

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽINJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marin Hodalj

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽINJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marin Hodalj

PRIMJENA V_{min} METODE ZA PROJEKTIRANJE
DESTILACIJSKIH KOLONA S RAZDJELNOM STIJENKOM
ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Goran Lukač

Zagreb, 2023.

SAŽETAK

Kolone s razdjelnom stijenkom su toplinski potpuno povezani destilacijski nizevi izvedeni unutar jednog plašta. Za razliku od konvencionalnih kontinuiranih destilacijskih kolona, pomoću KRS se može ostvariti oštra separacija tri ili više proizvoda, uz značajne uštede energije i kapitala. S obzirom da su konstrukcijski složene, njihov proračun je bitno kompleksniji. Stoga su približne metode proračuna, kojima se mogu dobiti skupovi podataka potrebnih za inicijalizaciju detaljnih modela, izuzetno važne. Jedina za sad postojeća približna metoda proračuna je tzv. V_{\min} metoda. V_{\min} metoda temelji se na Underwoodovom postupku, a pomoću nje se dobiva grafički prikaz minimalnog protoka pare i protoka destilata za postizanje određenog iscrpka ključnih komponenata, što predstavlja osnovu za detaljni proračun. Tema ovog završnog rada je pregled primjene V_{\min} metode za približni proračun destilacijskih kolona s razdjelnom stijenkom za tri proizvoda.

KLJUČNE RIJEČI: kolona s razdjelnom stijenkom, V_{\min} metoda, destilacija

ABSTRACT

Dividing wall columns are fully thermally coupled distillation sequences realized within a single shell. Unlike conventional continuous distillation columns, a sharp separation of three or more products can be achieved with the help of KRS, with significant energy and capital savings. Since they are structurally complex, their calculation is much more complex. Therefore, approximate calculation methods, by which datasets required behind the initialization of detailed models can be obtained, are extremely important. The only approximate calculation method existing so far is the so-called Vmin method. The Vmin method is based on the Underwood procedure, and it provides a graphical representation of the minimum steam flow and distillate flow required to achieve a certain exhaustion of key components, which is the basis for a detailed calculation. The topic of this final work is an overview of the application of the Vmin method for the approximate calculation of distillation columns with a dividing wall for three products.

KEY WORDS: dividing wall column column, V_{\min} method, distillation

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. DESTILACIJSKE KOLONE.....	3
2.1. Nizovi destilacijskih kolona za tri proizvoda	4
2.2. Kolona s razdjelnom stijenkom	7
2.2.1. Petlyukov niz i kolona s razdjelnom stijenkom.....	7
2.2.2. Simuliranje kolone s razdjelnom stijenkom.....	10
3. V_{MIN} METODA	13
3.1. Underwoodove jednadžbe i preliminarni proračun.....	13
3.2. V_{min} dijagram Halvorsena i Skogestada	15
3.3. Konstrukcija V_{min} dijagrama uz pomoć procesnog simulatora.....	17
3. ZAKLJUČAK	22
4. POPIS OZNAKA	23
5. LITERATURA	26

1. UVOD

Destilacija je proces u kojem se smjesa (kapljevita ili parna) dviju ili više komponenata razdvaja na proizvode željene čistoće. Zasniva se na činjenici da će para sadržavati veći udio komponente nižeg vrelišta. Hlađenjem pare i njenom kondenzacijom kondenzat će biti bogatiji lakše hlapljivom komponentom, dok će donji produkt sadržavati veću količinu teže hlapive komponente. Separacija komponenti destilacijom temelji se na njihovim različitim temperaturama vrenja. Ovisno o sastavu, vrelište kapljevine će se mijenjati. Dakle, destilacija ovisi o svojstvima tlaka para kapljevite smjese. Postoje dvije vrste destilacije, šaržna i kontinuirana. Šaržna se destilacija, za razliku od kontinuirane, ne koristi u tolikoj mjeri, ali je neizostavan proces u različitim industrijama (kemijskoj, farmaceutskoj, industriji finih kemikalija, itd.). Tijekom cijelog ciklusa rada šaržne destilacije varijable procesa mijenjaju se s vremenom. Kontinuirana destilacija jest sustav koji radi u stacionarnom stanju. Kod kontinuirane se destilacije, za razliku od šaržne, razdvaja kontinuirana struja pojenja uz isto tako kontinuirano odvođenje produkata.[1,2]. Destilacija je često najisplativiji 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 komponenata termički nestabilna čak i pri relativno niskim temperaturama, (destilacija pod vakuumom),
4. ako je smjesa veoma korozivna ili jako prlja opremu.

Termodinamička djelotvornost je omjer minimalno potrebnog reverzibilnog rada i stvarno utrošenog, neto rada, a opisuje se jednadžbom 1.1.:

$$\eta = \frac{W_{min,T0}}{W_n} \quad (1.1.)$$

Minimalni rad ($W_{min,T0}$) je rad potreban za odvajanje homogene smjese na njezine čiste komponente pri konstantnom tlaku i temperaturi, a neto utrošeni rad (W_n) je rad koji se dobiva razlikom dovedene i odvedene topline.

Proces destilacije troši velike količine energije. Bez obzira na relativno nisku termodinamičku djelotvornost, destilacija je i dalje primarni postupak separacije u procesnoj kemijskoj industriji i preradi nafte. Termodinamička djelotvornost destilacije je oko 10%, a može se povećati korištenjem djelotvornije unutarnje opreme i primjenom naprednih tehnika vođenja.

Djelotvornost destilacijskih kolona za separaciju dva proizvoda slične temperature vrelišta može se povećati direktnom toplinskom integracijom kondenzatora i isparivača pomoću dizalice topline. Poseban slučaj primjene dizalice topline, u kojem se izvedba destilacijske kolone približava koncepciji reverzibilne destilacije, naziva se toplinski potpuno integrirana destilacijska kolona.

Jedan od načina za uštedu energije kod destilacijskih nizova za separaciju tri ili više proizvoda je primjena tehnologije kolona s razdjelnom stijjenkom, koja je u ovom radu detaljnije opisana. [13].

2. DESTILACIJSKE KOLONE

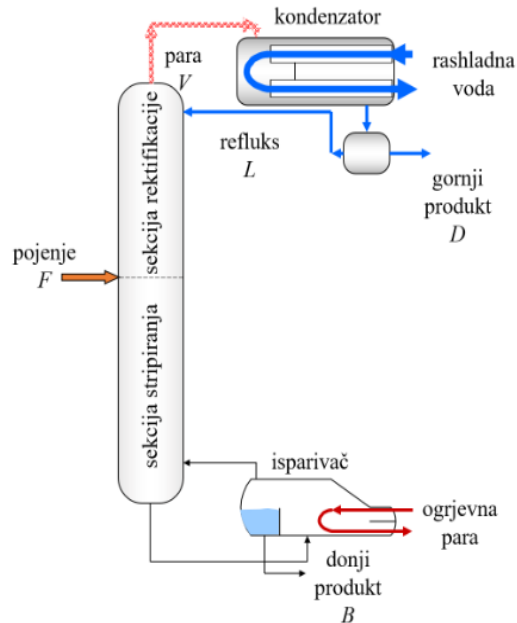
Postoji mnogo različitih izvedbi destilacijskih kolona od kojih je svaka projektirana za specifičnu separaciju. Jedan od načina podjele kolona je način na koji rade. Tako postoje šaržne i kontinuirane kolone. S obzirom na izvedbu unutrašnjosti kolone se dijele na kolone s pliticama i kolone s punilima. Plitice različitih izvedbi služe za zadržavanje kapljevine kako bi se osigurao bolji kontakt faza, odnosno bolja separacija. Punila poboljšavaju međufazni kontakt zbog povećanja specifične međufazne površine, a mogu biti nasuta ili strukturirana.

Na slici 2.1. prikazana je kontinuirana destilacijska kolona s pliticama. Pojna smjesa, F , koju je potrebno separirati uvodi se u kolonu s pliticama na određenoj visini plašta. Mjesto na kojem se u kolonu uvodi pojna smjesa dijeli kolonu na dva dijela: sekciju rektifikacije i sekciju stripiranja. U sekciji rektifikacije (pojačavanja) povećava se udio lakše hlapive komponente, dok u sekciji stripiranja (istjerivanja) raste udio teže hlapive komponente. Iz kolone se odvođe gornji produkt (destilat) koji je bogatiji na lakše hlapivoj komponenti, te donji produkt koji je bogatiji na teže hlapivoj komponenti. Sekcije rektifikacije i stripiranja međusobno se povezuju u zajednički proces separacije internim refluksom (pretokom), a taj se proces naziva frakcionacijom. Koncentracijski stupnjevi iznad pojnog stupnja su rektifikacijski stupnjevi, dok su oni ispod stupnjevi stripiranja.

Kolone uglavnom rade uz definirani refluksni omjer. Refluksni se omjer definira kao omjer molarnog protoka destilata koji se vraća natrag u kolonu (refluks) i destilata koji se odvodi kao gornji produkt.

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

Kako bi osigurala željena separacija potrebno je da kolone rade uz refluks. Povratom dijela gornjeg produkta omogućava se uklanjanje preostale količine teže hlapive komponente iz parne faze koja izlazi na vrhu kolone. [1,2]

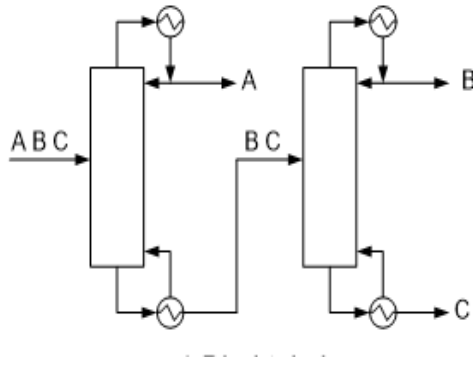


Slika 2.1. Kontinuirana destilacijska kolona [3]

2.1. Nizovi destilacijskih kolona za tri proizvoda

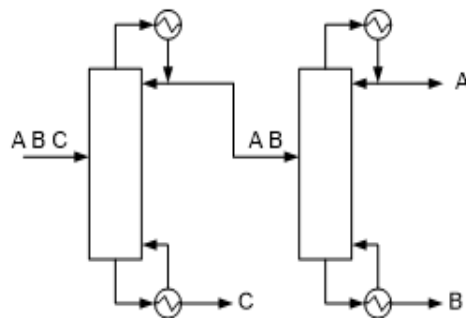
Destilacijski niz podrazumijeva redosljed razdvajanja višekomponentnih smjesa. Općenito je poznato da bi se destilacijom razdvojilo N komponenata, potrebno je koristiti $N - 1$ destilacijskih kolona. To znači da se s brojem proizvoda eksponencijalno povećava broj mogućih nizova za dobivanje čistih proizvoda [6].

Mogući nizovi konvencionalnih kolona (kolona s jednim pojenjem i dva proizvoda) opisani su u nastavku na općenitom primjeru. Sustav ABC u kojem je komponenta A najhlapljivija, B komponenta srednjeg vrelišta, a C najteže hlapljiva komponenta s najvišom temperaturom vrenja potrebno je separirati na tri čista proizvoda. Prvo moguće rješenje je izdvajanje lako hlapljive komponente, A, u prvoj koloni, dok se smjesa BC razdvaja na pojedine proizvode u drugoj koloni u nizu. Takav niz naziva se direktnim nizom, a prikazan je na slici 2.2. Koristi se kada je mali udio komponente B, veliki udio komponente A ili ukoliko razdvajanje B od C predstavlja problem zbog bliskih vrijednosti relativnih hlapljivosti [1,5].



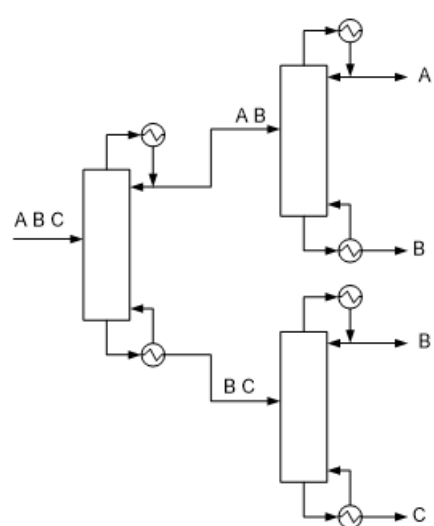
Slika 2.2. Direktan niz za separaciju trokomponentne smjese [7]

Drugo moguće rješenje je ono kod kojeg se u prvoj koloni na dnu izdvaja najteže hlapljiv proizvod C, dok se smjesa AB s vrha kolone razdvaja u idućoj destilacijskoj koloni na odgovarajuće proizvode A i B. Takav se niz naziva indirektnim, a prikazan je na slici 2.3. Koristi se kada je udio komponente C velik ili ako komponente A i B imaju slične vrijednosti relativnih hlapljivosti [1,5]



Slika 2.3. Indirektan niz za separaciju trokomponentne smjese [7]

Gore spomenutim nizovima odvajaju se smjese koje imaju mali udio srednje vrijuće komponente B, no ukoliko je njezin udio značajniji, u obzir dolazi i sekvenca koja se naziva „Sloppy“ nizom, a prikazana je na slici 2.4. Ovakva izvedba poželjna je jer ne dolazi do ponovnog miješanja komponente B, odnosno njenog ponovnog razrjeđivanja s teže hlapljivom komponentom, što predstavlja gubitak korisnog rada. Iako je taj proces energetski povoljniji, sastoji se od tri destilacijske kolone što vodi do povećanja investicijskih troškova u odnosu na direktni i indirektni niz [5]. „Sloppy“ niz je osnova za izvođenje tzv. Petlyukova niza, a kasnije i za kolonu s razdjelnom stijenkom (KRS) koje su opisane u sljedećem poglavlju, kojima se isti separacijski zadatak može provesti uz bitno nižu investiciju u opremu.



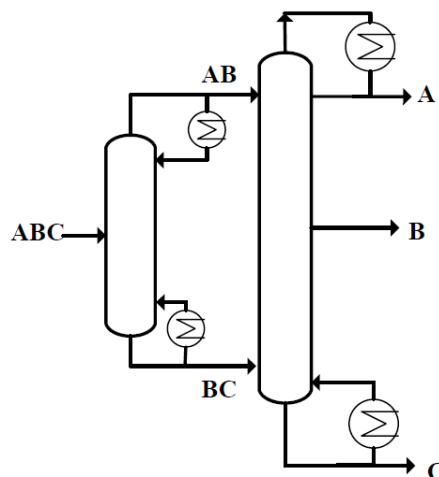
Slika 2.4. „Sloppy“ niz za separaciju trokomponentne smjese [7]

2.2. Kolona s razdjelnom stijenkom

U ovom poglavlju bit će prikazan način na koji se kolone s razdjelnom stijenkom izvode iz tzv. Petyukova niza.

2.2.1. Petlyukov niz i kolona s razdjelnom stijenkom

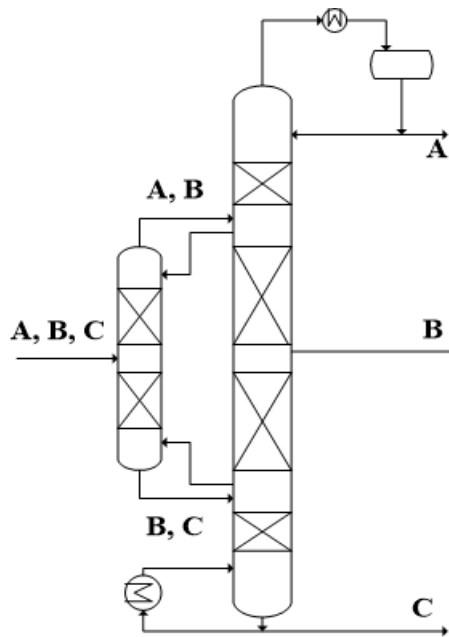
Na slici 2.4. prikazan je „sloppy niz“ kod kojeg se na dnu gornje kolone i na vrhu donje kolone dobiva čisti proizvod B. Kada se u „sloppy nizu“ isparivač i kondenzator zamijene toplinskom vezom nastaje niz s predfrakcionatorom (slika 2.5.). Prva kolona u nizu naziva se predfrakcionatorom u kojem se odvija oštar rez između komponenata A i C. I destilat i proizvod dna predfrakcionatora uvode se u glavnu kolonu. Gornje pojenje sadrži komponentu A, donje komponentu C, a komponenta B je distribuirana. U gornjem dijelu glavne kolone dolazi do razdvajanja komponenti A i B, a na dnu komponenti B i C. Komponenta A proizvod je vrha kolone, C dna, a B je bočni proizvod [15].



Slika 2.5. Shematski prikaz kolone s predfrakcionatorom [15]

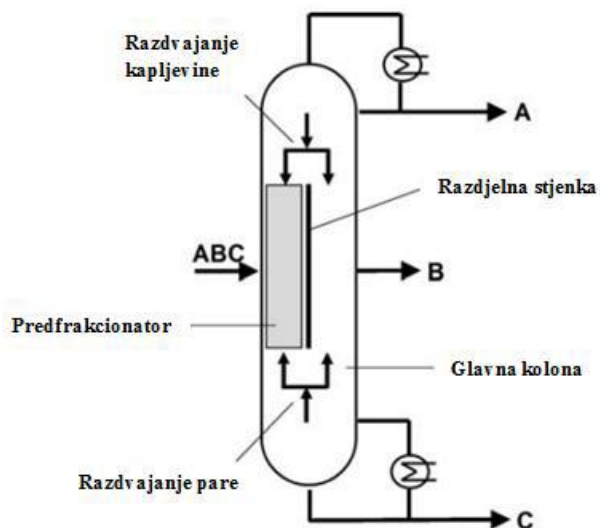
Zamjenom kondenzatora i isparivača predfrakcionatora toplinskom vezom, dobiva se Petlyukov niz, prikazan na slici 2.6. Glavna značajka Petlyukova niza je to što dolazi do odvajanja isključivo dvije najlakše komponente u svakom koraku i tako sve dok se ne dođe do željenog broja čistih produkata. Petlyukov niz ima samo jedan isparivač i jedan kondenzator neovisno o broju proizvoda. To znači da 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. U ovakvoj koloni smanjeni su energetske

troškovi te investicijski troškovi i troškovi održavanja zbog smanjenog broja potrebne opreme. Te uštede mogu biti još i veće ako se ovakva kolona koristi za separaciju višekomponentnih smjesa na četiri ili više proizvoda. [5,10]



Slika 2.6. Petlyukov niz za višekomponentnu smjesu za tri proizvoda [7]

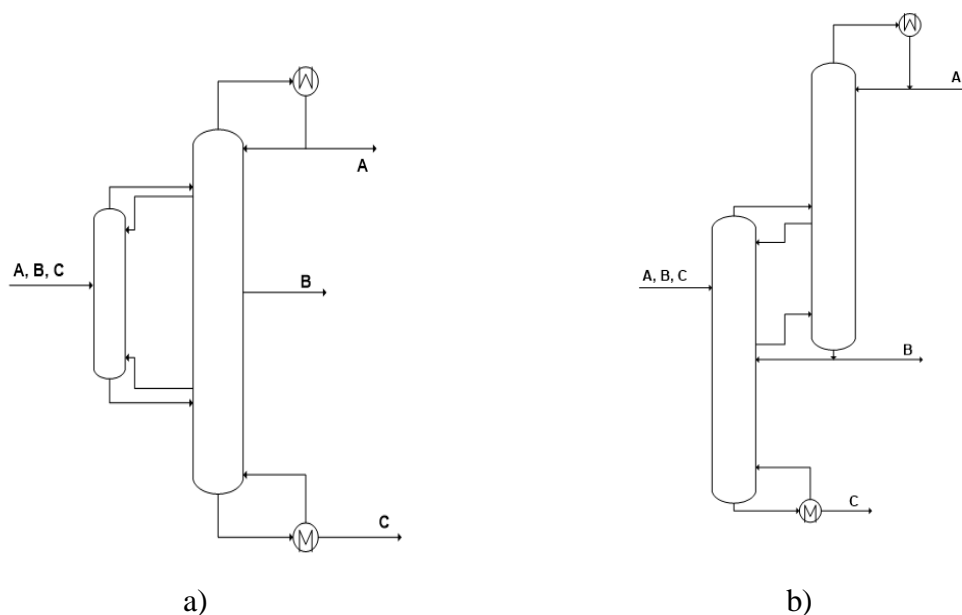
Smještanjem kolona iz Petlyukova niza u jedan plašt pomoću unutarnjih pregrada u koloni dobiva se kolona s razdjelnom stijenkom. Kolona s razdjelnom stijenkom (eng. *Dividing Wall Column*, DWC) je jedna od najnaprednijih tipova destilacijske kolone za separaciju komponenata iz pojne smjesne, a pomoću koje se može dobiti tri ili više proizvoda visoke čistoće unutar jednog plašta. Prva upotreba zabilježena je 1985. godine u industriji u BASF-ovom postrojenju u Njemačkoj. Kolona s razdjelnom stijenkom ima samo jedan isparivač i kondenzator zbog čega su smanjeni troškovi, a sama razdjelna stijenka je smještena unutar kolone te razdvaja tzv. prefrakcionator od ostalih sekcija kolone. Za separaciju četiri ili višekomponentnih smjesa upotrebljava se više razdjelnih stijenki. Upotrebom destilacijskih kolona s razdjelnom stijenkom smanjuju se i instalacijska površina te pogonski i investicijski troškovi.



Slika 2.7. Shematski prikaz kolone s razdjelnom stijenkom [15]

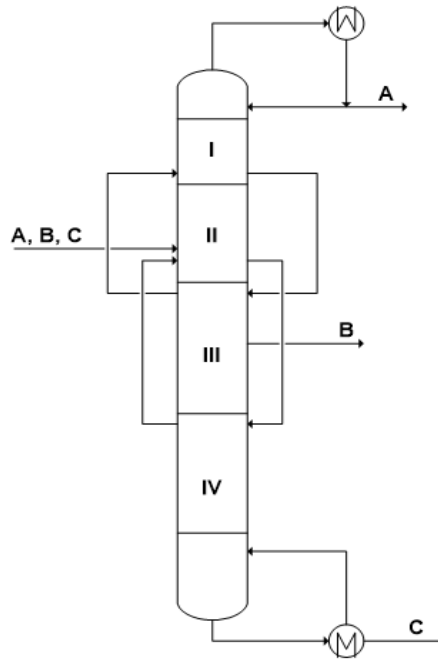
2.2.2. Simuliranje kolone s razdjelnom stijenkom

Suvremeni simulacijski programi kao što su Aspen i CHEMCAD ne nude gotove modele KRS, pa ih je potrebno modelirati kao termodinamički ekvivalentan niz konvencionalnih kolona. Među lakšima za inicijalizaciju i specifikaciju su nizevi dviju kolona, čiji se rezultati mogu relativno jednostavno analizirati. Primjeri ekvivalentnih nizeva dvaju kolona prikazani su na slici 2.8.



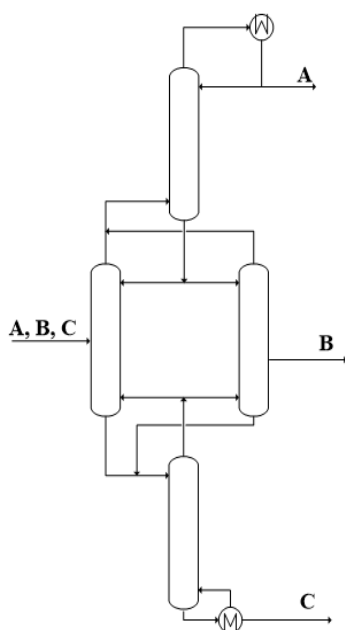
Slika 2.8. Primjeri ekvivalentnih nizeva dvaju kolona [7]

KRS za tri proizvoda može se modelirati i s pomoću jedne kolone (Slika 2.9.), u kojoj su različite sekcije KRS-a smještene jedna iznad druge. Korištenjem optoka na odgovarajućim mjestima ostvaruju se potrebni protoci i sastavi tokova pare i kapljevine. Prednost modela je jednostavnost proračuna te činjenica kako se kao specifikacija kondenzatora i isparivača može upotrijebiti i željeni iscrpak ključne komponente. Nedostatak je problem s konvergencijom, jer se s dva ravnotežna stupnja u modelu para, odnosno kapljevine, u potpunosti „odvođe“ [15].



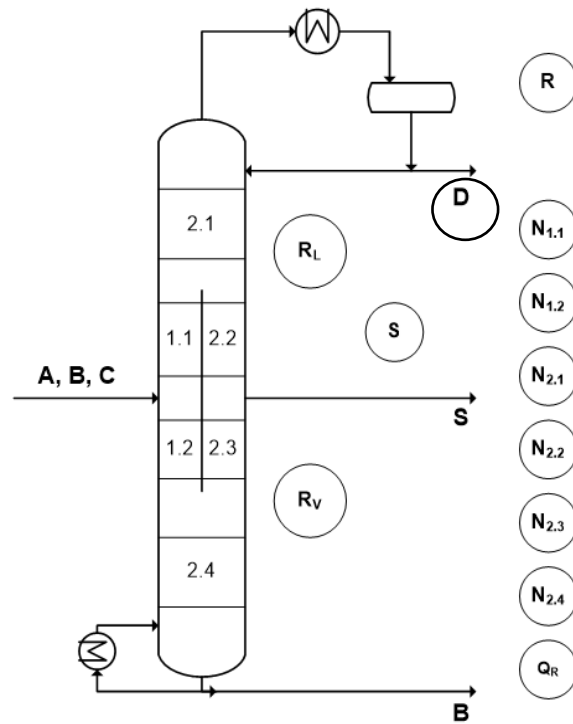
Slika 2.9. *Pump – around* model za kolonu s razdjelnom stijenkom za tri proizvoda [15]

Model prikazan na slici 2.10. predstavlja najdetaljniju simulaciju KRS-a, ali je najteži za inicijalizaciju i konvergira sporije od modela s jednom ili dvije konvencionalne kolone [15].



Slika 2.10. Niz četiri kolone ekvivalentan KRS-u za 3 proizvoda [7]

U usporedbi s konvencionalnom destilacijskom kolonom, projektiranje KRS je dosta zahtjevniji proces. Broj varijabli i parametara koje je potrebno definirati postupkom projektiranja prikazan je na slici 2.11. [7]. To su brojevi ravnotežnih stupnjeva u šest sekcija, refleksni omjer, protok destilata, protok bočnog proizvoda, S , raspodjela kapljevine preko razdjelne stijenke, R_L , raspodjela pare preko razdjelne stijenke, R_v te toplinska dužnost isparivača Q_R .



Slika 2.11. Grafički prikaz modeliranja pojedinih sekcija u KRS-u kao i parametri koje treba podesiti za dobro dimenzioniranje i vođenje kolone [7]

Projektiranje KRS započinje približnim proračunom grafičkom metodom V_{\min} dijagrama pomoću kojeg se dobivaju preliminarne vrijednosti za detaljan proračun.

3. V_{\min} METODA

Ova metoda temelji se na Underwoodovom postupku, a predstavlja jednostavan približni proračun kojim se mogu odrediti unutarnji protoci pare i kapljevine u svim sekcijama kolone potrebni za određeni separacijski zadatak. U svojoj biti, V_{\min} metoda je vizualni prikaz minimalnog protoka pare i protoka destilata koji su potrebni za dobivanje određenog iscrpka ključnih komponenata u pojedinoj sekciji kolone.

3.1. Underwoodove jednadžbe i preliminarni proračun

Underwoodove jednadžbe temelje se na bilanci tvari destilacijske kolone kada pojna smjesa ulazi na sredini kolone, pri čemu se rektifikacijski sekcija nalazi iznad pojenja, a stripirajuća sekcija ispod pojenja u destilacijsku kolonu. Pretpostavlja se beskonačan broj koncentracijskih stupnjeva ($N = \infty$) te konstantne vrijednosti molarnih protoka pare i kapljevine i relativne hlapivosti. Relativna hlapivost je mjera razlike hlapivosti između dvije komponente, odnosno njihovih temperatura vrenja.

Relativna hlapivost komponente i u odnosu na komponentu j definira se na sljedeći način:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\left(\frac{y_i}{x_i}\right)}{\left(\frac{y_j}{x_j}\right)} \quad (3.1.)$$

Gdje je x_i molarni udio komponente i u tekućoj fazi, a y_i molarni udio komponente i u parnoj fazi. S tim pretpostavkama, Underwood je definirao jednadžbe (3.3.) i (3.4).

$$\sum_i^n \frac{\alpha_i \cdot x_i^T}{\alpha_i - \Phi} = R^T + 1 \quad (3.2.)$$

$$\sum_i^n \frac{\alpha_i \cdot x_i^B}{\alpha_i - \Psi} = R^B \quad (3.3.)$$

Indeks T označava vrh kolone, a B dno kolone. R^T predstavlja omjer refluksa, a R^B omjer isparavanja.

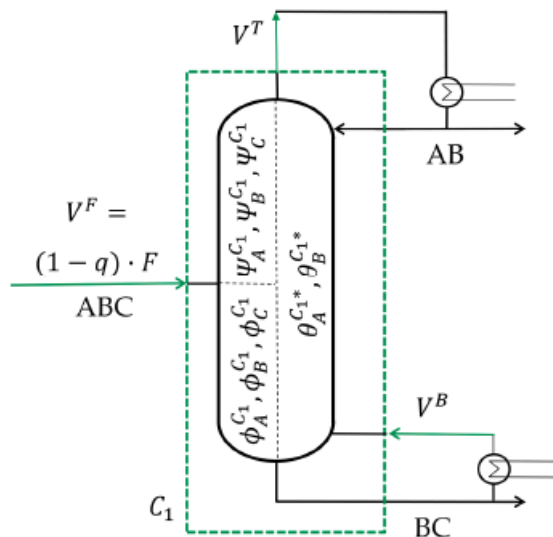
Φ je stvarni korijen u rektifikacijskoj sekciji:

$$\Phi = \frac{L^T}{V^T \cdot K_{HB}} \quad (3.4.)$$

Ψ je stvarni korijen u sekciji stripiranja:

$$\Psi = \frac{L^B}{V^B \cdot K_{HB}} \quad (3.5.)$$

Na slici 3.1. prikazana je bilanca pare destilacijske kolone za separaciju trokomponentne smjese. F predstavlja protok pojne smjese, V protok pare, indeksi B , T i F označavaju protoke na vrhu i dnu kolone.



Slika 3.1. Bilanca pare za destilacijsku kolonu za separaciju trokomponentne smjese [13]

Bilanca pare kolone prikazana je jednađbom:

$$(1 - q) \cdot F + V^B = V^T \quad (3.6.)$$

Protok pare na vrhu kolone definira se jednađbom:

$$V^T = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot D_i}{\alpha_i - \Phi} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot F \cdot z_i \cdot r_i^T}{\alpha_i - \Phi} \quad (3.7.)$$

D_i je molarni protok komponente i u destilatu, z_i je molarna koncentracija komponente i u pojnoj smjesi, r_i^T je iscrpak komponente i u destilatu.

Protok pare na dnu kolone definira se jednadžbom:

$$V^B = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot B_i}{\alpha_i - \Psi} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot F \cdot z_i \cdot r_i^B}{\alpha_i - \Psi} \quad (3.8.)$$

B_i je molarni protok komponente i u donjem produktu, r_i^B je iscrpak komponente i u donjem produktu.

Kombinacijom jednadžbi od (3.6.) do (3.8.) dobiva se:

$$V^F = (1 - q) \cdot F = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot F \cdot z_i}{\alpha_i - \theta} \quad (3.9.)$$

Minimalni protok pare postiže se kada je $\Phi = \Psi = \theta$ i $r_i^B + r_i^T = 1$.

$$V_{min} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot D_i}{\alpha_i - \theta^*} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot F \cdot z_i}{\alpha_i - \theta^*} \cdot r_i^T \quad (3.10.)$$

Odgovarajući protok destilata računa se prema jednadžbi:

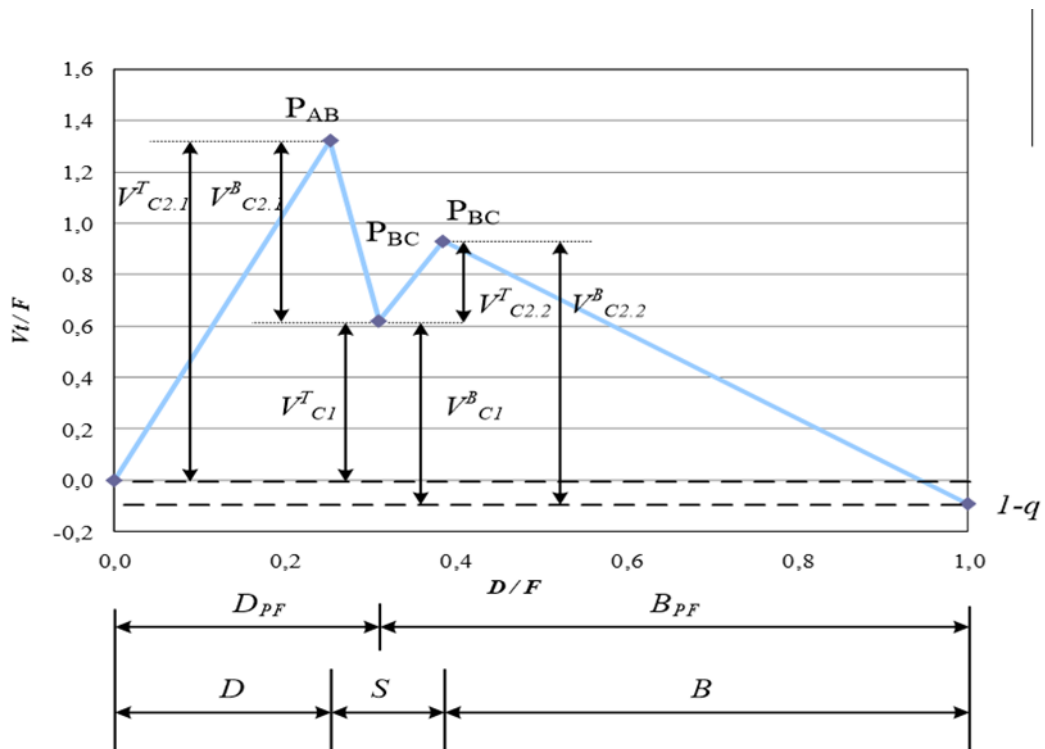
$$D = \sum_{i=1}^n z_i \cdot r_i^T \cdot F \quad (3.11.)$$

3.2. V_{min} dijagram Halvorsena i Skogestada

V_{min} dijagram se koristi za procjenu minimalnih energetskih zahtjeva i unutarnjih tokova pare i kapljevine u kolonama s razdjelnom stijenkom, odnosno u ekvivalentnom Petlyukovom nizu. U osnovi ove metode su Underwoodove jednadžbe za određivanje minimalnog protoka pare, a pojednostavljena su da su molarni protoci pare i kapljevine duž sekcija kolone konstantni, da je broj stupnjeva beskonačan te da su relativne hlapljivosti komponenata konstantne. Ulazni podaci su sastav pojenja i njegovo toplinsko stanje q , traženi iscrpci ključnih

komponentata te K-vrijednosti komponentata na pojnom stupnju [7, 9, 11]. Toplinsko stanje pojenja određuje stanje pojne smjese. Ako je $q > 1$ pojna smjesa je pothlađena. Kada je $q = 1$ pojna smjesa je kapljevinna zagrijana na temperaturu vrelišta, a ukoliko je $0 < q < 1$ tada govorimo o dvofaznoj smjesi na temperaturi vrelišta, s molarnim udjelom kapljevine jednakim vrijednosti q . Ako je $q = 0$ pojna smjesa je para na temperaturi vrelišta, a za $q < 0$ govorimo o pregrijanoj pari na temperaturi većoj od temperature vrelišta. [1, 3, 7].

Primjer V_{\min} dijagrama za separaciju trokomponentne smjese koja sadrži komponente ABC, pri čemu je A najlakša komponenta, a C najteža komponenta, prikazan je na slici 3.2. Potrebni protoci pare i destilata predstavljaju radne točke. Radne točke pojedinih sekcija KRS označene su s P, uz indeks koji prikazuje koje se ključne komponente razdvajaju.



Slika 3.2. Primjer V_{\min} dijagrama za trokomponentnu smjesu ABC [11]

Protoci kapljevine L i pare V razlikuju se prema svojoj lokaciji u KRS, a eksponenti T i B označavaju radi li se o vrhu, odnosno dnu sekcije. Protok pare u koloni ne može biti manji od količine pare u pojnoj smjesi, a protok destilata ne može biti veći od protoka pare koja se

penje. Dijagram počinje od točke (0,0) jer ako u koloni nema protoka destilata, minimalni protok pare bit će nula.

Najviši vrh V_{min} dijagrama predstavlja energetski najzahtjevniju separaciju te vrijednost tog protoka pare treba biti odabrana kao minimalni protok pare koji treba ostvariti isparivač. Također se iz dijagrama mogu iščitati potrebni protoci destilata (D), donjeg (B) i bočnog proizvoda (S), kao i potrebni protoci pare i kapljevine u pojedinim sekcijama kolone s razdjelnom stijenkom [5,7]

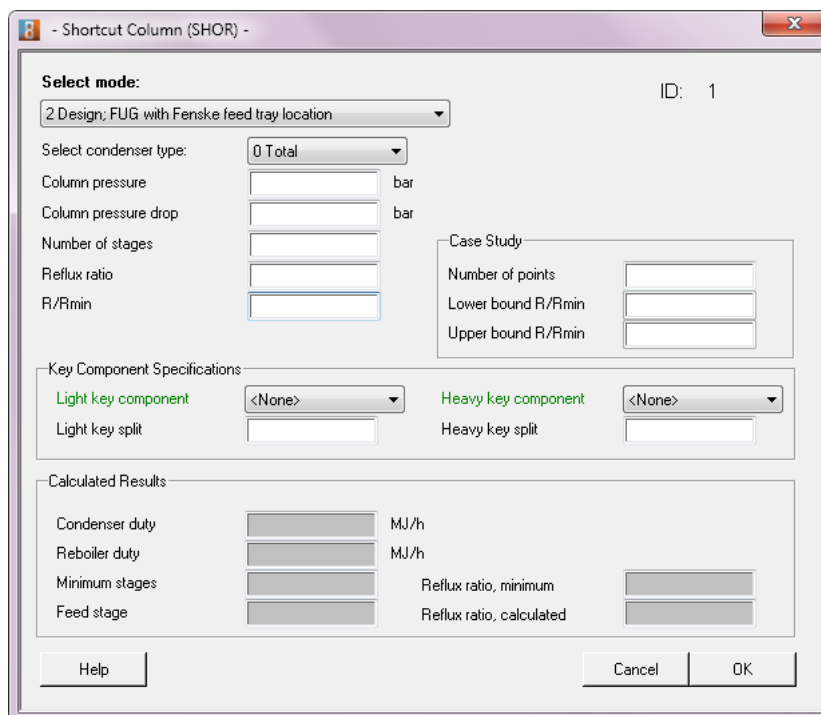
3.3. Konstrukcija V_{min} dijagrama uz pomoć procesnog simulatora

U ovom poglavlju bit će opisan način konstrukcije V_{min} dijagrama za separaciju tri proizvoda pomoću procesnog simulatora CHEMCAD, na primjeru iz literature. Za separaciju je uzeta smjesa 2-metilpentana, benzena i toluena. Čistoća produkata mora iznositi više od 99 masenih %-taka na izlazu iz kolone, te to ostvarujemo na način da iscrpci svih ključnih komponenata moraju biti također veći od 99 %. U tablici 3.1. prikazan je sastav pojne smjese koju treba razdvojiti na proizvode zadane čistoće:

Tablica 3.1. Sastav pojne smjese [7]

Oznaka	Sastav	Molni udio	K na pojnom stupnju	Proizvod
A	2-metilpentan	0,2516	1,6298	D
B	benzen	0,1058	0,9417	S
C	toluen	0,6426	0,4154	B

Nakon odabira ključnih komponenti pomoću *short – cut* modela, koji se temelji na Underwoodovoj metodi, potrebno je izračunati potrošnju energije i masenu bilancu za tri slučaja separacije, koristeći uvijek istu pojnu smjesu: odvajanje komponente A od B, B od C te A od C, kao što je prikazano na slici 3.4. Važno je da refluksni omjer bude odabran tako da izračunati broj ravnotežnih stupnjeva bude barem $4 \cdot N_{min}$, čime se aproksimira beskonačan broj ravnotežnih stupnjeva. Iscrpci lakše i teže ključne komponente, r_{LK} (eng. *light key*) i r_{HK} (eng. *heavy key*), postavljaju se tako da su zadovoljene specifikacije proizvoda.



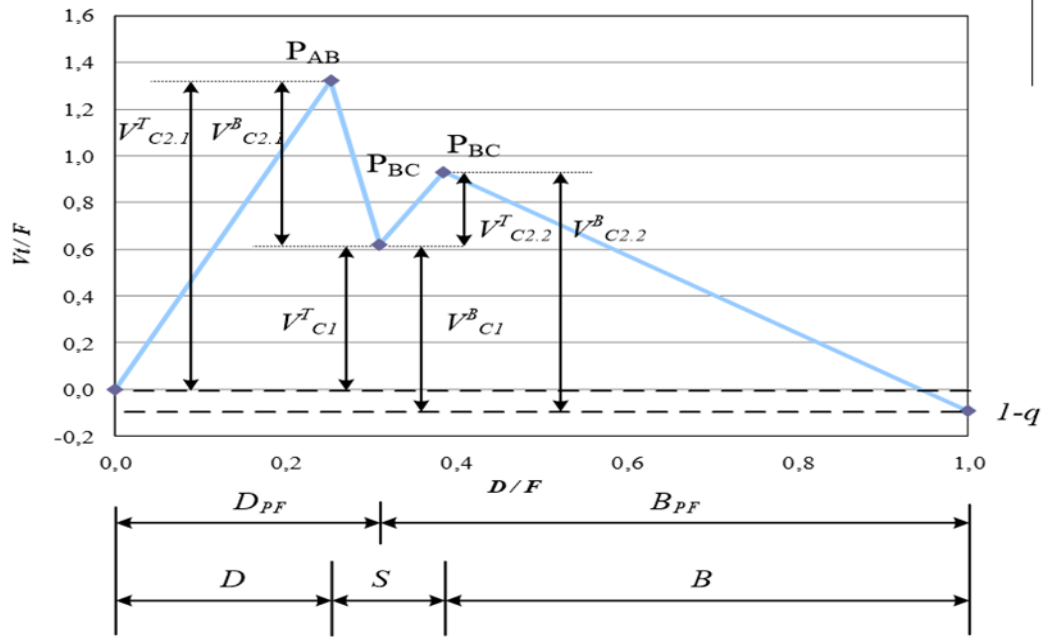
Slika 3.4. Prikaz sučelja *short-cut* modela u CHEMCAD-u

Navedeni iscrpci ključnih komponenti, izračunati protoci pare i destilata, minimalni i stvarni broj teorijskih stupnjeva te mjesto pojnog stupnja prikazani su u tablici 3.3.

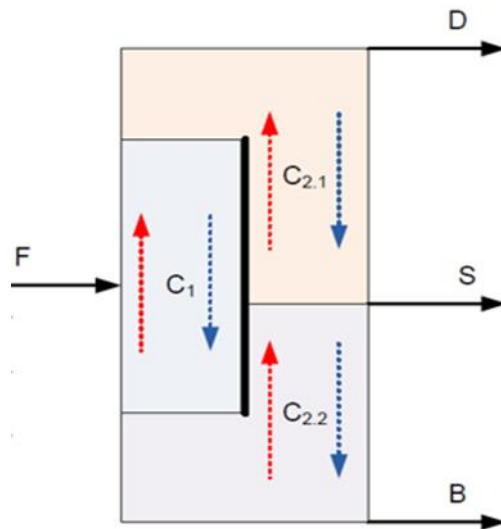
Tablica 3.3. Prikaz specifikacija i rezultata za konstrukciju V_{\min} dijagrama

Sekcija	Rez	Specifikacija		Izračunato				
		Iscrpak		V_T/F	D/F	N	N_f	N_{\min}
C ₁	P _{AC}	$r(C,D)=0,01$	$r(A,B)=0,01$	0,62	0,310	38	19	9
C _{2.1}	P _{AB}	$r(B,D)=0,01$	$r(B,B)=0,01$	1,32	0,253	83	40	20
C _{2.2}	P _{BC}	$r(C,D)=0,01$	$r(G,B)=0,01$	0,93	0,385	55	28	13

Nakon što su *short – cut* simulacijom dobiveni minimalni brojevi teorijskih stupnjeva po pojedinom rezu, kao i broj teorijskih stupnjeva vrijednosti približno $4 \cdot N_{\min}$ te mjesto pojnog stupnja slijedi konstrukcija V_{\min} dijagrama. Za trokomponentni sustav iz V_{\min} dijagrama mogu se očitati tri karakteristične točke, dva vrha i jedan čvor. Čvor P_{BC} predstavlja optimalnu radnu točku predfrakcionatora, a viši od dva vrha, P_{AB}, potreban protok pare na dnu kolone, odnosno potreban utrošak energije. Konstruirani dijagram prikazan je na slici 3.6.



Slika 3.6. Konstrukcija Vmin dijagrama [7]



Slika 3.7. Prikaz sekcija kolone s razdjelnom stijenkom [7]

Nakon određivanja koordinata karakterističnih točaka, bilanciranjem se određuju protoci pare i kapljevine u pojedinim unutarnjim sekcijama kolone s razdjelnom stijenkom kao što je prikazano na slici 3.7.

Iz V_{\min} dijagrama očitaju se vrijednosti protoka destilata D , bočnog proizvoda S , proizvoda dna B , protoka pare u vrhu kolone $C_{2,1}$ $V_T^{C_{2,1}}$, protok pare u dnu kolone predfracionatora C_1 $V_B^{C_1}$ te protok destilata iz predfracionatora C_1 D^{PF} . Vrijednosti iščitane iz V_{\min} dijagrama služe za daljnje računanje vrijednosti protoka pare i kapljevine u pojedinim sekcijama kolone uz korištenje jednadžbi (3.18.) do (3.21.) [1].

$$V_B = V_T + (q - 1) \cdot F \quad (3.18.)$$

$$L_T = V_T - D \quad (3.19.)$$

$$L_B = L_T + q \cdot F \quad (3.20.)$$

$$B = L_B - V_B \quad (3.21.)$$

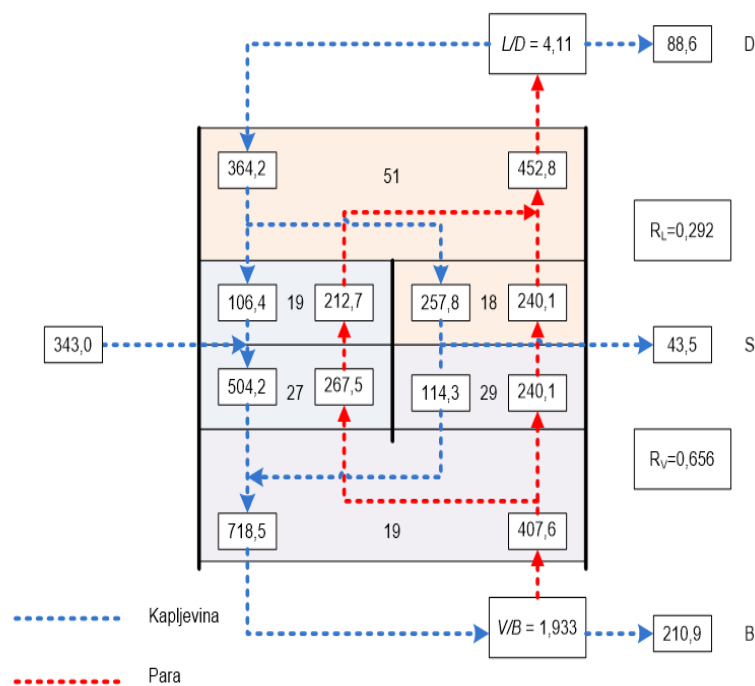
Bilanca pare započinje se računati od količine pare koju treba osigurati isparivač, što je jednako protoku pare na dnu kolone $C_{2,2}$, a računa se po jednadžbi (3.18.) iz iščitano protoka pare na vrhu kolone $C_{2,1}$. Iz očitano protoka pare na dnu kolone C_1 se po jednadžbi (3.18.) izračunava protok pare na vrhu kolone C_1 . Potom se računa omjer V/B . Protok pare na vrhu kolone $C_{2,2}$ računa se kao razlika protoka pare u isparivaču i pare koja odlazi na dno kolone C_1 [7].

Bilanca kapljevine se izračunava na sličan način kao bilanca pare, počevši ovoga puta od kondenzatora prema dolje. Količina kapljevine u vrhu kolone $C_{2,1}$, izračunava se po jednadžbi (3.19.). Količina kapljevine u dnu kolone $C_{2,2}$ se izračunava po jednadžbi (3.20.), a kapljevina u vrhu kolone C_1 po jednadžbi (3.19.) iz očitane vrijednosti protoka destilata u predfracionatoru D^{PF} . Kapljevina u dnu kolone $C_{2,1}$ se izračunava kao razlika kapljevine na vrhu kolone $C_{2,1}$ i na vrhu kolone C_1 . Količina kapljevine na vrhu $C_{2,2}$ se računa kao razlika kapljevine na dnu kolone $C_{2,1}$ i protoka proizvoda srednjeg proizvoda S . Posljednje se računa protok kapljevine na dnu kolone C_1 kao razlika kapljevine na dnu $C_{2,2}$ i kapljevine na vrhu $C_{2,2}$ [7].

Potom se računa raspodjela kapljevine i pare preko razdjelne stijenke. Raspodjela kapljevine R_L računa se kao omjer kapljevine na vrhu kolone C_1 i kapljevine na vrhu kolone $C_{2,1}$. Raspodjela pare R_V računa se kao omjer pare na dnu kolone C_1 i pare na dnu kolone $C_{2,2}$.

Dobivenim vrijednostima pare i kapljevine može se sastaviti bilanca po sekcijama koja omogućava dobivanje početnih vrijednosti protoka pare i kapljevine za detaljan proračun. [7]

Materijalna bilanca prikazana je na slici 3.8. Upravo takva bilanca s prikazanim vrijednostima nam je potrebna za inicijalizaciju modela procesa destilacije u koloni s razdjelnom stjenkom. Crvene strelice prikazuju paru koja se kreće od dna kolone prema vrhu i završava u kondenzatoru, a plave strelice prikazuju kapljevinu koja se slijeva na dno kolone i završava u isparivaču [16]



Slika 3.8. Bilanca tvari [7]

S obzirom da Underwoodove jednadžbe služe za pronalaženje minimalnog refleksnog omjera pri beskonačnom broju ravnotežnih stupnjeva, potrebno je provesti detaljan proračun kako bi se odredio stvaran broj ravnotežnih stupnjeva u svakoj sekciji pri određenom, radnom refleksnom omjeru. Takvim proračunom dobiva se koncentracijski profil KRS koji služi kao osnova za dimenzioniranje i procjenu troškova, što nije obuhvaćeno u okviru ovog rada.

3. ZAKLJUČAK

Kolona s razdjelnom stijenkom je jedna od najnaprednijih tipova destilacijske kolone za separaciju komponenata iz pojne smjese, a pomoću koje se može dobiti tri ili više proizvoda visoke čistoće unutar jednog plašta. Ima samo jedan isparivač i kondenzator zbog čega su smanjeni troškovi, a sama razdjelna stijenska je smještena unutar kolone te razdvaja tzv. predfrakcionator od ostalih sekcija kolone. Kolona s razdjelnom stijenkom je mnogo jeftinije izvedbe od klasične destilacijske kolone jer se njezinom upotrebom smanjuju i instalacijska površina te pogonski i investicijski troškovi.

Projektiranje destilacijske kolone s razdjelnom stijenkom nije uvijek jednostavan proces jer ovisi o mnogim čimbenicima, uključujući svojstva komponenti smjese, željene kvalitete proizvoda, kapaciteta kolone i ekonomske održivosti. Imaju šest sekcija unutar kolone što neformalno predstavlja tri kolone unutar jednog plašta. Zbog toga, za razliku od uobičajenih kolona, kod kolone s razdjelnom stijenkom postoji veći broj stupnjeva slobode koje treba uskladiti s velikim brojem varijabli da bi se omogućilo sigurno vođenje procesa. Broj parametara koje treba uskladiti je 12. KRS ima kompleksnu unutrašnju strukturu, stoga se često koriste simulacijski alati kako bi se pomoglo u projektiranju i optimizaciji destilacijskog postupka.

U ovom radu opisan je tijek približnog proračuna destilacijske kolone s razdjelnom stijenkom za tri proizvoda primjenom V_{\min} dijagrama. On daje vizualni prikaz minimalnog protoka pare i protoka destilata koji je potreban za dobivanje određenog iscrpka ključnih komponenata. Primjenom V_{\min} dijagrama mogu se na vrlo jednostavan način procijeniti približne vrijednosti parametara toplinski povezanih kolona koje se onda mogu koristiti za detaljni proračun.

Primjena KRS kolona u industriji je još uvijek relativno mala zbog nepostojanja brze i pouzdane metode dizajniranja, a samo vođenje kolona još nije dovoljno istraženo. Daljnim razvojem bi ova tehnologija u budućnosti mogla napredovati u dizajnu, kontroli i kvaliteti što bi povećalo njezinu primjenu i učinkovitost u različitim industrijama.

4. POPIS OZNAKA

Oznake

<i>A</i>	najlakše hlapljiva komponenta najmanje temperature vrelišta
<i>B</i>	srednje hlapljiva komponenta srednje temperature vrelišta
<i>C</i>	najteže hlapljiva komponenta najviše temperature vrelišta
<i>ABC</i>	trokomponenta smjesa
<i>A</i>	površina, m ²
<i>aP</i>	instalirana specifična površina pakiranja, m ² m ⁻³
<i>B</i>	protok proizvoda dna kolone, kmol h ⁻¹
<i>C</i>	kolona
<i>D</i>	protok destilata, kmol h ⁻¹
<i>D, dc</i>	promjer kolone, m
<i>F</i>	protok pojenja, kmol h ⁻¹
ΔH	promjena entalpije, J
<i>K</i>	koeficijent raspodjele
<i>l</i>	duljina, m
<i>L</i>	protok kapljevine kmol h ⁻¹
<i>m, M</i>	maseni protok, kg h ⁻¹
<i>N</i>	broj ravnotežnih stupnjeva
<i>N</i>	broj proizvoda
<i>n</i>	količina (množina) tvari, mol
<i>p</i>	tlak u sustavu, Pa
<i>P</i>	točka u <i>V</i> min dijagramu
<i>p_i</i>	parcijalni tlak komponente <i>i</i> , Pa
<i>p_{i,0}</i>	parcijalni tlak čiste komponente, Pa
Δp	pad tlaka, Pa
<i>PF</i>	predfrakcionator
<i>q</i>	toplinsko stanja pojenja
<i>r, R</i>	refluksni odnos
<i>R_L</i>	raspodjela kapljevine preko razdjelne stijenke

R_V	raspodjela pare preko razdjelne stijenske
r_{HK}	iscrpak teže ključne komponente
S	entropija, J K ⁻¹
S	protok bočnog proizvoda, kmol h ⁻¹
T	temperatura, °C
ΔT_{lm}	srednja logaritamska razlika temperatura toplog i hladnog fluida u izmjenjivaču topline, K
V	protok pare, kmol h ⁻¹
x	označava molarni udio u kapljevitost fazi
y	označava molarni udio u parnoj fazi
z	označava molarni udio u čitavom sustavu

Grčka slova

α	kut, °
$\alpha_{i,j}$	relativna hlapljivost
ψ	udio kanala za protok pare na stijenci kolone
Θ	rješenje Underwoodove jednadžbe
θ	reaktivnost
θ^*	relativna reaktivnost

Indeksi

ak	područje akumulacije
B	dno kolone
C	kondenzator
e	efektivni
G, V	parna faza
HK	teže hlapljiva ključna komponenta
i, j	komponente
L	kapljevita faza
LK	hlapljivija ključna komponenta

Im	logaritamska srednja vrijednost
min	minimalno
nk	ukupan broj komponentata
p	tlak
R	isparivač
R	sekcija rektifikacije
S	stripirajuća sekcija
sloj	strujanje u sloju punila
T	vrh kolone

Skraćenice

eng.	riječ iz engleskog jezika
DWC, KRS	kolona s razdjelnom stijenkom
FUGK	Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbride sustav jednadžbi
BASF	"Badische Anilin und Soda Fabrik" – njemačka kemijska tvrtka
AIChE	američki institut kemijskih inženjera

5. LITERATURA

1. Beer, E., Destilacija, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa i Kemija u industriji, 2006.
2. Radulović, A., Dinamički model destilacijske kolone s razdjelnom stijenkom za separaciju alkohola, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, 2020.
3. Sander, A., Interna predavanja iz kolegija Toplinsko procesno inženjerstvo. Dostupno na: <https://moodle.srce.hr/2022-2023/course/view.php?id=142196>
4. Rogošić, M., Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi)
5. Jerolimov, M., Projektiranje destilacijskih kolona sa stijenkom za tri proizvoda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, 2017.
6. Cooke, M., Poole, C. F., Wilson, I. D., Adlard, E., R., Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, Edinburgh, Ujedinjeno Kraljevstvo, ožujak 2000., str. 84-102
7. Dejanović, I., Razvoj metode dimenzioniranja kolona s razdjelnom stijenkom (Disertacija), Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2010., str. 14-24, 31-50
8. Lukač, G., Jazbec, J., Crnković, F., Dejanović, I. – Vođenje destilacijske kolone s razdjelnom stijenkom za četiri proizvoda, Kemija u industriji, 67, 2018.
9. Dejanović, I., Matijašević, Lj., Olujčić, Ž., Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling. Chemical Engineering and Processing., 49, 2010., 559–580
10. Dwivedi, D. , Halvorsen, I. J., Skogestad, S. – Control structure selection for four-product Petlyuk column, Chemical Engineering and Processing, 67, 2013., 49-59
11. I.J. Halvorsen, Minimum Energy Requirements Complex Distillation Arrangements. NTNU Dr. ing. Thesis 2001:43.
https://folk.ntnu.no/skoge/publications/thesis/2001_halvorsen/ThesisHalvorsen2001-www.pdf
12. Halvorsen, I. J., Skogestad, S., Minimum Energy Consumption in Multicomponent Distillation. 1. Vmin Diagram for a Two-Product Column, Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003) 596-604
13. Jerolimov, M., napredni destilacijski procesi – pregled i primjena, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, 2015.

14. Ränger, L.M., Robust Initialization of Rigorous Process Simulations of Multiple Dividing Wall Columns via V_{min} Diagrams, 2018., 5-9
15. Novak – Bareković, G., Višestruka stacionarna stanja u destilacijskoj koloni s razdjelnom stijenkom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, 2020.
16. Bilmez, I., Gugo, B., Primjena V_{min} metode u projektiranju toplinski povezanih destilacijskih nizova, Završno izvješće, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, 2022.