeg se provodi selektivna separacija fizikalnom adsorpcijom ili reaktivnom adsorpcijom. [2]

Korak 7: Generiranje izvedivih SPB-ova

Cilj ovog koraka je generirati izvedive SPB-ove to jest kombinacije PBB-ova identificiranih u prethodnom koraku. Ovim putem omogućuje se identifikacija izvedivih zadataka u narednim koracima koji će se odabrati koristeći popis izvedivih SPB-ova generiranih u ovom koraku. Svaki SPB predstavlja odgovarajući zadatak koji bi mogao obavljati. Izvedivi SPB-ovi generiraju se prema već opisanim pravilima. Kod SPB-ova koji sadrže PBB* može se raditi o

reaktivnoj ili nereaktivnoj separaciji, vrsta separacije definira se zajedno s odabirom MSA. [1,2]

Korak 8: Generiranje superstrukture temeljene na fenomenima

U ovom koraku generira se superstruktura temeljena na fenomenima koja izvodi specifične zadatke separacije. Superstruktura temeljena na fenomenima generira se popunjavanjem matematičke superstrukture generirane u 5. koraku s osnovnim PBB-ovima identificiranim u 6. koraku. Drugim riječima, PBB-ovi identificirani za svaki binarni par iz tablice 4.3. postavljaju se u odgovarajuće polje u matematičkoj superstrukтури prikazanoj na slici 4.2. Nadalje je potrebno ukloniti sve osnovne PBB-ove u matematičkoj superstrukтури koji separiraju isti spoj iz smjese. [1,2]

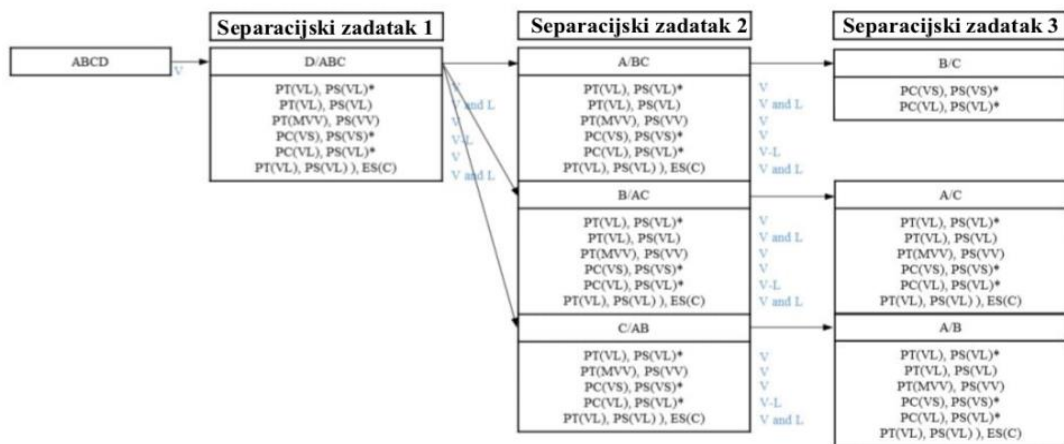
Korak 9: Redukcija broja izvedbi i generiranje osnovnih strukture

Cilj ovog koraka je smanjiti broj izvedbi generiranih u 8. koraku uklanjanjem izvedbi koje su neizvedive i suvišne. Zatim se osnovni PBB-ovi prevode u osnovne strukture, na taj se način generira superstruktura koja sadrži osnovne strukture. Takva superstruktura naziva se superstruktura temeljena na fenomenima razine 1. [1,2]

Redukcija izvedbi

Prema pravilu izvedivosti prvo se razmatra odvajanje plinova koji se lakše kondenziraju od plinova koji teže kondenziraju, stoga se prvo separira voda (D) od ostalih komponenata. Prema tome, sve izvedbe koje ne separiraju vodu (D) u prvom koraku separacije se uklanjaju.

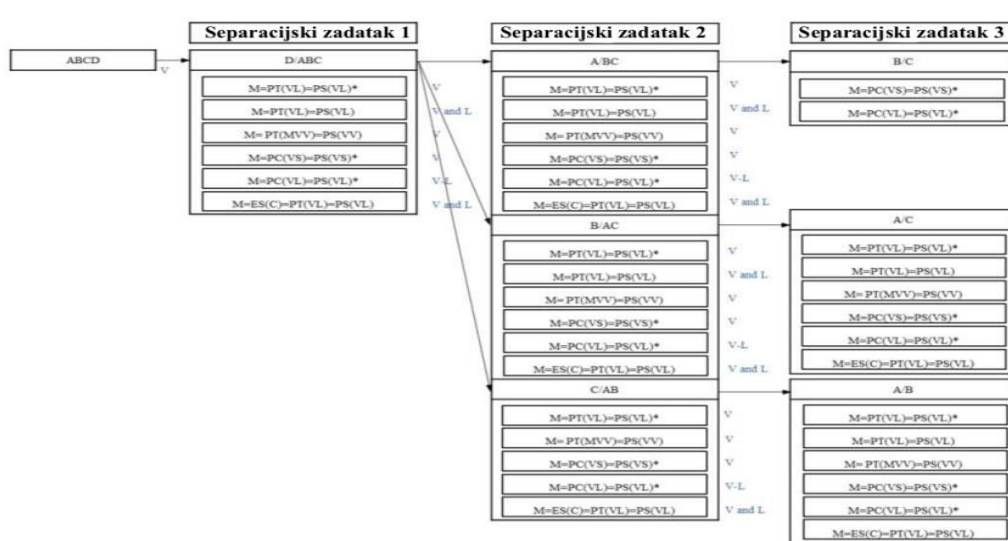
U drugom zadatku (koraku) uklanjaju se izvedbe koje separiraju CO₂ od Metana i H₂S (C/AB), a separacija im se temelji na razlikama temperatura vrenja komponenata. Ta separacija nije izvediva iz razloga što su temperature vrelišta redom od najniže prema najvišoj T_v (A), T_v (C), T_v (B). Prema tome samo komponenta A koja ima najniže vrelište i komponenta B koja ima najviše vrelište mogu se izdvojiti iz smjese bez dodavanja separacijskog sredstva i/ili bez stvaranja azeotropa koristeći metode separacije koje se temelje na razlikama temperature vrenja komponenata. Stoga se u drugom separacijskom zadatku uklanjaju PBB-ovi PT(VL), PS(VL) za separaciju C/AB. Kad se uklone svi neizvedivi i nelogični PBB-ovi dobivamo superstrukturu koja sadrži manji broj izvedbi. Slika 4.3. prikazuje superstrukturu temeljenu na fenomenima nakon provedbe logičkih pravila i pravila izvedivosti. [1,2]



Slika 4.3. Superstruktura temeljena na fenomenima nakon provedbe logičkih pravila i pravila izvedivosti [2]

Generiranje osnovnih struktura

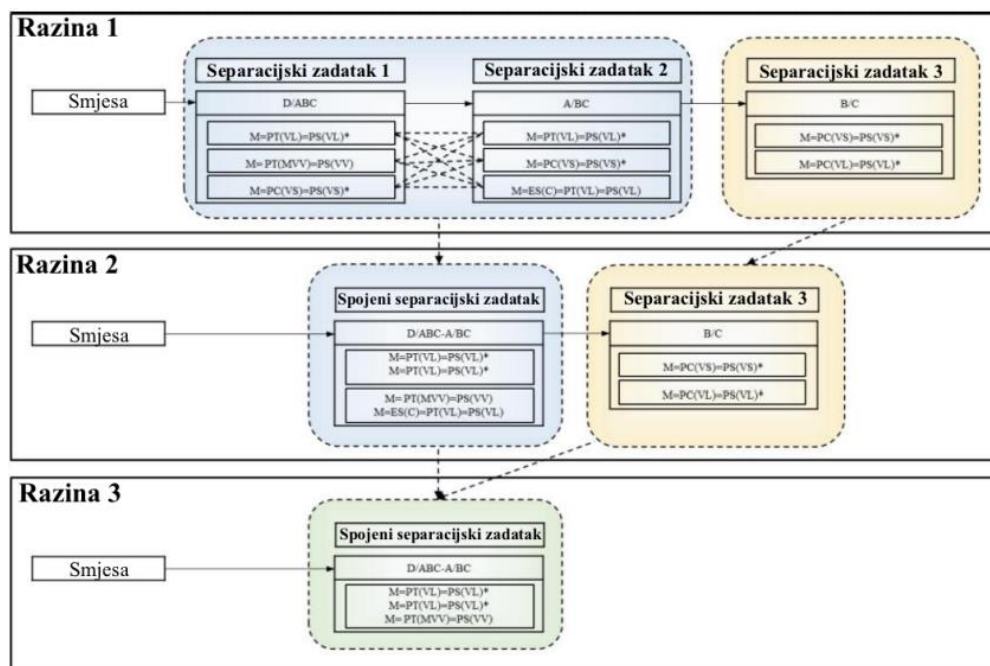
Potrebno je osnovne PBB-ove prevesti u osnovne strukture. Popis izvedivih SPB-ova generiranih u sedmom koraku koristi se kako bi se identificirale izvedive osnovne strukture koje predstavljaju osnovne PBB-ove. Generirane osnovne strukture potencijalno mogu obavljati željene zadatke. Na primjer, prvi separacijski zadatak D/ABC sastoji se od PBB-ova “ $M, PT(VL), PS(VL)^*$ ”. Iz popisa izvedivih SPB-a pronade se odgovarajući SPB koji je u ovom slučaju $M=PT(VL)=PS(VL)^*$. Nadalje se prema opisanom načinu kombiniraju odabrani SPB-ovi ako je to moguće prema pravilima te se osnovni PBB-ovi u superstrukturi zamjenjuju SPB-ovima koji ih predstavljaju. Na ovaj je način za svaki zadatak separacije generirana osnovna struktura. Slika 4.4. prikazuje superstrukturu temeljenu na fenomenima razine 1 koja sadrži generirane osnovne strukture.



Slika 4.4. Superstruktura temeljena na fenomenima razine 1 sa prevedenim osnovnim PBB-ovima u osnovne strukture. [2]

Korak 10: Generiranje alternativnih dijagrama tokova spajanjem osnovnih struktura

Spajanjem osnovnih struktura generiraju se jedinične operacije koje izvođe višestruke zadatke. Potrebno je spojiti osnovne strukture dva susjedna zadatka u slučaju da to opisana pravila dozvoljavaju. Kako bi bilo razumljivije, razmatra se sljedeći slika 4.5. koja prikazuje pojednostavljen primjer spajanja osnovnih struktura.



Slika 4.5. Shematski prikaz primjera spajanja osnovnih struktura [2]

Kao što je prikazano na slici 4.5., potrebno je kombinirati osnovne strukture dva susjedna zadatka ako to opisana pravila dozvoljavaju. U superstrukтури koja se sastoji od osnovnih struktura (superstrukтури razine 1) kombiniraju se osnovne strukture separacijskog zadatka 1 i separacijskog zadatka 2, što rezultira intenzificiranim operacijama. Slično tome na unutar superstrukture razine 2, koristeći pravila za spajanje susjednih zadataka prethodno spojeni separacijski zadaci 1 i 2 spajaju se sa separacijskim zadatkom 3, jer sadrže iste PBB-ove. Može se reći da su opća pravila za spajanje osnovnih struktura pravila više nalik pravilima koja govore o tome što ne bi trebalo spajati. Na taj se način izbjegavaju nevažeće kombinacije poput spajanja procesa grijanja i procesa hlađenja.

Međutim, pravila za spajanje osnovnih struktura ne pokrivaju sve nevažeće kombinacije, pa je tako potrebno je provjeriti izvedbu i interakciju među pojedinim zadacima koji se kombiniraju. Primjerice, pravila za spajanje osnovnih struktura dozvoljavaju spajanje zadatka reakcije i zadatka separacije, ali se oni ne bi trebali spajati ukoliko imaju različita radna područja tlaka i temperature. Općenito se može reći da je spajanje osnovnih struktura korisno kada ono

pozitivno utječe na intenzifikaciju procesa ili određenog zadatka. Na primjer, ne bi se trebali spajati zadaci koji imaju vrlo različite radne temperature na primjer membranske separacije i kriogeni procesi. Primjer dobre izvedive kombinacije je spajanje membranske separacije s adsorpcijskim molekulskim sitom za separaciju plinova. Ova dva separacijska procesa rade pri sličnim uvjetima temperature i tlaka, pa tako potencijalna manja potrošnja energije proizlazi iz njihove sinergije. U svakom slučaju daljnja provjera valjanosti, rangiranje i simulacija potrebni su za konačnu procjenu izvedbe procesa sa spojenim zadacima.

Slika 4.6. prikazuje superstrukture temeljene na fenomenima razine 2, superstruktura razine 2a dobiva se spajanje separacijskih zadataka 1 i 2 (osnovnih struktura) sa slike 4.4. dok se superstruktura razine 2b dobiva spajanjem separacijskih zadataka 2 i 3 (osnovnih struktura) sa slike 4.4. U superstrukтури razine 2a prvi, drugi i treći stupac predstavljaju spojene separacijske zadatke (osnovne strukture), a u superstrukтури razine 2b drugi, treći i četvrti stupac predstavljaju spojene separacijske zadatke (osnovne strukture). Slika 4.7. prikazuje superstrukture temeljene na fenomenima razine 3 nastale spajanjem prethodno spojenih zadataka sa superstrukturna razine 2a i 2b (slika 4.6.) sa separacijskim zadatkom koji nije bio prethodno spojen.

uvide. [1,3] Pomoću baze znanja na način kao što je već opisano identificiraju se odgovarajuće jedinične operacije koje odgovaraju SPB-ovima unutar osnovnih struktura. Intenzifikacija procesa proizlazi iz 96 matematičkih kombinacija, koristeći 5812 mogućih kombinacija SPB-ova, ukupno je generirano 4426 izvedbi. Izvedbe su provjerene pomoću logičkih pravila i pravila izvedivosti. Na taj način generirano je 639 izvedivih dijagrama toka koje je potrebno rangirati i analizirati.

4.3. Faza 4: Rangiranje, analiza i usporedba

Cilj ove faze je rangirati izvedbe generirane u fazi 3, analizirati izvedbe te zatim usporediti najbolje rangirane ili odabrane izvedbe kako bi se odlučilo o potencijalnom rješenju.

Korak 12: Rangiranje i provjera generiranih alternativnih dijagrama tokova

Rangiranje alternativnih dijagrama tokova

Potrebno je rangirati izvedene dijagrame tokova kako bi se identificirali najprikladniji za daljnji odabir. Rangiranje se vrši prema indeksu entalpije, one izvedbe s najvećim indeksom entalpije su najbolje rangirane. Ako je izvedba visoko rangirana to ne mora nužno značiti da će ona imati najbolje performanse. Rangiranje se koristi za brzu identifikaciju najbolje rangiranih izvedba kao potencijalno najperspektivnijih za intezificirana rješenja.

Provjera odabranih alternativnih dijagrama tokova

Potrebno je izvršiti daljnje simulacije i analize kako bi se dobile matrice performanse i rezultati LCA (analize životnog ciklusa) te se na taj način odlučilo koja su najbolja intenzificirana rješenja. Kako nije praktično analizirati i simulirati sve generirane izvedbe, u ovom primjeru za daljnju simulaciju i analizu odabiru se najbolje rangirane izvedbe sa svih razina superstruktura. Odabrane odnosno najbolje rangirane izvedbe provjeravaju se izvođenjem simulacija u Aspen HYSYS®.

Analiza odabranih izvedbe

Odabrane izvedbe analiziraju se u ekonomskom smislu, smislu održivosti te se procjenjuje životni ciklus procesa. Svi ti pokazatelji zajedno rade matricu performansi. Pokazatelji performansi za sve navedene analize dobiveni su korištenjem Aspen HYSYS, LCSOFT-a i SustainPro-a. Konvencionalni način zaslađivanja prirodnog plina također se simulira radi usporedbe. Simulacija procesnih izvedba provodi se koristeći ista svojstva ulaznog toka prirodnog plina te isti sastav prirodnog plina iz tablice 4.4. Operativni podaci i sastav otopine amina (dietanolamina) za konvencionalni proces zaslađivanja prikazani su u tablici 4.5. [2]

Tablica 4.4. Svojstva ulaznog toka i sastav prirodnog plina [2]

Temperatura	323.15K			
Tlak	2.0MPa			
Molarni protok	1000kmol/h			
	CH ₄	CO ₂	Voda	H ₂ S
Molarni udio	0.70	0.20	0.05	0.05

Tablica 4.5. Operativni podaci za konvencionalni proces zaslađivanja [2]

Metoda	Operativni podaci		
Apsorpcija kiselih plinova (DEA*)	Vrh apsorbera	6850kPa, 298.15K	
	Dno apsorbera	6900kPa, 308.15K	
	Broj ravnotežnih stupnjeva	10	
	Temperatura otopine amina	308.15K	
	Volumni protok otopine amina	43 m ³ /h	
	Sastav otopine amina (maseni udio)	DEA	0.72
		Voda	0.28

Usporedba odabranih izvedbi

Prije same usporedbe treba napomenuti da konvencionalni proces zaslađivanja neuključuje dehidraciju i separacije između CO₂/H₂S. Stoga, pokazatelji izvedbe za konvencionalan proces također ne uključuju dehidraciju i separacije između CO₂/H₂S. Tablica 4.6. prikazuje usporedbu najbolje rangiranih izvedbi prema indeksu entalpije. Također sadrži podatke o performansama konvencionalnog procesa radi usporedbe.

Tablica 4.6. Performanse najbolje rangiranih alternativa te performanse konvencionalnog procesa zaslađivanja [2]

		Izvedba broj					
		Konv.	521	175	635	631	623
Proizvodnja kmol/h		840.23	994.75	885.96	976.45	949.96	985.58
Rekuperacija CH ₄ mol%		99.70	99.50	99.70	97.00	95.08	99.90
Rekuperacija H ₂ S mol%		N/A	99.00	81.83	99.90	98.68	92.89
Rekuperacija CO ₂ mol%		N/A	99.50	48.82	99.00	92.55	94.96
Rekuperacija H ₂ O mol%		N/A	99.50	99.00	99.00	99.96	99.86
Ukupna potrošnja energije MW		14.31	7.26	17.25	13.91	11.57	12.17
Broj obavljenih zadataka		1	3	3	3	3	3
Broj jediničnih operacija		1	2	3	1	1	1
Komunalni troškovi (M\$/godina)		10.03	5.09	12.09	9.75	8.11	8.53
Proizvoda/ sirovini (kmol/kmol)		0.8402	0.9948	0.8860	0.9765	0.9500	0.9856
Energije/ proizvodu (kWh/kmol)		17.03	7.30	19.47	12.46	12.18	12.34
Ugljični otisak (kg CO ₂ /kg CH ₄)		0.1923	0.0978	0.2318	0.1680	0.1629	0.1631

Gledajući sa stajališta platforme koja se nalazi usred mora, izvedbe s manje jediničnih operacija su povoljnije jer platforma ima ograničenja u nosivosti kao i prostorna ograničenja. Iz tablice 4.6. vidljivo je da izvedbe 635, 623, i 631 imaju najmanje jediničnih operacija odnosno jednu jediničnu operaciju te su zato najprikladnije za platformu. To su izvedbe koje su proizašle iz superstruktura razine 3 te obavljaju tri zadatka u jednoj intenzificiranoj jediničnoj operaciji, među njima izvedba 631 ima najmanju potrošnju energije i ugljični otisak. Izvedba 631 je kombinacija adsorpcije za separaciju vode, ionske tekuće fizikalne adsorpcije za H_2S i plinske membrane. Kako svi procesi unutar izvedbe 631 imaju slične uvjete rada iskorištava se sinergija te se na taj način troši manje energije. Problem izvedbe 631 je lošija rekuperacija metana iz razloga što je radni tlak izvedbe niži od optimalnog radnog tlaka za rekuperaciju metana. Ova izvedba bazirana na membrani i molekulskom situ također ima najbolju rekuperaciju sve četiri komponente, sve te činjenice rezultiraju u boljoj proizvodnji u smislu ukupnog prinosa proizvoda. Međutim, izvedba 521 se sastoji od dvije jedinične operacije stoga nije idealna za izvedbu na platformi. S druge strane izvedba 175 ima najveću potrošnju energije od svih alternativa. Uspoređujući sa konvencionalnim procesom zaslađivanja prirodnog plina, mnoge intenzificirane izvedbe imaju bolji performanse bez obzira na to što obavljaju još dva zadatka separacije više. U smislu rekuperacije metana izvedba 623 rekuperira 0,2% više metana sa manjom potrošnjom energije i manjim ugljičnim otiskom. U smislu potrošnje energije izvedbe 521, 631, 623 imaju 14.9% - 49.3% manju potrošnju energije u odnosu na konvencionalni proces zaslađivanja. Osim toga treba naglasiti da izvedbe koje su proizašle iz superstruktura razine 3 imaju isti broj jediničnih operacija koja obavlja dva zadatka više uspoređujući s konvencionalnim procesom zaslađivanja. [2]

5. ZAKLJUČAK

Pristup intenzifikaciji procesa odozdo prema gore omogućuje generiranje velikog broja novih procesnih izvedba kao i onih koje su izvan uobičajenih okvira. U pristupu se prvo razmatraju fizikalni i kemijski fenomeni kao najniže razine agregacije te se postepeno dolazi do jediničnih operacije odnosno do dijagrama tokova procesnih izvedbi. U ovom radu vrši se pregled metodologije sinteze procesa temeljene na fenomenima koja pristupa intenzifikaciji odozdo prema gore. Metodologija se sastoji od 13 koraka podijeljenih u četiri faze te od različitih algoritama i baza podataka. Omogućuje sintezu novih intenzificiranih procesa te intenzifikaciju već postojećih procesa. Izvedbe procesa rangiraju se prema indeksu entalpije te se uspoređuju prema performansama koristeći simulacije procesa. Nadalje se kao primjer sinteze procesa metodologija primjenjuje za intenzifikaciju procesa zaslađivanja prirodnog plina. Koristeći metodologiju generira se 639 izvedbi procesa zaslađivanja prirodnog plina. Izvedbe se uspoređuju međusobno i s konvencionalnim procesom zaslađivanja kako bi se dobio uvid u performanse generiranih izvedbi.

6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICE

A, B, C, D – oznake komponenti

CAMD – *Computer aided molecular design*

D – grananje

EI – indeks entalpije

PI – intenzifikacija procesa

PBB – fenomen kao građevna jedinica

SPB – simultani fenomeni kao građevne jedinice

M – miješanje

2phM – miješanje dviju faza

R – reakcija

ES – izvor energije

PC – kontakt faza

PT – promjena faze

PS – separacija faza

D – grananje

V – plinovito agregatno stanje

L – tekuće agregatno stanje

S – kruto agregatno stanje

C – hlađenje

H – grijanje

D (izvor energije) – direktan izvor energije

M (uz dva agregatna stanja) – separacija membranom

v – stehiometrijski koeficijent

H – entalpija

H_f – entalpija nastajanja

ICAS – *Integrated computer-aided system*

NC – broj komponenti

NBP – broj binarnih parova

NST – broj separacijskih zadataka

DEA – dietanolamin

P_j – svojstvo j

R_{ij} – binarni omjer svojstava j

LCA – analiza životnog ciklusa

MSA – separacijsko sredstvo (*Mass Separating Agent*)

MVA – *Material Value Added*

TVA – *Total Value Added*

ODP – *Ozone Depletion Potential*

GWP – *Global Warming Potential*

EWC – *Energy and Waste Cost*

T_V – temperatura vrenja

$n_{SPB_{Max}}$ – broj mogućih SPB-a

n_{PBB} – broj identificiranih PBB-a

$n_{PBB_{Max}}$ – maksimalan broj PBB-ova unutar SPB-a.

$H_{najmanja}$ – entalpije izvedbe procesa sa najmanjom entalpijom

H_k – entalpije izvedbe k

M\$ – milijun dolara

7. LITERATURA

1. Garg N., Phenomena-based Process Synthesis-Intensification, Technical University of Denmark, Lyngby, 2019.
2. Zhang W., Garg N., Andersson M., Chen Q., Zhanga B., Gani R., Mansouri S.S., Intensified separation alternatives for offshore natural gas sweetening, *Separ. and Purifi. Techno.*, 27 (2022)
3. Lutze P., Babi D.K, Woodley J.M., Gani R., Phenomena based methodology for process synthesis incorporating process intensification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013)
4. Zelić I. E., Gilja V, Grčić I., Tomašić V., Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, *Kem. Ind.* 70 (2021)
5. Poe W.A., Mokhatab S., Introduction to Natural Gas Processing Plants, Control, and Optimization of Natural Gas Processing Plants , *Model. Control. Optim. Nat. Gas* 25 *Process. Plants*, Gulf Professional Publishing, Boston, 2017.

8. ŽIVOTOPIS

Filip Vretenar [REDACTED] Osnovno školsko obrazovanje stekao je u Osnovnoj školi Dragutina Kušlana u Zagrebu, a srednjoškolsko u Gornjogradskoj gimnaziji, pohađajući opći smjer. Maturirao je 2018. godine te iste upisao preddiplomski studij Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu u sklopu preddiplomskog studija odradio je na Institutu Ruđer Bošković, na Zavodu za kemiju materijalu, u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju.