

# Dinamički model destilacijske kolone s razdjelnom stijenkom za separaciju alkohola

---

**Radulović, Anja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:571943>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-21**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Radulović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Radulović

DINAMIČKI MODEL DESTILACIJSKE KOLONE S  
RAZDJELNOM STIJENKOM ZA SEPARACIJU ALKOHOLA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva

Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2020.

*Zahvaljujem se svome mentoru izv. prof. dr. sc Igoru Dejanoviću na prenesenome znanju tijekom studija, savjetima i stručnom vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem i asistentu mag. ing. cheming. Goranu Lukaču na pomoći, susretljivosti i strpljivosti za sva moja pitanja tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Posebno se zahvaljujem svim mojim kolegama i prijateljima koji su olakšali svaki dan studiranja i učinili ga puno zabavnijim i lakšim.*

*I na kraju, hvala mojoj obitelji na velikoj podršci za sve što radim pa tako i kroz studiranje, bez njih to sve bi bilo neizvedivo.*

## **SAŽETAK**

Destilacija je jedan od starijih i najčešće proučavanih separacijskih procesa u kemijskom inženjerstvu. Kolone s razdjelnom stijjenkom su napredni tip destilacijske kolone za separaciju tri ili višekomponentne pojne smjese. Potpuno su toplinski povezane, imaju jedan isparivač i jedan kondenzator pa tako zauzimaju manje mjesta u pogonu i troše manje energije. Sustav vođenja ovakve kolone je regulacijom temperature te je u ovome radu ispitan dinamičkim simulacijama.

**KLJUČNE RIJEČI:** Kolona s razdjelnom stijjenkom, KRS, destilacija, dinamičke simulacije

## **ABSTRACT**

Distillation is one of the oldest and most widely studied unit operations in chemical engineering. Dividing wall columns represent an advanced type of distillation column for the separation of a three or more components feed stream. They are thermally integrated and with only one reboiler and one condenser they take up less space in operation and consume less energy. Control system of such column is by temperature regulation and in this paper it is examined by dynamic simulations.

**KEY WORDS:** Dividing wall column, DWC, distillation, dynamic simulations

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKE OSNOVE DESTILACIJE.....	2
2.1. Destilacija.....	2
2.2. Ravnoteža para – kapljevina.....	3
2.3. Destilacijska kolona.....	5
2.4. Regulacija i vođenje kolona.....	6
2.5. Toplinska integracija kolona.....	8
2.6. Kolona s razdjelnom stijenkom.....	10
2.7. Kolona s razdjelnom stijenkom za četiri proizvoda.....	11
3. METODIKA RADA.....	15
3.1. Vmin metoda.....	15
3.2. Statički model.....	16
3.3. Dinamički model.....	17
3.3.1. Regulacijski krugovi.....	17
3.3.2. Ugađanje pretvornika.....	18
3.3.3. Dinamičke simulacije.....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1. Poremećaji.....	20
4.1.1. Promjena temperature.....	20
4.1.2. Promjena sastava.....	22
4.1.3. Promjena protoka.....	25
5. ZAKLJUČAK.....	27
6. POPIS SIMBOLA.....	28
7. LITERATURA.....	30
8. ŽIVOTOPIS.....	32

## 1. UVOD

Destilacija je najstariji proces kod kojeg se smjesa (kapljevita ili parna) dvije ili više komponenti razdvaja do pojedinačnih komponenti željene čistoće na temelju različitih temperatura vrelišta. Destilacijski procesi troše velike količine energije, no usprkos tome najvažniji su tehnološki procesi u kemijskoj industriji.

Destilacija se provodi u destilacijskim kolonama, postoji mnogo različitih izvedbi destilacijskih kolona od kojih je svaka projektirana za specifičnu separaciju. Toplinskom integracijom smanjuje se količina topline korištene za destilaciju. Još veće uštede dobivaju se upotrebom kolona s razdjelnom stijenkom. Kolona s razdjelnom stijenkom još uvijek nije dovoljno istražena niti se može često sresti u industriji.

U ovom radu koristit će se kolona sa razdjelnom stjenkom za separaciju smjese sa četiri proizvoda koja je ujedno i jedan od načina za uštedu energije kod destilacijskih nizova. Takva kolona zamjenjuje konvencionalni niz od tri destilacijske kolone.

## **2. TEORIJSKE OSNOVE DESTILACIJE**

### **2.1. Destilacija**

Destilacija je po definiciji proces fizičkog razdvajanja kapljevite smjese u dva ili više proizvoda različitih vrelišta. Temelji se na činjenici da kada se kapljevita smjesa dviju hlapivih komponenti različitog vrelišta zagrije i djelomično ispari, para u ravnoteži s kapljevnom sadrži više hlapivije komponente od kapljevine. Hlapivija komponenta je ona komponenta s nižim vrelištem. Destilacija se praktično koristi stotinama godina. Bez obzira na relativno nisku termodinamičku djelotvornost, destilacija je i dalje primarni postupak separacije u procesnoj kemijskoj industriji i preradi nafte. Superiornost destilacije za razdvajanje smjesa fluida nije slučajna – razlozi su i u kinetici i termodinamici. S kinetičkog stajališta, brzina prijenosa tvari pri destilaciji u jediničnom obujmu ograničena je jedino otporom difuziji u oba granična sloja na međufaznoj površini para-kapljevina bez inerta. S termodinamičkog stajališta, tipična termodinamička djelotvornost destilacije je oko 10% i može se povećati upotrebom međukondenzatora ili međugrijača (isparivača). Iako to nije velika djelotvornost nema mnogo drugih djelotvornijih procesa separacije. [1,5]

Destilacija je općenito najjeftiniji i najbolji postupak razdvajanja smjesa na komponente osim u sljedećim slučajevima

1. Ako je razlika u relativnoj hlapivosti komponenti veoma mala,
2. ako je potrebno izdvojiti malu količinu komponente s visokim vrelištem,
3. ako je jedna od komponenta termički nestabilna čak i pri relativno niskim temperaturama (destilacija pod vakuumom),
4. ako je smjesa veoma korozivna ili jako prlja opremu.



## 2.2. Ravnoteža para – kapljevina

Destilacija se temelji na ravnoteži para – kapljevina i svakako da je poznavanje fenomena te ravnoteže potrebno za proračune i dimenzioniranje opreme za destilaciju. Dvije su vrijednosti važne za proces destilacije, jedna od njih je  $K$ -vrijednost ili konstanta ravnoteže para – kapljevina. Ona je definirana kao:

$$K_i = \frac{\text{množinski udio komponente } i \text{ u pari}}{\text{množinski udio komponente } i \text{ u kapljevini}} \quad (2.1)$$

Ta vrijednost se definira kao mjera tendencije komponente u smjesi da ispari.  $K$ -vrijednost funkcija je temperature, tlaka i sastava i kada god su dvije od tri varijable zadane i treća je time određena. Ako je  $K$ -vrijednosti visoka to znači da je komponenta  $i$  koncentriranija u parnoj fazi, ako je jednaka jedinici onda je podjednako podijeljena između parne i kapljevite faze, a ako je vrijednost niska komponenta  $i$  koncentriranija je u kapljevitoj fazi.

Druga važna vrijednost je relativna hlapivost  $\alpha_{i,j}$ , to je mjera razlike hlapivosti dviju komponenti. To je omjer  $K$ -vrijednosti lakše i teže hlapljivih komponentata u smjesi. Ako je relativna hlapivost između dvije komponente velika, tada je razdvajanje komponenti destilacijom lako. Ako je pak hlapivost jedne komponente bliska drugoj i relativna hlapivost se približava vrijednosti 1 te će tada biti veoma teško razdvojiti te dvije komponente destilacijom. [1]

Relativna hlapivost definirana je jednadžbom:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.2)$$

Nadalje, da bi se postiglo stanje ravnoteže moraju biti zadovoljeni svi osnovni termodinamički zakoni. Prvi zakon termodinamike, koji govori o očuvanju energije (bilanci energije) i drugi zakon termodinamike, koji govori o spontanosti odvijanja termodinamičkog procesa.

Prvi zakon može se povezati s bilančnim jednadžbama za energiju i tvari, pa se ukupna bilanca tvari za višekomponentni sustav može opisati jednadžbom

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^L + \sum_{i=1}^{nk} n_i^V \quad (2.3)$$

Gdje  $F$  označava pojenje,  $V$  parnu fazu,  $L$  kapljevitu fazu,  $i$  komponentu,  $n$  množinu i  $nk$  broj komponentata.

Bilanca tvari mora vrijediti i za svaku pojedinu komponentu pa se može postaviti  $nk$  bilančnih jednadžbi oblika:

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V \quad (2.4)$$

Gdje  $z_i$  označava molarni udio komponente  $i$  u čitavom sastavu,  $x_i$  označava molarni udio u kapljevitoj fazi, a  $y_i$  molarni udio u parnoj fazi.

Proračun fazne ravnoteže provodi se iterativno, a proračun konvergira izjednačavanjem zbroja molarnih udjela komponenata s jedinicom.

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1 \quad (2.5)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1 \quad (2.6)$$

Drugi zakon termodinamike nam govori da u izoliranom sustavu entropija poprima maksimalan iznos, stoga je njena derivacija jednaka nuli. Energijske bilance se zato računaju preko sljedećih jednadžbi za jednokomponentne sustave (2.9-2.11), dok se za višekomponentne sustave treba uzeti u obzir  $nk$  jednadžbi koje govore o jednakosti kemijskih potencijala (2.12) [4,16]

$$S = \max \quad (2.7)$$

$$dS = 0 \quad (2.8)$$

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

$$p^L = p^V \quad (2.10)$$

$$g^L = g^V \quad (2.11)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (2.12)$$

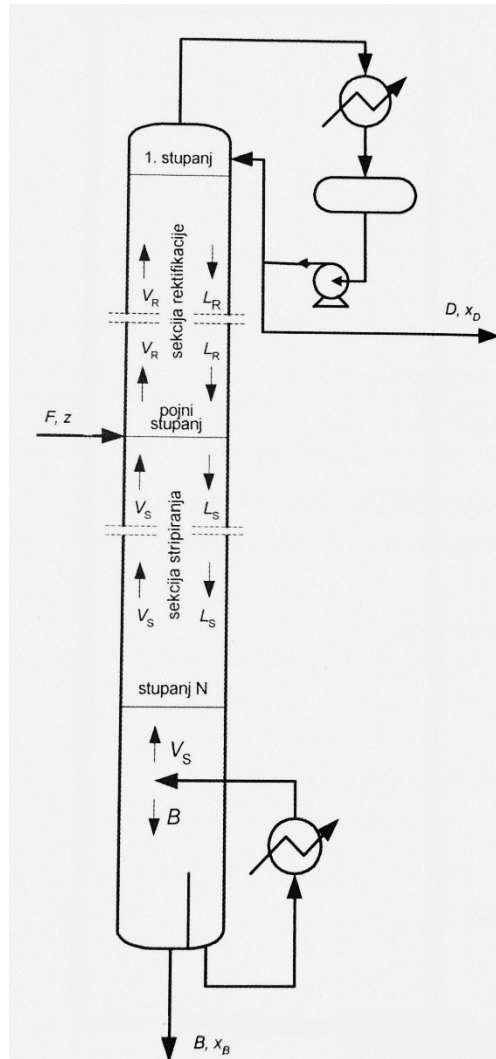
### 2.3. Destilacijska kolona

Postoji velik broj izvedbi destilacijskih kolona od kojih je svaka projektirana za specifičnu separaciju (različita složenost). Najčešći način podjele kolona je način na koji rade. Tako postoje šaržne i kontinuirane kolone. U šaržnom procesu, pojenje,  $F$ , se uvodi u kolonu te se zatim provodi destilacija, a kada se postigne željena separacija, proces se prekida. Kontinuirani procesi su procesi bez prekida rada, osim u slučaju redovite ili prisilne obustave rada. U takvim kolonama se struja pojenja kontinuirano razdvaja i destilat i proizvod dna se također kontinuirano odvođe iz kolone. Takve kolone mogu raditi sa velikim protocima. Kontinuirane kolone dalje se klasificiraju s obzirom na vrstu pojenja, prema broju produkata, s obzirom na izvedbu unutrašnje opreme te s obzirom na dodatak pomoćne komponente.

Pojna smjesa,  $F$ , koju je potrebno separirati uvodi se u kolonu na mjestu ovisno o njenom stanju. Mjesto na kojem se u kolonu uvodi pojna smjesa dijeli kolonu na dvije sekcije: sekciju rektifikacije i sekciju stripiranja. Sekcija stripiranja odnosi se na donji dio kolone gdje dolazi do povećavanja koncentracije teže hlapive komponente. Sekcija rektifikacije odnosi se na dio koji se nalazi iznad mjesta pojne smjese u kolonu. Tu dolazi do povećavanja koncentracije lakše hlapive komponente. Sekcije rektifikacije i stripiranja međusobno se povezuju u zajednički proces separacije s internim pretokom, a taj se proces naziva frakcionacija. Stupnjevi iznad pojnog stupnja su rektifikacijski stupnjevi, dok su oni ispod stupnjevi stripiranja. Na slici 1. niže u tekstu prikazana je destilacijska kolona sa spomenutim sekcijama stripiranja i rektifikacije. Sve destilacijske kolone rade uz određeni refluksni omjer – on je definiran kao omjer količine proizvoda vrha koji se vraća natrag u kolonu (refluks) i količine destilata.

$$R = \frac{L}{D} \quad (2.13)$$

Refluks je potreban da bi se postigla željena separacija uz zadani broj ravnotežnih stupnjeva, jer se povratom dijela gornjeg produkta omogućava uklanjanje preostale količine teže hlapljive komponente iz parne faze koja izlazi na vrhu kolone. [1,5,16]



Slika 1. Destilacijska kolona [1]

#### 2.4.Regulacija i vođenje kolona

Regulacija i vođenje destilacijskih kolona razlikuje se od autora do autora. Temeljni cilj je da kolona radi pri uvjetima koji se definiraju projektom, sigurna kompenzacija poremećaja ili bilokakvih odstupanja od projektnih uvjeta. Provedba separacije višekomponentnih smjesa na željene produkte tražene kvalitete uz minimalnu potrošnju energije. U suštini, uzevši u obzir više autora, svrha vođenja kolone definira se kao rad destilacijske kolone na način kako je predviđeno projektom uz održavanje procesnih varijabli na njihovoj projektnoj vrijednosti unatoč poremećajima. Tek kada se kolona dobro regulira i procesne varijable održavaju se što bliže projektnim vrijednostima, proces se može optimizirati. Optimizacijom rada kolone dobivamo produkt visoke kvalitete uz minimalne troškove proizvodnje i maksimalni iscrpak.

Regulacija destilacijskih sustava vjerojatno je jedan od najvećih izazova za projektante regulacijskih sustava. Proces destilacije sastoji se od niza varijabli pa stoga imamo i veliki broj regulacijskih shema. Prema Thurstonu projektiranje regulacijskog sustava destilacije se provodi u sedam faza, a prve četiri faze spadaju u osnovu svakog projekta.

- Definiranje i davanje prioriteta radnim ciljevima
- Identifikacija ulaznih i izlaznih varijabli sustava
- Identifikacija varijabli preko koji se u sustav mogu unijeti poremećaji
- Izbor osnovne regulacijske sheme kolone
- Određivanje točaka regulacije osjetljivih na sastav
- Usporedba alternativnih regulacijskih shema
- Evaluacija odziva odabranog sustava na očekivanje poremećaje

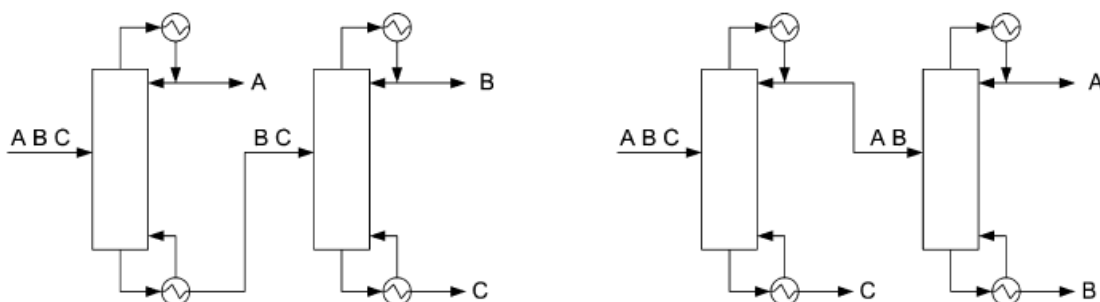
Uloga regulacijskog sustava destilacijske kolone je da minimizira utjecaj poremećaja na čistoću produkata. Varijable kojima se mogu u sustav unijeti poremećaji su protok pojenja, sastav pojenja, tlak pare za grijanje, entalpija pojenja, uvjeti okoline i temperatura rashladnog medija. Identifikacija ulaznih i izlaznih varijabli prvi je i vrlo važan korak pri postavljanju regulacijske sheme. Varijable bilance tvari uključuju protok pojenja, produkta vrha i dna, obujme dna i sabirnika pretoka i zadržavanje kapljevine na pliticama. Održavanje tih varijabli postiže se preko mjerenja razine dna kolone i sabirnika refluksa. Promjene razine ukazuju na promjenu unutarnjih protoka te zadržavanje kapljevine na pliticama.

Varijable za bilancu topline su entalpija pojenja, dovod topline u isparivač i odvod topline iz kondenzatora. Tlak koji je dimenzioniranjem kolone postavljen kao konstanta regulira se preko dovoda topline u isparivač ili preko odvoda topline iz kondenzatora stoga spada u regulaciju topline. U regulaciju topline spada i temperatura. Temperatura je u destilaciji procesna varijabla koja je funkcija sastava produkta. Ta varijabla je bitna zbog nemogućnosti izravnog mjerenja sastava produkta. Preko temperaturnog profila kolone i iz bilance tvari dobivamo sastav produkta dna i produkta vrha. Kako bi dobili stvarni temperaturni profil kolone potrebno je odrediti najbolje mjesto za mjerenje temperature, a to se odredi simulacijom stacionarnog stanja kolone.

Važno je napomenuti, da ne postoji neki univerzalan način vođenja kolone i ne postoji način da se odmah definira koja regulacijska shema je najbolja za određeni destilacijski sustav. Regulacija ovisi o ciljevima, varijablama, načinu rada ili vrsti kolone. Svaka destilacijska kolona je unikat i nema standardne regulacijske sheme koja bi zadovoljila zahtjeve svake destilacijske kolone. Činjenica je da velik broj destilacija odstupa od standardne i svaka destilacija treba se promatrati kao poseban problem. [1]

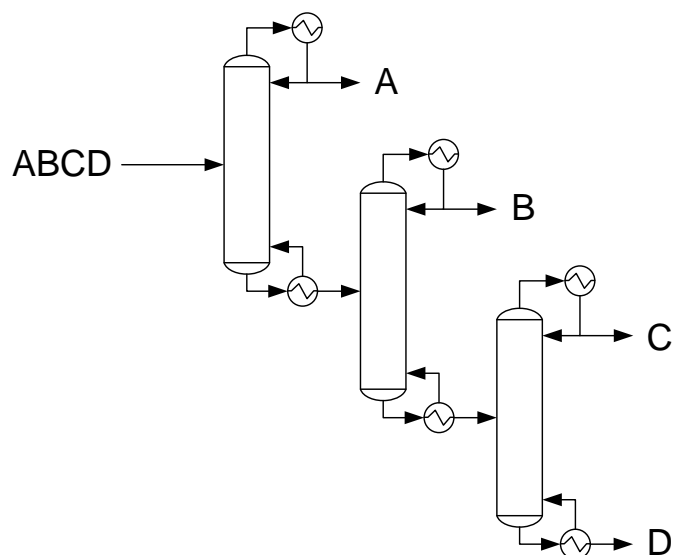
## 2.5. Toplinska integracija kolona

Toplinska integracija kolone čest je način za uštedu energije i sastoji se od toga da se pojenje podijeli na dva više-manje jednaka toka i separacija se provede u dvije kolone koje rade na različitim tlakovima. Tlakovi su tako odabrani da kondenzator vršnog produkta kolone koja radi pod višim tlakom je istodobno i isparivač kolone koja radi na nižem tlaku. Postoji čitav niz shema za destilaciju s toplinskom integracijom. Kada dolazi do razdvajanje višekomponentne smjese potrebno je napraviti redosljed razdvajanja. Za separaciju  $N$  produkta potrebno je koristiti  $N-1$  kolona sa dva proizvoda. Kada dolazi do separacije trokomponentne smjese na 3 čista proizvoda imamo 3 osnovne mogućnosti za separaciju. To su direktan i indirektan niz (slika 2) te korištenje konfiguracije sa tri kolone. Takva konfiguracija gdje se u svakoj koloni provodi najlakša binarna separacija jest osnova za Petlyukov niz, odnosno za kolonu sa razdjelnom stjenkom.



**Slika 2.** Konvencionalni nizovi za separaciju trokomponentnih smjesa [3]

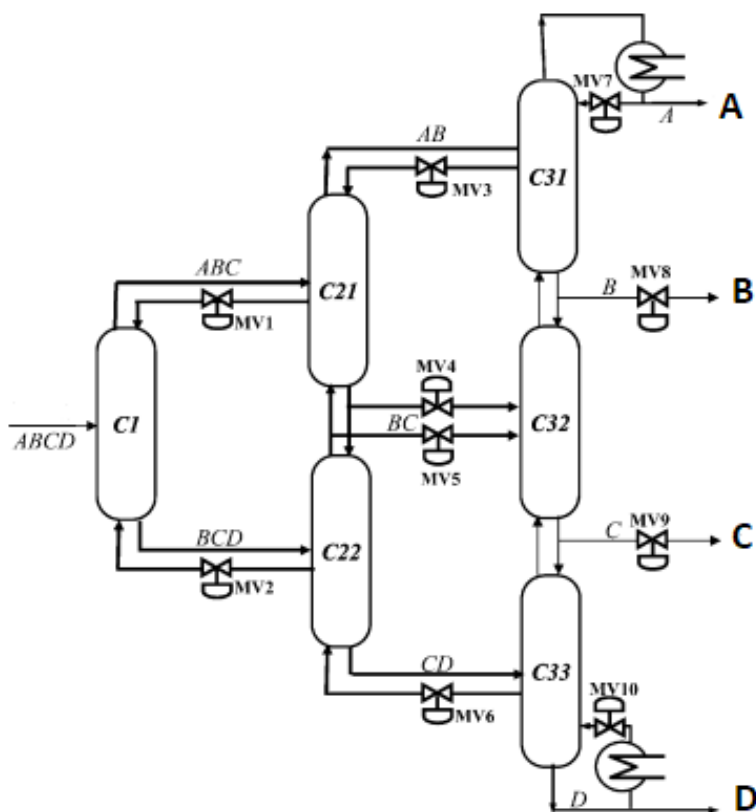
Konvencionalni niz za separaciju višekomponentne smjese za četiri proizvoda (slika 3) sastoji se od niza kolona koje su serijski povezane. Svaka kolona odvaja jednu čistu komponentu, dok ostatak odlazi kao pojna smjesa u iduću kolonu. Svaka kolona ima vlastiti isparivač i kondenzator. Takva izvedba je jednostavna i lako se regulira, no osim što je energetski vrlo neučinkovito nedostatak je i velika količina opreme i njen trošak. [1,2]



**Slika 3.** Konvencionalni niz za separaciju višekomponentne smjese za 4 proizvoda [3]

#### *Petlyukov niz*

Glavna značajka Petlyukovog niza je to što dolazi do odvajanja isključivo dvije najlakše komponente u svakom koraku i tako sve dok se ne dođe do željenog broja čistih produkata. Petlyukov niz se sastoji od većeg broja kolona nego što ih ima konvencionalan niz, ali ima samo jedan isparivač i jedan kondenzator neovisno o broju proizvoda. To znači da se su jedan isparivač i jedan kondenzator dovoljni za rad svih kolona u nizu, dok su ostali izmjenjivači zamijenjeni tzv. toplinskim vezama – protustrujnim tokovima pare i kapljevine u ravnoteži. Takvo direktno toplinsko povezivanje kolona u nizu omogućuje najveću uštedu toplinske energije. Te uštede mogu biti još i veće ako se ovakva kolona koristi za separaciju višekomponentnih smjesa na četiri ili više proizvoda. Jedan takav niz prikazan je na slici 4. [8,16]



**Slika 4.** Petlyukov niz za višekomponentnu smjesu za četiri proizvoda [8]

Spajanje kolona iz Petlyukova niza u jedan plašt pomoću unutarnjih pregrada u koloni naziva se kolonom s razdjelnom stijenkom, koja uz redukciju pogonskih troškova omogućuje i manje kapitalne troškove.

### 2.6. Kolona s razdjelnom stijenkom

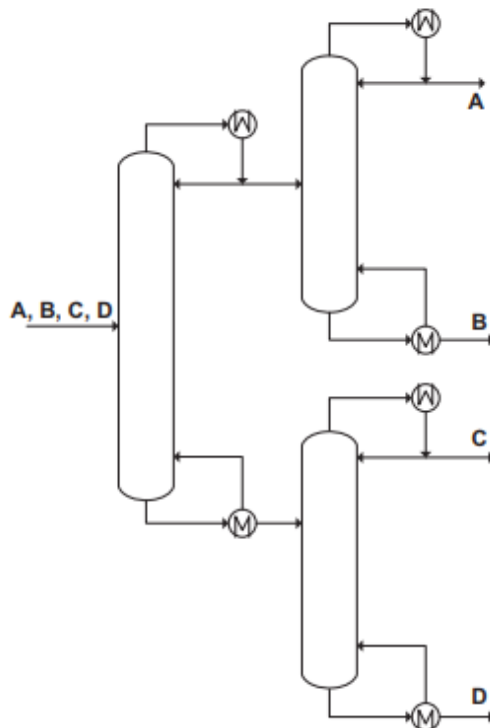
Kolona s razdjelnom stijenkom (eng. *Dividing Wall Column*, DWC) je primjer naprednog tipa destilacijske kolone za separaciju komponenata iz pojne smjese u tri ili više proizvoda visoke čistoće. Ovaj tip kolone ima samo jedan isparivač i jedan kondenzator, a razdjelna stijenka smještena je unutar kolone te razdvaja tzv. predfrakcionator od ostalih sekcija kolone. Postoje kolone sa više razdjelnih stijenki (eng. *Multiple Dividing Wall Columns*, mDWCs), a one se koriste za separaciju četiri ili višekomponentnih smjesa. Takve kolone postižu čak 45-55% uštede u odnosu na klasične konvencionalne kolone. Prva upotreba zabilježena je 1985. godine u industriji u BASF-ovom postrojenju u Njemačkoj.



Unatoč velikom broju prednosti postoje i nedostaci prilikom upotrebe KRS-a, zbog velikog broja stupnjeva slobode otežan je detaljni proračun kolone i dimenzioniranje kolone predstavlja problem. Također vođenje takvog sustava je složenije zbog velike interakcije između upravljanih veličina. [2,12]

### 2.7. Kolona s razdjelnom stijenkom za četiri proizvoda

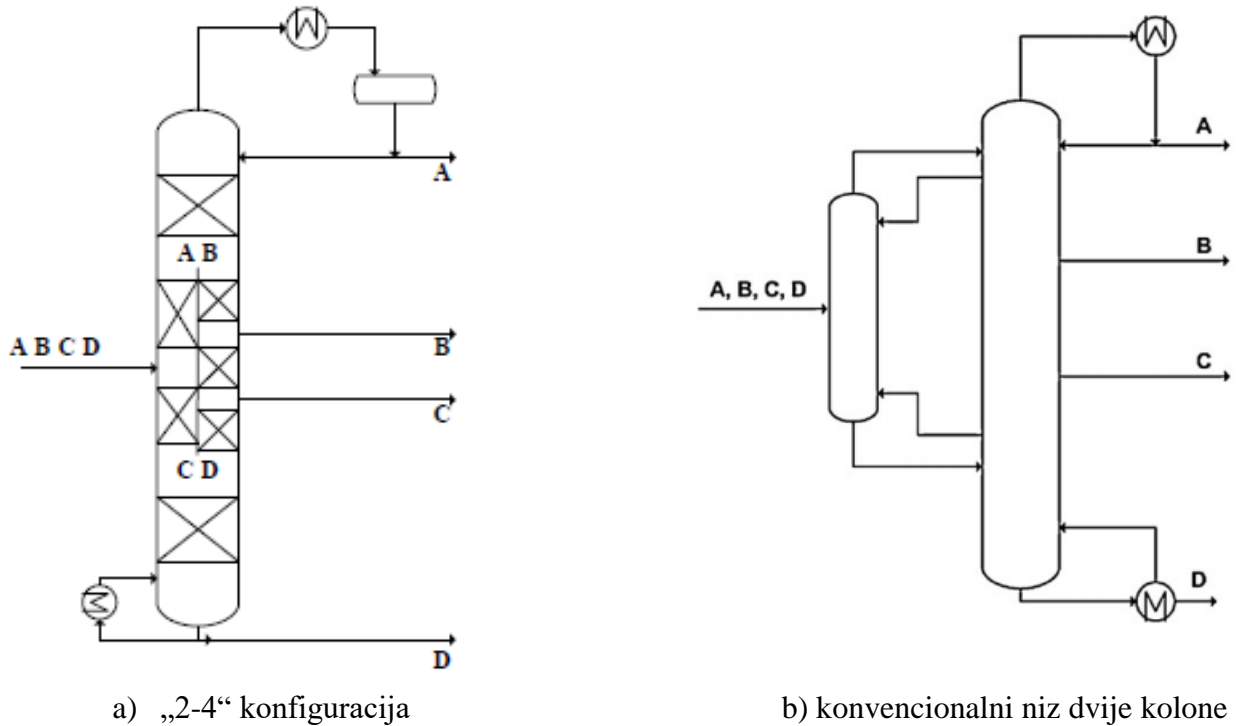
Kolone s više razdjelnih stjenki mogu se koristiti za separaciju četiri i višekomponentnih smjesa. Separacija takve smjese u jednoj koloni s razdjelnom stijenkom mijenja tri zasebne kolone koje bi bile potrebne da razdjele ovakvu smjesu na konvencionalan način. Jedan takav konvencionalni destilacijski niz prikazan je na slici 5. S obzirom na broj razdjelnih stjenki unutar kolone postoje različite konfiguracije destilacijskih kolona sa razdjelnom stijenkom za separaciju višekomponentnih smjesa. Trenutno u radu ne postoji niti jedna kolona s više razdjelnih stjenki, stoga se rezultati simulacije ne mogu verificirati.



**Slika 5.** Konvencionalan destilacijski niz za separaciju na četiri proizvoda [13]

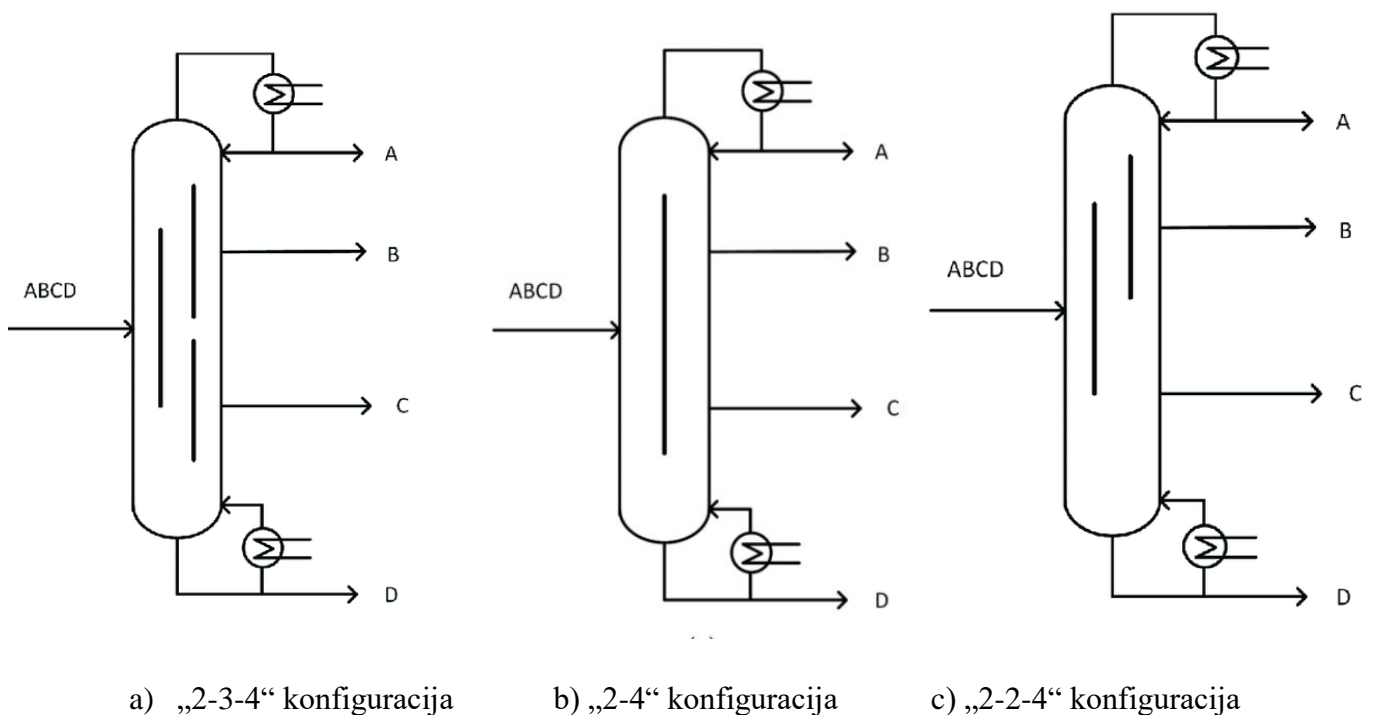


Konfiguracija je „2-4“ (slika 7a) naziva se još i Kaibelova kolona. Prvi puta je opisana u znanstvenom radu G. Kaibela iz 1987.godine. Ima samo jednu razdjelnu stjenku, ali svejedno može separirati višekomponentne smjese na četiri produkta. Zamjena je za niz od dvije destilacijske kolone (slika 7b). Ima 14 stupnjeva slobode, što znači da je manje složena, ali ne može postići veliku termodinamičku učinkovitost i zahtjeva veći utrošak energije nego konfiguracija „2-3-4“. [14]



**Slika 7.** Prikaz „2-4“ konfiguracije i kolona koje zamjenjuje [13]

Konfiguracija „2-2-4“ (slika 8c) je pojednostavljen prikaz Petlyukova niza. Ova konfiguracija ima dvije razdjelne stijenke i dva parna i kapljevinska reza. Također unutarnji raspored sa 3 paralelne sekcije je znatno jednostavniji pa zbog toga imamo i manje kapitalne troškove. Konfiguracija „2-2-4“ ima 19 stupnjeva slobode koje je potrebno definirati, samim time je jednostavnija za dizajniranje i upotrebu nego „2-3-4“ u prilog ovakve izvedbe kolone ide i to što može postići približnu energetska učinkovitost kao i „2-3-4“ konfiguracija. Ovakva konfiguracija je zbog svoje relativne jednostavnosti i energetske učinkovitosti pogodna za separaciju višekomponentnih smjesa, a korištena je i u ovom radu. Na slici 8. prikazane su sve tri konfiguracije za separaciju višekomponentnih smjesa.



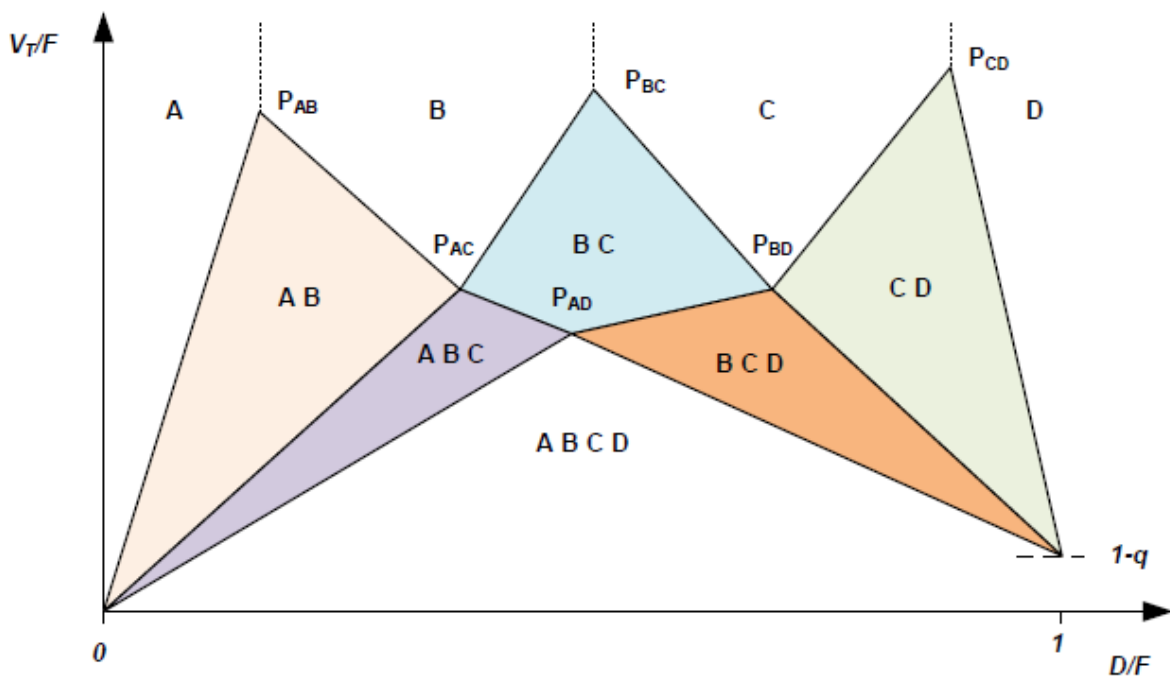
**Slika 8.** Usporedni prikaz tri različite konfiguracije za separaciju višekomponentne smjese za četiri proizvoda [14]

### 3. METODIKA RADA

U ovom poglavlju biti će navedene metode i postupci koji se koriste da bi se dobila konačna izvedba kolone s razdjelnom stijenkom za separaciju višekomponentne smjese i dobivanje 4 produkta. Koristit će se konfiguracija „2-2-4“ za dobivanje čistog etanola, propanola, izobutanola i 1-butanola. Smjesa je ekvimolarna i potrebno je dobiti produkte minimalne čistoće 98%. Modeli kolone izrađeni su u programima CHEMCAD i Aspen HYSYS.

#### 3.1. Vmin metoda

Ova metoda je vrlo jednostavna i efikasna grafička metoda kojom se brzo i lako može odrediti ukupna minimalna energija potrebna za optimalni rad destilacijskih kolona. To je vizualni prikaz minimalnog protoka pare i protoka destilata koji je potreban za dobivanje određenog iscrpka ključnih komponenata. Osnova ove metode su Underwoodove jednačbe koje se mogu koristiti kod potpuno toplinski povezanih kolona, odnosno kolona s razdjelnom stijenkom. Dokazano je također da je kod potpunog toplinskog povezivanja minimalni protok pare potreban za čitav separacijski niz jednak protoku pare potrebnom za najzahtjevniji binarni rez unutar kolone. To dokazuje da je ova metoda prihvatljiva za bilo koji broj komponenata na bilo koji broj proizvoda, kada se radi o proširenom Petlyukovom konceptu. Na slici 9. prikazan je primjer Vmin dijagrama za četverokomponentnu smjesu.



Slika 9. Vmin dijagram za četverokomponentni sustav [15]

Točka  $P_{AB}$  predstavlja protok pare u vrhu kolone ( $V_T/F$ ) i protok destilata ( $D/F$ ) koji su potrebni za binarni rez A/B. Točke  $P_{AC}$ ,  $P_{BC}$ ,  $P_{CD}$ ,  $P_{BD}$ ,  $P_{AD}$  predstavljaju potrebne protoke pare i destilata za oštre binarne rezove A/C, B/C, C/D, B/D, A/D. Dobiveni podaci vrijede za beskonačni broj plitica i zadane uvjete te predstavljaju teorijsku vrijednost minimalnog utroška energije. Iz dobivenih podataka koristeći pripadajuće jednadžbe potrebno je izračunati potrebne protoke za sve sekcije u nizu.

$$V_B = V_T + (1 - q)F \quad (3.1)$$

$$L_T = V_T - D \quad (3.2)$$

$$L_B = L_T + qF \quad (3.3)$$

$$B = L_B - L_V \quad (3.4)$$

Gdje su  $V$  i  $L$  označavaju molarne protoke pare i kapljevine,  $B$ ,  $D$  i  $F$  označavaju molarne protoke proizvoda dna, destilata, odnosno pojenja. Indeksi B i T označavaju radi li se o dnu ili vrhu kolone.  $q$  označava toplinsko stanje pojenja. Ukoliko je  $q > 1$ , pojna smjesa je pothlađena kapljevina. Ako je  $q = 1$  radi se o zasićenoj kapljevini, odnosno kapljevini na temperaturi vrelišta, a ukoliko je vrijednost  $q$  između 0 i 1, radi se o dvofaznoj smjesi na temperaturi vrelišta pri čemu vrijednost  $q$  ujedno označava udio kapljevine u smjesi. Vrijednost  $q = 0$  označava paru na temperaturi rosišta, dok sve niže vrijednosti ( $q < 0$ ) označavaju pregrijanu paru. [9,15]

### 3.2. Statički model

S obzirom da u korištenim procesnim simulatorima CHEMCAD i HYSYS ne postoje gotovi modeli KRS-a, potrebno ih je oponašati termodinamički ekvivalentnim konvencionalnim nizovima destilacijskih kolona sa bočnim produktima.

Potrebno je napraviti rigorozni proračun. Početni stacionarni model sa tri destilacijske kolone postavlja se u programu CHEMCAD. Početna pretpostavka o broju ravnotežnih stupnjeva dobivena je iz Fenskeove jednadžbe. Protoci svih struja definirani su prema vrijednostima očitanih iz Vmin dijagrama. Sastav smjese postavlja se tako da se udio komponente koja se uklanja u tom koraku postavi na 0, a ostale komponente zadržane su u istom omjeru. Sve parne i kapljevite struje namještene su na temperaturu zasićenja pri zadanom tlaku. Specifikacije kondenzatora i isparivača također su namještene prema podacima dobivenih iz Vmin dijagrama. Simulacija se pokreće i konvergira do željenih specifikacija. Prošireni stacionarni model postavlja se procesnom simulatoru HYSYS gdje se dimenzionira i pretvara u dinamički model.

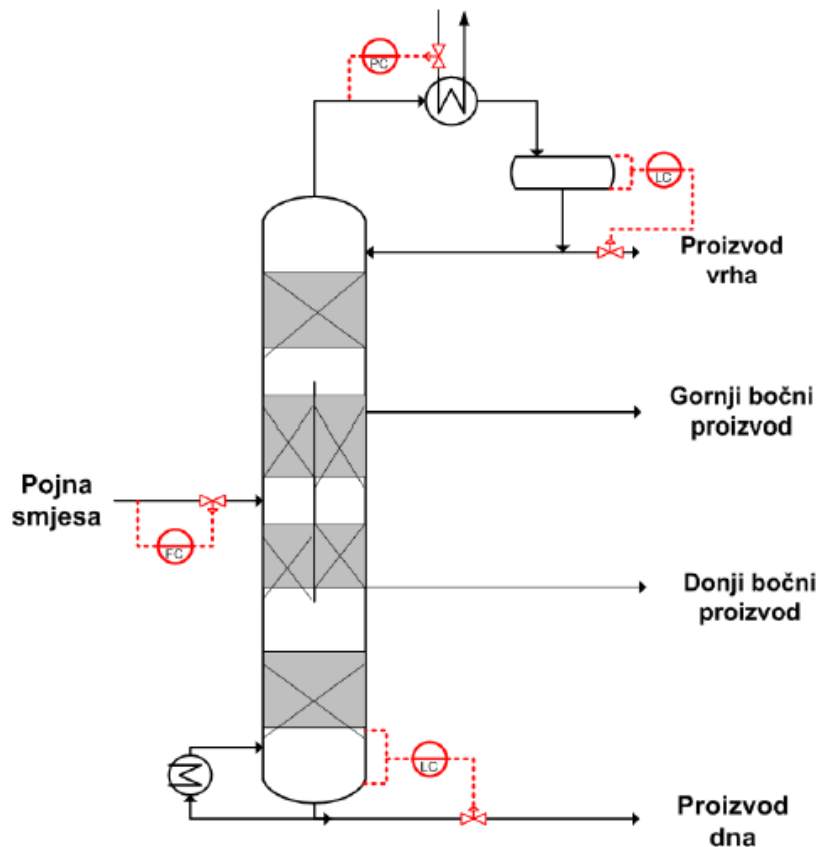
Bitno je napomenuti da je prilikom pretvorbe statičkog modela u dinamički potrebno provesti dimenzioniranje opreme. Dimenzioniraju se punila, promjer sekcija, regulacijski ventili itd. Dimenzioniranje u konvencionalnim kolonama znači osigurati stabilan rad kolone, dok kod KRS dimenzioniranjem osiguravamo potrebne protoke pare u pojedinim sekcijama. [3]

### **3.3.Dinamički model**

Nakon izrade statičkog modela, potrebno je postaviti i dinamički model koji simulira rad kolone u vremenu. Za stabilan rad kolone potrebno je postaviti regulacijske krugove (slika 10) koji će svojim djelovanjem održavati zadane veličine procesa. Najčešći slučaj je regulacija tlaka, temperature i protoka. Nakon postavljanja regulacijskih krugova, potrebno je iste i ugađati. Kako bi dobili stvarno dinamičko vladanje procesa i komponenata regulacijskog kruga naš sustav moramo „zatvoriti“ odnosno staviti ga u funkciju. Za potpunu provjeru rada u sustav je potrebno dodati i dinamičke simulacije te promatrati odziv. Važno je napomenuti da što je sustav dinamičniji, to je manje stabilan. Također kada se u sustavu pojavi veći broj zadržki to ga je teže regulirati. Zadržke mogu biti povezane sa ventilom, osjetilom ili procesom, ali bez obzira na to vrše nepovoljan utjecaj na sveukupni sustav i njegovo vođenje. [7]

#### *3.3.1. Regulacijski krugovi*

Regulacija kolone treba biti što fleksibilnija i sklona podešavanju tako da bi se postigla što veća stabilnost za različite smjese. Regulatori koji se upotrebljavaju za kolone su standardni PID regulatori. Sastav unutar kolone moguće je regulirati korištenjem analizatora, no radi bržeg odziva i jednostavnosti koristi se temperaturna regulacija (TC). Takva regulacija ostvaruje se isključivo preko mjerenja temperature u određenim dijelovima kolone. Bilanca tvari u koloni, koja je uvjet za stabilni rad kolone, održava se regulacijom tlaka na vrhu kolone. Temperature se reguliraju podešavanjem pretoka kolone, odnosno protoka bočnih produkata. Za brži odziv temperaturni krugovi izvedeni su u kaskadnoj regulaciji s krugovima za regulaciju protoka. Rad predfraktionatora također je reguliran putem temperature na određenim ravnotežnim stupnjevima. Uz te temperaturne krugove bitno je napomenuti da i tlak mora biti konstantan, to se regulira putem toplinske dužnosti kondenzatora. Uz to reguliraju se i razine kapljevine (LC) u sabirnoj posudi pretoka i na dnu kolone. Protok pojenja regulira se otvorenošću regulacijskog ventila na ulazu u kolonu (FC). [3,6,7,15]



Slika 10. Prikaz regulacijskih krugova [15]

### 3.3.2. Ugađanje pretvornika

Ugađanje parametara regulatora ključno je za optimalan rad regulacijskog kruga i procesa. PID regulator (*Proporcionalno – Integracijsko – Derivacijski*) je standardni kontinuirani regulator. Ima brzi odziv, nema preostalog regulacijskog odstupanja, ali je najteži za ugađanje. U našoj simulaciji za neke regulatore koristi se funkcija *Autotuning* koja je dostupna u programu Aspen HYSYS. Ta funkcija vrši ugađanje regulatora prema pristupu Tyreusa i Luybena. Za izračun novih vrijednosti koriste se iduće jednačbe:

$$K_c = \frac{K_u}{3,2} \quad (3.5)$$

$$\tau_I = 2,2P_u \quad (3.6)$$

Gdje vrijedi,  $K_c$  proporcionalna konstanta,  $K_u$  konačno pojačanje,  $\tau_I$ , vremenska konstanta,  $P_u$  konačni period. [15]

Osim već spomenutog automatskog ugađanja, za neke regulatore koristila se SIMC metoda (*eng. Simple Internal Model Control*) pomoću jednačbi za izračun novih vrijednosti konstanti



$$K_c = \frac{0,5 * \tau_1}{k * \theta} \quad (3.7)$$

$$\tau_I = \min(\tau_1, \theta) \quad (3.8)$$

Gdje vrijedi  $K_c$ , proporcionalna konstanta,  $k$ , pojačanje,  $\tau_1$ , vremenska konstanta,  $\theta$ , mrtvo vrijeme i  $\tau_I$ , integracijsko vrijeme.

### 3.3.3. Dinamičke simulacije

Dinamičke simulacije odnosno poremećaji su upravljane ulazne veličine procesa i predstavljaju uzrok promjena u procesu. Poremećaji djeluju na proces te pomiču vođenu veličinu od referentne vrijednosti. Nakon uvođenja poremećaja prate se odzivi pojedinih vođenih veličina. Dinamičke simulacije su najbolji način za provjeru rada sustava za regulaciju kolone. To su najčešće promjene ključnih komponenti (temperature, tlaka, protoka). [7]

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Potrebno je razdvojiti pojnu smjesu na četiri čista proizvoda. Ekvimolarna smjesa etanola, propanola, izobutanola i 1-butanola, masenog protoka 6,36 kg/h je radni medij, odnosno pojenje kolone. Radni tlak kolone je 1 bar. U ovom radu ispitivani su utjecaji raznih poremećaja na rad kolone s razdjelnom stijenkom. Svi poremećaji uvedeni su u sustav nakon 5 minuta, da bi se lakše mogli uspoređivati. Napravljeno je sveukupno 7 različitih slučajeva, dva slučaja sa promjenom temperature, četiri slučaja s promjenama količine komponenata u pojnoj smjesi te jedan slučaj gdje je promijenjen kapacitet pojne smjese. Dinamički odziv praćen je 180 minuta i jedini uvjet je bio da čistoća svih komponenata na kraju mjerenja bude iznad granične vrijednosti koja je iznosila 98%. Simulacijska shema ispitivala se u Aspen HYSYS programu, a napravljena je opisanom metodikom rada.

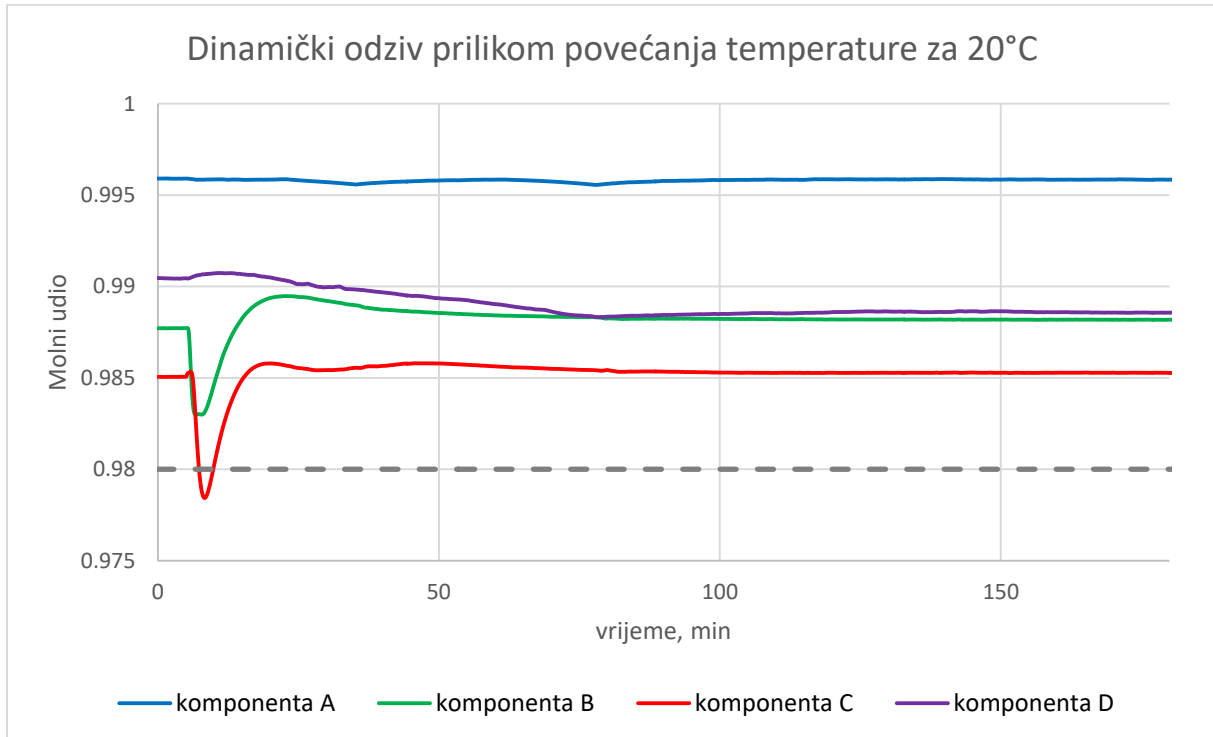
**Tablica 1.** Sastav pojne smjese i raspored proizvoda

Komponenta	Molni udio	Proizvod
Etanol	0,25	D
Propanol	0,25	S1
Izobutanol	0,25	S2
1-butanol	0,25	B

## 4.1.Poremećaji

### 4.1.1. Promjena temperature

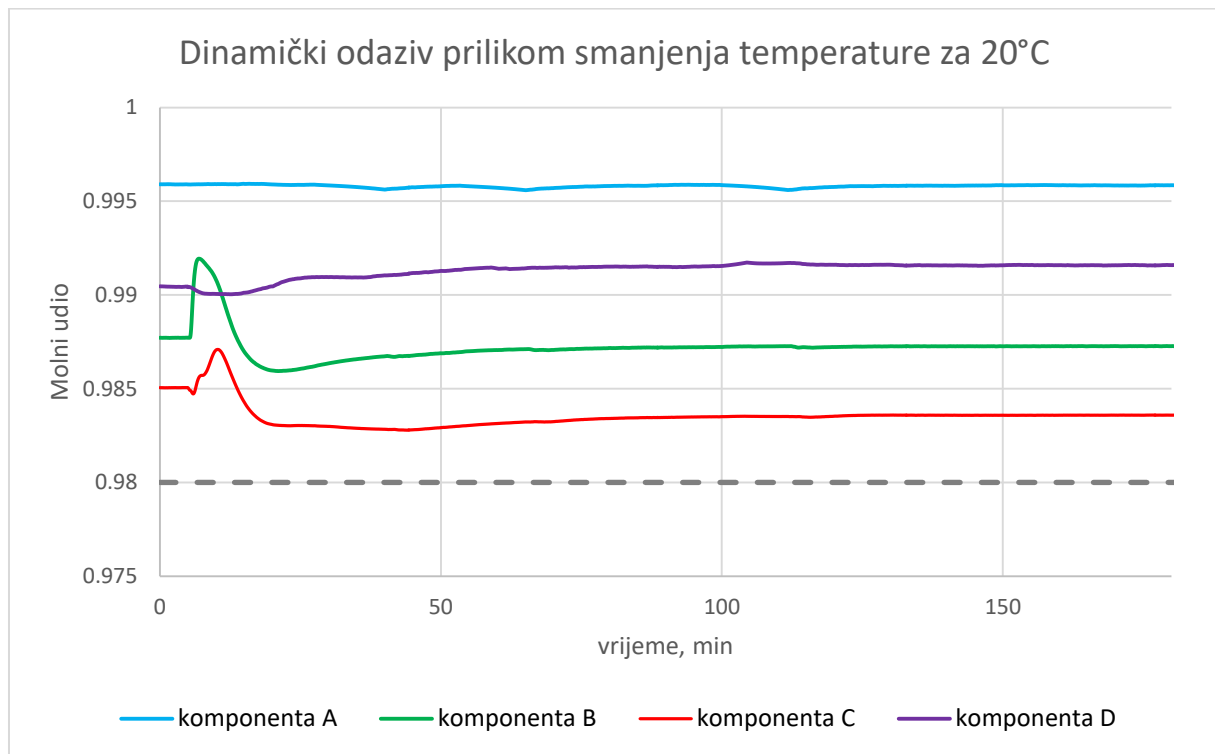
Prvi poremećaj koji je napravljen bila je promjena radne temperature kolone. Početna temperatura smjese u prvom slučaju je povišena za 20°C i takva dinamička simulacija trajala je 180 minuta. Odziv je prikazan na slici 11.



**Slika 11.** Dinamički odziv prilikom povećanja temperature

Iz grafičkog prikaza odziva vidi se da je čistoća na početku mjerenja malo pala za komponentu C, no s vremenom kada se sve stabiliziralo na novu temperaturu sve komponente postigle su zadovoljavajuću čistoću. Promjena temperature nije baš utjecala na čistoću proizvoda A. Proizvodi B i C slično su se mijenjali kroz cijelo vrijeme. Molni udio komponente C na početku je bio malo niži od granične vrijednosti, no kada se proces stabilizirao na novim vrijednostima, postigao je čistoću veću od granične vrijednosti ( 98%).

Idući poremećaj bio je smanjenje temperature za 20°C. Ta promjena je trajala 180 minuta.



**Slika 12.** Dinamički odziv prilikom sniženja temperature

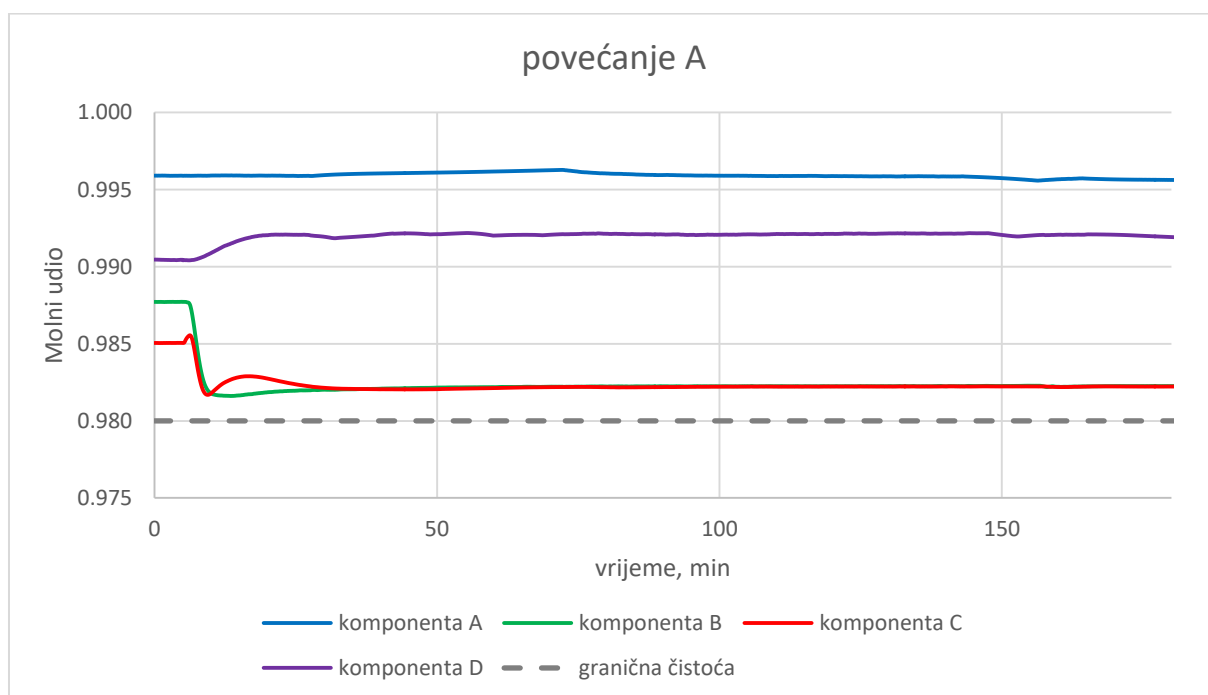
Iz ovog odziva također je vidljiva promjena čistoće prilikom skokomične promjene uvedene u sustav. Krajnji rezultat pokazuje da su sve komponente iz sustava izašle sa čistoćom većom od 98% nakon što se sustav smirio na novim uvjetima. Ova promjena je najmanje utjecala na čistoću proizvoda A.

#### 4.1.2. Promjena sastava

Iduća promjena koja je napravljena bila je promjena količine pojedinih komponenata u pojnoj smjesi. Promjena sastava vršena je tako da smo povećali jednu komponentu za 10%, dok su ostale komponente bile jednakih sastava, ali s nešto nižim molnim udjelom nego na početku. Odzivi su prikazani na slikama 13,14,15,16.

**Tablica 2.** Promjene sastava pojne smjese za slučaj A

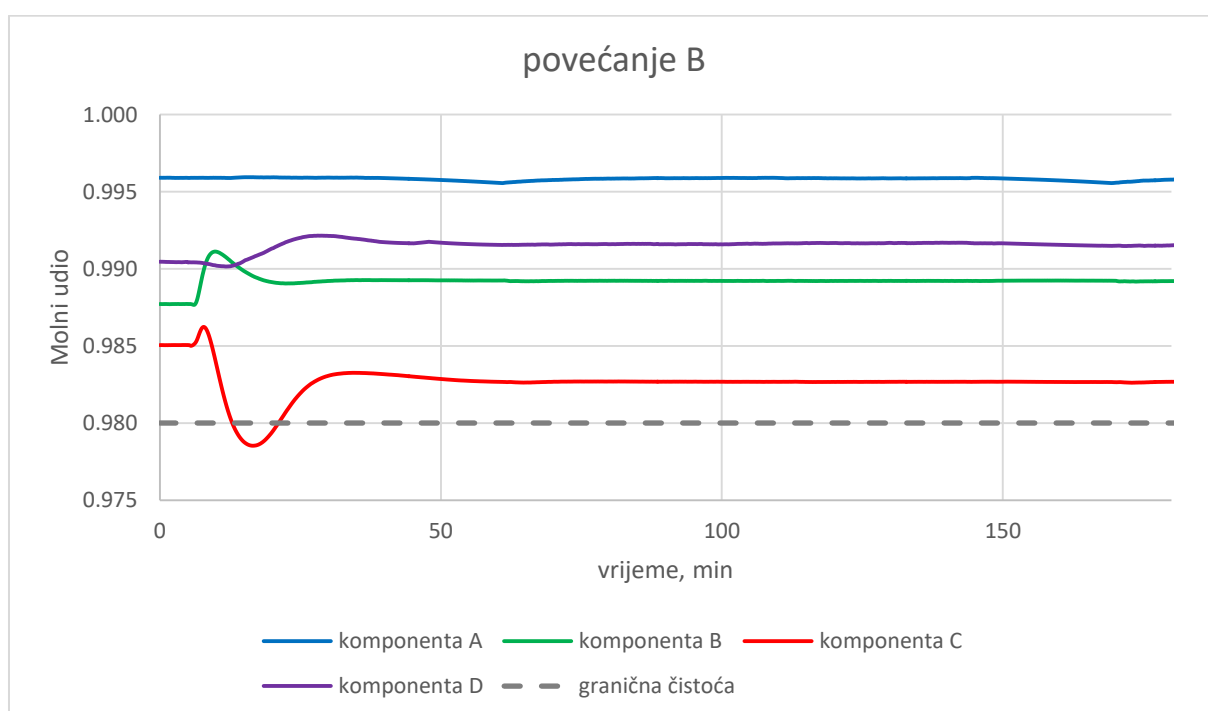
Komponenta	Oznaka	Početni molni udio	Izmijenjeni molni udio
Etanol	A	0,25	0,275
Propanol	B	0,25	0,241666
Izobutanol	C	0,25	0,241666
1-butanol	D	0,25	0,241666



**Slika 13.** Dinamički odziv promjene količine komponente A (etanola)

**Tablica 3.** Promjena sastava pojne smjese za slučaj B

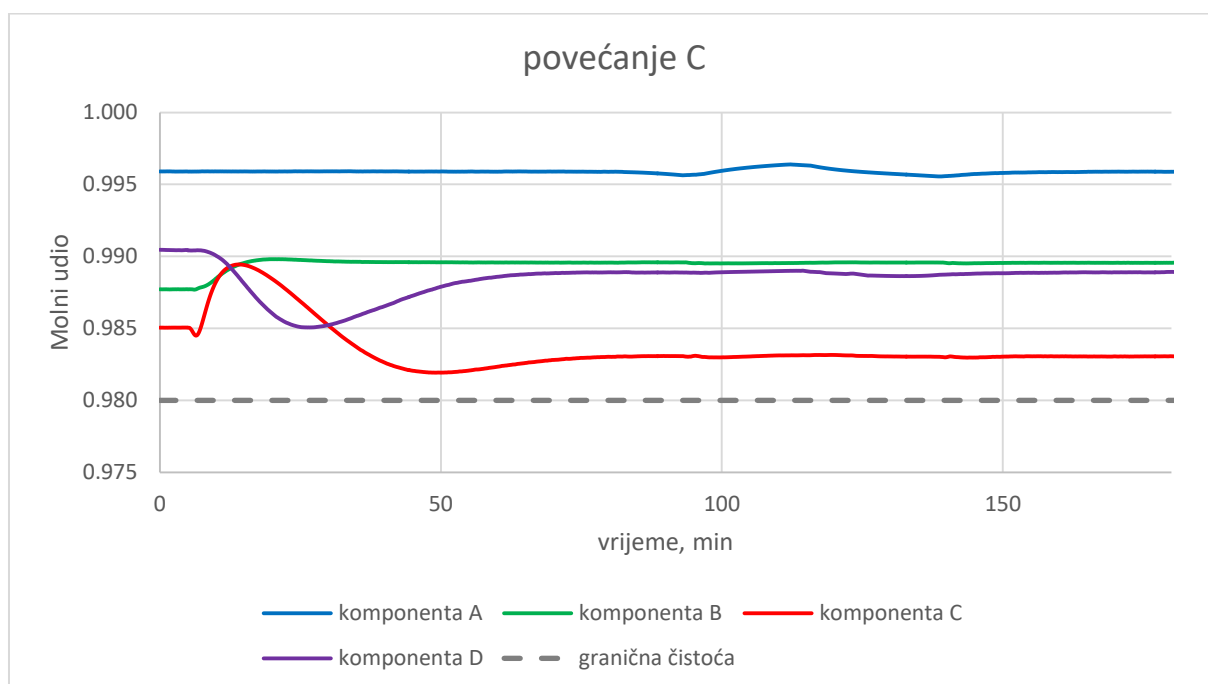
Komponenta	Oznaka	Početni molni udio	Izmijenjeni molni udio
Etanol	A	0,25	0,241666
<b>Propanol</b>	<b>B</b>	0,25	<b>0,275</b>
Izobutanol	C	0,25	0,241666
1-butanol	D	0,25	0,241666



**Slika 14.** Dinamički odziv promjene količine komponente B (propanola)

**Tablica 4.** Promjena sastava pojne smjese za slučaj C

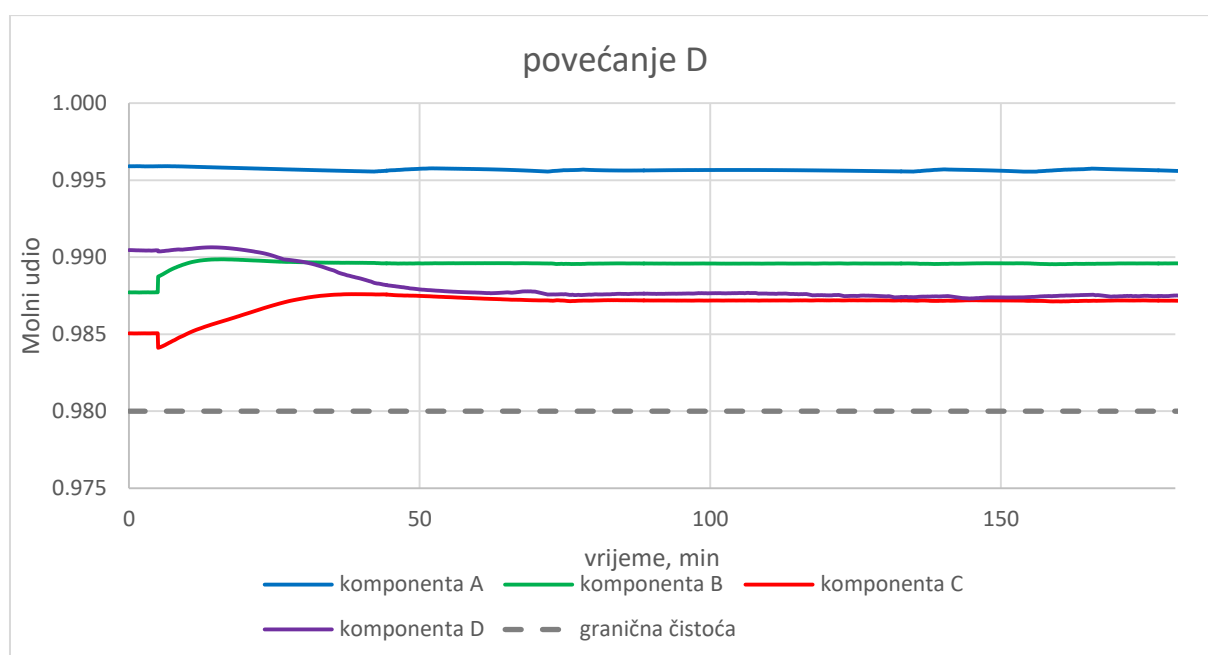
Komponenta	Oznaka	Početni molni udio	Izmijenjeni molni udio
Etanol	A	0,25	0,241666
Propanol	B	0,25	0,241666
<b>Izobutanol</b>	<b>C</b>	0,25	<b>0,275</b>
1-butanol	D	0,25	0,241666



**Slika 15.** Dinamički odziv promjene količine komponente C (izobutanola)

**Tablica 5.** Promjena sastava pojne smjese za slučaj C

Komponenta	Oznaka	Početni molni udio	Izmijenjeni molni udio
Etanol	A	0,25	0,241666
Propanol	B	0,25	0,241666
Izobutanol	C	0,25	0,241666
1-butanol	D	0,25	0,275

**Slika 16.** Dinamički odziv promjene količine komponente D (1-butanola)

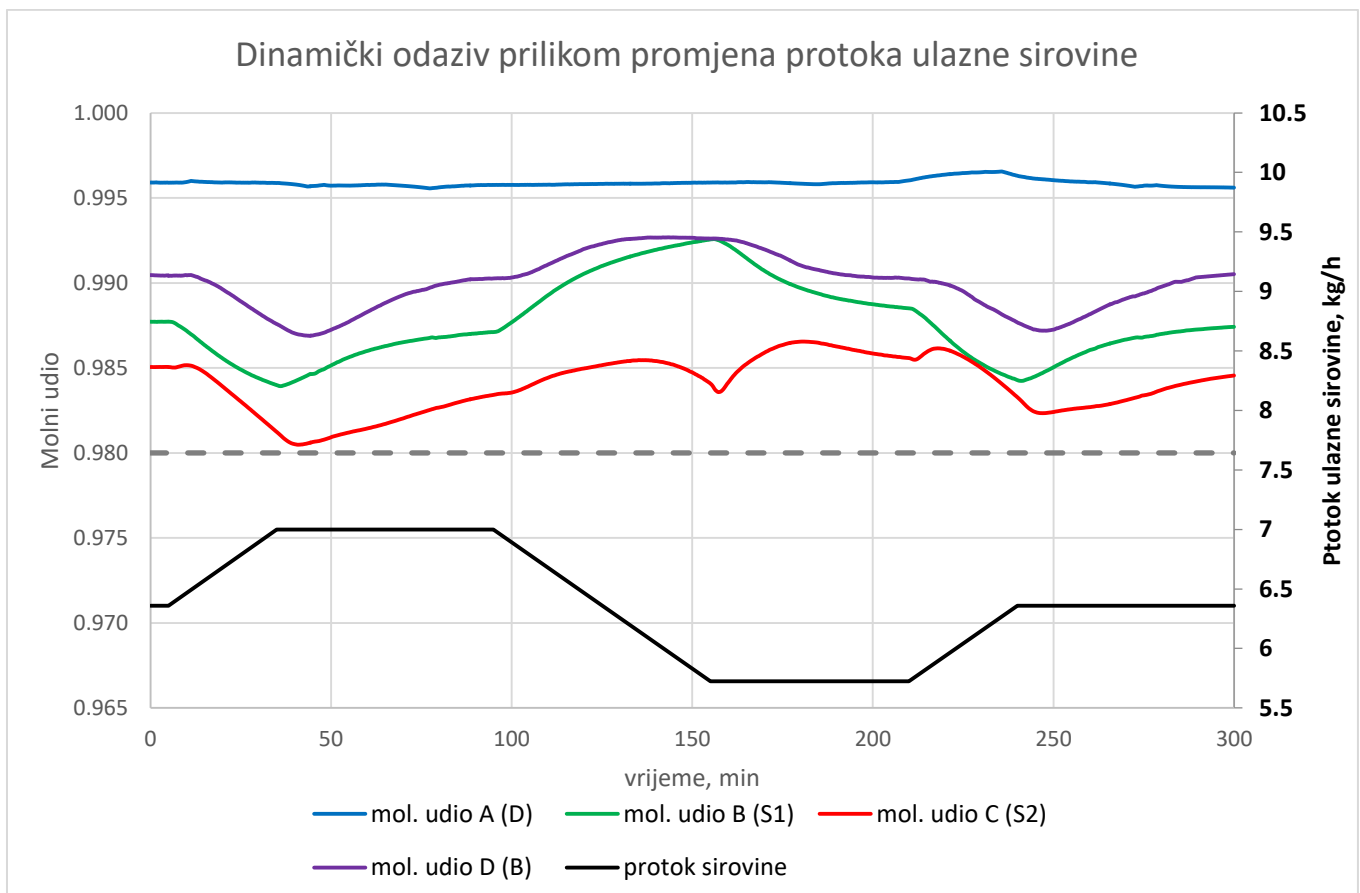
Iz svih slučajeva može se vidjeti da je promjene najmanje utječu na komponentu A, razlog tome je što je separacija između komponenti A i B najlakša, odnosno komponenta A najbrže izlazi iz kolone i na nju ne utječu druge komponente. Komponente B i C su bočni produkti te utječu jedna na drugu, kada su jednakih sastava ponašaju se slično. Sve komponente su u svim slučajevima zadržale čistoću iznad granične vrijednosti. Nakon skokomične promjene sustav se ponovo stabilizirao na novim vrijednostima.

#### 4.1.3. Promjena protoka

Kod ovog poremećaja rađena je stupnjevita promjena protoka. Kao i za sve prijašnje slučajeve, simulacija je puštena 5 minuta da radi, te je nakon toga došlo do prve promjene. Prva promjena je bila povećanje masenog protoka pojne smjese sa 6,36 kg/h na 7,00 kg/h. Ta promjena rađena je stupnjevito u vremenu od 30 minuta. Nakon što je sustav postigao novu vrijednost ulaznog

protoka, sa tim vrijednostima je radio 60 minuta da bi se stabilizirao. Nakon toga slijedila je iduća promjena, smanjenje protoka na 5,724 kg/h. To smanjenje također je rađeno stupnjevito i trajalo je 60 minuta. Kada je sustav došao na novu zadanu vrijednost protoka s tim parametrima je radio 55 minuta da bi se stabilizirao. Idući korak bilo je vraćanje ulaznog protoka na početnu vrijednost, 6,36 kg/h. Ta promjena išla je stupnjevito i trajala 30 minuta. Nakon vraćanja u početno stanje, sustav je ostao raditi još 60 minuta da bi se stabilizirao.

Ovo povećanje i smanjenje protoka te ponovno vraćanje na početnu vrijednost sveukupno je provedeno u 300 minuta simulacije. Na slici 17. vidi se kako se mijenjao molni udio komponenata na izlazu iz kolone.. Na istom grafičkom prikazu crnom bojom je prikazana stupnjevita promjena ulazne sirovine.



**Slika 17.** Dinamički odziv prilikom stupnjevite promjene protoka ulazne sirovine

Iz prikaza se vidi, da niti u jednom trenutku ni jedna komponenta nije imala izlaznu čistoću manju od granične vrijednosti koja iznosi 98%.



## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio sintetizirati i na temelju modela ispitati sustav za vođenje KRS za četiri proizvoda za separaciju alkohola. Pojna je ekvimolarna smjesa alkohola – etanola, propanola, izobutanola i 1-butanola, koju treba razdvojiti na proizvode čistoće veće od 98%. Kako bi se napravio statički model kolone korišten je program. Izvedba kolone koja je korištena je tzv. „2-2-4“ konfiguracija. U nastavku rada predložen je sustav za vođenje te je u programu Aspen HYSYS napravljen dinamički model. Učinak sustava za vođenje je kvalitativno ispitivan dinamičkim simulacijama, računanjem odziva sastava proizvoda na uvedene poremećaje - promjenu temperature, sastava, odnosno protoka pojne smjese. Da bi se rezultati mogli uspoređivati, svi poremećaji su u sustav ubačeni nakon 5 minuta normalnog rada kolone. Nakon ispitivanja poremećaja iz rezultata mjerenja vidljivo je da kolona nakon određenog vremena nastavlja stabilno raditi na novim zadanim vrijednostima, pri čemu su svi proizvodi postigli čistoću veću od 98%.

## 6. POPIS SIMBOLA

### OZNAKE

DWC, KRS – kolona s razdjelnom stijenkom

mDWC – kolona s više razdjelnih stijenki

K – konstanta ravnoteže para – kapljevina

$\alpha_{i,j}$  – relativna hlapivost

z – molarni udio komponente u čitavom sustavu

x – molarni udio u kapljevitoj fazi

y – molarni udio u parnoj fazi

S – entropija

T – temperatura

p – tlak

g – gibbsova energija

F – pojna smjesa, pojenje

R – refluks

ABC – trokomponentna smjesa

ABCD – četverokomponentna smjesa

L – produkt dna

D – produkt vrha, destilat

S1 – gornji bočni proizvod

S2 – donji bočni proizvod

N – broj proizvoda

V – molarni protok pare

L – molarni protok kapljevine

B – molarni protok proizvoda dna

q – toplinsko stanje pojenja

TC – regulacija temperature

PC – regulacija tlaka

FC – regulacija protoka

LC – regulacija razine

KC – proporcionalna konstanta

$K_u$  – konačno pojačanje

$\tau_1$  – vremenska konstanta

$P_u$  – konačni period

$k$  – pojačanje

$\tau_I$  – integracijsko vrijeme

### **INDEKSI**

$i, j$  – komponente

$B$  – dno kolone

$T$  – vrh kolone

$F$  – pojenje

$V$  – parna faza

$L$  – kapljevita faza

## 7. LITERATURA

1. Beer, E., *Destilacija*, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa i Kemija u industriji, 2006.
2. Lukač, G., Jazbec, J., Crnković, F., Dejanović, I. – Vođenje destilacijske kolone s razdjelnom stijenkom za četiri proizvoda, *Kemija u industriji*, **67**, 2018.
3. Dejanović, I., Matijašević, Lj., Olujić, Ž., Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling. *Chemical Engineering and Processing.*, **49**, 2010., 559–580
4. Rogošić, M., *Kemijsko-inženjerska termodinamika* (nastavni tekstovi)
5. A.Sander, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu I dio, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
6. Bolf, N. – Mjerna i regulacijska tehnika, *Kemija u industriji*, **65**, 2016., 563-565
7. Bolf, N. – Automatsko vođenje procesa, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
8. Dwivedi, D. , Halvorsen, I. J., Skogestad, S. – Control structure selection for four-product Petlyuk column, *Chemical Engineering and Processing*, **67**, 2013., 49-59
9. Halvorsen, I.J., Skogestad, S., Dejanović, I., Matijašević, Lj., Olujić Ž. – Multi-product dividing wall colum: A simple and effective assessment and conceptual design procedure, *Chemical Engineering transactions*, **25**, 2011., 611-616
10. Kiss, A.A., van Diggelen, R.C. – Advanced control strategies for dividing wall columns, *Computer Aided Chemical Endgineering*, **28**, 2010., 511-516
11. Asprion, N, Kaibel,G. - Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* **49**, 2010., 139-146
12. Kaibel B., *Dividing Wall Columns, Theory of Distillation*, 2000.
13. Dejanovic, I, Matijašević, Lj, Skogestad, S., Halvorsen, I.,J., Jansen, H., Kaibel, B., Olujić Ž., Designing four-product dividing wall columns for separation of multicomponent aromatics mixture, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 2011., 1155-1167
14. Preißinger, U., Ränger, L., Grützner, T. - Design Considerations of a Simplified Multiple Dividing Wall Column Pilot Plant, *Chemical Engineering*, **3**, 2019.
15. Jazbec, J., Diplomski rad, Projektiranje i ocjena sustava za vođenje kolone s razdjelnom stijenkom za separaciju četiri proizvoda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2019.

16. Jerolimov, M., Projektiranje destilacijskih kolona sa stijekom za tri proizvoda,  
Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017.

