

Ravnotežne metode proračuna procesa destilacije, apsorpcije, desorpcije i ekstrakcije

Lisec, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:535958>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Lisec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Karla Lisec**

Predala je izrađen završni rad dana: 12. lipnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Srećko Herceg, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Ivan Karlo Čingesar, asistent, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 17. lipnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Lisec

**RAVNOTEŽNE METODE PRORAČUNA PROCESA
DESTILACIJE, APSORPCIJE, DESORPCIJE I EKSTRAKCIJE**

Završni rad

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

Članovi povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc Igor Dejanović
2. dr. sc. Srećko Herceg, poslijedoktorand
3. dr. sc. Ivan Karlo Cingesar, asistent

Zagreb, lipanj 2024.

Ovim putem se želim zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Igoru Dejanoviću na izrazitom trudu, volji i pomoći prilikom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima, posebno Josipu i Ivani, koji su mi do zadnjeg atoma snage bili najveća podrška.

SAŽETAK

Ravnotežne metode proračuna procesa destilacije, ekstrakcije, apsorpcije i desorpcije temelje se na rješavanju MESH jednadžbi pomoću različitih metoda. Temeljne metode rješavanja jednadžbi su metoda točke vrenja, metoda sumiranja protoka, Newton-Raphsonova i „inside-out“ metoda. Posljednje dvije metode se najviše koriste za izračune s obzirom na to da su najrazvijenije te su primjenjivije za rješavanje većeg broja kompleksnijih problema, dok su prve dvije metode najčešće u inicijalizacijskoj fazi ovih metoda. [1,2,3]

Ključne riječi: ravnotežne metode, MESH jednadžbe

ABSTRACT

Equilibrium methods for calculating distillation, extraction, absorption, and stripping processes rely on solving the MESH equations through various techniques. Fundamental methods include the bubble-point method, the sum-rates method, the Newton-Raphson method, and the "inside-out" method. While the latter two methods are preferred for their advanced capabilities in solving complex problems, the first two methods are typically employed for their initialization. [1,2,3]

Key words: the equilibrium methods, MESH equations

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI MODEL RAVNOTEŽNOG STUPNJA	2
2.1. MESH jednadžbe	4
2.2. Općenita strategija rješavanja matematičkog problema	6
3. POSTUPCI RAŠČLANJIVANJA JEDNADŽBI	8
3.1. Algoritam tridijagonalne matrice	8
3.2. Metoda točke vrenja	10
3.3. Metoda sumiranja protoka za apsorpciju i desorpciju	14
3.4. Izotermalna metoda sumiranja protoka za kapljevinsku ekstrakciju	16
4. NEWTON-RAPHSONOVA METODA	19
4.1. MESH jednadžbe	19
5. „INSIDE-OUT“ METODA	26
5.1. MESH jednadžbe [1,4]	28
5.2. Približni modeli termodinamičkih svojstva [1,3,4]	29
5.3. „Inside-out“ algoritam	31
6. ZAKLJUČAK	36
7. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA	37
8. LITERATURA	39
9. ŽIVOTOPIS	40

1. UVOD

Projektiranje višestupanjske opreme za višekomponentne separacije zahtijeva temeljito određivanje temperatura, tlakova, protoka, sastava te brzine prijenosa topline na svakom stupnju rješavanjem bilanci tvari i energije te ravnotežnih odnosa za svaki ravnotežni stupanj. Većinom se ti odnosi sastoje od nelinearnih algebarskih jednadžbi čiji su postupci rješavanja vrlo zahtjevni, ali uz pomoć današnje tehnologije, do rješenja se dolazi vrlo brzo i gotovo rutinski. Programi koji se koriste za rješavanje ovakvih jednadžbi su vrlo lako dostupni te se široko koriste. Postoji veliki izbor metoda koje za rješavanje koriste takve programe te se primjenjuju u procesima destilacije, apsorpcije, desorpcije i ekstrakcije. [1,3]

2. TEORIJSKI MODEL RAVNOTEŽNOG STUPNJA

Za svaki opći, kontinuirani, separator plin-kapljevina ili kapljevina-kapljevina u stacionarnom stanju, koji se sastoji od nekoliko stupnjeva raspoređenih u protustrujnoj kaskadi pretpostavlja se sljedeće:

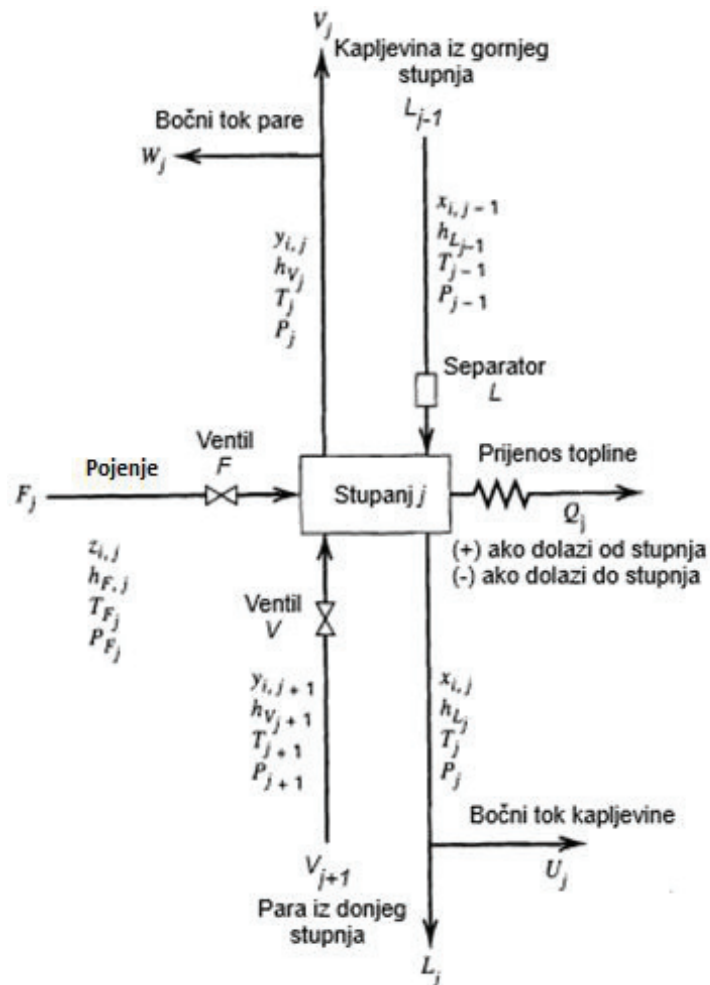
1. Na svakom stupnju se postiže fazna ravnoteža.
2. Nema kemijskih reakcija.
3. Zanemaruje se stvaranje mjehurića plina u kapljevini i kapljica u plinu. [1,3]

Opći, shematski prikaz ravnotežnog stupnja za separator para-kapljevina prikazan je na slici 2.1. Stupnjevi su numerirani odozgo prema dolje. Takav isti prikaz vrijedi i za separator kapljevina-kapljevina, ako su kapljevite faze veće gustoće prikazane kao tok kapljevine, a kapljevite faze manje gustoće prikazane kao tok pare. [3]

Pojenje u stupanj j može biti jednofazna ili dvofazna smjesa molarnog protoka F_j , ukupnog sastava izraženog u molarnim udjelima $z_{i,j}$ komponente i , temperature T_{F_j} , tlaka P_{F_j} te odgovarajuće ukupne molarne entalpije h_{F_j} . Pretpostavlja se da je tlak pojenja na ulazu u stupanj jednak ili veći od tlaka stupnja j (P_j). Razlika tlaka pojenja i stupnja ($P_F - P_j$) adijabatski se prigušuje na nulu preko ventila F. [1,3] U j -ti stupanj ulazi kapljevita faza iz stupnja $j - 1$, s molarnim protokom L_{j-1} , sastavom izraženim u molarnim udjelima $x_{i,j-1}$, entalpijom $h_{L_{j-1}}$, temperaturom T_{j-1} i tlakom P_{j-1} koji je jednak ili manji nego tlak stupnja j . Tlak kapljevine iz stupnja $j - 1$, adijabatski raste uslijed hidrostatskog tlaka. [1,3] Parna struja u stupanj ulazi sa stupnja $j + 1$, molarnog protoka V_{j+1} , sastava izraženog molarnim udjelima $y_{i,j+1}$, entalpije $h_{V_{j+1}}$, temperature T_{j+1} i tlaka P_{j+1} . Svaki višak tlaka ($P_{j+1} - P_j$) adijabatski se reducira na nulu preko ventila V. [1,3]

Na izlazu iz stupnja j parna faza je karakterizirana s $y_{i,j}$, h_{V_j} , T_j i P_j . Ovaj tok može se dijeliti na struju molarnog protoka W_j (bočni proizvod u parnom stanju) i na struju molarnog protoka V_j koja ulazi u stupanj $j - 1$, osim u slučaju kada je $j = 1$, pri čemu je struja produkt separatora. Kapljevina na izlazu karakterizirana je s $x_{i,j}$, h_{L_j} , T_j i P_j te je u ravnoteži s parom na izlazu ($V_j + W_j$). Ova kapljevina može se dijeliti se na struju molarnog protoka U_j (bočni proizvod u kapljevitom stanju) i na struju molarnog protoka L_j koja prelazi u stupanj $j + 1$, osim u slučaju $j = N$, kad je struja proizvod višestupanjskog separatora. [1,3]

Toplina se prenosi toplinskim tokom Q , koji može teći iz stupnja (+) ili u stupanj (-) u stupnju j , a predstavlja izmjenjivače topline povezane s tim ravnotežnim stupnjem, kao što su međuhladjaci, bočni kondenzatori, bočni isparivači, kondenzatori ili isparivači. . [1,3]



Slika 1. Općeniti prikaz ravnotežnog stupnja [1]

2.1. MESH jednadžbe

Ravnotežni stupanj opisan u prethodnom poglavlju može se opisati tzv. *MESH* jednadžbama [1,2,3,5], odnosno bilancama tvari i energije za svaki stupanj, modelom faze ravnoteže i uvjetom da zbroj molarnih udjela pojedine faze mora biti jednak jedinici. Na taj način dobivaju se sljedeće jednadžbe, za smjesu C komponenti:

1. **M**: jednadžbe bilanca tvari za svaku komponentu i (C jednadžbi za svaki stupanj):

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (1.)$$

2. **E**: jednadžbe-ravnotežna faza za svaku komponentu i (C jednadžbi za svaki stupanj):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2.)$$

3. **S**: sume molarnih udjela parne, odnosno kapljevite faze (po jedna jednadžba za svaki stupanj):

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4.)$$

4. **H**: jednadžbe-bilanca energije (jedna za svaki stupanj, gdje su promjene kinetičke i potencijalne energije zanemarene):

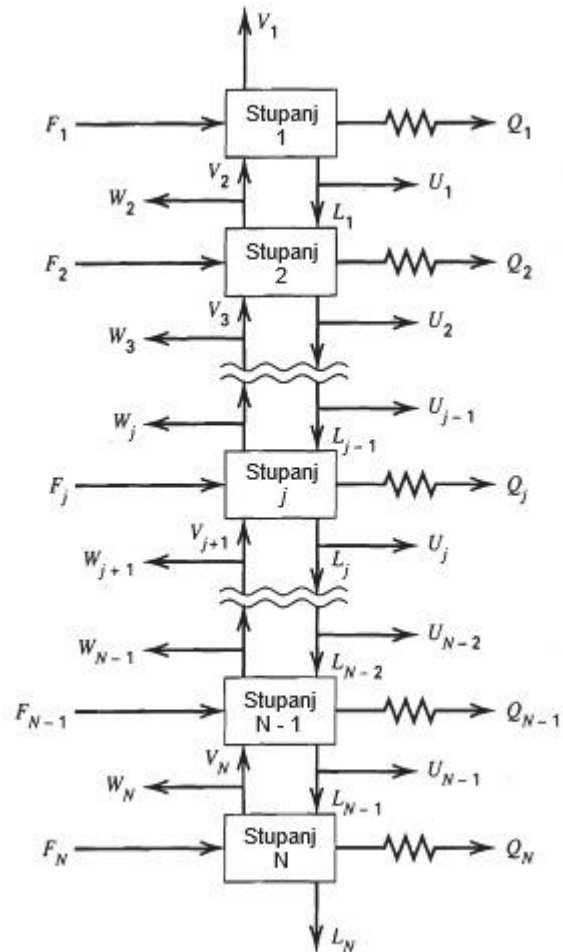
$$H_j = L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_jh_{F_j} - (L_j + U_j)h_{L_j} - (V_j + W_j)h_{V_j} - Q_j = 0 \quad (5.)$$

Umjesto (3.) i (4.) može se koristiti ukupna bilanca tvari. Jednadžba (6.) dobiva se kombiniranjem ovih dviju jednadžbi [(3.) i (4.)] i $\sum_j z_{i,j} = 1,0$ s (1.) te sumiranjem po C komponenti i po stupnjevima 1 do j, kako bi se dobila jednadžba:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (6.)$$

Općenito vrijedi, $K_{i,j} = K_{i,j}(T_j, P_j, x_j, y_j)$, $h_{V_j} = h_{V_j}(T_j, P_j, y_j)$ i $h_{L_j} = h_{L_j}(T_j, P_j, x_j)$, gdje su x_j i y_j vektori molarnih udjela struja koje napuštaju stupanj j. Ako ove izraze ne smatramo jednadžbama i ako ova tri svojstva ne smatramo varijablama, svaki ravnotežni stupanj definiran je sa samo $2C+3$ *MESH* jednadžbe. Protustrujna kaskada N takvih stupnjeva, kako je prikazano na slici 2., predstavljena je s $N(2C+3)$ takvih jednadžbi u $[N(3C+10)+1]$ varijabli. Ako su N i sve vrijednosti $F_j, z_{i,j}, T_{F_j}, P_{F_j}, P_j, U_j, W_j$ i Q_j specificirane, model je

prikazan sa $N(2C+3)$ algebarskih jednažbi s $N(2C+3)$ nepoznatih (izlaznih) varijabli koje uključuju sve $x_{i,j}, y_{i,j}, L_j, V_j$ i T_j , gdje su M, E i H jednažbe nelinearne. Ako se varijable mijenjaju, one moraju biti izražene kao funkcije prethodno navedenih varijabli. Rezultat je skup rješenja nelinearnih jednažbi dobiven iteracijskim postupcima. [1,3]



Slika 2. Općenit prikaz protustrujne kaskade za N stupnjeva [1,3]

2.2. Općenita strategija rješavanja matematičkog problema

Postoji velik broj iterativnih postupaka za rješavanje sustava nelinearnih, algebarskih jednadžbi. Općenito, svi ovi postupci povezani su s linearizacijom po Newton-Raphsonovoj metodi. [3]

Pokušaji rješavanja jednadžbi (1.)-(5.) prije uporabe računala rezultirali su klasičnim, stupanj-po-stupanj i jednadžba-po-jednadžba pristupima, kao što su postupci Lewisa i Mathesona (LM) te Thielea i Geddesa (TG), temeljeni na raščlanjivanju sustava jednadžbi za jednostavne separatore s dva proizvoda. TG metoda jedna je od prvih tehnika za proračun kontinuirane destilacije te je osnova za većinu modernijih metoda. Definirana je tabličnim vrijednostima refluksa i protoka destilata, dok su temperature i protoci pare ili kapljevine između pojedinih stupnjeva dobiveni iteracijama varijabli. Unatoč čestoj pojavi ove metode u literaturi, nije pogodna za računalnu primjenu. Predložak jednadžbe iz ove tehnike primjenjiv je i na jednadžbe LM metode koja se temelji na istim principima.. Zbog mogućnosti izračuna broja stupnjeva, tehnika još nosi naziv metoda dizajna (*eng. the design method*), ali također nije toliko podesna za primjenu na računalu. Za razliku od prethodne dvije metode, Amundson i Pontinen su primijenili MESH jednadžbe (1.), (2.) i (6.) te su ih riješili po principu komponenta-po-komponenta za N stupnjeva na isti način kao i TG metoda. Jednadžbe su vrlo zahtjevne za ručne izračune, ali se lako rješavaju pomoću računala. [1,4,3]

Friday i Smith došli su do zaključka da niti jedna metoda ne može riješiti sve vrste problema. Za separatore u kojima ulaz(i) sadrže samo komponente s uskim rasponom vrelišta, preporučena je modificirana Amundson-Pontinen-ova metoda, poznatija pod imenom metoda točke vrenja (*eng. Bubble Point Method – BP*). U slučaju separacija smjesa komponenata sa širokim rasponom vrelišta ova se metoda pokazala neuspješnom te se primjenjuje metoda sumiranja normi (*eng. sum-norm method – SR*). Za srednje slučajeve, Friday i Smith preporučuju ili Newton-Raphsonovu metodu ili kombinaciju metode raščlanjivanja s Newton-Raphsonovom tehnikom. [1,3]

Godine 1974. Boton i Sullivan predstavili su alternativni, robusni pristup rješavanja MESH jednadžbi. Definirali su „inside-out“ metodu gdje su definirali parametre energije i hlapljivosti, koji se koriste kao primarne sukcesivne aproksimacijske varijable. Treći parametar je kombinacija protoka i temperature u svakoj fazi i iterira se na primarnim varijablama, iz čega proizlazi i sam naziv metode. [1,3]

Trenutni pristupi rješavanju temelje se uglavnom na BP, SR, Newton-Raphsonovoj i „inside-out“ tehnici. Posljednje dvije metode najviše se koriste jer su vrlo fleksibilne u izboru specificiranih varijabli i općenito primjenjive za rješavanje velikog broja problema. Međutim, metode BP ili SR često se koriste za inicijalizaciju tih tehnika. U sljedećem poglavlju bit će opisane navedene metode, a poseban naglasak bit će na algoritmu posljednje dvije metode.

3. POSTUPCI RAŠČLANJIVANJA JEDNADŽBI

Moderni postupci raščlanjivanja lako se programiraju, brzi su i zahtijevaju minimalnu računalnu pohranu. Za razliku od klasične, TG metode, primjenjiviji su za širi spektar problema, ali je izbor specificiranih varijabli sužen – ne mogu se zadati željena čistoća proizvoda, iscrpci komponentata, protoci između stupnjeva ni temperature stupnjeva. U ovom poglavlju biti će opisani algoritam tridijagonalne matrice, metoda točke vrenja, metoda sumiranja protoka, izotermalna metoda sumiranja protoka i njihova primjena. [1,3]

3.1. Algoritam tridijagonalne matrice

Za razvoj metoda BP i SR zaslužna je tridijagonalna matrica koja proizlazi iz modificirane M jednadžbe (1.). Jednadžbe se raščlanjaju od ostalih odabirom T_j i V_j kao varijabli raščlanjivanja, čime modificirane M jednadžbe postaju linearne po nepoznatim molarnim udjelima u kapljevinu. Ovaj skup jednadžbi rješava se vrlo učinkovitim i pouzdanim Thomasovim algoritmom, modificiranom Gaussovom metodom eliminacije, koji su prvi primijenili Wange i Henke. Modificirane bilančne jednadžbe dobivaju se supstituiranjem (2.) u (1.) kako bi se eliminirao y te supstituiranjem (6.) u (1.) kako bi se eliminirao L i na taj način ih se eliminira iz drugih jednadžbi. Za svaku komponentu i svaki stupanj rezultati su sljedeći, pri čemu je indeks i izostavljen iz članova B , C i D :

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (7.)$$

gdje su:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1, \quad 2 \leq j \leq N \quad (8.)$$

$$B_j = - \left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{i,j} \right], \quad 1 \leq j \leq N \quad (9.)$$

$$C_j = V_{j+1} K_{i,j+1}, \quad 1 \leq j \leq N - 1 \quad (10.)$$

$$D_j = -F_j z_{i,j}, \quad 1 \leq j \leq N \quad (11.)$$

gdje su $x_{i,0} = 0, V_{N+1} = 0, W_1 = 0$ i $U_N = 0$, kao što je prikazano na slici 2.2. Ako se modificirane jednadžbe grupiraju prema komponentama, mogu se podijeliti na dva dijela

zapisivanjem u niz odvojenih tridijagonalnih matričnih jednažbi, po jedna za svaku od C komponentata, pri čemu je x_i izlazna varijabla za svaku matričnu jednažbu kroz cijelu protustrujnu kaskadu od N stupnjeva. [1,3]

$$\begin{bmatrix}
 B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N
 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ x_{i,N-2} \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ D_{N-2} \\ D_{N-1} \\ D_n \end{bmatrix}$$

Slika 3. Prikaz Thomasovog algoritma [1]

Konstante B_j i C_j za svaku komponentu ovise samo o varijablama raščlanjivanja T i V , pod uvjetom da su K-vrijednosti neovisne o sastavu. Ukoliko to nije slučaj, sastavi iz prethodnih iteracija se mogu koristiti za procjenu K-vrijednosti. [1,3]

Thomasov algoritam za rješavanje niza lineariziranih jednažbi, prikazan na slici 3., postupak je Gaussove eliminacije koji uključuje progresivno eliminiranje počevši od stupnja 1 i prema stupnju N kako bi se konačno izolirala vrijednosti $x_{i,N}$. Ostale vrijednosti $x_{i,j}$ dobivaju se počevši od $x_{i,N-1}$ putem obrnute supstitucije. Matematičke jednažbe na početku, sredini i kraju postupka prikazane su na sljedećim izrazima za svih pet stupnjeva. [1,3]

$$\begin{bmatrix}
 B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\
 A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 \\
 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 \\
 0 & 0 & A_4 & B_4 & C_4 \\
 0 & 0 & 0 & A_5 & B_5
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 x_1 \\
 x_2 \\
 x_3 \\
 x_4 \\
 x_5
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 D_1 \\
 D_2 \\
 D_3 \\
 D_4 \\
 D_5
 \end{bmatrix}
 \tag{12.}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & p_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & p_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & p_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & p_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ q_5 \end{bmatrix} \quad (13.)$$

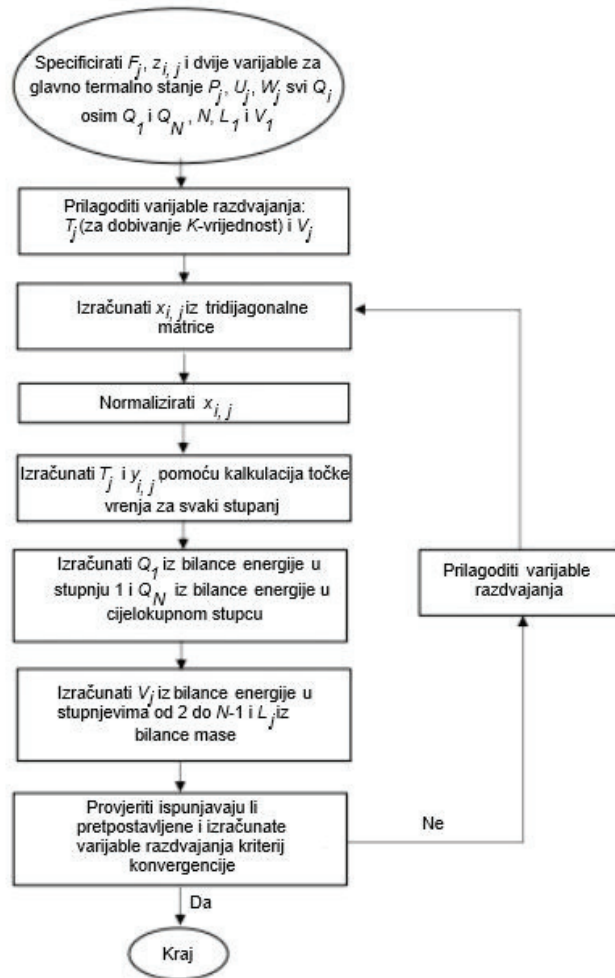
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \end{bmatrix} \quad (14.)$$

Thomasov algoritam općenito izbjegava akumulaciju računalnih pogrešaka u kraćenju jer obično ni jedan korak ne uključuje oduzimanje približno jednakih količina. Nadalje, izračunate vrijednosti $x_{i,j}$ gotovo su uvijek pozitivne. Sam po sebi, algoritam je vrlo učinkovit, zahtjeva minimum računalne pohrane, kako je ranije napomenuto, te je superioran nad alternativnim postupcima inverzije matrice. [1,3]

3.2. Metoda točke vrenja

Metoda točke vrenja (BP) vrlo je učinkovit postupak za rješavanje problema destilacije koja uključuje komponente male relativne hlapljivosti. Metodu su predložili Friday i Smith, a detaljno su je razvili Wang i Henkea. Tijekom svake iteracije računaju se nove vrijednosti temperatura svih stupnjeva koristeći jednadžbe točke vrenja. Sve jednadžbe su podijeljene i rješavaju se sekvencijalno, osim modificiranih bilančnih jednadžbi, koje se posebno rješavaju za svaku komponentu pomoću tehnike tridijagonalne matrice. [1,4,3]

Algoritam same metode prikazan je na slici 4. Za specifikaciju problema, potrebno je definirati stanje svih ulaznih struja i lokacije stupnjeva u koje ulaze, tlak na svakom stupnju, ukupne protoke svih bočnih struja (potrebno je naglasiti da se protok kapljevito destilata, ako postoji, označava s U_1), prijenosa topline prema ili sa svih stupnjeva osim 1. stupnja (kondenzator) i N -tog stupnja (isparivač), ukupan broj stupnjeva, protok vanjskog pretoka (refluksa) i protok destilata. [1,3]



Slika 4. Algoritam BP metode [2]

Za inicijalizaciju izračuna, pretpostavljene su vrijednosti za iteracijske varijable, a to su protoci pare i temperature na pojedinim stupnjevima. Za većinu problema dovoljno je uspostaviti početni skup vrijednosti V_j na temelju pretpostavke konstantnog molarnog protoka između stupnjeva koristeći specificirane protoke za refluks, destilat, ulaznu struju i bočne struje. Početni skup vrijednosti T_j može se odrediti proračunom ili pretpostavkom vrelišta procijenjenog proizvoda na dnu i rosišta pretpostavljenog proizvoda destilata, izračunom ili pretpostavkom temperature vrenja ako je destilat kapljevina, ili temperature između rosišta i vrelišta ako je destilat dvofazna smjesa. U tom slučaju, temperature drugih stupnjeva određuju se pretpostavkom linearne promjene temperature s položajem stupnja. [1,3,5]

Za rješavanje x_i Thomasovom metodom, potrebne su vrijednosti $K_{i,j}$. Kada ovise o sastavu, potrebne su i početne pretpostavke za sve $x_{i,j}$ i $y_{i,j}$ vrijednosti, osim ako se za prvu iteraciju koriste idealne K -vrijednosti. Za svaku iteraciju, izračunati skup vrijednosti $x_{i,j}$ za

svaki stupanj općenito neće zadovoljiti ograničenje zbroja prema (4.). Iako se ne spominje, preporučljivo je normalizirati skup izračunatih vrijednosti $x_{i,j}$ pomoću odnosa:

$$(x_{i,j})_{normaliziran} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{i=1}^c x_{i,j}} \quad (15.)$$

Normalizirane vrijednosti koriste se za sve sljedeće izračune koji uključuju $x_{i,j}$ tijekom iteracije. [1,3]

Novi skup vrijednosti temperatura T_j izračunava se, stupanj po stupanj, računanjem temperature vrenja iz normaliziranih vrijednosti $x_{i,j}$. Friday i Smith su pokazali da je korištenje izračunatih temperatura vrenja kao temperatura stupnjeva primjenjivo za smjese koje imaju uski raspon vrelišta komponenata, jer tada temperature nisu jako osjetljive na sastav. [1,3,5]

Jednadžba za točku vrenja dobiva se kombiniranjem (2.) i (3.) kako bi se eliminirao $y_{i,j}$ što daje:

$$\sum_{i=1}^c K_{i,j} x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (16.)$$

koja je nelinearna u T_j i mora se rješavati iterativno. Wang i Henke preferirali su Mullerov iterativni postupak jer je pouzdan i ne zahtjeva rješavanje derivacija. Postupak zahtjeva tri početne pretpostavke za T_j . Za svaku pretpostavku, vrijednost S_j izračunava se iz izraza:

$$S_j = \sum_{i=1}^c K_{i,j} x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (17.)$$

Ta tri skupa (T_j, S_j) ugađaju se na kvadratnu jednadžbu za S_j u ovisnosti o T_j , a zatim se ta kvadratna jednadžba upotrebljava za predviđanje T_j za $S_j = 0$, kako zahtjeva (16.). Valjanost vrijednosti T_j provjerava se njezinom upotrebom za izračunavanje S_j prema jednadžbi (17.). Postupak kvadratne prilagodbe i provjera S_j ponavljanja se s tri najbolja skupa (T_j, S_j) dok se ne postigne zadana konvergencija. [1,3]

Vrijednosti $y_{i,j}$ određuju se zajedno s računanjem temperatura stupnjeva koristeći jednadžbe bilance energije (2.). S konzistentnim skupom vrijednosti za $x_{i,j}$, T_j i $y_{i,j}$ izračunavaju se molarne entalpije za svaku struju pare i kapljevine koja napušta stupanj. S obzirom na to da su F_1, V_1, U_1, W_1 i L_1 zadani, V_2 se lako izračuna iz (6.). Dužnost kondenzatora, koja je pozitivna, dobiva se iz (5.), a isparivača, koja je negativna, određuje se zbrajanjem (5.) za sve stupnjeve da bismo dobili:

$$Q_N = \sum_{j=1}^N (F_j h_{F_j} - U_j h_{L_j} - W_j h_{V_j}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j - V_1 h_{V_1} - L_N h_{L_N} \quad (18.)$$

Novi skup vrijednosti iteracijske varijable V_j izračunava se primjenom sljedeće modificirane bilance energije, koja se dobiva zbrajanjem (5.) i (6.) dva puta kako bi se eliminirali L_{j-1} i L_j . Nakon preuređenja jednadžbe dobiva se:

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j \quad (19.)$$

gdje su:

$$\alpha_j = h_{L_{j-1}} - h_{V_j} \quad (20.)$$

$$\beta_j = h_{V_{j+1}} - h_{L_j} \quad (21.)$$

$$\gamma_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (h_{L_j} - h_{L_{j-1}}) + F_j (h_{L_j} - h_{F_j}) + W_j (h_{V_j} - h_{L_j}) + Q_j \quad (22.)$$

Entalpije se procjenjuju na temperaturama stupnjeva koje izračunate u zadnjem koraku, a ne na onima koje su korištene za inicijalizaciju. [1,3]

Zapis u obliku dijagonalne matrice, kao što je prikazano na slici 5., primjenjiv je na stupnjeve od 2 do $N-1$:

$$\begin{bmatrix} \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \alpha_3 & \beta_3 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & \alpha_4 & \beta_4 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \alpha_{N-3} & \beta_{N-3} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \alpha_{N-1} & \beta_{N-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} V_3 \\ V_4 \\ V_5 \\ \dots \\ \dots \\ V_{N-2} \\ V_{N-1} \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_2 - \alpha_2 V_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \\ \dots \\ \dots \\ \gamma_{N-3} \\ \gamma_{N-2} \\ \gamma_{N-1} \end{bmatrix}$$

Slika 5. Zapis dijagonalne matrice [3]

Matrična jednadžba, prikazana na slici 5., lako se rješava počevši s prvom jednadžbom na vrhu, gdje je V_2 poznat, rješavajući prema dolje rekurzivno. Općenita jednadžba za daljnji postupak je:

$$V_j = \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} V_{j-1}}{\beta_{j-1}} \quad (23.)$$

Odgovarajući protok kapljevine dobiva se iz (6.). Postupak rješavanja smatra se konvergiranim kada su skupovi vrijednosti $T_j^{(k)}$ i $V_j^{(k)}$ unutar nekog zadanog odstupanja u odnosu na odgovarajuće skupove vrijednosti $T_j^{(k-1)}$ i $V_j^{(k-1)}$, gdje je k indeks iteracije. Jedan od mogućih kriterij konvergencije je:

$$\sum_{j=1}^N \left[\frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k-1)}} \right]^2 \leq \epsilon \quad (24.)$$

gdje je T apsolutna temperatura, a ϵ je neka zadana tolerancija. Međutim, Wang i Henke sugeriraju da je dovoljan jednostavniji kriterij, koji se temelji samo na uzastopnim skupovima T_j vrijednosti.

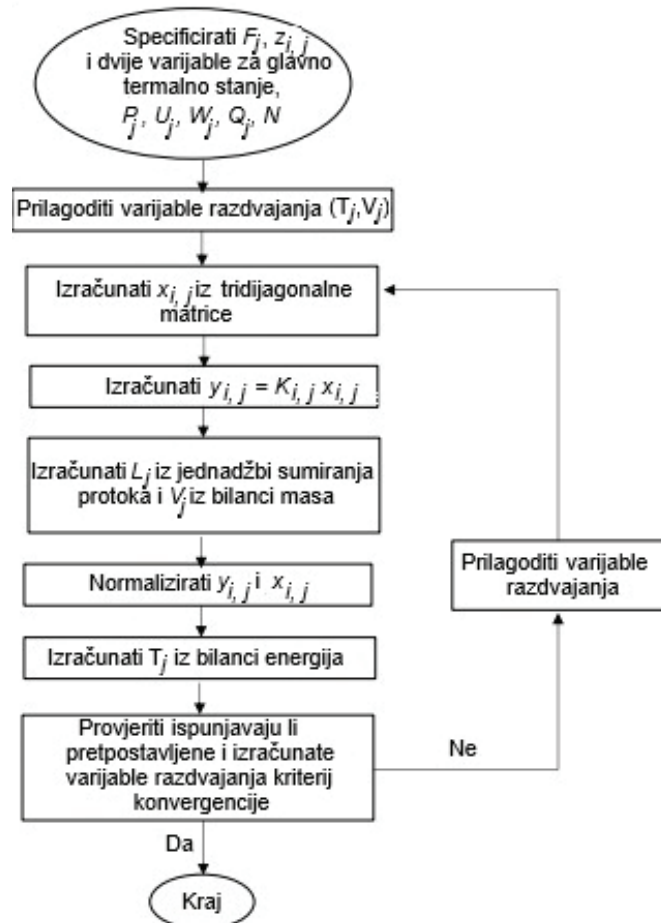
$$\tau = \sum_{j=1}^N [T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}]^2 \leq 0.01 N \quad (25.)$$

Metoda točke vrenja nije prikladna za ručne izračune zbog potrebe rješavanja matričnih jednadžbi te ne pruža fleksibilnost u specifikacijama. Primjenjivija je za jednostavne i nešto složenije kolone za destilaciju. [5]

3.3. Metoda sumiranja protoka za apsorpciju i desorpciju

Radi širokog raspona temperatura isparavanja, u većini apsorbera i destilatora prisutne su kemijske komponente koje reguliraju te temperature. Zbog toga metoda točke vrenja za rješavanje MESH jednadžbi nije dobar izbor jer je izračun temperatura stupnjeva pomoću točke vrenja previše osjetljiv na sastav kapljevine, a jednadžba bilance energije (5.) je puno osjetljivija na temperature stupnjeva nego na protoke između stupnjeva. Friday i Smith su pokazali da se ovaj problem može uspješno riješiti primjenom metode sumiranja protoka (SR) koju su osmislili Sujat i McNesse. [1,3,4]

Na slici 6. prikazan je algoritam SR metode. Za specifikaciju problema potrebno je odrediti stanje i lokacije svih ulaznih struja, tlak na svakom stupnju, protoke eventualnih bočnih struja, protoke topline prema ili svakom stupnju te ukupan broj stupnjeva. [1,3]



Slika 6. Algoritam SR metode [2]

Da bi se inicijalizirao proračun, pretpostavlja se početni skup iteracijskih varijabli, T_j i V_j . Za većinu problema dovoljno je pretpostaviti skup vrijednosti V_j na temelju pretpostavke konstantnog molarnog protoka među stupnjevima, krećući se od dna apsorbера, koristeći specificirane protoke pare i bilo koje protoke bočnih struja u parnom stanju. Zadovoljavajući početni skup vrijednosti T_j može se dobiti iz pretpostavljenih vrijednosti na najvišem i najnižem stupnju te linearnom interpolacijom između stupnjeva. [1,3] Vrijednosti $x_{i,j}$ dobivaju se pomoću Thomasovog algoritma. Vrijednosti dobivene u ovom koraku nisu normalizirane, već se koriste izravno za dobivanje novih vrijednosti L_j primjenom (4.) u obliku jednadžbi:

$$L_j^{(k+1)} = L_j^{(k)} \sum_{i=1}^c x_{i,j} \quad (26.)$$

gdje je vrijednost $L_j^{(k)}$ dobivena iz $V_j^{(k)}$ iz (6.). Odgovarajuće vrijednosti $V_j^{(k+1)}$ dobivaju se iz ukupne bilance tvari, koja se dobiva sumiranjem (1.) po C komponenata, kombinacijom rezultata s (3.) i (4.) te sumiranjem tog rezultata preko stupnjeva j do N kako bi se dobio izraz:

$$V_j = L_{j-1} - L_N + \sum_{m=1}^N (F_m - W_m - U_m) \quad (27.)$$

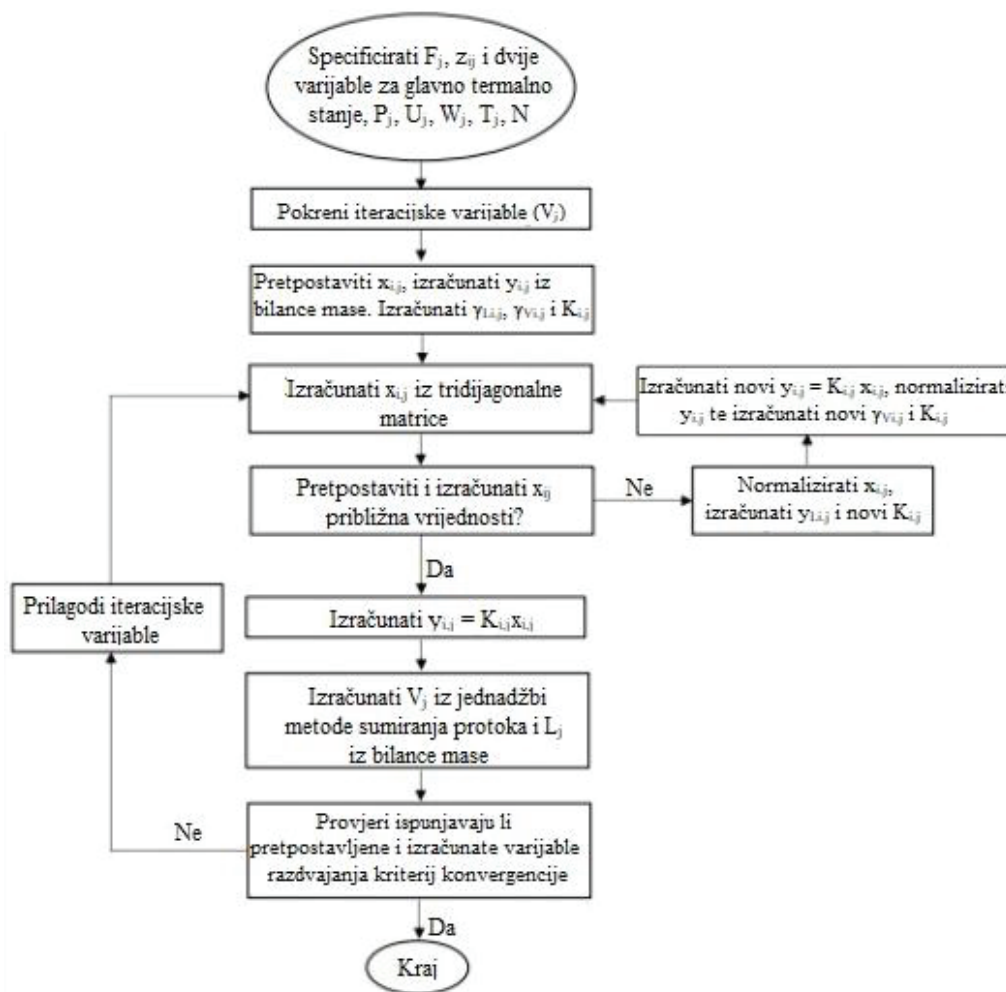
Normalizirane vrijednosti $x_{i,j}$ zatim se izračunavaju iz (15.). Odgovarajuće vrijednosti $y_{i,j}$ se računaju iz jednadžbe (2.). Novi skup vrijednosti temperatura stupnjeva, T_j dobiva se istovremenim rješavanjem skupa jednadžbi bilance tvari za N stupnjeva, prema (5.). Temperature su ugrađene u specifične entalpije koje odgovaraju nespecificiranim protocima pare i kapljevine. Općenito, ove entalpije su nelinearne s temperaturom te je iz tog je razloga potreban iterativan postupak rješavanja, kao što je Newton-Raphsonova metoda. [1,3]

3.4. Izotermalna metoda sumiranja protoka za kapljevinsku ekstrakciju

U slučaju kad ulazne struje imaju istu temperaturu i toplina miješanja je zanemariva, ili kad su temperature stupnjeva zadane, može se primijeniti pojednostavljena izotermalna verzija metode sumiranja protoka (*eng. Isothermal Sum-Rates – ISR*). Metoda se temelji na istom modelu ravnotežnog stupnja koji je predstavljen u poglavlju 2. S obzirom na to da su temperature svih stupnjeva zadane, vrijednosti Q_j mogu se izračunati iz bilance energije stupnja j , koje se mogu razdvojiti od drugih jednadžbi i rješavati u zasebnom koraku nakon izračuna. U ISR metodi posebna pažnja posvećuje se mogućnosti da sastavi faza mogu snažno utjecati na vrijednosti $K_{i,j}$. [1,3]

Slika 7. prikazuje algoritam ISR metode. Simboli za kapljevitu i parnu fazu odgovaraju rafinatu i ekstraktu, redom. Specifikacija problema uključuje protoke, sastave i lokacije stupnjeva za sve ulazne struje; temperature stupnjeva (često su sve jednake), protoke svih bočnih struja i ukupan broj stupnjeva. Tlakove stupnjeva nije potrebno specificirati, ali se podrazumijeva da su veći od odgovarajućih tlakova točke vrenja na stupnju kako bi se spriječilo isparavanje. [1,3]

S obzirom da to da su sve temperature stupnjeva specificirane, jedine iteracijske varijable su vrijednosti V_j (protok ekstrakta). Početni skup dobiva se pretpostavkom savršene separacije komponenata ulazne struje i zanemarivanjem prijenosa mase otapala u fazu rafinata. To daje približne vrijednosti protoka izlazne faze rafinata i ekstrakta. Intermedijarne vrijednosti V_j dobivaju se linearnom interpolacijom između stupnjeva. Važno je još napomenuti da se iteracijske varijable vraćaju na početne vrijednosti u vanjskoj iterativnoj petlji. [1,3]



Slika 7. Algoritam ISR metode [6]

Sastav faza često značajno utječe na vrijednosti koeficijenta raspodjele (K_D). Iz tog razloga, inicijalne vrijednosti $x_{i,j}$ i $y_{i,j}$ iz kojih se računaju inicijalne vrijednosti $K_{i,j}$ najbolje je procijeniti linearnom interpolacijom, za svaki stupanj, na temelju poznatih sastava ulaznih i pretpostavljenih sastava izlaznih struja. Odgovarajuće vrijednosti $y_{i,j}$ izračunavaju se prema bilanci tvari (1.). Vrijednosti $\gamma_{iL,j}$ i $\gamma_{iV,j}$ određuju se iz odgovarajuće korelacije, kao na primjer primjenom metode van Laara, NRTL, UNIQUAC i drugih. Odgovarajuće K_D -vrijednosti dobivaju se iz sljedeće jednadžbe:

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{iL,j}}{\gamma_{iV,j}} \quad (28.)$$

Novi skup vrijednosti dobiva se rješavanjem matrice primjenom Thomasove metode. Te se vrijednosti uspoređuju s pretpostavljenim vrijednostima izračunavanjem:

$$\tau_1 = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^C |x_{i,j}^{(r-1)} - x_{i,j}^{(r)}| \quad (29.)$$

gdje je r unutarnji indeks petlje. Ako je $\tau_1 > \epsilon_1$, onda se unutarnja petlja koristi za poboljšanje vrijednosti $K_{i,j}$ koristeći normalizirane vrijednosti $x_{i,j}$ i $y_{i,j}$ za izračunavanje novih vrijednosti $\gamma_{iL,j}$ i $\gamma_{iV,j}$. Kad unutarnja petlja konvergira, vrijednosti $x_{i,j}$ se koriste za izračunavanje novih vrijednosti $y_{i,j}$ pomoću jednadžbe (2.). Novi skup iteracijskih varijabli V_j zatim se računa iz odnosa suma protoka:

$$V_j^{(k+1)} = V_j^{(k)} \sum_{i=1}^C y_{i,j} \quad (30.)$$

gdje je k vanjski indeks petlje. Odgovarajuće vrijednosti $L_j^{(k+1)}$ se dobivaju iz jednadžbe (6.).

Vanjska petlja konvergira kad je zadovoljen uvjet:

$$\tau_2 = \sum_{j=1}^N \left(\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right)^2 \leq \epsilon_2 \quad (31.)$$

Prije početka nove iteracije k , vrijednosti možemo prilagoditi kako je ranije raspravljeno za BP metodu. Konvergencija ISR metode vrlo je brza, ali ovisi o tome u kojoj mjeri $K_{i,j}$ ovisi o sastavu. [1,3]

4. NEWTON-RAPHSONOVA METODA

Metode BR i SR, teško ili uopće ne konvergiraju separacije koje uključuju neidealne mješavine ili za slučajeve dvostrukog separatora (apsorber u jednom dijelu i frakcionar u drugom). Metode su primjenjive za vrlo ograničene početne specifikacije [1,3] Općenitije procedure sposobne rješavati sve tipove višekomponentnih i višestupanjskih separacija, temelje se ili na simultanom rješavanju MESH jednadžbi, ili na njihovoj kombinaciji, uz korištenje tehnike simultanih korekcija (*eng. simultaneous correction* – SC) i Newton-Raphsonove metode (NR). [1,3]

Za razvijanje postupka SC koji koristi NR potrebno je odabrati i poredati nepoznate varijable i odgovarajuće funkcije (*MESH* jednadžbe) koje ih sadrže. Goldstein i Stanfield su predložili da je grupiranje funkcija prema vrsti računalno najprihvatljivije zbog problema koji uključuju velik broj komponenti, a malo stupnjeva. Kasnije, Naphtal i Sandholm su predložili grupiranje funkcija prema lokaciji stupnja zbog pojavljivanja problema koji uključuju mnogo stupnjeva, a relativno malo komponenti. Ovaj postupak je detaljno razvijen te koristi mnoge matematičke tehnike. Računalni program na temelju ove metode su napravili Fredenslund, Gmehling i Rasmussen. Mana računalne metode je što program nema fleksibilne specifikacija kakvu imaju komercijalni procesni simulatori. [1,3]

4.1. MESH jednadžbe

Ponovno se koristi ravnotežni model prikazan u poglavlju 2. Umjesto rješavanja sustava $N(2C+3)$ *MESH* jednadžbi istovremeno, kombiniraju se (3) i (4.) s drugim *MESH* jednadžbama kako bi se eliminiralo $2N$ varijabli i tako smanjio problem na simultano rješavanje $N(2C+1)$ jednadžbi. Množenjem (3.) i (4.) s V_j i L_j dobije se:

$$V_j = \sum_{i=1}^c v_{i,j} \quad (32.)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^c l_{i,j} \quad (33.)$$

gdje su korišteni molarni udjeli:

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} \quad (34.)$$

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} \quad (35.)$$

Jednadžbe (32.) do (35.) se supstituiraju u jednadžbe (1.), (2.) i (5) da bi se eliminiralo $V_j, L_j, y_{i,j}$ i $x_{i,j}$ i uvele komponente $v_{i,j}$ i $l_{i,j}$. Kao rezultat, dobiva se $N(2C+3)$ jednadžbi, gdje su $s_j = U_j/L_j$ i $S_j = W_j/V_j$ bezdimenzijski protoci bočnih struja:

Bilanca tvari:

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1 + s_j) + v_{i,j}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{i,j} = 0 \quad (36.)$$

Fazna ravnoteža:

$$E_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} = 0 \quad (37.)$$

Bilanca energije:

$$H_j = h_{L_j}(1 + s_j) \sum_{i=1}^C l_{i,j} + h_{V_j}(1 + S_j) \sum_{i=1}^C v_{i,j} - h_{L_{j-1}} \sum_{i=1}^C l_{i,j-1} - h_{V_{j+1}} \sum_{i=1}^C v_{i,j+1} - h_{F_j} \sum_{i=1}^C f_{i,j} - Q_j = 0 \quad (38.)$$

gdje je $f_{i,j} = F_j z_{i,j}$.

Ako su N i sve $f_{i,j}, T_{F_j}, P_{F_j}, P_j, s_j, S_j$ i Q_j specificirane, M, E i H funkcije su nelinearne u $N(2C+1)$ nepoznatih (izlaznih) varijabli $v_{i,j}, l_{i,j}$ i T_j za $i=1$ do C i $j=1$ do N . Iako su mogući ostali specificirani skupovi i nepoznate varijable, prvo promatramo ove skupove. [1,3]

Jednadžbe (36.), (37.) i (38.) rješavaju se istovremeno, pomoću Newton-Raphsonove iterativne metode, pri čemu se uzastopni skupovi izlaznih varijabli izračunavaju sve dok se vrijednosti funkcija bilance tvari, bilance energije i faznih ravnoteža ne približe zadanoj toleranciji jednakoj nuli. Tijekom iteracija, vrijednosti funkcija koje su različite od nule nazivaju se odstupanjima ili pogreškama. [1,3]

Neka su funkcije i izlazne varijable grupirane po stupnjevima od vrha prema dnu, kako bi se dobila blok-tridijagonalna struktura za Jacobijevu matricu parcijalnih derivacija te da bi se mogla primijeniti matrica Thomasovog algoritma. Neka su:

$$X = [X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_N]^T \quad (39.)$$

$$F = [F_1, F_2, \dots, F_j, \dots, F_N]^T \quad (40.)$$

gdje je X_j vektor izlaznih varijabli stupnja j poredan po redoslijedu:

$$X_j = [v_{1,j}, v_{2,j}, \dots, v_{i,j}, \dots, v_{C,j}, T_j, l_{1,j}, l_{2,j}, \dots, l_{i,j}, \dots, l_{C,j}]^T \quad (41.)$$

i F_j je vektor funkcije stupnja j poredan po redoslijedu:

$$F_j = [H_j, M_{1,j}, M_{2,j}, \dots, M_{i,j}, \dots, M_{C,j}, E_{1,j}, E_{2,j}, \dots, E_{i,j}, \dots, E_{C,j}]^T \quad (42.)$$

Newton-Raphsonova iteracija izvodi se rješavanjem za korekcije ΔX izlaznih varijabli koje u matičnom obliku postaju:

$$\Delta X^{(k)} = - \left[\left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)^{-1} \right]^{(k)} \quad (43.)$$

Ove korekcije koriste se za računanje sljedećih aproksimacija za skupove izlaznih varijabli iz:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + t\Delta X^{(k)} \quad (44.)$$

Količina $(\partial \bar{F} / \partial X)$ je sljedeća Jakobijeva ili $(N \times N)$ matrica blokova parcijalnih derivacija svih funkcija s obzirom na sve izlazne varijable.

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial X} = \begin{bmatrix} \bar{B}_1 & \bar{C}_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \bar{A}_2 & \bar{B}_2 & \bar{C}_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \bar{A}_3 & \bar{B}_3 & \bar{C}_3 & \dots & 0 \\ \dots & & & & & \dots \\ \dots & & & & & \dots \\ 0 & \dots & & & & 0 \\ 0 & \dots & & 0 & \bar{A}_{N-1} & \bar{B}_{N-1} & \bar{C}_{N-1} \\ 0 & \dots & & 0 & 0 & \bar{A}_N & \bar{B}_N \end{bmatrix} \quad (45.)$$

Ova Jakobijeva matrica je blok-tridijagonalnog oblika, kao što je prikazano na slici 4.3., jer funkcije za stupanj j ovise samo o izlaznim varijablama za stupnjeve $j - 1$ i $j + 1$. Svaki \bar{A} , \bar{B} i \bar{C} blok predstavlja $(2C+1)$ s $(2C+1)$ submatricu parcijalnih derivacija, gdje su raspoređeni izlaznih varijabli i funkcija dane jednačbama (41.) i (42.). Blokovi \bar{A}_j, \bar{B}_j i \bar{C}_j odgovaraju submatricama parcijalnih derivacija funkcija za stupanj j s obzirom na izlazne varijable na stupnjevima $j - 1, j$ te $j + 1$.

Obično je poželjno specificirati određene varijable za prvi i zadnji stupanj osim dužnosti kondenzatora i/ili isparivača (njihove dužnosti su obično toliko međusobno ovisne da se ne preporuča specificiranje obje vrijednosti). Specificiranje drugih varijabli lako se postiže uklanjanjem funkcija toplinske ravnoteže H_1 i/ili H_N iz sustava simultanih jednačbi i njihovom

zamjenom s funkcijama diskrepancije ovisno o željenim specificiranjima. Funkcije za alternativne specificacije su navedene u tablici 1.

Tablica 1. Alternativne funkcije za H_1 i H_N

Specificacija	Zamjena za H_1	Zamjena za H_N
Refluks ili omjer isparavanja, (L/D) ili (V/B)	$\sum l_{i,1} - (L/D) \sum v_{i,1} = 0$	$\sum v_{i,N} - (V/B) \sum l_{i,N} = 0$
Temperatura stanja, T_D ili T_B	$T_1 - T_D = 0$	$T_N - T_B = 0$
Brzina protoka produkta, D ili B	$\sum v_{i,1} - D = 0$	$\sum l_{i,N} - B = 0$
Komponenta brzine protoka u produktu, d_i ili b_i	$v_{i,1} - d_i = 0$	$l_{i,N} - b_i = 0$
Komponenta molarne frakcije u produktu, y_{iD} ili x_{iB}	$v_{i,1} - (\sum v_{i,1})y_{iD} = 0$	$l_{i,N} - (\sum l_{i,N})x_{iB} = 0$

Ako je potrebno, jednadžba (32.) može se modificirati kako bi se omogućilo računanje stvarnih umjesto teorijskih stupnjeva. Tada je potrebno specificirati vrijednosti Murphreejeve djelotvornosti plitice za parnu fazu. Te vrijednosti povezane su sa sastavima faza prema definiciji:

$$\eta_j = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j+1}} \quad (46.)$$

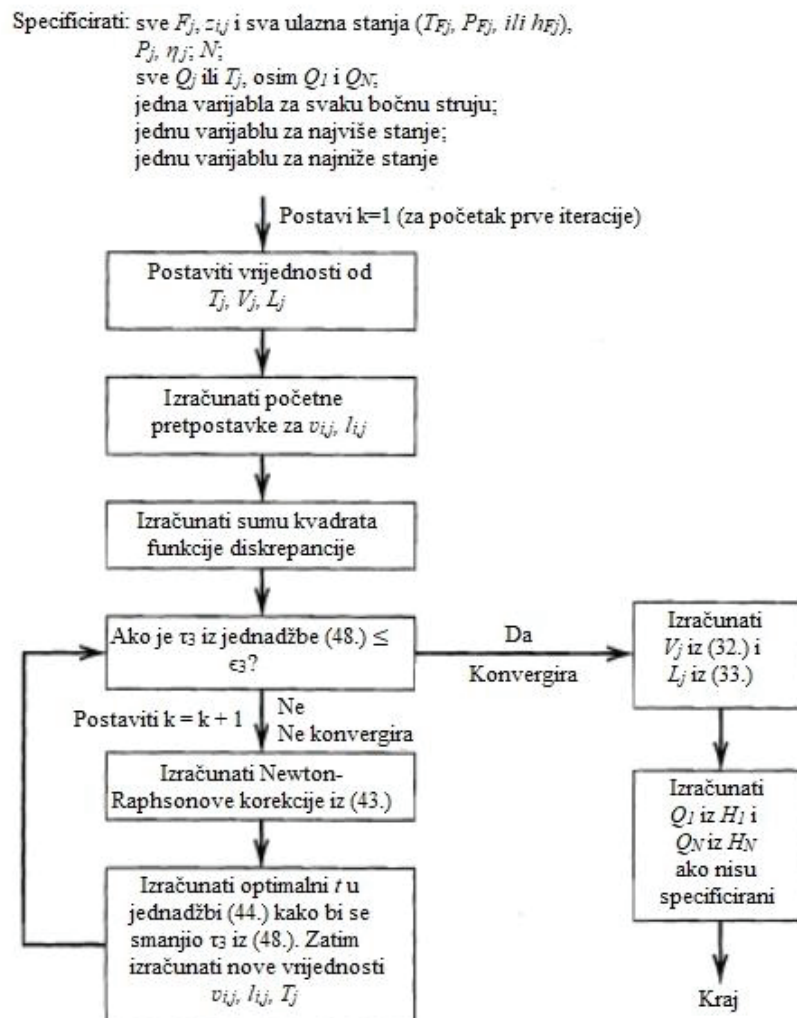
U smislu protoka komponenata, (46.) postaje funkcija odstupanja (diskrepancije), koja zamjenjuje (37.):

$$E_{i,j} = \frac{\eta_j K_{i,j} l_{i,j} \sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} + \frac{(1 - \eta_j) v_{i,j+1} \sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C v_{k,j+1}} = 0 \quad (47.)$$

Ako je potreban potpuni kondenzator s pothlađivanjem, potrebno je specificirati stupanj pothlađivanja (ako postoji) i zamijeniti jednadžbe (37.) ili (47.) funkcijama koje izražavaju identitet sastava refluksa i destilata. [1]

Algoritam Naphtali-Sandholm implementacije Newton-Raphsonove metode prikazan je na slici 8. Specificacije problema prilično su fleksibilne. Potrebne specificacije za sve ulazne

struje su tlak, sastavi, protoci i lokacije stupnjeva. Toplinsko stanje svake ulazne struje može biti zadano pomoću entalpije, temperature ili molarnog udjela pare. Ako se utvrdi da se pojenje sastoji od dvije faze, faze se mogu uputiti na isti stupanj ili se para može usmjeriti prema stupnju iznad pojenja. Tlak i djelotvornosti stupnjeva mogu se odrediti specificiranjem vrijednosti za prvi i zadnji stupanj, a preostale vrijednosti dobivaju se linearnom interpolacijom. Prema zadanim postavkama, pretpostavlja se da su srednji stupnjevi adijabatski, osim ako se navedu Q_j ili T_j vrijednosti. Parni i/ili kapljeviti bočni tokovi mogu se definirati pomoću ukupnog protoka ili protoka određene komponente, odnosno omjerom protoka bočnog toka prema preostalom protoku koji prolazi do sljedećeg stupnja. Specifikacije za prvi i zadnji stupanj odabiru se iz Q_1 ili Q_N , i/ili općenito iz drugih specifikacija navedenih u tablici 1. [1,3]



Slika 8. Algoritam NR [1]

Kako bi postigli konvergenciju, postupak Newton-Raphson zahtijeva razumne pretpostavke za vrijednosti svih izlaznih varijabli. Umjesto da se sve pretpostavke unaprijed

navedu, može ih se generirati ako se za prvi i zadnji stupanj pretpostave T , V i L te je moguće pretpostaviti za jedan ili više međustupnjeva. Preostale pretpostavljene vrijednosti T_j , V_j i L_j se lako dobivaju linearnom interpolacijom zadanih vrijednosti T_j i izračunatih vrijednosti (V_j/L_j) . Početne vrijednosti za $v_{i,j}$ i $l_{i,j}$ tada se dobivaju pomoću jedne od dvije tehnike. Ako su K -vrijednosti neovisne o sastavu ili se mogu aproksimirati, jedna od tehnika je izračunati $x_{i,j}$ i $y_{i,j}$ iz Thomasovog algoritma i (2.) kao u prvoj iteraciji BP ili SR metode. Značajno grublja procjena dobiva se proračunom jednokratnog isparavanja kombiniranih pojenja na nekom prosječnom tlaku u koloni i omjeru V/L približno jednakom omjeru protoka destilata i proizvoda dna. Pretpostavlja se da su na svakom stupnju sastavi pare i kapljevine u ravnoteži. Druga tehnika daje dobre rezultate, ali prva tehnika se više koristi za teške slučajeve. Za obje tehnike, početni protok mjerene komponente se računaj koristeći vrijednosti $x_{i,j}$ i $y_{i,j}$ iz (34.) i (35.) za $l_{i,j}$ i $v_{i,j}$, redom. [1,3]

Na temelju početnih pretpostavljenih vrijednosti za sve izlazne varijable, zbroj kvadrata funkcija odstupanja se izračunava i uspoređuje s kriterijem konvergencije:

$$\tau_3 = \sum_{j=1}^N \left\{ (H_j)^2 + \sum_{i=1}^C [(M_{i,j})^2 + (E_{i,j})^2] \right\} \leq \epsilon_3 \quad (48.)$$

Kako bi vrijednosti svih diskrepancija bile istog reda veličine, potrebno je podijeliti funkcije bilance energije H_j s faktorom razmjera (*eng. scale factor*) koji aproksimira latentnu toplinu isparavanja. Ako se kriterij konvergencije računa iz izraza:

$$\epsilon_3 = N(2C + 1) \left(\sum_{j=1}^N F_j^2 \right) 10^{-10} \quad (49.)$$

rezultirajuće konvergirane vrijednosti izlaznih varijabli su obično točne, u prosjeku do četiri ili više značajnih znamenki. Kod primjene (49.), većina problema konvergira u 10 ili manje iteracija. Općenito, kriterij konvergencije daleko je od zadanog tijekom prve iteracije, kad se pretpostavljaju vrijednosti svih izlaznih varijabli. Za svaku sljedeću iteraciju, korekcije Newton-Raphson-a računaju se iz (43.). Ove korekcije mogu se izravno pribrojiti trenutnim vrijednostima izlaznih varijabli kako bi se dobile njihove nove . Alternativno, može se primijeniti (44.) gdje je t ne-negativni skalarni faktor. Za svaku iteraciju, ista vrijednost t primjenjuje se na sve izlazne varijable. Za svaku iteraciju traži se optimalna vrijednost t kako

bi se minimizirao zbroj kvadrata navedenog u (48). Općenito, optimalne vrijednosti t kreću se od početne vrijednosti za drugu iteraciju između 0 i 1 do vrijednosti gotovo jednake ili neznatno veće od 1, kad je kriterij konvergencije gotovo zadovoljen. Ako se unutar određenog raspona ne može pronaći optimalna vrijednost t , onda se može postaviti na 1 ili neku manju vrijednost te se može pustiti da se zbroj kvadrata povećava. Općenito, nakon nekoliko iteracija zbroj kvadrata će se smanjivati u svakom koraku. Ako primjena (44.) rezultira negativnim protokom komponente, preporučuje se sljedeća jednačba, koja smanjuje vrijednost nepoznate varijable na vrijednost blisku nuli, ali ne-negativnu:

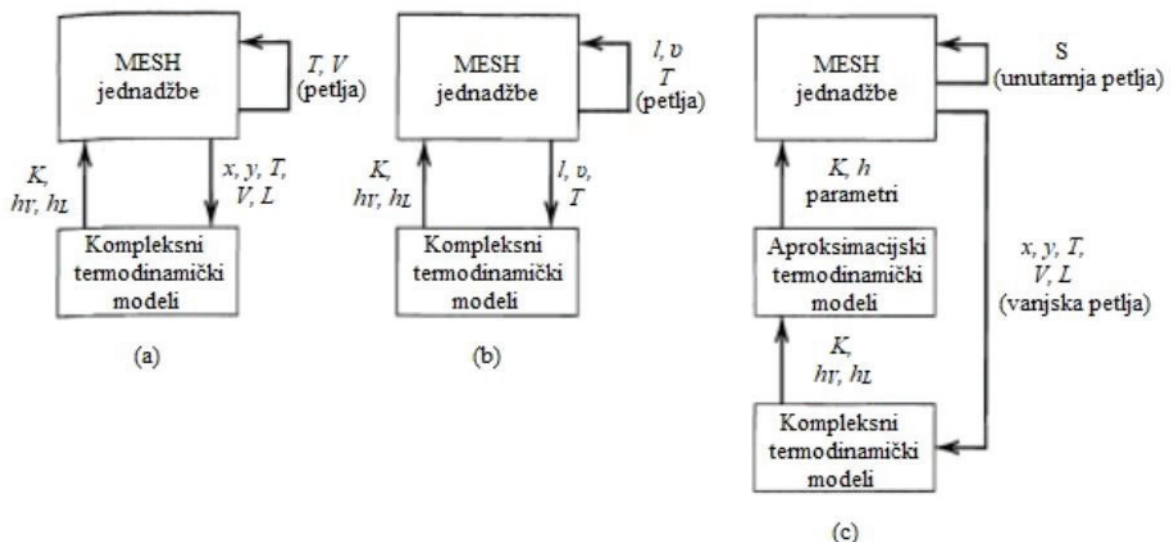
$$X^{(k+1)} = X^{(k)} \exp \left[\frac{t \Delta X^{(k)}}{X^{(k)}} \right] \quad (50.)$$

Metoda se primjenjuje na sve jednostupanjske operacije te proširuje na kolone s više stupnjeva koje uključuju dvije tekuće faze (npr. ekstrakcija) i tri koegzistirajuće faze (npr. trofazna destilacija) te na međusobno povezane separatore. Također, nije prikladna za ručne proračune.[1,3,5]

5. „INSIDE-OUT“ METODA

U metodama BP i SR koje su opisane u poglavlju 3. i Newton-Raphsonovoj metodi koja je opisana u prethodnom poglavlju, veliki dio računalne obrade troši se na izračunavanje K -vrijednosti te entalpija plinova i kapljevine, posebice kada se koriste rigorozni termodinamički modeli (Soave-Redlich-Kwong, NRTL, Wilson i drugi). Kao što je vidljivo na slici 4.3, ta izračunavanja se odrađuju u svakoj iteraciji. Nadalje, u svakoj iteraciji potrebne su derivacije:

- Sva tri termodinamička svojstva s obzirom na temperaturu i sastav obje faze, za Newton-Raphsonovu metodu,
- K -vrijednosti u ovisnosti o temperaturi za metodu BP, osim ako se ne koristi Mullerova metoda za izračun BP,
- entalpije plina i tekućine u odnosu na temperaturu za metodu SR. [1,3]



Slika 9. Uključivanje korelacija termodinamičkih svojstva u interaktivne petlje za: a) BP i SR metodu, b) Newton-Raphsonovu metodu, i c) „inside-out“ metodu

Godine 1974., Boston i Sullivan predstavili su algoritam koji je napravljen s ciljem značajnog smanjenja vremena potrebnog za izračunavanje termodinamičkih svojstava pri projektiranju stacionarnih, višekomponentnih operacija separacije. Kao što je prikazano na slici 9., koriste se dvije skupine modela:

- Jednostavan, približan empirijski skup koji se često koristi za konvergenciju unutarnje petlje izračuna.
- Rigorozan i složen skup koji se rjeđe koristi u vanjskoj petlji.

MESH jednadžbe uvijek se rješavaju u unutarnjoj petlji s približnim skupom. Parametri u empirijskim jednadžbama za približni skup ažuriraju se u vanjskoj petlji pomoću rigoroznih jednadžbi, ali samo u rijetkim koracima. Karakteristična značajka Boston-Sullivan metode spomenute su unutarnje i vanjske petlje te iz toga proizlazi naziv ove metode. Drugi naziv, koji je nešto rjeđe korišten, su dvostupanjske metode. [1,3]

Još je jedna razlika po kojoj se metoda „*inside-out*“ razlikuje od ostalih, kao što je prikazano na slici 9., a to je izbor iteracijskih varijabli. Za Newton-Raphsonovu metodu, iteracijske varijable su $l_{i,j}, v_{i,j}$ i T_j . Za BP i SR metodu, iteracijske varijable su $x_{i,j}, y_{i,j}, T_j, L_j$ i V_j . Za „*inside-out*“ metodu, iteracijske varijable za vanjsku petlju su parametri iterativnih izračuna u približnim jednadžbama za termodinamička svojstva, dok su iteracijske varijable za unutarnju petlju povezan s faktorima odvajanja, koji su iskazani izrazom:

$$S_{i,j} = \frac{K_{i,j}V_j}{L_j} \quad (51.)$$

U izvornoj prezentaciji „*inside-out*“ metode 1974. godine, razvoj i primjena metode bili su ograničeni na destilaciju smjesa ugljikovodika. Za tu primjenu, metoda se pokazala vrlo brzom i stabilnom. Od 1974. godine, metoda je poboljšana i proširena u računalnim programima. Nadogradnje omogućuju primjenu same metode na gotovo sve vrste stabilnih, višekomponentnih te višestupanjskih operacija razdvajanja plin-kapljevina. [1,3]

U implementaciji „*inside-out*“ metode od strane ASPEN Technology u programu ASPEN PLUS, u računalnim programima RADFRAC i MULTIFRAC, ove primjene uključuju:

1. Apsorpciju, desorpciju(stripping), ekstracijsku destilaciju i azeotropnu destilaciju,
2. sustave koji sadrže tri faze (plin-kapljevina-kapljevina),
3. reaktivne sustave,
4. vrlo ne-idealne sustave koji zahtijevaju modele koeficijenata aktivnosti,
5. međusobno povezane jedinice, uključujući optoke, premosnice i vanjske izmjenjivače topline,
6. prisutnost vode,
7. pojenje s uskim rasponom vrenja i širokim rasponom vrenja,
8. širok spektar specifikacija za refluks i protoke proizvoda (npr. čistoća proizvoda),
9. uporabu Murphree-jeve djelotvornosti. [1,3]

Metoda „*inside-out*“ koristi sljedeće karakteristike iterativnih računa: relativne hlapljivosti komponenata variraju mnogo manje od K-vrijednosti, entalpija isparavanja varira manje od entalpija faza, faktor odvajanja, odnosno desorpcije komponenti, kombinira učinke temperature i protoka kapljevine i plina u svakom stupnju. [1,3]

Unutarnja petlja metode koristi relativne hlapljivosti, energiju i faktore odvajanja kako bi se poboljšala stabilnost i smanjilo vrijeme računanja. [1,3]

5.1. MESH jednadžbe [1,4]

Kao i u metodama BP, SR i NR, koristimo se modelom ravnotežnih stupnjeva. Sama forma jednadžbi slična je NR metodi u smislu korištenja komponenta protoka. Međutim, dodatno se definiraju sljedeće varijable unutarnje petlje:

$$\alpha_{i,j} = K_{i,j}/K_{b,j} \quad (52.)$$

$$S_{b,j} = K_{b,j}V_j/L_j \quad (53.)$$

$$R_{L_j} = 1 + U_j/L_j \quad (54.)$$

$$R_{V_j} = 1 + W_j/V_j \quad (55.)$$

gdje je K_b K-vrijednost za baznu ili hipotetsku referentnu komponentu, $S_{b,j}$ je desorpcijski faktor za baznu komponentu, R_{L_j} faktor povlačenja tekuće faze i R_{V_j} je faktor izvlačenja (*eng. withdrawal factor*) za plinovitu fazu. Za stupnjeve bez bočnih tokova, komponente R_{V_j} i R_{L_j} se svode na 1. S definiranim varijablama jednadžbi (6.52.) - (6.55.), jednadžbe (5.32.) - (5.35.) i dalje vrijede, ali MESH jednadžbe (5.36.) - (5.38.), postaju sljedeće, gdje (6.57.) proizlazi iz uporabe jednadžbi (6.54.) do (6.56.) za eliminaciju varijabli u V i omjerima sporednih tokova s i S :

Ravnoteža faza:

$$v_{i,j} = \alpha_{i,j}S_{b,j}l_{i,j}, \quad i = 1 \text{ do } C, \quad j = 1 \text{ do } N \quad (56.)$$

Bilanca tvari po komponentama:

$$l_{i,j-1} - (R_{L_j} + \alpha_{i,j}S_{b,j}R_{V_j})l_{i,j} + (\alpha_{i,j+1}S_{b,j+1})l_{i,j+1} = -f_{i,j}, \quad i = 1 \text{ do } C, \quad j = 1 \text{ do } N \quad (57.)$$

Bilanca energije:

$$H_j = h_{L_j}R_{L_j}L_j + h_{V_j}R_{V_j}V_j - h_{L_{j-1}}L_{j-1} - h_{V_{j+1}}V_{j+1} - h_{F_j}F_j - Q_j = 0, \quad j = 1 \text{ do } N \quad (58.)$$

gdje je $S_{i,j} = \alpha_{i,j}S_{b,j}$. [1,3]

Kompleksni termodinamički modeli prikazani na slici 9. mogu uključivati bilo koju vrstu modela, uključujući i one koji se temelje na P-v-T jednadžbama (npr. Soave-Redlich-Kwong i Peng-Robinson) i one koje se temelje na modelima slobodne energije za predviđanje koeficijenta aktivnosti tekućine (npr. Wilson, NRTL i UNIQUAC). Ti se modeli koriste za generiranje parametara u aproksimacijskim modelima termodinamičkih svojstva. Općenito, svojstva rigoroznih modela imaju oblik:

$$K_{i,j} = K_{i,j}\{P_j, T_j, x_j, y_j\} \quad (59.)$$

$$h_{V_j} = h_{V_j}\{P_j, T_j, y_j\} \quad (60.)$$

$$h_{L_j} = h_{L_j}\{P_j, T_j, x_j\} \quad (61.)$$

5.2. Približni modeli termodinamičkih svojstva [1,3,4]

Približni modeli koji su korišteni u „*inside-out*“ metodi osmišljeni su kako bi olakšali izračunavanje temperatura stupnjeva i faktora odvajanja, odnosno desorpcije. Aproksimacijski model K-vrijednosti, koji su osmislili Russel i Jelinek, a koji se malo razlikuje od modela Bostona i Sullivana, kombinira se s:

$$K_{b,j} = \exp\left(A_j - \frac{B_j}{T_j}\right) \quad (62.)$$

Bilo da je komponenta ulazna ili hipotetska referentna komponenta može biti izabrana kao bazna komponenta. U tom slučaju, bazna komponenta se određuje iz sastava pare služeći se sljedećim izrazom:

$$K_{b,j} = \exp\left(\sum_i w_{i,j} \ln K_{i,j}\right) \quad (63.)$$

gdje je $w_{i,j}$ težinska funkcija dana sljedećim izrazom:

$$w_{i,j} = \frac{y_{i,j} \left[\partial \ln K_{i,j} / \partial \left(\frac{1}{T}\right) \right]}{\sum_i y_{i,j} \left[\partial \ln K_{i,j} / \partial \left(\frac{1}{T}\right) \right]} \quad (64.)$$

Jedinstveni model K_b i vrijednost $\alpha_{i,j}$ iz (52.) izvode se za svaki stupanj j iz vrijednosti $K_{i,j}$ određene iz rigoroznog modela. Na prvom stupnju, bazna komponenta bit će blizu jedne od lakših komponenti, dok će na zadnjem stupnju biti blizu teške komponente. Derivacije u (64.) dobivaju se numerički ili analitički iz rigoroznog modela. Da bismo odredili vrijednosti A_j i B_j u (62.), za svaki stupanj moraju se odabrati dvije temperature. Na primjer, mogu se odabrati procjenjene ili trenutne temperature dvaju susjednih stupnjeva, $j - 1$ i $j + 1$. Označimo te dvije temperature T_1 i T_2 te koristimo (62.) za svaki stupanj, b , dobivamo:

$$B = \frac{\ln(K_{bT_1}/K_{bT_2})}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (65.)$$

$$A = \ln K_{bT_1} + B/T_1 \quad (66.)$$

Za vrlo ne-idealne tekuće otopine, preporučljivo je razdvojiti K -vrijednost na dva dijela:

$$K_i = \gamma_{iL}(\phi_{iL}/\bar{\phi}_{iV}) \quad (67.)$$

Tada se za određivanje K_b koristi $(\phi_{iL}/\bar{\phi}_{iV})$, kako je predložio Boston, dok se vrijednosti γ_{iL} prilagođavaju na svakom stupnju referentnoj temperaturi, na molekularne udjele tekuće faze pomoću linearnih funkcija:

$$\gamma_{iL}^* = a_i + b_i x_i \quad (68.)$$

kako bismo dobili približne procjene γ_{iL}^* . Jednadžba (57.) se modificira zamjenom $\alpha_{i,j}$ s $\alpha_{i,j}\gamma_{iL}^*$, gdje je:

$$\alpha_{i,j} = \frac{(\phi_{iL}/\bar{\phi}_{iV})_j}{K_{b,j}} \quad (69.)$$

Boston, Sullivan i Russell upotrijebili su isti približni entalpijski model. Jelinek ga nije koristio iz razloga što dodatna složenosti u korištenju dva modela entalpije možda ne bi bila opravdana u tolikoj mjeri koliko je opravdano u korištenju i približnih i rigoroznih modela K -vrijednosti. Osnova za izračun entalpije ista je kao i za rigorozne jednadžbe. Za bilo koju fazu vrijedi izraz:

$$h = h_V^\circ + (h - h_V^\circ) = h_V^\circ + \Delta H \quad (70.)$$

gdje je h_V° entalpija idealna za mješavine plin-tekućina, definirana polinomnim jednadžbama:

$$C_{P_V}^0 = [a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4]R \quad (71.)$$

$$h_V^0 = \int_{T_0}^T C_{P_V}^0 dT = \sum_{k=1}^5 \frac{a_{k-1}(T^k - T_0^k)R}{k} \quad (72.)$$

temeljenima na sastavu plinovite faze za h_V i kapljevite faze za h_L , dok ΔH predstavlja odstupanje entalpije i dana je izrazom $\Delta H_V = (h_V - h_V^0)$, za plinovitu fazu, gdje se uzima u obzir učinak tlaka, i izrazom $\Delta H_L = (h_L - h_V^0)$, za kapljevitu fazu, gdje se uzima u obzir entalpija isparavanja i učinak tlaka na obje faze. Entalpija isparavanja označena je ΔH_L . Vremenski zahtjevni dijelovi izračuna entalpija su dva odstupanja entalpije, koja su složena kada se koristi jednadžba stanja. Iz tog razloga se u približnim jednadžbama entalpije rigorozna odstupanja entalpije zamjenjuju jednostavnim linearnim funkcijama:

$$\Delta H_{V_j} = c_j - d_j(T_j - T^*) \quad (73.)$$

$$\Delta H_{L_j} = e_j - f_j(T_j - T^*) \quad (74.)$$

gdje se odstupanja modeliraju u smislu entalpije po jedinici mase umjesto po množini, a T^* je referentna temperatura. Parametri c , d , e i F procjenjuju se iz rigoroznih modela pri svakoj iteraciji vanjske petlje.

5.3. „*Inside-out*“ algoritam

Prema Russellu, „*inside-out*“ algoritam uključuje postupke inicijalizacije te iteracije vanjske i unutarnje petlje.

Proces inicijalizacije

Za početak, za sve stupnjeve potrebno je definirati dobre procjene vrijednosti $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, T_j , V_j i L_j . Boston i Sullivan predložili su sljedeći postupak:

1. Odrediti broj teorijskih stupnjeva, stanje pojenja, lokacije pojenja i profil tlaka.
2. Odrediti položaje stupnjeva za svaki bočni proizvod i za svaki bočni izmjenjivač topline.
3. Zadati po jednu dodatnu specifikaciju za svaki produkt i za svaki bočni izmjenjivač topline.
4. Ako nije zadano, procijeniti svaki udio izvlačenja proizvoda i procijeniti svaku vrijednost V_j . Procijeniti vrijednosti L_j pomoću ukupne ravnotežne bilance tvari (6).
5. Procijeniti početni temperaturni profil, T_j , kombiniranjem svih dovodnih tokova (kompozitni dovod) i određivanjem temperatura vrenja i rosišta na prosječnom tlaku

kolone. Temperatura rosišta uzima se kao temperatura na prvom stupnju, T_1 , dok se temperatura vrenja uzima kao temperatura zadnjeg stupnja, T_N . Ostale temperature procjenjuju se linearnom interpolacijom. Referente temperature T^* za uporabu s (68.), (73.) i (74.) izjednačavaju se s T_j .

6. Izotermalno ispariti kompozitno pojenje pri prosječnom tlaku i prosječnoj temperaturi kolone. Rezultirajuće sastave pare i tekućine, y_i i x_i , procjenjeni su sastavi za svaki stupanj.
7. Korištenjem početnih procjena u koracima 1 - 6, potrebno je upotrijebiti odabranu kompleksnu korelaciju termodinamičkih svojstva kako bi se odredile vrijednosti vanjske petlje.
8. Izračunati početne vrijednosti $S_{b,j}$, R_{Lj} i R_{Vj} iz (53.), (54.) i (55.). [1,3]

Računanje unutarnje petlje

Iterativni niz izračuna unutarnje petlje započinje sa skupom vrijednosti za parametre vanjske petlje koje su navedene u koraku 7 te su dobivene na početku procesa inicijalizacije.

9. Izračunati protoke komponenata kapljevine $l_{i,j}$ iz skupa N jednadžbi (57.) za svaku od C komponenata koristeći tridijagonalnu matricu.
10. Izračunati protoke komponenata pare $v_{i,j}$ iz (56.).
11. Redom izračunati revidirani skup ukupnih protoka V_j i L_j iz protoka komponenti pomoću (32.), odnosno (33.).
12. Kako bi se izračunao skup temperatura ravnotežnih stupnjeva, T_j , potrebno je izračunati skup vrijednosti $x_{i,j}$ za svaki stupanj iz (35.), a zatim novi skup $K_{b,j}$ vrijednosti iz kombinacije jednadžbi točke vrenja, $\sum_i K_i z_i = 1$, $\sum_i K_i x_i = 1$, s (52.), te dobivamo izraz:

$$K_{b,j} = \frac{1}{\sum_{i=1}^C (\alpha_{i,j} x_{i,j})} \quad (75.)$$

Iz novog skupa $K_{b,j}$ vrijednosti, potrebno je izračunati novi skup temperatura stupnjeva iz sljedećeg preuređenja jednadžbe (62.):

$$T_j = \frac{B_j}{A_j - \ln K_{b,j}} \quad (76.)$$

Na ovom mjestu u iterativnom nizu unutarnje petlje, postoji skup vrijednosti za $v_{i,j}$, $l_{i,j}$ i T_j koje zadovoljavaju bilancu tvari po komponentama i jednadžbu fazne ravnoteže za procijenjena termodinamička svojstva. Međutim, ove vrijednosti ne zadovoljavaju bilancu energije i specifikacijske jednadžbe, osim ako su procijenjeni faktori stripiranja temeljnih komponenti (*eng. base-component stripping factors*) i protoci proizvoda točni.

13. Potrebno je odabrati iteracijske varijable unutarnje petlje kao:

$$\ln S_{b,j} = \ln \left(\frac{K_{b,j} V_j}{L_j} \right) \quad (77.)$$

zajedno s drugim iteracijskim varijablama. Za jednostavnu destilacijsku kolonu ne bi bile potrebne druge iteracijske varijable unutarnje petlje ako su zadane dužnosti kondenzatora i isparivača. Ako su omjer refluksa (L/D) i protok proizvoda dna (B) navedeni umjesto dvije dužnosti, što je češća situacija, dodaju se sljedeće jednadžbe za specifikaciju u obliku funkcija odstupanja, D_1 i D_2 :

$$D_1 = L_1 - \left(\frac{L}{D} \right) V_1 = 0 \quad (78.)$$

$$D_2 = L_N - B = 0 \quad (79.)$$

Za svaki bočni tok dodaje se faktor izvlačenja kao varijabla unutarnje petlje.

14. Izračunati entalpije svih tokova iz (70) do (74).

15. Izračunati normalizirana odstupanja za H_j , D_1 , D_2 itd. iz bilance energije (58.) i (78.), (79.) itd., osim što je potrebno izračunati Q_1 od H_1 i Q_N od H_N gdje je to primjenjivo.

16. Izračunati Jacobijevu matricu parcijalnih derivacija H_j , D_1 , D_2 itd., s obzirom na iteracijske varijable od (77.) itd. To se postiže postupnim perturbacijama svake iteracijske varijable i ponovnim izračunavanjem odstupanja kroz korake od 9 do 15 numerički ili diferencijacijama.

17. Izračunati korekcije iteracijskih varijabli unutarnje petlje pomoću Newton-Raphsonove iteracije.

18. Izračunati nove vrijednosti iteracijskih varijabli iz zbroja prethodnih vrijednosti i korekcija uz (44.), uz primjenu prigušivanja ako je potrebno kako bi se smanjio zbroj kvadrata normaliziranih odstupanja.

19. Provjeriti je li zbroj kvadrata dovoljno malen. Ako je tako, može se prijeći na postupak vanjske petlje. Ako ne, potrebno je ponoviti korake 15-18 koristeći najnovije vrijednosti iteracijskih varijabli. Za bilo koji sljedeći ciklus kroz korake 15-18, Russell koristi Broydenove nadogradnje kako bi izbjegao ponovno procjenjivanje parcijalnih derivacija Jakobijana, dok Jelinke preporučuje standardnu NR metodu ponovnog izračunavanja parcijalnih derivacija za svaku unutarnju iteraciju petlje.
20. Nakon konvergencije koraka 15-19, koraci 9-12 proizvest će poboljšani skup primitivnih varijabli $x_{i,j}, v_{i,j}, l_{i,j}, T_j, V_j$ i L_j . Iz (34.) mogu se izračunati odgovarajuće vrijednosti. Vrijednosti ovih varijabli nisu točne sve dok se približne termodinamičke značajke ne usklade s osobinama iz rigoroznih modela. Primitivne varijable unose se u izračunavanje vanjske petlje kako bi se aproksimacijski i složeni modeli doveli u što bolju suglasnost. [1,3]

Računanje vanjske petlje

21. Koristeći vrijednosti primitivnih varijabli iz koraka 20, potrebno je izračunati relativne hlapljivosti i entalpije tokova iz složenih termodinamičkih modela. Ako se slažu s prethodnim vrijednostima koje se koriste za inicijalizaciju skupa unutarnjih iteracija, i vanjske i unutarnje iteracije su konvergirale i problem je riješen. Ako to nije slučaj, potrebno je prijeći na korak 22.
22. Potrebno je odrediti K -vrijednosti i h parametar vanjske petlje i parametre približnih modela iz složenih modela kao u inicijalizacijskom koraku 7.
23. Izračunati vrijednosti $S_{b,j}, R_{Lj}$ i R_{Vj} , kao u inicijalizacijskom koraku 8.
24. Ponoviti niz unutarnjih iteracija od koraka 9 do koraka 20.

Konvergencija metode „*inside-out*“ nije zajamčena, ali za većinu problema metoda je robusna i brza. Konvergencija može naići na poteškoće zbog loših početnih procjena, vrijednosti protoka mogu poprimiti vrijednosti nula ili negativne vrijednosti na određenim mjestima u koloni. Da bi se to spriječilo, svi faktori stripiranja (*eng. stripping factors*) komponenti skalirani su skalarnim umnoškom, S_b , ponekad nazvanim bazni faktor stripiranja, koji se nalazi u izrazu:

$$S_{i,j} = S_b \alpha_{i,j} S_{b,j} \quad (80.)$$

Vrijednost S_b provorbitno se odabire kako bi se rezultati postupka inicijalizacije usmjerili prema razumnijoj raspodjeli protoka komponenti po cijelom stupcu. Russell preporučuje da se

odabere samo jednom, dok Boston i Sullivan izračunavaju novu vrijednost za svaki novi skup vrijednosti. Za izuzetno neidealne kapljevite smjese korištenje metode „*inside-out*“ može postati vrlo teško. U tom slučaju pogodnija je primjena Newton-Raphson metode. Ako ni ta metoda ne uspije konvergirati, metoda opuštanja (*eng. relaxation*) ili kontinuiranja (*eng. continuation*) obično su uspješne, ali vrijeme izračuna može biti za red veličine duže nego za slične probleme koji su uspješno konvergirani pomoću metode „*inside-out*“. [1,3]

6. ZAKLJUČAK

Nakon cjelovitog pregleda metoda, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Rigorozne metode lako su dostupne za računalno rješavanje ravnotežnih modela za višekomponentne, višestupanjske procese apsorpcije, desorpcije, destilacije i kapljevinske ekstrakcije.
2. Ravnotežni modeli za protustrujne kaskade omogućuju definiranje višestrukih ulaza, parnih i kapljevitičkih bočnih tokova te bočnih izmjenjivača topline. Stoga, model može rukovati gotovo svakom vrstom konfiguracije kolone.
3. Jednadžbe modela uključuju ukupne bilance tvari, energije, ravnoteže faza i sumu molarnih udjela (tzv. MESH jednadžbe).
4. Jednadžbe modela obično se mogu grupirati kako bi se dobile tridijagonalne matrice, za koje postoji učinkoviti algoritam rješenja.
5. Metode za iterativno rješavanje svih jednadžbi modela su metoda točke vrenja (BP), metoda sumiranih protoka (SR), Newton-Raphsonova metoda i metoda „*inside-out*“.
6. Metoda BP obično je ograničena na destilacijske probleme koji uključuju mješavine s uskim rasponom vrenja.
7. Metoda SR obično je ograničena na apsorpciju i desorpciju koje uključuju smjese sa širokim rasponom vrenja ili u obliku ISR na probleme ekstrakcije.
8. Newton-Raphsonova i „*inside-out*“ metoda osmišljene su za rješavanje bilo koje vrste konfiguracije kolone za bilo koju vrstu ulazne smjese te imaju veliku fleksibilnost u specifikacijama. Zbog svoje računalne učinkovitosti, „*inside-out*“ metoda je čest izbor, ali konvergencija može biti neuspješna kada su uključene izuzetno nelinearne kapljevite smjese. U tom slučaju treba koristiti Newton-Raphsonovu metodu, koja je sporija.
9. U slučaju kada Newton-Raphsonova i „*inside-out*“ metoda ne uspiju, može se posegnuti za mnogo sporijim metodama opuštanja i kontinuiranja. [1,3]

7. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

F -molarni protok pojenja [kmol/h]

D -molarni protok destilata [kmol/h]

B -molarni protok proizvoda dna [kmol/h]

L -molarni protok kapljevine [kmol/h]

V -molarni protok pare [kmol/h]

W_j - molarni protok bočnog proizvoda u parnom stanju na izlazu iz stupnja j [kmol/h]

U_j - molarni protok bočnog proizvoda u kapljevitom stanju na izlazu iz stupnja j [kmol/h]

$l_{i,j}$ -protok kapljevite komponente i na stupnju j [kmol/h]

$v_{i,j}$ -protok parne komponente i na stupnju j [kmol/h]

z -molarni udio komponente u pojenju

x -molarni udio komponente u kapljevini

y –molarni udio komponente u pari u pari

T - temperatura [K]

T^* -referentna temperatura [K]

P -tlak [Pa]

h -molarna entalpija toka [J/mol]

Q -toplinski tok [kW]

K_D -koeficijent raspodjele

ϵ -kriterij konvergencije

$S_{i,j}$ -faktor odvajanja

ΔH -odstupanje entalpije

ΔH_L -entalpija isparavanja [J/mol]

C -oznaka komponente

B_j, C_j -konstante

$\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$ -oznake blokova

H_1, H_N -funkcije bilance topline

t -ne-negativni skalarni faktor

LM-Lewis-Matheson-ova metoda

TG-Thiele-Geddes-ova metoda

BP- *Bubble Point Method*

SR-*Sum-Norm Method*

ISR- *Isothermal Sum-Rates Method*

SC- *Simultaneous Corrections*

8. LITERATURA

1. Seader J. D., Henley E.J., Separation Process Principles, 2th Edition, 2005.
2. Gomez Siurana A., Font Escamilla A., Novel Spreadsheets To Enhance Learning of Rigorous Equilibrium-Based Methods for Multicomponent Separations, Chemical Engineering Education, vol.56, no.2., str. 125-134, 2022.
3. Seader J.D., Henley E.J., Roper D.K., Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations, 3th edition, 2011.
4. Kinster H.Z., Distillation Design, 1992.
5. Seader J.D., The B.C. (before computers) and A.D. of Equilibrium-Stage Operations, Chemical Engineering Education, vol.19, no.2., str. 88-103, 1985.

9. ŽIVOTOPIS

Zovem se Karla Lisec [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje sam završila u Osnovnoj školi Eugena Kumičića u Velikoj Gorici. Srednju školu sam završila u Gimnaziji Velika Gorica te sam 2019. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu sam odradila 2022. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu pod mentorstvom izv. prof. dr.sc. Jane Pisk.