

# Projektiranje procesa azeotropne destilacije

---

**Koprivnjak, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:588304>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

PETRA KOPRIVNJAK

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

PETRA KOPRIVNJAK

PROJEKTIRANJE PROCESA AZEOTROPNE DESTILACIJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi povjerenstva:

Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Izv. prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

*Zahvaljujem se svome mentoru, doc. dr. sc. Igoru Dejanoviću, na njegovom stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima i nezamjenjivoj pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Hvala puno mojoj obitelji i prijateljima.*

## SAŽETAK

Azeotropna destilacija ima široku primjenu u kemijskoj procesnoj industriji i petrokemiji za razdvajanje komponenata smjesa s uskim rasponom vrelišta ili azeotropnih sustava. Zbog toga je njihovo projektiranje kompleksno te zahtjeva jako dobro poznavanje termodinamičkih svojstva, samu ravnotežu para – kapljevina (VLE), svojstava smjesa i kemijskih svojstava samih komponenata. U ovom radu, prikazano je projektiranje procesa azeotropne destilacije pomoću okvira sinteza procesa odnosno pristupa u tri koraka. Takav pristup pojednostavljuje projektiranje za bilo koji tip azeotropne destilacije. Naravno, u današnje vrijeme je projektiranje prilično lako uz pomoć računala.

**Ključne riječi:** azeotropna destilacija, ravnoteža para - kapljevina (VLE), okvir sinteza procesa, pristup u tri koraka

## **ABSTRACT**

Azeotropic distillation has wide application in chemical process industry and petrochemistry for separation of components of mixtures with close boiling points or azeotropic systems. Because of all that, their design is complex and requires very good understanding the thermodynamic properties, vapor – liquid equilibrium (VLE), properties of mixtures and chemical properties of the components themselves. This paper shows the design of azeotropic distillation process with process synthesis framework i.e. three – step approach. This approach simplifies the design of any type of azeotropic distillation. Of course, nowadays it is quite easy to design the process with the help of computers.

**Key words:** azeotropic distillation, vapor – liquid equilibrium (VLE), process synthesis framework, three – step approach

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TERMODINAMIČKE OSNOVE DESTILACIJE .....	2
2.1 Vrste otopina.....	2
2.2 Ravnoteža para-kapljevina .....	2
2.2.1 K-vrijednosti .....	3
2.2.2 Modeli za predviđanje ravnoteže para-kapljevina .....	3
2.2.3 Ravnotežni i fazni dijagrami .....	6
3. VRSTE DESTILACIJSKIH PROCESA .....	10
3.1 Šaržna destilacija .....	11
3.2 Kontinuirana destilacija.....	12
4. AZEOTROPNA DESTILACIJA .....	13
4.1 Mapa krivulja destilacije i dijagram područja destilacije.....	14
4.2 Destilacija s promjenom tlaka .....	19
4.3 Homogena azeotropna destilacija .....	20
4.4 Heterogena azeotropna destilacija .....	21
4.5 Ekstraktivna destilacija.....	22
5. PROJEKTIRANJE PROCESA AZEOTROPNE DESTILACIJE .....	25
5.1 Odabir izvedbi procesa .....	25
5.1.1 Određivanje izvedivosti separacije .....	26
5.2 Evaluacija procesnih varijanti približnim proračunima.....	36
5.2.1 Metode temeljene na koncentracijskim profilima.....	37
5.2.2 Metode temeljene na <i>pinch</i> -u .....	37
5.2.3 Hibridne metode.....	38
5.3 Sinteza procesnih shema.....	40

6. ZAKLJUČAK .....	42
7. POPIS SIMBOLA.....	43
8. LITERATURA .....	45
ŽIVOTOPIS .....	46



## 1. UVOD

Destilacija je toplinski separacijski proces razdvajanja kapljevitih smjesa do pojedinačnih komponenti. Separacija se temelji na različitim temperaturama vrelišta, odnosno hlapivosti, komponenti koje želimo razdvojiti. To je jedan od najstarijih i najčešće upotrebljivanih separacijskih procesa, bez obzira na to što ima relativno nisku termodinamičku djelotvornost. S termodinamičkog stajališta, tipična djelotvornost destilacije (omjer minimalnog rada separacije i zbroja minimalnog rada separacije i gubitaka eksergije) iznosi oko 10%, a može se u određenoj mjeri povećati uporabom bočnih kondenzatora ili isparivača te naprednim destilacijskim tehnikama. [1] Općenito je destilacija najjeftiniji i najjednostavniji postupak razdvajanja smjesa na komponente osim ako:

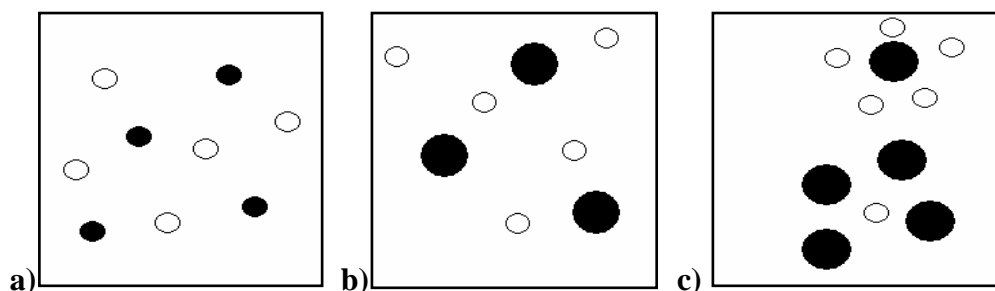
1. je razlika u relativnoj hlapivosti izrazito mala,
2. se mala količina komponente s visokim vrelištem treba odvojiti iz smjese,
3. je jedna od komponenata termički nestabilna,
4. je smjesa vrlo korozivna ili na neki drugi način šteti opremi koju koristimo.

Tada projektiranje procesa destilacije postaje vrlo kompleksno, a pravi primjer toga je projektiranje azeotropne destilacije o kojoj će biti riječ u ovom radu.

## 2. TERMODINAMIČKE OSNOVE DESTILACIJE

### 2.1 Vrste otopina

Opća podjela otopina je na idealne, regularne i neidealne. U idealnim otopinama komponente imaju približno isti parcijalni molarni volumen, odnosno volumen je aditivno svojstvo jer ne dolazi do kontrakcije volumena prilikom miješanja. Raspodjela čestica je nasumična, a čestice jednake veličine, kao što je prikazano na slici 1.a. Za idealne otopine vrijedi Raoultov zakon. Kod regularnih otopina također se javlja nasumična raspodjela čestica, ali su one različitih veličina (slika 1.b), što utječe na njihove interakcije u otopinama. Između čestica u otopinama djeluju slabe međumolekulske sile te za njih ne vrijedi Raoultov zakon. Neidealne otopine imaju raspodjelu čestica koja nije nasumična (slika 1.c). Prilikom određivanja ravnoteže takve otopine dominiraju interakcije između čestica odnosno njihova privlačenja i odbijanja. U takvim otopinama stvaraju se vodikove veze i azeotropi.



Slika 1. Prikaz odnosa veličine i raspodjele čestica u otopinama

- a) Idealne otopine
- b) Regularne otopine
- c) Neidealne otopine

### 2.2 Ravnoteža para-kapljevina

Destilacija se temelji na ravnoteži para-kapljevina pa je njeno poznavanje od velike važnosti za proračun i dimenzioniranje opreme za destilaciju. Općenito, ravnotežu faza opisujemo sljedećim izrazom:

$$y_i = K_i x_i \quad (1)$$

gdje su  $y_i$  odnosno  $x_i$  molni udjeli komponente  $i$  u parnoj, odnosno kapljevitoj fazi, a  $K_i$  je koeficijent raspodjele komponente  $i$  između dviju faza. Ako za komponentu u smjesi vrijedi  $y_i > x_i$ , parna faza dobivena djelomičnim isparavanjem će biti bogatija tom komponentom od

preostale kapljevine. Sve dok vrijedi nejednakost, parna se faza može dalje obogaćivati višekratnim djelomičnim isparavanjem kapljevine i ukapljivanjem dobivene pare. [1]

### 2.2.1 K-vrijednosti

Pri opisivanju ravnoteže kapljevina-para, K-vrijednost, ili konstanta ravnoteže para-kapljevina, je mjera tendencije komponente u smjesi da ispari, a definira se kao:

$$K_i = \frac{\text{mno žinski udio komponente } i \text{ u pari}}{\text{mno žinski udio komponente } i \text{ u kapljevini}} = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

Koeficijent raspodjele se može proračunati na različite načine, ovisno o termodinamičkom vladanju otopine. Najjednostavniji model ravnoteže para-kapljevina predstavlja Raoultov zakon, prema kojem vrijedi:

$$K_i = \frac{p_i^*}{p} \quad (3)$$

gdje je  $p_i^*$  ravnotežni tlak para čiste komponente  $i$ , a  $p$  tlak sustava.

### 2.2.2 Modeli za predviđanje ravnoteže para-kapljevina

Postoje različiti modeli kojima se može opisati ravnoteža kapljevina-para, a u osnovi ih dijelimo na jednadžbe stanja i modele koeficijenta aktivnosti. Za opisivanje neidealnih smjesa, a pogotovo ravnoteže kapljevina-kapljevina kod heterogenih smjesa, potrebno je koristiti neki od modela koeficijenta aktivnosti, kao što su NRTL, UNIQUAC ili UNIFAC. [1]

#### 2.2.2.1 NRTL

NRTL (Non-Random Two-Liquids) jednadžba Renona i Prausnitza proširenje je Wilsonovog koncepta lokalnog sastava. Prema Wilsonu, lokalna koncentracija čestica ovisi o ukupnom sastavu otopine te i o potencijalnim energijama međudjelovanja istovrsnih i raznovrsnih čestica. [1]

Korelacija za procjenu koeficijenta aktiviteta u kapljevini za binarne smjese:

$$\ln y_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4)$$

$$\ln y_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (5)$$

te za višekomponentne:

$$\ln y_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (6)$$

gdje su:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (7)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad (8)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = A_{ji} + \frac{B_{ji}}{T} \quad (10)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (11)$$

Parametar  $\alpha_{ij}$  definira tendenciju slučajne raspodjele komponenata  $i$  i  $j$ . Neovisan je o temperaturi te ovisi o svojstvima molekule. Vrijednosti  $\alpha_{ij}$  leže između 0,20 i 0,47. Kada je  $\alpha_{ij} < 0,426$ , tada egzistiraju dvije nemješljive faze, a kada je  $\alpha_{ij} = 0$  lokalne koncentracije su jednake koncentraciji u masi odnosno komponente u smjesi su sasvim slučajno raspodjeljene. [1]

### 2.2.2.2 UNIQUAC

UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) je korelacija koju uvode Abrams i Prausnitz na temelju koncepta lokalnih koncentracija, ali s većom teorijskom podlogom. U osnovi se nalazi načelo razdvajanja doprinosa. [1] Logaritmi koeficijenta aktivnosti su suma dva člana, kombinatornog i rezidualnog:

$$\ln y_i = \ln y_i^C + \ln y_i^R \quad (12)$$

gdje su

$$\ln y_i^C = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (13)$$

$$\ln y_i^R = q_i \left[ 1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (14)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10 \quad (15)$$

$$\theta = \frac{r_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (16)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (17)$$

### 2.2.2.3 UNIFAC

UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients) je postupak temeljen na postupku doprinosa skupina te je široko primjenjivan postupak za procjenu koeficijenata aktivnosti u kapljevnini. Prvi su ga prikazali Fredeslund, Jones i Prausnitz. [1]

Osnovna ideja modela je primjena postojećih podataka za procjenu ravnoteže faza sustava za koje nema eksperimentalnih podataka o ravnoteži faza. Bitna svojstva postupka su:

1. Značajno smanjenje eksperimentalnih podataka o koeficijentima aktiviteta, potrebnih za proračun parametara interakcije između parova strukturnih skupina u neelektrolitskim sustavima.
2. Upotreba tih parametara za procjenu koeficijenata aktiviteta za ostale sustave koji nisu eksperimentalno obrađeni, ali imaju iste funkcionalne skupine.

Primjena UNIFAC postupka ograničena je na temperature od 275 do 425 K i tlakove do nekoliko bara.

$$\ln y_i = \ln y_i^C + \ln y_i^R \quad (18)$$

gdje je

$$\ln y_i^C = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (19)$$

Za razliku od UNIQUAC postupka, rezidualni član u korelaciji za koeficijent aktivnosti zamijenjen je izrazom koncepta doprinosa skupina:

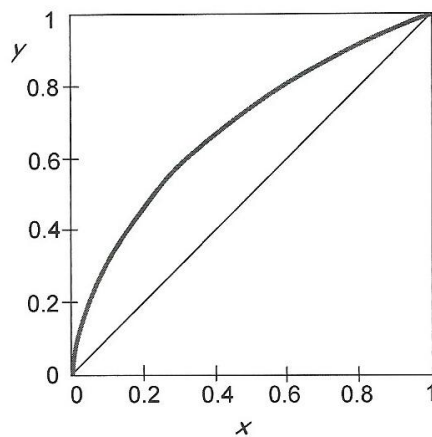
$$\ln y_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (20)$$

gdje je  $\Gamma_k$  rezidualni koeficijent aktivnosti grupe, a  $\Gamma_k^{(i)}$  rezidualni koeficijent aktivnosti skupine  $k$  u referentnoj smjesi koja sadrži samo molekule tipa (i). [1]

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right] \quad (21)$$

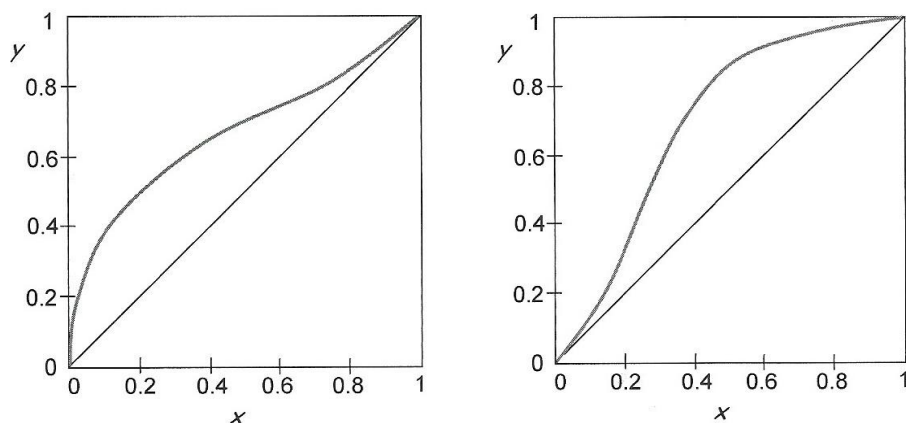
### 2.2.3 Ravnotežni i fazni dijagrami

Ravnotežni dijagrami prikazuju sastav pare u ravnoteži sa kapljevinom, koja nastaje isparavanjem dvokomponentne smjese. Ravnotežna krivulja prikazuje sastave parne i kapljevite faze u ravnoteži, pri stalnom tlaku ili temperaturi. Što je krivulja para-kapljevina udaljenija od ravnotežne krivulje to se smjesa lakše razdvaja. Smjese čije je vladanje blisko idealnom (Slika 2.), lagano se separiraju ukoliko je razlika u vrelištu dovoljno velika. [2]



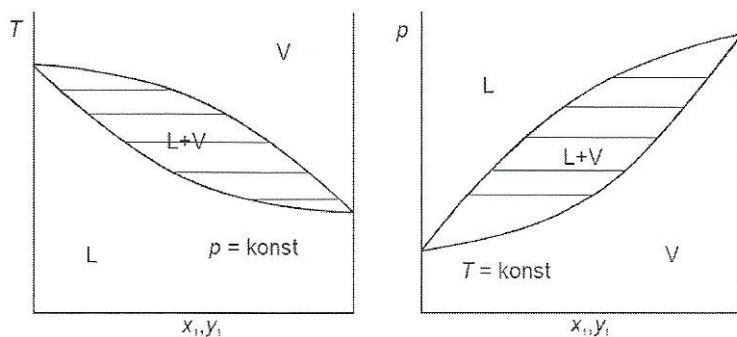
Slika 2. Ravnotežni dijagram idealne smjese

Realne smjese se teže odvajaju destilacijom, a tipičan ravnotežni dijagram prikazan je na (Slika 3.).



Slika 3. Ravnotežni dijagrami realnih smjesa

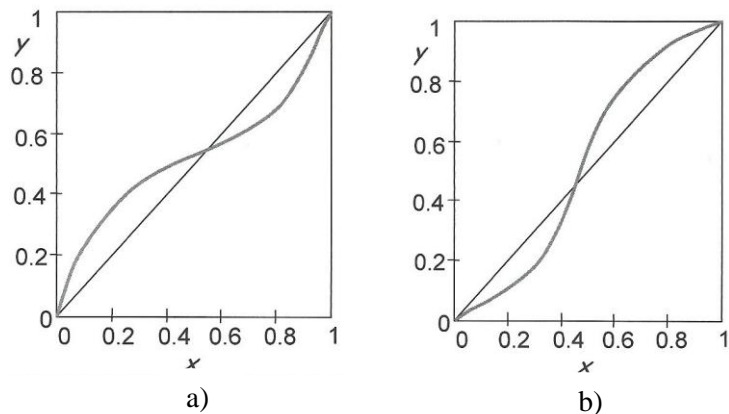
Fazni dijagram je grafički prikaz međusobne ovisnosti dvije od tri varijable binarnih sustava (sastava, temperature i tlaka) uz konstantnu treću. Na Slici 4. prikazan je fazni dijagram zeotropne smjese koju je lako razdvojiti destilacijom. Područje označeno slovom V označava stanje pregrijane pare, a područje označeno slovom L pothlađene kapljevine. Dvofazno područje, nalazi se između krivulja rosišta i vrelišta (L+V). Unutar tog područja ucrtane su vezne linije koje spajaju ravnotežne sustave pare i kapljevine. [1]



Slika 4. Fazni dijagrami zeotropne smjese

Azeotropne smjese nije moguće u potpunosti separirati destilacijom. Uslijed međumolekulskih sila, kod takvih smjesa postoji određeni sastav dvokomponentne smjese, čije je vrelište više ili niže od vrelišta čistih komponenata, a sastav pare je jednak sastavu kapljevine. Na ravnotežnim dijagramima se može vidjeti da ravnotežna krivulja presijeca dijagonalu u točki koju nazivamo azeotropnom točkom. S obzirom na mješljivost komponenata u kapljevitoj fazi, dodatno razlikujemo homogeni i heterogeni azeotrop. Azeotrop je homogen ako postoji jedna kapljevita faza koja je u ravnoteži s parnom fazom, a tipičan ravnotežni dijagram prikazan je na Slici 6. Postoje dvije vrste homogenih azeotropa, na

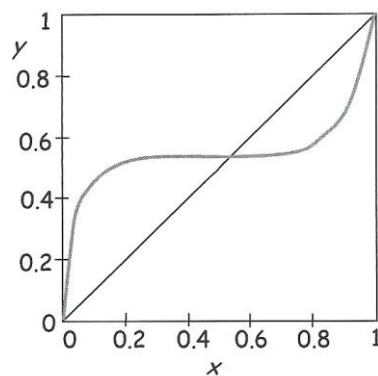
Slici 6.a prikazan je azeotrop s maksimalnim vrelištem dok je na Slici 6.b prikazan azeotrop s minimalnim vrelištem. [2]



Slika 6. Ravnotežni dijagrami homogenih azeotropa

- a) Azeotrop s maksimalnim vrelištem
- b) Azeotrop s minimalnim vrelištem

Ravnotežni dijagram binarne smjese koja tvori heterogeni azeotrop prikazan je na Slici 7. Heterogeni azeotropi imaju plato, odnosno dio ravnotežne krivulje paralelan s x-osi u ravnotežnom dijagramu. Takvu smjesu moguće je separirati pomoću dvije destilacijske kolone jer obično tvore dvije kapljevite faze različitog sastava. Te dvije faze mogu se razdvojiti u gravitacijskom odvajaju na temelju različite gustoće dviju kapljeviti faza. [2]



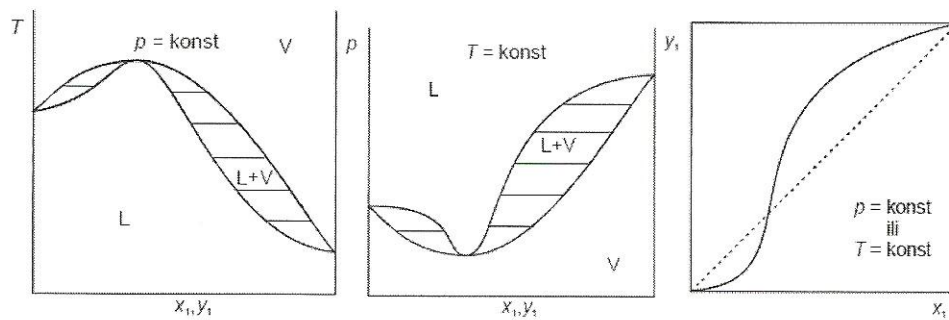
Slika 7. Ravnotežni dijagram heterogenog azeotropa

Idealne i realne smjese su uvijek zeotropne, a neidealne smjese mogu biti zeotropne ili azeotropne. Azeotropne smjese pokazuju odstupanja od Raoultovog zakona, a mogu biti homogene i heterogene. Kada se sastavi faza u ravnoteži ne razlikuju, odnosno  $y_i = x_i$ , sustav se nalazi u singularnoj točki (točka u kojoj funkcija presijeca samu sebe). Skupu singularnih



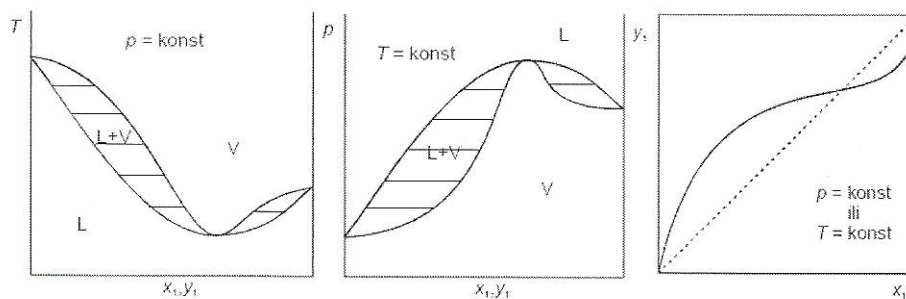
točaka pripadaju čiste komponente. Ako osim svih čistih komponenata smjese nema drugih singularnih točaka u cijelom rasponu sustava, sustav je zeotropan. Takav sustav se može rastaviti na čiste komponente. Ukoliko u sustavu, osim čistih komponenata postoje singularne točke sustava, onda su to azeotropi. Ovisno o broju komponenata razlikujemo: binarni, ternarni ili kvartenarni azeotrop. Azeotropi imaju karakterističnu točku vrelišta koja se naziva azeotropna točka. Azeotropna točka se na dijagramu prepoznaje kao točka u kojoj se dodiruju krivulja rosišta i krivulja vrelišta, a koja ne pripada čistim komponentama. U toj točki, ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze su jednaki. Kod pojave azeotropne točke razlikujemo dvije situacije:

- a) Azeotropna točka ima veću temperaturu vrelišta od bilo koje čiste komponente smjese. To je azeotrop s pozitivnim odstupanjem od Raoultovog zakona, odnosno azeotrop s maksimalnim vrelištem. Primjer takvog sustava prikazan je na Slici 8.



Slika 8. Fazni T-x,y i p-x,y dijagrami; ravnotežni x-y dijagram za azeotropnu smjesu s maksimalnim vrelištem

- b) Azeotropna točka ima manju temperaturu vrelišta od bilo koje čiste komponente u smjesi. Taj azeotrop ima negativno odstupanje od Raoultovog zakona te se naziva azeotropom s minimalnim vrelištem. Primjer takvog sustava prikazan je na Slici 9.



Slika 9. Fazni T-x,y i p-x,y dijagrami; ravnotežni x-y dijagram za azeotropnu smjesu s minimalnim vrelištem

Azeotropi s maksimalnim vrelištem su rijetki. Prilikom destilacije azeotropa s maksimalnim vrelištem, azeotrop je uvijek proizvod dna. Destilat je komponenta s višim vrelištem ako je množinski udio komponente s nižim vrelištem mali. Ako je množinski udio komponente s višim vrelištem mali tada je destilat komponenta s višim vrelištem.

Kriteriji za nastajanje azeotropa s maksimalnim vrelištem prikazani su jednadžbama 23 i 24:

$$\gamma_1 = 1,0; \gamma_2^\infty < 1,0 \quad (23)$$

i

$$\frac{\gamma_2^\infty}{\gamma_1} < \frac{p_1^0}{p_2^0} \quad (24)$$

$\gamma^\infty$  je aktivitet komponente kod beskonačnog razrjeđenja, a komponenta 2 je hlapivija.

Pri destilaciji azeotropa s minimalnim vrelištem, ako je množinski udio hlapivije komponente u pojnoj smjesi mali, destilat je azeotropna smjesa, a proizvod dna komponenta s nižim vrelištem. Ukoliko je množinski udio teže hlapivije komponente u pojnoj smjesi mali tada je proizvod dna lakše hlapiva komponenta.

Kriterij za nastajanje azeotropa s minimalnim vrelištem prikazani su jednadžbama 25 i 26.

$$\gamma_1 \geq 1,0; \gamma_2 \geq 1,0 \quad (25)$$

i

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} > \frac{p_2^0}{p_1^0} \quad (26)$$

za  $x_1 < x_{\text{azeotrop}}$ .

### 3. VRSTE DESTILACIJSKIH PROCESA

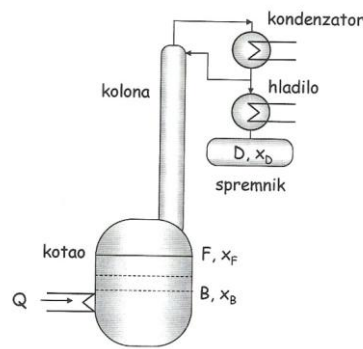
S obzirom na način kako se provode, destilacijski procesi se dijele na šaržne i kontinuirane procese. Kod šaržne destilacije, cijelo pojenje (šarža) se unese u isparivač (eng. *pot*) kolone te se provodi destilacija do minimalnog volumena (najčešće do razine u isparivaču pri kojoj je mješalo još uvijek uronjeno u kapljevinu). Proizvodi se slijedno odvajaju kao destilat. Nakon što je postignuta željena separacija, u kolonu se unosi nova količina pojne smjese. Kod kontinuirane destilacije, pojenje se stalno unosi u kolonu tijekom rada, a produkti se također kontinuirano odvođe iz kolone. [2]

### 3.1 Šaržna destilacija

Šaržna destilacija ne koristi se u tolikoj mjeri kao kontinuirana, ali ima važnu ulogu u kemijskoj procesnoj industriji. Posebnu važnost ima u industriji finih kemikalija te farmaceutske industriji. [1]

Obično se koristi kada:

1. sastav smjese koja se treba separirati jako varira,
2. separaciju treba rjeđe provesti (npr. pilotna postrojenja),
3. količina materijala, koja se treba separirati, relativno mala,
4. glavni produkt sadrži relativno male količine lakih ili teških nečistoća.



Slika 10. Shema destilacijskog uređaja za šaržnu destilaciju

Šaržna destilacija (shema prikazana na Slici 10.) se provodi s refluksom ili bez njega (konstantni ili promjenjivi omjer refluksa). Refluks je dio vršnog produkta koji se nakon kondenzacije vraća u destilacijsku kolonu. Refluks osigurava bolji kontakt između parne i kapljevite faze te dovodi do veće učinkovitosti separacije. Destilacija bez refluksa naziva se jednostupanjska ili diferencijalna destilacija. Kod nje kontaktne tijela nisu potrebna: para koja se stvara u isparivači se ukapljuje u kondenzatoru i sakuplja u prihvatnoj posudi destilata. Takva destilacija ima učinak jednog ravotežnog stupnja. Prva para koja napušta kolonu je bogatija na lakše hlapivoj komponenti. Kako se proces nastavlja, šarža preostala u isparivaču postaje sve siromašnija na lakše hlapivoj komponenti i bogatija na teže hlapivoj. Para koja napušta kolonu, također je sve bogatija na teže hlapivoj komponenti i destilat u prihvatnoj posudi sve se više obogaćuje teže hlapivom komponentom. Šaržna destilacija s konstantnim omjerom refluksa vrlo je slična jednostupanjskoj destilaciji. Destilat i ostatak mijenjaju sastav tijekom destilacije. Početni destilat sadrži najvišu koncentraciju lakše komponente te se tijekom destilacije obogaćuje na težoj komponenti. Zbog utjecaja refluksa, brzina promjene koncentracije je manja nego kod jednostavne. [1]

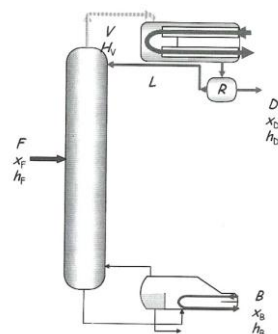
Šaržnom destilacijom s promjenjivim omjerom refleksa dobivamo destilate s konstantnim udjelom odabrane komponente. Ako je pri destilaciji količina isparavanja konstantna, a omjer refleksa raste, količina destilata opada. Šaržna kolona mora neko vrijeme raditi s totalnim refleksom, prije nego se počinje odvoditi produkt, kako bi se duž kontaktnih tijela u koloni formirao odgovarajući koncentracijski profil. Taj proces se naziva uravnoteženje, a osigurava početak odvajanja specificiranog proizvoda odnosno destilata željenog sastava. Vrijeme uravnoteženja je vrlo važno za dva slučaja – prilikom separacija komponenata malih relativnih hlapivosti (blizu jedinici) i separacijom smjese kod koje neki drugi faktori, npr. količina šarže, utječu na to vrijeme. [1]

### 3.2 Kontinuirana destilacija

Kontinuirana destilacija se vrlo često koristi u industriji te kemijskim postrojenjima (Slika 11.). To je stacionaran separacijski proces u kojem se pojava smjesa kontinuirano uvodi u destilacijsku kolonu, a odvojene frakcije se također kontinuirano odvođe iz kolone. Razlikujemo više vrsta procesa destilacije:

- s obzirom na sastav pojenja: razdvajanje dvokomponentne ili višekomponentne smjese
- prema broju produkata: dva produkta ili više
- rad uz pomoćnu komponentu: ekstraktivna ili azeotropna destilacija
- prema izvedbi unutrašnjosti kolone: plitice ili punila

Ako ima više frakcija destilata, svaki se izlaz proizvoda iz destilacijske kolone nalazi na drugačijoj visini, ovisno o temperaturi vrelišta proizvoda. [1]



Slika 11. Shema destilacijskog uređaja za kontinuiranu destilaciju

U ovom radu, govorit će se samo o kontinuiranim procesima destilacije azeotropnih smjesa.

#### 4. AZEOTROPNA DESTILACIJA

Azeotropna destilacija je destilacija koja primjenjuje specifično ponašanje azeotropne smjese za postizanje željene separacije. Ako već izvorna smjesa ne tvori azeotrop, azeotropno ponašanje postiže se uvođenjem nove komponente u smjesu, koja će s komponentama smjese dati azeotrop. [1]

Postoji više različitih vrsta azeotropne destilacije. Najosnovnija podjela je na destilaciju uz dodatak pomoćne tvari u smjesu ili uz promjenu tlaka.

Kod azeotropne destilacije uz pomoć dodatka pomoćne tvari razlikujemo:

1. Destilaciju uz pomoć soli, kod koje pomoćna komponenta disocira na ione i mijenja kemijske potencijale prisutnih komponenata te time i sastav azeotropa.
2. Heterogenu azeotropnu destilaciju, gdje pomoćna tvar uzrokuje pojavu heterogenog azeotropa. Vrelište novog azeotropa mora biti niže od vrelišta azeotropa koji je potrebno razdvojiti da bi separacija bila izvediva.
3. Homogenu azeotropnu destilaciju gdje pomoćna tvar ne uzrokuje raslojavanje kapljevine.
4. Katalitičku (reakcijsku) destilaciju kod koje pomoćna tvar sudjeluje u povratnim kemijskim reakcijama zajedno s jednom ili više drugih prisutnih komponenata (ili djeluje kao katalizator reakcije), čime se premošćuje azeotropna točka.

Pri homogenoj azeotropnoj destilaciji u sustav se dodaje pomoćna komponenta, čije vrelište mora biti niže ili između vrelišta zadanih komponenti. Pomoćna komponenta tvori azeotrop s jednom od komponenti te taj azeotrop ima najniže vrelište u sustavu. Teže hlapiva komponenta pojne smjese izdvaja se kao produkt dna prve kolone, a lakše hlapiva komponenta izdvaja se kao destilat u drugoj koloni. Kod heterogene azeotropne destilacije koristi se trofazna ravnoteža para-kapljevina-kapljevina (VLL) za separaciju. Kod ove vrste destilacije dolazi do formiranja dvije kapljevite faze koje se odvajaju u taložniku.

Azeotropna destilacija uz pomoć promjene tlaka (eng. *pressure swing distillation*) iskorištava svojstvo azeotropa da se mijenja njihov sastav s promjenom tlaka. Ona je izvediva ako se sastav azeotropa mijenja za barem 5% (poželjno je 10% i više) u području promjene tlaka (ne većem od 10 bar). [1]

## 4.1 Mapa krivulja destilacije i dijagram područja destilacije

Najjednostavniji oblik destilacije je isparavanje. Para nastala isparavanjem je u ravnoteži s neisparenom kapljevino. Kako je para bogatija na hlapivijim komponentama, sastav i temperatura vrelišta preostale kapljevine s vremenom se mijenjaju, odnosno kapljevina se obogaćuje na teže hlapivim komponentama, a temperatura vrelišta raste. [1]

Krivulja destilacije je krivulja koja prikazuje promjenu sastava kapljevine tijekom jednostavne šaržne destilacije te se može opisati s:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad \text{za } i = 1 \dots C - 1 \quad (27)$$

gdje su  $x_i$  i  $y_i$  sastavi kapljevite i parne faze u ravnoteži,  $C$  broj komponentata u smjesi i  $\xi$  bezdimenzijsko vrijeme.

Mapa krivulja destilacije (MKD) dobiva se promjenom početnog sastava i ekstrapolacijom jednadžbe (27). Ne sadrži podatke o relativnoj hlapivosti te je iz nje teško odrediti težinu separacije. MKD se može izračunati za smjesu bilo kojeg broja komponenti, ali se grafički može prikazati za smjesu s najviše četiri komponente. Za binarne smjese dovoljan je T-x,y dijagram. Za ternarne smjese sastavi kapljevite faze prikazuju se grafički u obliku trokuta. Sustavi s četiri komponente prikazuju se u obliku tetraedra. Vrhovi trokuta (tetraedra) predstavljaju čiste komponente. Bilo koji binarni, ternarni ili kvaterni azeotrop predstavljen je točkom na rubu stranica (binarni), plohi (ternarni) ili u unutrašnjem prostoru (kvaterni). [1]

Svojstva krivulja destilacije, koje su sumirali Doherty i Perkins:

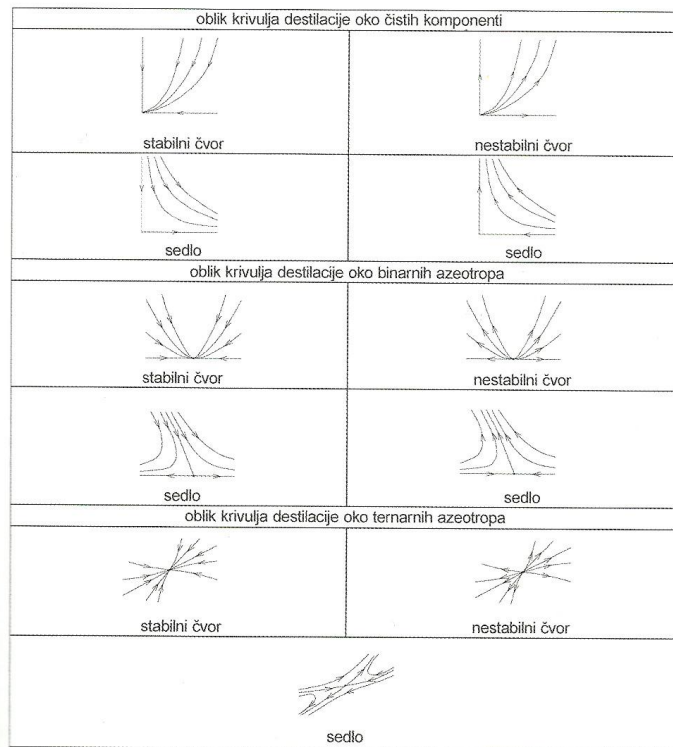
1. Nezavisna varijabla  $\xi$  je bezdimenzijsko vrijeme. To je linearna monotono rastuća funkcija vremena definirana u intervalu  $(0, \infty)$ .
2. Singularne točke jednadžbe (27) su čiste komponente, binarni i ternarni azeotropi.
3. Singularne točke jednadžbe (27) su ili sedla ili čvorovi (stabilni ili nestabilni). Da li je točka sedlo ili čvor (stabilan ili nestabilan), ovisi o obliku krivulja destilacije u okolini singularne točke i smjera promjene temperature.
4. Promjena sastava  $x(\xi)$  uvijek prati promjena temperature.

Pravila za konstrukciju MKD-a koja postavljaju također Doherty i Perkins, za trokomponentnu smjesu:

1. Na trokutnom dijagramu ucrtaju se binarni azeotropi na pripadajuće stranice trokuta i ternarni (ako ih ima) unutar trokuta.
2. Na svaki rub trokuta ucrtaju se strelice u smjeru porasta temperature.
3. Ako nema ternarnih azeotropa, ucrtaju se granice područja spajajući parove binarnih azeotropa i/ili binarne azeotrope i vrhove trokuta s čistim komponentama.
4. Na ucrtane granice postavljaju se strelice u smjeru porasta temperature i zatim se ucrtaju krivulje destilacije.
5. Ako vrelište ternarnog azeotropa nije ni najviša ni najniža temperaturna točka sustava, azeotrop je sedlo, ucrtaju se granične linije koje spajaju točke čistih komponentata ili binarnih azeotropa s ternarnim azeotropom. Na granične linije ucrtaju se strelice za smjer porasta temperature.
6. Ako ternarni azeotrop ima najviše ili najniže vrelište u sustavu, azeotrop je čvor (stabilan ili nestabilan), ternarni azeotrop se spoji s točkama čistih komponentata i binarnim azeotropima i ucrtaju strelice smjera porasta temperature.

Pošto su ta pravila općenita, najčešće daju i više različitih MKD-a. Stoga moramo imati i kriterije za odbacivanje MKD-a:

1. Granice područja destilacije se presijecaju.
2. Oko točaka čistih komponentata, binarnih i ternarnih azeotropa javljaju se oblici krivulja koji nisu prikazani na slici 12.
3. Narušene su topološke jednadžbe Dohertyja i Perkinsa.

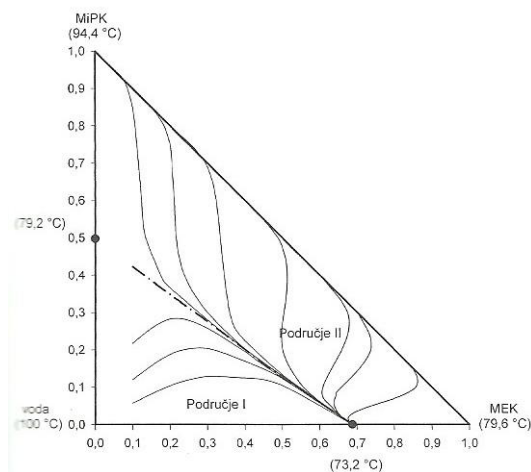


Slika 12. Oblici krivulja destilacije oko vrhova čistih komponenata, binarnih i ternarnih azeotropa

Kod sustava koji tvore azeotrope krivulje destilacije započinju i završavaju u različitim točkama i sustavi imaju više područja destilacije. Granice područja započinju i završavaju u singularnim točkama. Sve čiste komponente i azeotropi leže na granicama područja destilacije. U svakom području točka najhlapivijeg sastava (komponenta najnižeg vrelišta, azeotrop s minimalnim vrelištem) je ishodište krivulja destilacije te se naziva čvorom niskog vrelišta. Točka sastava s najvišim vrelištem (komponenta ili azeotropi s maksimalnim vrelištem) u kojoj završavaju krivulje destilacije naziva se čvor visokog vrelišta. Sve ostale točke, čiste komponente ili azeotropi su sedla. Granice područja uvijek počinju ili završavaju u sedlu azeotropa, nikad u sedlu čiste komponente. [1]

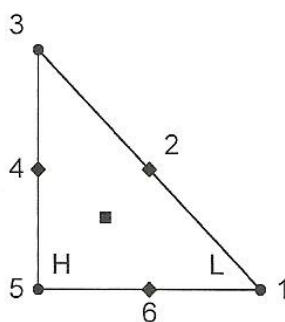
Metil-etil-eton (MEK) i metil-izopropil-eton (MiPK) s vodom čine azeotrope s minimalnim vrelištem koje povezuje granica područja destilacije i čini da sustav ima dva područja destilacije, kao što se vidi iz slike 13. Čvor visokog vrelišta područja 1 je voda, a čvor niskog vrelišta je azeotrop MEK - voda. U području 2, čvor niskog vrelišta je azeotrop MEK – voda, a čvor visokog vrelišta MiPK. [1]





Slika 13. Mapa krivulja destilacije sustava metil-etil-keton – metil-izopropil-keton - voda

Mapa krivulja destilacije može se nacrtati na temelju eksperimentalnih podataka ili izračunati, ali značajnije podatke o ponašanju sustava mogu se dobiti iz pojednostavljenih dijagrama načinjena samo na temelju vrelišta čistih komponenata i azeotropa odnosno dijagrama područja destilacije (DPD). Zbog jednostavnosti, sastav azeotropa u DPD-u je ekvimolarnan, granice područja su pravci, a strelicama je pokazan smjer porasta temperature. Više je načina označavanja DPD-a. Seader [3] raspoređuje komponente ovim redom: najteža komponenta (H) stavlja se u donji lijevi kut, najlakša (L) u donji desni i komponenta sa srednjim vrelištem (I) u ugao na vrhu trokuta (slika 14.). [1]



Slika 13. Shema kodiranja DPD-a prema Seaderu

Svaki čvor je označen brojem. Pozicije 2,4,6 su binarni azeotropi, a pozicija 7 je ternarni azeotrop. Ako azeotrop ne postoji broj se izostavlja.

Na taj je način, redosljedom brojeva pozicija po rastućem vrelištu, postavljen temperaturni profil.

MKD i DPD su dobri alati za razumijevanje rada kontinuiranih i šaržnih destilacijskih kolona. Njihova primjena obuhvaća:

1. Vizualizaciju promatranog sustava. Dakle, lokaciju granica područja destilacije, azeotropi, mogući produkti i njihov sastav.
2. Ocjenu laboratorijskih podataka. Postojanje i mjesto sedla azeotropa te kontrola termodinamičke konzistentnosti podataka.
3. Sintezu procesa. Postavljanje koncepta separacije, procesna shema novog procesa ili izmjena postojeće sheme.
4. Modeliranje procesa. Identifikacija neprovedivih ili problematičnih specifikacija koje mogu biti uzrok problema pri konvergenciji ili razlog da se ne može postići konvergencija. Određivanje početnih podataka radnih parametara kolone uključujući mjesto pojne plitice, broj plitica po sekcijama, omjer refluksa i sastav produkta.
5. Postavljanje i analiza sustava za vođenje. Analiza bilance tvari i profila koncentracija i temperature kao osnova za postavljanje sustava vođenja procesa.
6. Uklanjanje problema pri radu kolone. Analiza uzroka lošeg rada kolone. Kontrola profila sastava i praćenje tragova nečistoća.

Bilanca tvari kontinuirane destilacije u trokutnom dijagramu (MKD ili DPD) prikazana je pravcem koji spaja pripadajuće sastave produkata i prolazi kroz točku sastava pojenja. Ukupni protoci računaju se inverznim pravilom poluge (omjer suprotnog kraka i ukupne duljine dužine). Također, postoje i ograničenja za linije bilance tvari:

1. sastav produkta dna, destilata i pojenja mora ležati na pravcu
2. sastav produkta dna i destilata mora ležati na istoj krivulji destilacije

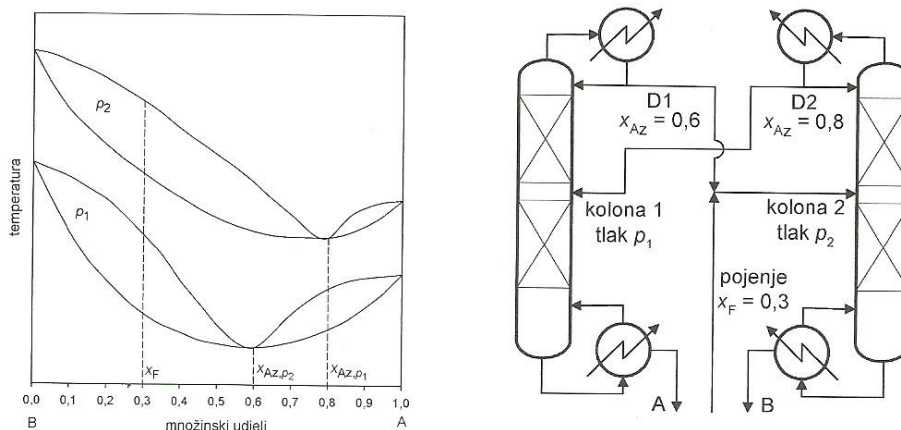
Doherty i Caldarola postavljaju moguće načine separacije binarne smjese u području destilacije:

1. uvođenje dodatne pomoćne tvari koja neće stvoriti granicu područja između komponenata koje se žele razdvojiti – homogena azeotropna destilacija
2. uvođenje komponente koja će stvoriti granicu područja između komponenata koje se želi odvojiti i zatim tu granicu pomaknuti u željenom smjeru, radom kolone pod drugim tlakom – azeotropna destilacija s promjenom tlaka

3. Dodana komponenta formira heterogeni azeotrop i za prijelaz iz jednog u drugo područje destilacije koristi se separacija dvofazne smjese kapljevina – kapljevina – heterogena azeotropna destilacija [1]

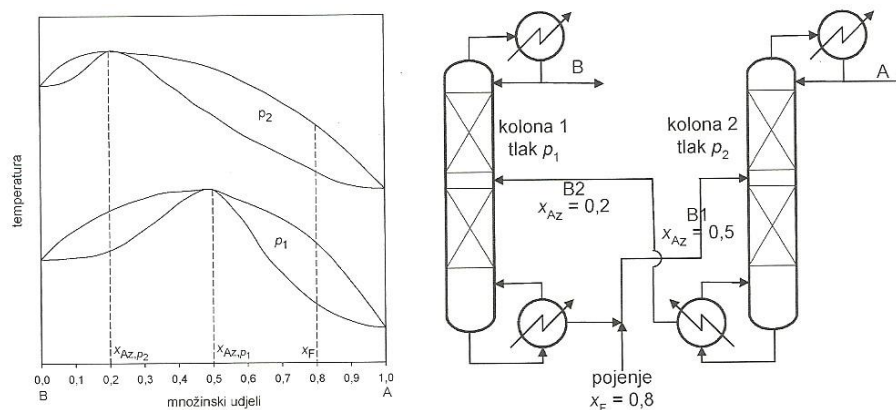
## 4.2 Destilacija s promjenom tlaka

*Pressure-swing* destilacija (destilacija uz promjenu tlaka) koristi svojstvo da se sastav mnogih azeotropa mijenja s tlakom. Separacija se izvodi na dva različita tlaka ili jednostavnim mijenjanjem tlaka dok azeotrop ne nestane. Kod azeotropa s minimalnim vrelištem (slika 15.), produkt dna je čista komponenta, a destilat azeotrop s minimalnim vrelištem, u koloni na višem tlaku. Pojenje kolone na nižem tlaku je destilat kolone na višem tlaku, odnosno azeotrop s minimalnim vrelištem. Produkt dna te kolone je čista komponenta, a destilat azeotrop. Povećan je utrošak energije te su potrebna veća ulaganja (veći promjeri kolona) jer se obje azeotropne smjese odvođe kao destilat na vrhu kolone. [1]



Slika 15. Destilacijska shema pressure – swing azeotropne destilacije kod azeotropa s minimalnim vrelištem

Kod azeotropa s maksimalnim vrelištem (slika 16.) , shema separacije je slična kao kod azeotropa s minimalnim vrelištem osim što se čiste komponente izdvajaju na vrhu kolone kao destilat.



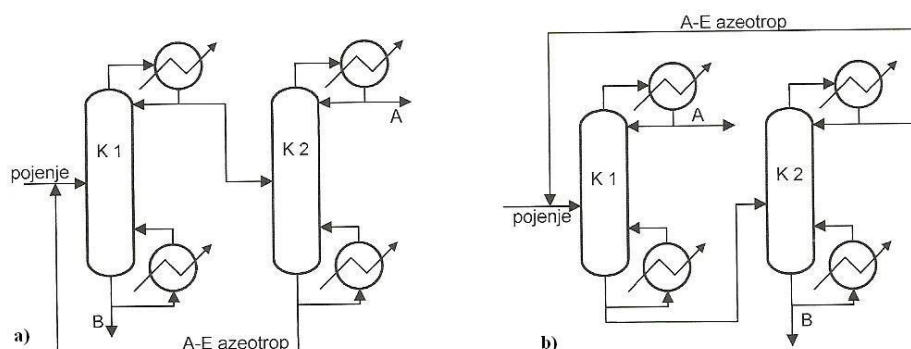
Slika 16. Destilacijska shema pressure – swing azeotropne destilacije kod azeotropa s maksimalnim vrelištem

Općenito je separacija izvediva ukoliko se sastav azeotropa mijenja za barem 5% (poželjno 10% i više) u području promjene tlaka koji ne smije biti veći od 10 bar.

Ukoliko je binarni azeotrop, koji se želi razdvojiti, neosjetljiv na promjenu tlaka potrebno je dodati treću komponentu. Ako ta treća komponenta ne stvara nove granice i ne dijeli separaciju izvornih komponentata u različita područja destilacije, tada se primjenjuje homogena azeotropna destilacija, u kolonama pri istom tlaku. Ako dodana komponenta čini sustav s područjima destilacije čije se granice mijenjaju s promjenom tlaka, pritom je binarni azeotrop neosjetljiv na promjenu tlaka, ograničenja koja postavljaju granice područja destilacije moguće je prevladati radom na dva nivoa tlaka. [1]

### 4.3 Homogena azeotropna destilacija

Homogena azeotropna destilacija je destilacija kod koje je potrebno dodati treću, dodatnu tvar smjesi koju je potrebno razdvojiti. Ta dodatna komponenta je potpuno mješljiva s izvornim komponentama.



Slika 17. Destilacijska shema homogene azeotropne destilacije

- a) Azeotrop s minimalnim vrelištem
- b) Azeotrop s maksimalnim vrelištem

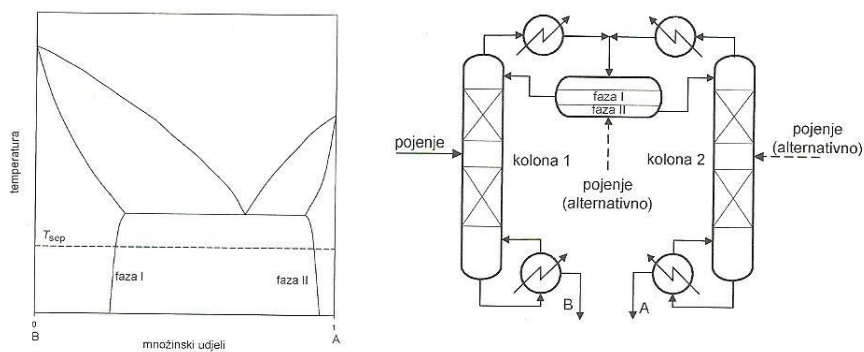
Ukoliko se želi napraviti separacija azeotropne smjese AB s minimalnim vrelištem (slika 17.a), potrebno je odabrati dodatnu komponentu E koja ima najniže vrelište ili vrelište između vrelišta izvornih komponenata te čini azeotrop s minimalnim vrelištem s izvorno teže hlapivom komponentom, u ovom slučaju komponentom B ili ternarni azeotrop s minimalnim vrelištem. U svim tim slučajevima dodavanjem treće komponente teže hlapiva komponenta izvorne smjese (B) izdvaja se kao produkt dna prve kolone, a lakše hlapiva komponenta izvorne smjese (A) izdvaja se kao destilat u drugoj koloni. [1]

Za azeotrope s maksimalnim vrelištem (slika 17.b), dodana komponenta E treba stvarati azeotrop s minimalnim vrelištem s izvornom komponentom višeg vrelišta (B) ili azeotrop s maksimalnim vrelištem s izvornom komponentom nižeg vrelišta (A). U svim slučajevima, izvorna komponenta s nižim vrelištem izdvaja se kao destilat u prvoj koloni, dok se izvorna komponenta s višim vrelištem izdvaja kao produkt dna druge kolone. [1]

Poprilično je teško ispuniti kriterij da dodana komponenta ima vrelište između vrelišta izvornih komponenata kod azeotropa s minimalnim vrelištem jer to znači da će imati vrelište blisko vrelištima obje izvorne komponente, što će u najboljem slučaju stvarati *pinch* zonu, ako ne i azeotrope. U slučaju zahtjeva da treća komponenta stvara azeotrop s maksimalnim vrelištem s izvornom komponentom, kako su azeotropi s maksimalnim vrelištem relativno rijetki, nalaženje prikladne treće komponente može biti teško. [1]

#### **4.4 Heterogena azeotropna destilacija**

Heterogena azeotropna destilacija je destilacija kod koje se također kao i kod homogene dodaje treća komponenta koja zatim formira heterogeni azeotrop s jednom od izvornih komponenata. Koristi trofaznu ravnotežu para – kapljevina – kapljevina (VLL). Ukoliko se radi o heterogenom azeotropu s minimalnim vrelištem (slika 18.) pojenje se uvodi u prvu kolonu u kojoj se na dnu izdvaja teže hlapiva komponenta (B), a destilat je azeotrop koji se nakon kondenzacije razdvaja na dvije faze u separatoru. Lakša faza s većim udjelom teže hlapive komponente (B) vraća se u kolonu kao refluks, a teža faza uvodi se u kolonu 2 kao pojenje. U koloni 2 produkt dna je lakše hlapiva komponenta (A), a destilat azeotrop koji se nakon kondenzacije uvodi u separator da bi se odvojile dvije kapljevite faze. Refluks kolone 2 je teža kapljevina iz separatora. [1]



Slika 18. Heterogena azeotropna destilacija

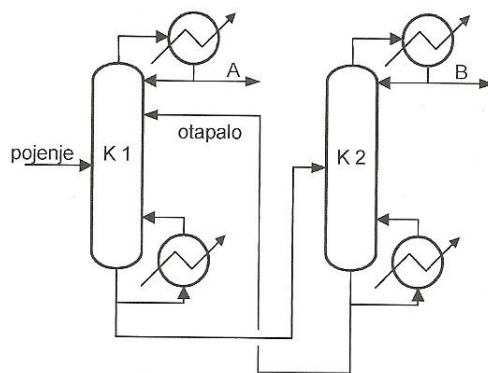
Odabir dodatne, treće komponente vrlo je ključan za proces. Svaki autor ima svoje kriterije i postupke za odabir komponente. Stichlmair je sa suradnicima sumirao kriterije te prema tome:

1. Ako binarna smjesa ima azeotrop s visokim vrelištem, dodana komponenta mora:
  - a) imati najviše vrelište
  - b) formirati novi binarni azeotrop s visokim vrelištem s jednom od komponenata
2. Ako binarna smjesa ima azeotrop s niskim vrelištem dodana komponenta treba:
  - a) imati najniže vrelište
  - b) formirati novi binarni azeotrop s niskim vrelištem s jednom od komponenti [1]

## 4.5 Ekstraktivna destilacija

Ekstraktivna destilacija je proces parcijalnog isparavanja u prisutnosti topivog otapala visokog vrelišta. Otapalo se dodaje azeotropnoj ili neazeotropnoj smjesi da promijeni hlapivost komponenata, bez stvaranja azeotropa. Ovaj tip destilacije primjenjuje se u petrokemijskoj i kemijskoj industriji za separaciju spojeva s bliskim vrelištem ili azeotropa kod kojih je obična destilacija preskupa ili neprovediva te za dobivanje produkata koji stvaraju sedla u MKD. [1]

Destilacija se odvija u dvije kolone kao što je prikazano na Slici 19. Prva kolona, ekstraktivna kolona, ima dva pojenja u kojoj se kao destilat dobiva lakše hlapiva komponenta. U drugoj koloni, koloni za rekuperaciju, odvija se rekuperacija otapala kao produkta dna, a teže hlapiva komponenta je destilat. [1]



Slika 19. Shema ekstrakativne destilacije

Odvijanje procesa je vrlo jednostavno. Komponente A i B ili stvaraju azeotrop s minimalnim vrelištem ili imaju vrlo bliska vrelišta. Treća komponenta, odnosno otapalo, uvodi se u ekstrakativnu kolonu nekoliko stupnjeva ispod vrha, ali iznad pojenja. Otapalo ima znatno više vrelište od ostalih komponenata te je njegova koncentracija u kapljevitini relativno visoka uzduž cijele kolone. Lakše hlapiva komponenta, komponenta A, izdvaja se kao čista komponenta. Pošto je otapalo praktički nehlapivo pod uvjetima ekstrakcijske kolone, dovoljno je samo nekoliko stupnjeva iznad dovoda otapala da se otapalo izdvoji iz destilata. Teže hlapiva komponenta, komponenta B i otapalo su produkti dna ekstrakativne kolone te se uvode u kolonu za rekuperaciju gdje se komponenta B izdvaja kao destilat. Otapalo je produkt dna te se vraća u ekstrakativnu kolonu. [1]

Ekstraktivna destilacija, temelji se na selektivnom djelovanju otapala na izvorne komponente mijenjajući njihove koeficijente aktivnosti u kapljevitofazi tako da se njihova relativna hlapivost poveća. Da se to postigne, potrebna je velika koncentracija otapala u kapljevitofazi i:

1. Otapalo mora imati selektivno djelovanje na komponente izvorne smjese,
2. Otapalo ima više vrelište od teže hlapive komponente izvorne smjese tako da je u radnim uvjetima ekstrakativne kolone relativno nehlapivo. Dakle, najvećim dijelom je u kapljevitofazi,
3. Otapalo ne smije stvarati azeotrope s komponentima izvorne smjese.

Izbor otapala ima najveći utjecaj na ekonomičnost ekstrakativne destilacije. Najčešći pristup kod odabira otapala je napraviti kratku listu potencijalnih otapala na temelju jednostavnih postupaka izbora. Nakon toga, potrebno je provesti osnovne proračune i simulacije koje daju odgovore koje je otapalo najprikladnije. Izbor se odvija u dva dijela:

**1) Identifikacija funkcionalne skupine ili skupine spojeva čija svojstva su takva da bi mogla imati željeni selektivni utjecaj na ključne komponente u smjesi,**

- Homologni niz

Komponente homolognog niza imaju tendenciju stvaranja idealnih otopina te postoji mala vjerojatnost da će doći do stvaranja azeotropa. Zato je potrebno odabrati otapala iz homolognog niza s visokim vrelištem i za laku i za tešku komponentu izvorne smjese.

- Robbinsova tablica

1980.godine Robbins je napravio tablicu iz koje su vidljiva očekivana odstupanja od Raoultova zakona zbog interakcije skupina. Iz tablice se odaberu kandidati za otapala koji će dati pozitivno (ili bez odstupanja) od Raoultova zakona za komponentu koju se želi izdvojiti u destilatu ekstraktivne kolone i negativno odstupanje (ili bez odstupanja) za drugu komponentu.

- Svojstva H-veze

Kandidati za otapalo izabiru se iz skupina za koje je vjerojatno da će stvoriti H- veze s komponentom koja se želi izdvojiti na dnu kolone ili dovodi do kidanja H-veza za komponentu koja se želi izdvojiti kao destilat.

- Polarnost

Odabrati kandidate za otapalo iz kemijskih skupina koji su polarniji ili manje polarni od komponenti izvorne smjese.

**2) Identifikacija pojedinačnih kandidata za otapalo**

- Vrelište

Treba odabrati samo spojeve čije je vrelište najmanje 30 – 40°C više od vrelišta ključnih komponenti izvorne smjese kako bi se osigurala relativna nehlapivost otapala tako da najvećim dijelom bude u kapljevitaj fazi u koloni. Uz takvu razliku temperatura vrelišta otapalo neće stvarati azeotrope s ostalim komponentama u smjesi.

- Selektivnost kod beskonačnog razrjeđenje

Potrebno je rangirati kandidate za otapalo prema selektivnosti kod beskonačnog razrjeđenja. Selektivnost kod beskonačnog razrjeđenja definirana je kao omjer koeficijenata aktivnosti kod beskonačnog razrjeđenja dvije ključne komponente u otapalu.

- Eksperimentalno određivanje relativne hlapivosti

Eksperimentalno se određuje relativna hlapivost iz omjera 1:1 ključnih komponenata i 1:1 do 3:1 omjera otapalo – ključna komponenta. [1]



## 5. PROJEKTIRANJE PROCESA AZEOTROPNE DESTILACIJE

Projektiranje procesa azeotropne destilacije je kompleksan zadatak zbog raznolikosti opcija i ograničenja kod razdvajanja. Projektiranje se svodi na odabir individualnih separacijskih koraka, uključujući moguće izbore pogodnih pomoćnih tvari (eng. *entrainer*) i projektiranje svih tokova procesa s neizbježnim strukturama tokova recirkulacije. [4]

Marquardt predlaže pristup sinteze procesa (eng. *Process synthesis framework*) pri projektiranju procesa separacije azeotropa. Njegov pristup u tri koraka započinje sa korakom odabira mogućih izvedbi procesa, koje slijedi evaluacija u dva koraka. [4]

Pristup u tri koraka za dizajn procesa separacije azeotropnih smjesa:

1. Odabir izvedbi procesa:
  - polazište je poznavanje svojstava smjese
  - odabir izvedbi procesa na temelju iskustva
  - generiranje stabla varijanti (eng. *Tree of variants*)
2. Brza ocjena pojedinih procesnih shema približnim proračunima
  - izrada modela odabranih procesnih rješenja
  - provjera izvedivosti i procjena troškova separacije
  - odabir najboljih izvedbi
3. Strogi proračun i optimizacija odabranih izvedbi procesa
  - početne točke i ograničenja dobivena približnim proračunima
  - simultana strukturno-parametarska optimizacija odabranog procesa [4]

### 5.1 Odabir izvedbi procesa

Prvi korak u dizajnu procesa je odabir mogućih izvedbi procesa. Jedinične operacije trebaju biti odabrane i povezane u grubu procesnu shemu, koja će biti doručena u sljedećim koracima. Granice destilacije (DB) proizašle iz azeotropa, uvelike kompliciraju sintezu destilacijskog procesa. Za ovaj korak izuzetno je bitno poznavati termodinamičko ponašanje sustava. Općenito je odabir izvedbi baziran na iskustvenim pravilima, izvedenim iz opsežnog iskustva na sličnim problemima. Na temelju iskustva, napravljeni su brojni računalni ekspertni sustavi koji olakšavaju odabir. [4]

### 5.1.1 Određivanje izvedivosti separacije

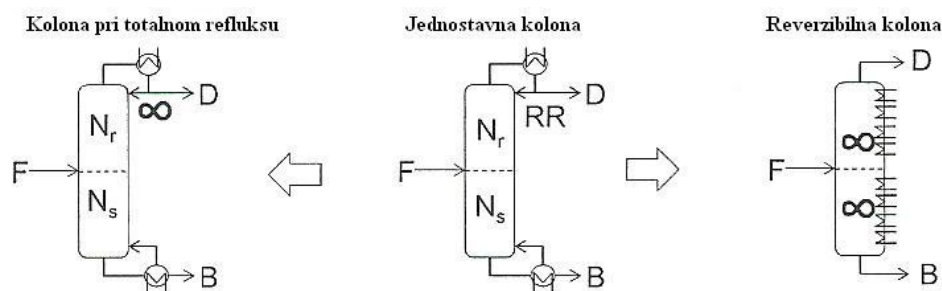
Da bi separacija bila izvediva, sastavi produkata trebaju:

- se ponašati u skladu s cjelokupnom bilancom tvari te prema tome treba biti na pravcu sa sastavom pojne smjese u trokutnom dijagramu

Ukupna masa tvari na ulazu u proces mora biti jednaka ukupnoj masi tvari na izlazu iz procesa. Masa pojedine komponente na ulazu u proces nije jednaka masi te komponente masi te komponente na izlazu ako ta komponenta reagira u procesu.

- biti spojeni koncentracijskim profilom kroz cijelu kolonu

Za određivanje koncentracijskih profila u destilacijskoj koloni potrebno je poznavati broj ravnotežnih stupnjeva u sekciji rektifikacije i stripiranja kao i radnu točku procesa (protoci pare i kapljevine u sekcijama). Kako bi se smanjio broj stupnjeva slobode (broj parametara koji se mogu neovisno mijenjati, a da ne uzrokuju promjene u sustavu), upotrebljavaju se razna pojednostavljena, kao što su rad pri totalnom refleksu i reverzibilne destilacijske kolone, u kojima se dio topline dovodi kontinuirano duž sekcije stripiranja, a uklanja se duž sekcije rektifikacije[5]. Rad pri totalnom refleksu i reverzibilna kolona predstavljaju misaone apstrakcije procesa destilacije i ne mogu postojati u stvarnosti (slika 20.). Prva implicira separaciju uz beskonačno veliku potrošnju energije, a druga pri beskonačno velikim investicijskim troškovima. Ipak, obje izvedbe omogućavaju kvalitativnu analizu ponašanja kolone prilikom granica destilacije i destilacijskih područja za danu smjesu te stoga služe kao podrška procjeni izvedivosti razdvajanja. [4]



Slika 20. Različite izvedbe destilacijskih kolona

#### 5.1.1.1 Kolone koje rade pri totalnom refleksu

U slučaju kolone koja radi s totalnim refleksom, struja pare se u potpunosti kondenzira na vrhu kolone i vraća u kolonu. Koncentracijski profil u ovom slučaju ne ovisi o pojnom stupnju, pa se čitava kolona može promatrati kao jedna sekcija. Koncentracijski profil u

kolonama s kontinuiranim kontaktom (punila) može se opisati krivuljama ostataka (eng. *residue curves-RC*), a sa stupnjevitim kontaktom (plitice) destilacijskim krivuljama (eng. *distillation lines-DL*).

**Krivulja ostataka (RC)** odgovara promjeni sastava tekućeg ostatka u otvorenom isparivaču s vremenom. Bilanca tvari u isparivaču, nakon nekih jednostavnih transformacija, rezultira u opće poznatoj Rayleigh-ovoj jednadžbi [6] u bezdimenzijskom vremenu  $\tau$ , gdje  $x_i$  označava tekući, a  $y_i$  sastav pare svih komponenata  $i = 1, \dots, n_c$  u smjesi pri ravnoteži para-kapljevina (VLE).

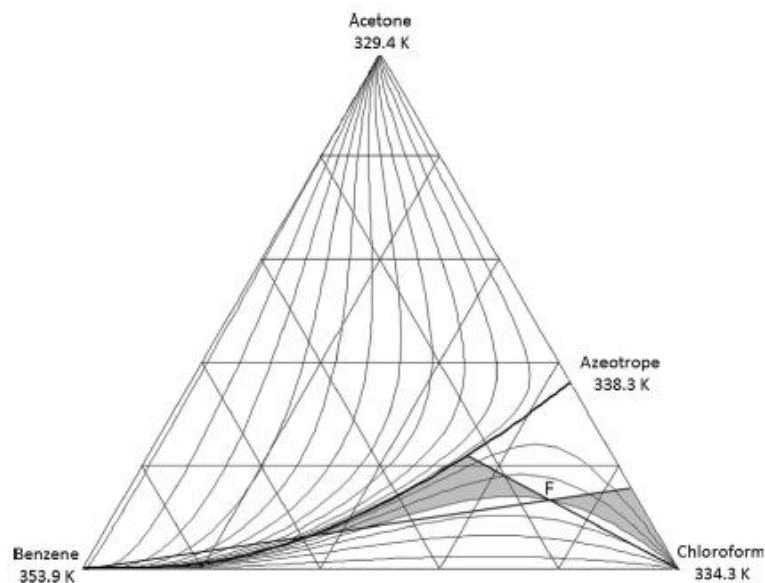
$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i, \quad x_i(\tau = 0) = x_i^0, \quad i = 1 \dots n_c \quad (28)$$

Te koncentracije povezane su uvjetima ravnoteže kapljevina-para:

$$y_i = K_i(x, y, p, T)x_i, \quad i = 1 \dots n_c \quad (29)$$

U suprotnosti s idealnim smjesama, koeficijent raspodjele  $K_i$  za ravnotežu para-kapljevina ne može se izračunati Raoultovim zakonom jer je potrebno uračunati neidealnosti u obje faze. Numeričko rješenje jednadžbi (28) i (29) daje RC koja počinje u određenoj početnoj koncentraciji ( $x_i^0, i = 1 \dots n_c$ ). Bezdimenzijski parametar  $\tau$  ne predstavlja samo bezdimenzijsko vrijeme u otvorenom isparivaču, nego i bezdimenzijsku visinu u koloni koja radi pri totalnom refleksu. [4] U tom slučaju rješenje jednadžbi (28) i (29) opisuje promjenu sastava faza po visine kolone, odnosno koncentracijske profile. [4]

Računajući promjenu sastava uz različite početne koncentracije, moguće je konstruirati tzv. mapu krivulja ostataka (eng. *residue curve map-RCM*), koja se za ternarne smjese može prikazati u trokutastom dijagramu. Primjer takvog dijagrama dan je na slici 21., za sustav aceton-kloroform-benzen.



Slika 21. Trokutasti dijagram ternarne smjese aceton-kloroform-benzen

Sastavi čistih komponenata i azeotropi tvore tzv. singularne točke, odnosno točke rješenja jednadžbe (28) u kojima je diferencijal jednak nuli. Singularne točke možemo podijeliti na čvorove (stabilne ili nestabilne) ili sedla. Bilo koja RC slijedi put od nestabilnog do stabilnog čvora, pri čemu može biti privučena jednim ili više sedla tijekom svog puta. Jedinostvenost rješenja jednostavnih diferencijalnih jednadžbi podrazumijeva da se RC ne križaju ili dodiruju međusobno. Izvedivo područje proizvoda kolone opremljene punilima pri totalnom refluksu, može se odrediti iz krivulja ostataka koje prolaze kroz sastav pojenja te pravaca bilance tvari, što je na slici 21. prikazano kao osjenčano područje.

RCM predstavlja jednostavan alat za vizualnu analizu svojstava ternarne smjese pri isparavanju i omogućuju prvu procjenu izvedivosti razdvajanja smjese destilacijom. RCM su primjenjive i za grafičku analizu kvaternarnih smjesa, dok se za smjese s više od četiri komponente moraju koristiti projekcije na ravninu, ili se komponente moraju grupirati, uz upitnu korisnost.

Iako se često pretpostavlja da su RC točan prikaz koncentracijskih profila kapljevine u koloni s pliticama pri totalnom refluksu, postoji primjetna razlika između RC i profila sastava kapljevine, koje nazivamo i krivuljama destilacije (eng. *distillation lines-DL*).

**Krivulje destilacije (DL)** izvode se iz bilance tvari u određenoj sekciji stupnjevite destilacijske kolone. Pod pretpostavkom konstantnih molnih protoka faza, bilanca tvari rektifikacijske sekcije rezultira izrazom:

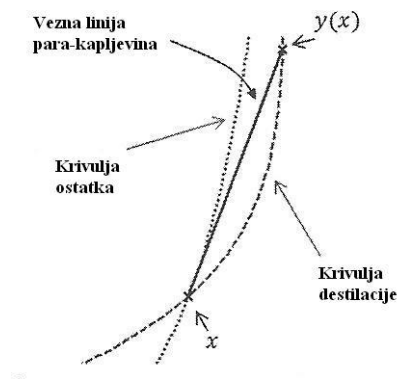
$$x_{n,i} = \frac{RR+1}{RR} y_{n+1,i} - \frac{1}{RR} x_{D,i}, \quad i = 1 \dots n_c, \quad n = 1 \dots N \quad (30)$$

gdje  $x_{n,i}$  označava tekući, a  $y_{n,i}$  parni sastav svih komponenata  $i = 1 \dots n_c$  na pliticama  $n = 1 \dots N$ . Pri beskonačnom refleksnom omjeru ova jednadžba se može napisati:

$$x_{n,i} = y_{n+1,i}, \quad i = 1 \dots n_c, \quad n = 1 \dots N \quad (31)$$

što predstavlja jednadžbu radnog pravca za višestupnjevite kolone pri totalnom refleksu. Ova jednadžba predstavlja konačan skup veznih linija para-kapljevina, dok DL predstavljaju putanju sastava kapljevine. Za svaku točku na DL, vezna linija predstavlja tetivu koja je povezuje sa sastavom parne faze.

Iako su krivulje ostataka i krivulje destilacije vrlo slične, postoje neke razlike. Dok se krivulje ostataka u određenom destilacijskom području kreću u smjeru rastuće temperature i povezuju lakše hlapivu komponentu na vrhu s teže hlapivom na dnu, krivulja destilacije se kreće od dna prema vrhu kolone. Najvažnije, vezna linija para-kapljevina (eng. *vapor-liquid tie-line*) predstavlja tetivu krivulje destilacije, a tangentu krivulje ostatka, kao što je prikazano na slici 22. To znači da su RC i DL iste, samo ako su linearne, što za većinu smjesa nije slučaj. Razlika između krivulje ostatka i krivulje destilacije ponekad je jako mala i bilo koja se može koristiti za grube kvalitativne analize ponašanja smjese i mogućih razdvajanja. [4]



Slika 22. Karakteristike krivulje ostatka i krivulje destilacije

### 5.1.1.2 Kolone koje rade pri konačnom refluksu

Kolone koje rade pri konačnom refluksu podijeljene su na dvije sekcije, sekciju rektifikacije i sekciju stripiranja (slika 23.). Potrebno je riješiti nelinearne jednadžbe bilanci pojedine sekcije, koje nazivamo MESH jednadžbama, prema vrsti bilanci koje su njima obuhvaćene (eng. *mass-equilibrium-summation-heat*).

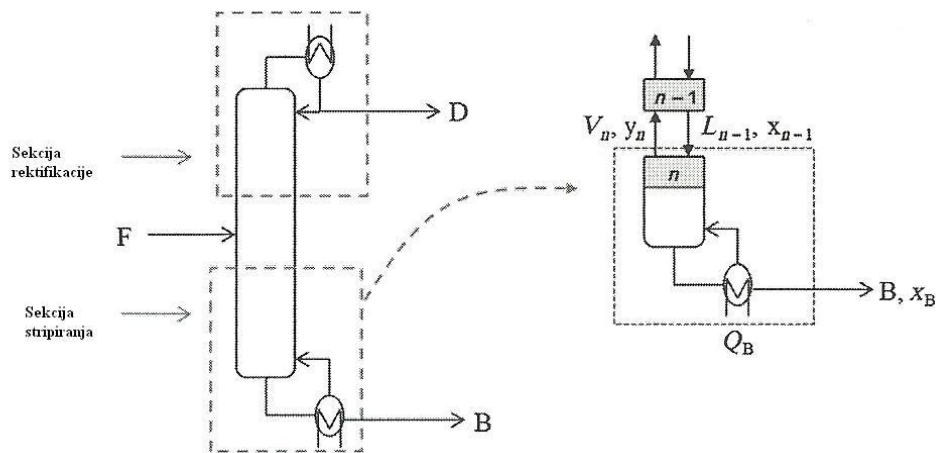
$$0 = L_{n-1} - V_n - B, \quad (32)$$

$$0 = L_{n-1}x_{n-1,i} - V_n y_{n,i} - Bx_{B,i}, \quad i = 1 \dots n_c \quad (33)$$

$$0 = L_{n-1}h_L(x_{n-1}, T_{n-1}, p) - V_n h_V(y_n, T_n, p) - Bh_B + \dot{Q}_B, \quad (34)$$

$$0 = y_{n-1,i} - K_i(x_n, y_{n-1}, T_{n-1}, p)x_{n-1,i}, \quad i = 1 \dots n_c, \quad (35)$$

$$0 = \sum_{i=1}^{n_c} x_{n,i} - 1. \quad (36)$$



Slika 23. Sekcije kolone

Jednadžbe su potpuno određene za definiran sastav i stanje pojne smjese ( $F, z_F, h_F$ ), sastav jednog od produkata i toplinske dužnosti na vrhu ili dnu kolone. Sastav drugog produkta dobiva se iz cjelokupne bilance tvari i energije.

Da bi bila izvediva separacija, koncentracijski profili sekcije stripiranja i sekcije rektifikacije moraju se sjeći na pojnom stupnju. [4]

### 5.1.1.3 Reverzibilna destilacija

Reverzibilna destilacija opisuje destilacijsku kolonu koja radi bez prirasta entropije. To zahtjeva izobarni i adijabatski rad, prijenos topline uz minimalnu razliku temperature kontinuirano duž kolone i ravnotežni kontakt između tekuće i parne faze kroz kolonu, uključujući kondenzator i isparivač. Kao posljedica toga, reverzibilna destilacijska kolona ima beskonačan broj ravnotežnih stupnjeva.

Za razliku od kolona pri totalnom refluksu, pojenje utječe na koncentracijske profile. S obzirom da se pretpostavlja ravnoteža faza kolone, koncentracijski profili u sekcijama rektifikacije i stripiranja su slični tzv. *pinch* krivuljama koje prolaze kroz sastav produkta. *Pinch* krivulje i *pinch* točke (točke na *pinch* liniji) su isto jako važne za izračun minimalnih energetske zahtjeva.

Pojedine *pinch* točke mogu se izračunati kao rješenja sustava jednadžbi (32) – (36) proširenog ograničenjima koja proizlaze iz odsustva pokretačke sile,  $x_{n+1} = x_n = x_{pinch}$ . *Pinch* točke mogu se izračunati za pojedinu sekciju destilacijske kolone, ovise samo o sastavu produkata i refluksnom omjeru. [4]

Da bi se dobila izvediva reverzibilna destilacija, produkti moraju biti povezani kontinuiranom linijom koju čini *pinch* krivulja produkta i prolaziti kroz točku sastava pojenja.

### 5.1.1.4 Izvedivi sastavi produkta

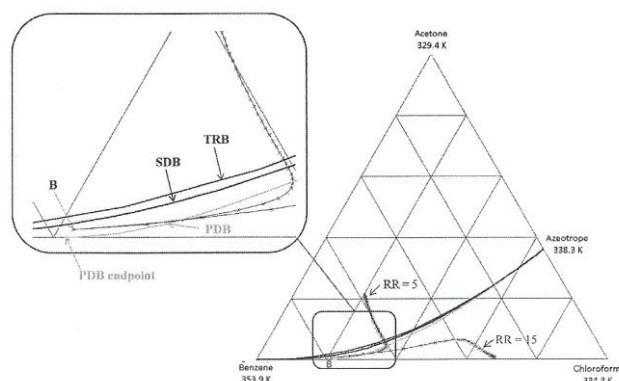
Određena separacija se može postići samo ako su sastavi oba produkta smješteni u istom destilacijskom području.

Područja destilacije kolona s kontinuiranim kontaktom (eng. *simple distillation boundaries*-SDB) pri totalnom refluksu određena su mapom krivulja ostataka, dok su kod kolona sa stupnjevitim kontaktom područja destilacije odnosno granice pri totalnom refluksu (eng. *total reflux boundaries*-TRB) određena destilacijskim krivuljama.

Slično kao i kod SDB i TRB, skup krivulja pri reverzibilnoj destilaciji prikazan u ternarnom dijagramu može biti razdijeljen u različita područja i pomoću *pinch* krivulja destilacije (eng. *pinch distillation boundary*-PDB). U slučaju ternarnih smjesa, PDB se može konstruirati opsežnim geometrijskim postupkom kao ovojnica svih tangenti krivulja ostataka u njihovoj točki infleksije.

SDB i TRB, pretpostavljajući separaciju pri totalnom refluksu, rezultiraju u veoma sličnim destilacijskim granicama, PDB pretpostavlja reverznu destilaciju te može značajno odstupati od granica pri totalnom refluksu, a ovisi o zakrivljenosti granica. Iako se izvedivost razdvajanja kod destilacije pri konačnom refluksu razlikuje od one pri totalnom refluksu i izvedivosti reverzne destilacije, PDB i SDB ili TRB mogu se koristiti da se odrede ograničenja izvedivosti produkta stvarne destilacijske kolone; ostvarivi produkti u realnoj destilacijskoj koloni su ograničeni onima ostvarivim u separaciji pri minimalnom radu (reverzna destilacija, PDB) i onima pri maksimalnom radu (destilacija pri totalnom refluksu, SDB ili TRB).

Sastav produkta smješten između dvije granične destilacijske granice, teorijski se može dostići iz oba susjedna destilacijska područja pri određenom refluksnom omjeru, križajući ili totalnu ili reverzibilnu granicu destilacije. Ovo svojstvo prikazano je za smjesu aceton, kloroform, benzen (ACB) na slici 24., gdje se donji produkt B može dostići iz područja bogatim kloroformom (područje gdje najviša točka kloroforma predstavlja nestabilni čvor pri RCM) pri  $RR = 15$  križajući PDB ili iz područja bogatim acetonom (područje gdje najviša točka acetona predstavlja nestabilni čvor RCM) pri  $RR = 5$  križajući SDB/TRB. Dok se kvalitativno ponašanje granica destilacije malo razlikuje, postoji velika kvantitativna razlika između granica totalnog refluksa (SDB/TRB) i reverzibilnih granica (PDB), koje ne završavaju u točki čistog benzena, nego završavaju na stranici binarnog ruba koji povezuje kloroform i benzen, pri udjelu benzena od otprilike 80%.



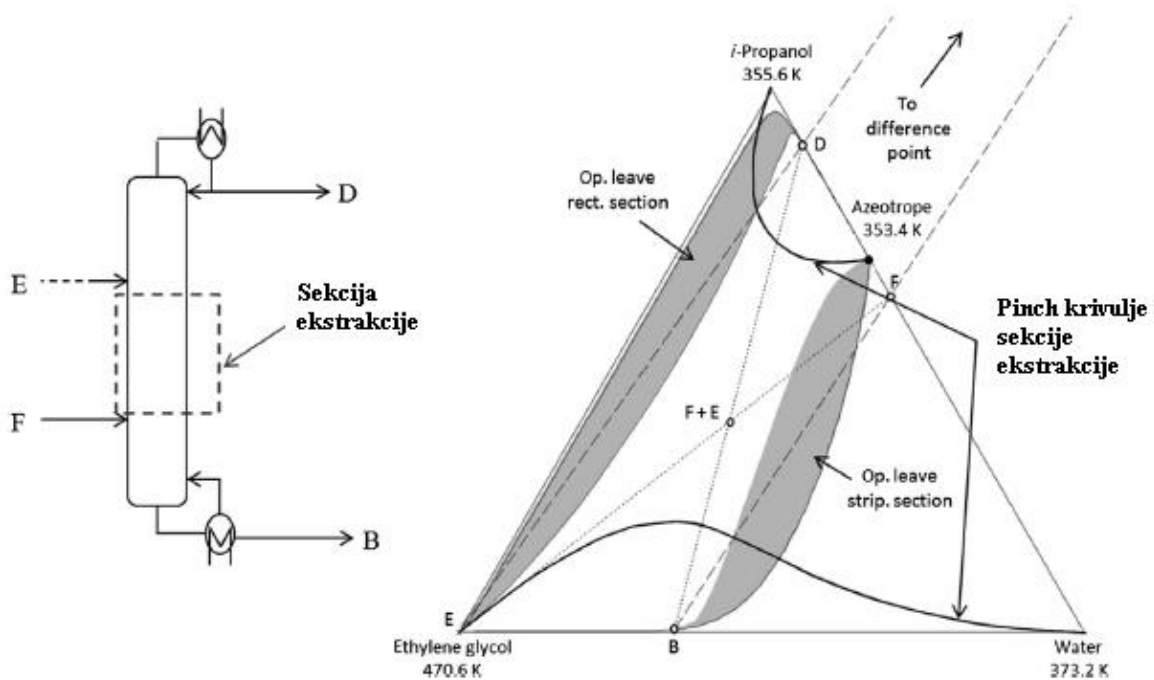
Slika 24. Različite granice destilacije i profili plitica – plitica za sekciju stripiranja pri različitim odnosima refluksa za smjesu aceton, kloroform, benzen. SDB (jednostavna granica destilacije), TRB (granica totalnog refluksa), PDB (*pinch* granica destilacije)



Budući da precizne specifikacije produkta obično nisu potrebne za generiranje procesnih varijanti, razmatranje jedne od granica destilacije je obično dovoljno. Međutim, evaluacija izvedivosti razdvajanja mora biti osigurana u kasnijim koracima okvira dizajna. Pri tome se mogu koristiti približne metode dizajna. Međutim, one se oslanjaju na pojednostavljene modele tako da ne zahtjevaju računanje cjelokupnih koncentracijskih profila kroz kolonu. Dok su te metode računski učinkovite, one ne mogu pouzdano procijeniti izvedivost specifikacija produkta. Iako su razlike između SDB/TRB i PDB često neznatne, postoje slučajevi gdje su razlike dovoljne da rezultiraju u pogrešnim zaključcima u slučaju kvantitativne evaluacije izvedivosti. Taj se problem može riješiti korištenjem oba tipa destilacijskih granica istovremeno u procijeni izvedivosti razdvajanja. Za ternarne smjese mogu se iz destilacijskih i *pinch* krivulja konstruirati tzv. „radni listovi“ (eng. *operation leaves*) koji omeđuju sve moguće koncentracijske profile od minimalnog do totalnog refluksa. [4]

#### 5.1.1.5 Ekstraktivna destilacija

Mjesto ulaza pojne smjese u destilacijsku kolonu s više pojenja nema veliki utjecaj na procjenu izvedivosti razdvajanja u slučaju zeotropnih višekomponentnih smjesa, ali zato može imati na azeotropne višekomponentne smjese. Razdvajanje koje nije moguće u koloni s jednim ulazom, može biti izvedivo u koloni s dva ulaza. Koncentracijski profili u sekciji ekstrakcije (sekcija između ulaza pojne smjese i pomoćne tvari) trebaju se povezati s koncentracijskim profilima sekcije rektifikacije i sekcije stripiranja. Budući da su koncentracijski profili pri totalnom refluksu neovisni o raspodjeli pojne smjese, izvedivost razdvajanja ekstraktivne destilacije ne može se procijeniti pri totalnom refluksu. Specifične topologije RCM ukazuju na izvedivost ekstraktivne destilacije pri konačnom odnosu refluksa i dozvoljava prvu ocjenu pogodnih kandidata pomoćnih tvari za trokomponentne smjese. Izvedivost ekstraktivne destilacije ovisi o protoku pomoćne tvari i odnosu refluksa. Ekstraktivna destilacija je izvediva iznad minimalnog protoka pomoćne tvari za dani odnos refluksa ograničen minimalnim i maksimalnim odnosom refluksa. Za trokomponentne smjese, mogući koncentracijski profili mogu se analizirati konstruiranjem bilance ovojnice za sekciju ekstrakcije. Wahnschafft i Westerberg [7] računaju tzv. radne listove za sekcije rektifikacije i stripiranja te *pinch* krivulje sekcije ekstrakcije za analizu izvedivosti ekstraktivne destilacije kao što je prikazano na slici 25.



Slika 25. Analiza i izvedivost razdvajanja za ternarnu ekstraktivnu destilaciju

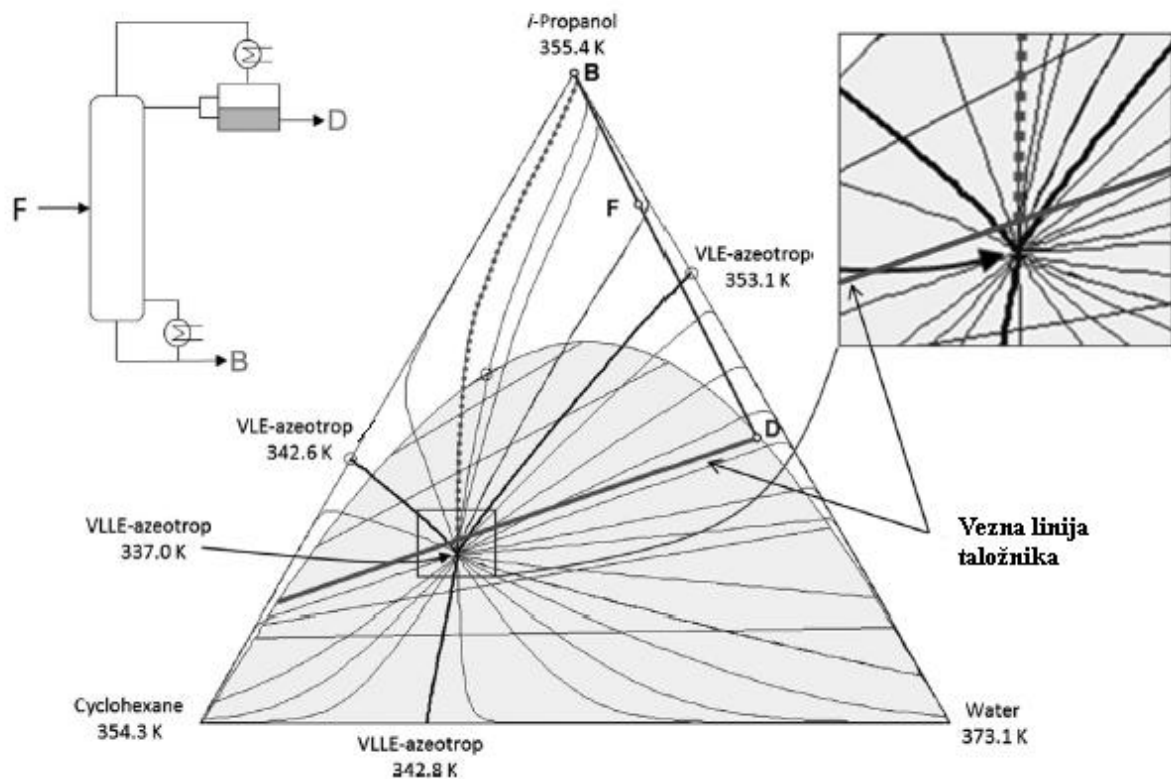
Separacija je izvediva ako radni listovi ulaze u područje ograničeno *pinch* krivuljama sekcije ekstrakcije. Veličina područja ovisi o omjeru pomoćne tvari i pojne smjese dok stvarni profili sastava sekcija rektifikacije i ekstrakcije ovise o odnosu refluksa. Dakle, izvedivost ekstraktivne destilacije ograničena je minimalnim protokom pomoćne tvari te minimalnim i maksimalnim odnosom refluksa.

#### 5.1.1.6 Heterogena azeotropna destilacija

Heterogena azeotropna destilacija istražuje razlike u hlapivosti i razdvajanje tekuća-tekuća faza povezivanjem destilacijske kolone i taložnika. Stoga, može se također interpretirati kao hibridni separacijski proces. Tekuća faza, razdvajanjem u taložniku, olakšava razbijanje azeotropa kako bi se dostigla veća čistoća produkata. Heterogena azeotropna destilacija se dakle koristi za separaciju heterogenih azeotropnih smjesa, a ujedno je pogodnija opcija za separaciju homogenih azeotropnih smjesa ukoliko je dodana pomoćna tvar koja bi potaknula stvaranje dodatne kapljevite faze.

Za ternarne smjese, izvedivost heterogene azeotropne destilacije može se izravno procijeniti analizama u skladu s RCM. Slično kao i kod homogenih sustava, RC ne smije sjeći SDB. Ako točka na RC unutar heterogenog područja rezultira u 2 razdvojene tekuće faze sa ravnotežnom koncentracijom  $x^I$  i  $x^{II}$  u 2 različita destilacijska područja, separacija

nemješljivih kapljevitih faza može se iskoristiti da se prijeđu granice destilacije. Primjer takvog procesa prikazan je na slici 26.



Slika 26. RCM heterogene smjese izopropanola, vode i cikloheksana

Prvo se konstruira RCM. Dok se VLE izračunata iz jednadžbi (32)-(36) primjenjuje u homogenim područjima, ravnoteža para-tekućina-tekućina (VLE) uzima se u obzir u heterogenim područjima:

$$x_i = \phi x_i^I + (1 - \phi)x_i^{II}, \quad i = 1 \dots n_c, \quad (37)$$

$$y_i = K_i(x^I, y, p, T)x_i^I, \quad i = 1 \dots n_c, \quad (38)$$

$$y_i = K_i(x^{II}, y, p, T)x_i^{II}, \quad i = 1 \dots n_c, \quad (39)$$

$$0 = \sum_{i=1}^{n_c} x_i^I - 1. \quad (40)$$

$$0 = \sum_{i=1}^{n_c} x_i^{II} - 1. \quad (41)$$

gdje  $\phi$  predstavlja protok tekuće faze.

Međutim, potrebno je i računski razlikovati metastabilna (heterogene tekućine) i potpuno stabilna (homogene tekućine) područja zbog trivijalnih rješenja jednadžbi (37)-(41). Potrebne su pouzdane i zvučne tehnike za procjenu stabilnosti faza. Globalne i lokalne testove stabilnosti faza pregledali su Cairns i Zhang [8]. Dok samo globalne metode osiguravaju

točna rješenja, posebno kombinacija lokalnih metoda, kao negativni *flash* i kontinuiranih metoda ili metoda baziranih na omjerima, omogućenih za računalno učinkovita rješenja sa visokom pouzdanošću. Zbog kombinacije kolone i taložnika, dizajn heterogene azeotropne destilacije nudi dodatne stupnjeve slobode i otkriva različite zahtjeve za izvedive separacije. U standardnoj konfiguraciji heterogene azeotropne destilacijske kolone, taložnik odvaja kondenziranu tekućinu na vrhu kolone. Za izvedivu separaciju, kontinuirani koncentracijski profili trebaju povezati donji produkt i veznu liniju taložnika, gdje se nalazi gornji produkt. Dakle, sastav gornje pare mora biti u istom destilacijskom području kao i donji produkt. Na slici 26. točkasta RC predstavlja izvedivi profil kolone.

## 5.2 Evaluacija procesnih varijanti približnim proračunima

Nakon odabira mogućih procesnih shema i izvedivih specifikacija produkta za pojedini separacijski korak, koriste se približne metode za ocjenu procesa obzirom na zadani cilj. Glavni kriterij procjene iz industrijske perspektive su troškovi procesa. Oni trebaju biti prikazani u ranim fazama dizajna procesa. [4] Općenito je zahtjev za minimalnim utroškom energije (eng. *minimum energy demand*, MED) destilacijskog niza glavni cilj. Pruža dobru procjenu operativnih troškova, ali je i u uzajamnoj vezi sa investicijskim troškovima zbog jake zavisnosti o površini izmjenjivača topline i promjerima kolona. Alternativa je minimalni broj plitica (eng. *minimum number of trays*, MTN).[4]

Postoje različite vrste približnih metoda koje se uglavnom razlikuju u temeljnim pretpostavkama, računskim zahtjevima i rasponu primjenjivosti. Konstantni molarni protoci (eng. *constant molar overflow*, CMO) i konstantna relativna hlapivost (eng. *constant relative volatilities*, CRV) su pretpostavke koje su pogodne za zeotropne smjese sa sličnim svojstvima. Kod azeotropnih smjesa, potrebno ih je koristiti sa velikom pažnjom. [4]

Glavni koncept bilo koje približne metode je da izravno javlja problem u dizajnu kao inverzni problem, npr. specificirajući željeni efekt, svojstva produkta i utvrđivanje njegovog uzroka, parametara dizajna za koje su produkti ostvarivi za danu pojnu smjesu. Kolona se sastoji od sekcije rektifikacije i sekcije stripiranja. Broj plitica i energetske zahtjevi za obje sekcije utvrđeni su križanjem profila sastava obje sekcije, a računaju se počevši od sastava produkta. Granični MED i MTN mogu se izračunati za beskonačan broj plitica ili beskonačan unos energije. Najpoznatije približne metode za te ciljeve su McCabe - Thieleova metoda i Underwoodova metoda.

McCabe – Thieleova metoda je najjednostavnija metoda, temeljena na grafičkoj procjeni ravnotežne krivulje para-kapljevina i radnih pravaca za obje sekcije kolone u ravnotežnom x-y dijagramu.

Underwoodova metoda je računaska procjena MED-a za separaciju koja uključuje bilo koji broj komponenti. Proračuni su izrađeni prema CRV-ima komponenata koje mogu biti izvedeni iz čistih komponenti tlaka pare i ograničava primjenu za idealne smjese. [4]

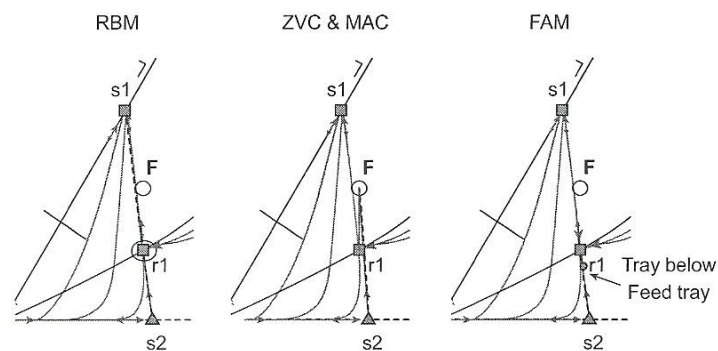
### 5.2.1 Metode temeljene na koncentracijskim profilima

Postoje dvije metode koje se oslanjaju na izračune koncentracijskih profila. Metoda granične vrijednosti (eng. *boundary value method*, BVM) je prva metoda dizajnirana za obradu višekomponentnih azeotropnih smjesa. Njome se računaju profile pliticu po pliticu (eng. *tray to tray*) u obje sekcije, započevši od sastava produkta. Određena separacija je izvediva ako se koncentracijski profili križaju, a MED je najniža energija pri kojoj se pojavljuje to križanje.. Druga metoda je metoda najkraće linije stripiranja (eng. *shortest stripping line method*, SSLM). Ona pokušava prevladati ograničenja jednosmjernim izračunima koncentracijskih profila. Oslanja se na opažanje da za izvedivu separaciju, kolone sa geometrijski najkraćim profilom stripiranja u koncentracijskom prostoru rade pri MED. Umjesto da se računaju koncentracijski profili u obje sekcije kolone, započevši od sastava produkta, i pokušava ih se ukrižiti, profil stripiranja se prvo računa započevši od donjeg produkta, za velike brojeve plitica, a zatim se računa profil rektifikacije započevši od zadnjeg stupnja profila sekcije stripiranja prema destilatu. Separacija je izvediva ako izračunati rektifikacijski profil dostigne blizinu specificiranog sastava destilata. MED se računa kao rješenje NLP (nelinearno programiranje) klase optimizacijskog problema, minimizirajući duljinu linije stripiranja. BVM i SSLM su vrlo točni i rezultiraju u točnom profilu kolona, ako se profili BVM-a križaju na zajedničkoj plitici SSLM profila te ulaze u točno definirani sastav destilacije.[4]

### 5.2.2 Metode temeljene na *pinch*-u

Metode bazirane na *pinch* točkama karakteriziraju MED geometrijskim kriterijima u pogledu lokacije određene *pinch* točke. U slučaju binarne separacije, MED je opisan jednom *pinch* točkom, definiranom križanjem radnih pravaca i ravnotežne krivulje. U ternarnom sustavu, to je također moguće, ali se odnosi na specifični set produkata, a to se naziva

poželjnim razdvajanjem. Kriterij nultog volumena (eng. *zero volume criterion*, ZVC) dozvoljava izravnu procjenu za kolinearna stanja kod trokomponentnih smjesa. Kriterij minimalnog kuta (eng. *minimum angle criterion*, MAC) ima za cilj smanjiti kut između vektora sastava formiranog od koncentracija pojenja i *pinch* točaka obje sekcije. Metoda kuta pojenja (eng. *feed angle method*, FAM) ima za cilj smanjiti kut između dva vektora sastava, formirana *pinch* točkom pojenja u okolnoj sekciji. Kod ove tri metode, potrebno je odrediti bitne *pinch* točke. Na slici 27. prikazani su spomenuti geometrijski kriteriji za minimalne energetske zahtjeve (MED).



Slika 27. Geometrijski kriteriji za minimalne energetske zahtjeve.

RBM (metoda tijela rektifikacije), ZVC (kriterij nultog volumena), MAC (kriterij minimalnog kuta), FAM (Metoda kuta pojenja)

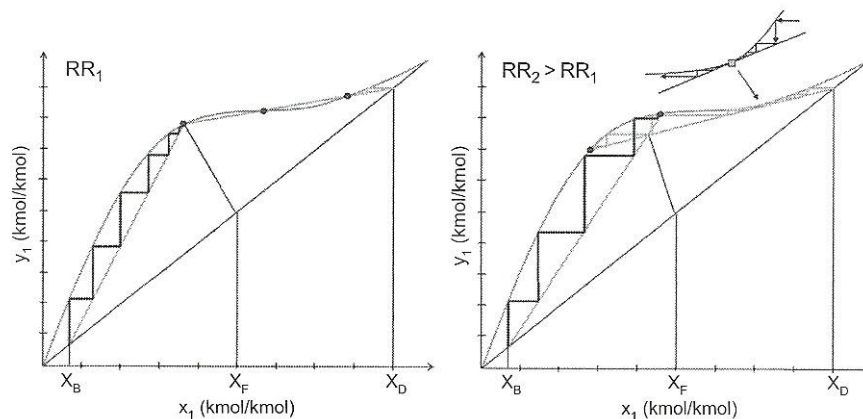
Metoda tijela rektifikacije (eng. *rectification body method*, RBM) računa i upotrebljava sve postojeće *pinch* točke. Prvo se računaju i odrede sve *pinch* točke, a zatim ih se spaja preko njihovih svojstva stabilnosti i broja stabilnih svojstvenih vektora. Najveća prednost metoda približnih proračuna baziranih na *pinch* točkama je njihova neosjetljivost na tragove nečistoća ili svojstva.[4]

### 5.2.3 Hibridne metode

Hibridne metode povećavaju kvalitetu predviđanja MED-a, posebno u slučaju jakih neidealnih smjesa u kombinaciji s plitica-plitica izračuna i metoda baziranih na *pinch* točkama. Kriterij svojstvene vrijednosti (eng. *eigenvalue criteiron*, EC) može se interpretirati kao dodatak BVM-a ako se primijeni na oštra razdvajanja. Umjesto računanja koncentracijskih profila počevši od sastava produkta, računanje počinje pri koncentraciji u blizini bitnog *pinch* sedla u smjeru nestabilnog svojstvenog vektora. Taj pristup izbjegava

precizne specifikacije tragova nečistoća u produktima. Metoda kontinuiranog područja destilacije (eng. *continuous distillation region method*, CDRM) poboljšava preciznost RBM-a, koristeći plitica-po-plitica proračune da zamijeni linearnu vezu *pinch* točaka u koncentracijskom profilu. Metoda *pinch* pojenja (eng. *feed pinch method*, FPM) sličan je SSLM-u, ali umjesto računanja cijelog profila kolone, ona upotrebljava plitica-po-plitica proračune za sekcije bez *pinch* točaka počevši od koncentracije *pinch* pojenja. [4]

Separacija azeotropnih smjesa može biti pod utjecajem tzv. tangentskih *pincheva*. Te posebne *pinch* točke ograničavaju primjenu svih metoda temeljenih na *pinch-u* i potrebna je pažnja da se pravilno procjene MED. Za binarnu separaciju, tangentski *pinch* odražava se križanjem ravnotežne krivulje i radnog pravca jedne sekcije kolone prema slici 28. Oba radna pravca sijeku ravnotežnu liniju za odnos refleksa  $RR_1$ , separacija nije izvediva jer profil sastava rektifikacijske sekcije završava preuranjeno u prvom sjecištu radnog pravca sekcije rektifikacije i ravnotežne linije. Dakle, odnos refleksa treba se povećati na vrijednost  $RR_2$  pri kojoj radni pravac sekcije rektifikacije siječe ravnotežnu krivulju u samo jednoj točki. Pri tom odnosu refleksa, javlja se tangentski *pinch*, zato što se profili sastava obje sekcije samo jednom sijeku, stoga je ustanovljena izvediva separacija pri MED. [4]



Slika 28. *Pinch* tangente za binarne separacije

Upotreba *pinch* metoda za određivanje MED-a zahtjeva da koncentracijski profili budu u blizini *pinch* točaka, što se događa za veliki odnosno beskonačan broj plitica u obje sekcije kolone. [4]

Evaluacija procesnih varijanti približnim proračunima kod heterogene azeotropne je malo složenija. Potrebno je modificirati i kombinirati navedene metode. Zbog tih kompleksnosti u ovom radu se neće ulaziti u dubinu ovog problema.

### 5.3 Sinteza procesnih shema

Rezultati dobiveni približnim metodama pružaju preliminarni poredak alternativa dizajna, ali ne pružaju cijeli konceptijski dizajn destilacijskog procesa. Detaljniji MESH (eng. *mass balances, equilibrium equations, molar fraction summation and enthalpy balances*) modeli bazirani na bilancama masa, proračunima ravnoteže, zbroju ograničenja i energetskim bilancama, koriste se za rigoroznu procjenu konceptijskog dizajna destilacijskog procesa. Ukupni troškovi procesa također imaju veliki utjecaj na razvoj procesa. Operativni troškovi dosta ovise o energetskim zahtjevima. [4]

Optimalni dizajn procesa separacije, uključujući i odluku na strukturnim i operativnim stupnjevima slobode, obično je određen slijedom simulacijskih proučavanja s procjenama troškova u monotonim proba – greška procedurama (eng. *trial and error*) u industrijskoj praksi. Dizajn kolone, procjena energetskih zahtjeva viših od MED, broj teorijskih plitica i optimalnih lokacija plitice pojne smjese i mogu biti procijenjeni preko dodataka kod ZVC. [4]

Najprilagodljiviji i učinkoviti pristup konceptijskom dizajnu destilacijskog procesa oslanja se na rigorozne numeričke optimizacije detaljnih plitica – plitica modela. Numerička procedura oslanja se na matematičkom programiranju. Posebno, nadgradnja separacijskog plana tokova razvijena je na račun strukturnih alternativa separacijskog procesa i problem optimizacije formuliran je tako da dozvoli za simultano određivanje dizajna svih stupnjeva slobode izravno smanjujući odgovarajući cilj funkcija koje se obično mjere ukupnim godišnjim troškovima. Odvojene odluke procjenjuju poziciju plitice pojenja i broj plitica u pojedinim sekcijama kolone. Rezultirajući modeli nadgradnje su uglavnom velike skale i predstavljaju jake nekonveksne MINLP (mješoviti broj nelinearnih programiranja) probleme koje je teško riješiti. [4]

Prvo je potrebno riješiti olabavljen MINLP, gdje je binarnim varijablama dopušteno da uzmu svaku vrijednost između 0 i 1 te naknadno heuristično ubace kontinuirana rješenja za binarne odluke. Preoblikovanje originalnog problema MINLP za kontinuirani problem pokazalo se odličnim potencijalom u usporedbi sa direktnim rješenjem problema MINLP u slučaju procesa azeotropne destilacije. Dok rješenje kontinuiranog optimizacijskog problema teži rješenju sa točnom lokacijom plitice pojne smjese i recirkulacijskom pliticom u slučaju



jedne kolone, dodatna nelinearna ograničenja moraju biti nužna za provedbu bitnih rješenja u slučaju više kolona. Rješenje MINLP problema može se ostvariti serijom rješenja problema NLP (nelinearnog programiranja) sa naknadno strožim olakšicama. [4]

Optimizacijski modeli zakrivljenih granica i destilacijski procesi s promjenom tlaka mogu se izvesti spajanjem u model jedne kolone. Slično tome, proces ekstraktivne destilacije može se izravno modelirati kao kombinaciju kolone s dva ulaza pojne smjese i kolone s jednim ulazom povezanih s recirkulacijom dodatne komponente. Destilacijski modeli koji uključuju heterogene azeotropne višekomponentne smjese zahtjevaju posebnu pažnju za procjenu stabilnosti faza u slučaju da se pravilno razlikuju između plitica sa dvije ili tri faze. Automatska promjena između ravnoteže para – kapljevina i ravnoteže para – kapljevina – kapljevina treba biti omogućena na svakoj plitici posebno. S obzirom da izvođenje separacije jako ovisi o odnosu faza u taložniku i u broju heterogenih plitica u koloni, stupnjevi slobode moraju biti riješeni tijekom optimizacije. Pravilno razmatranje ravnoteža faza je uključena u proračun. Pouzdane metode su osnovne da osiguraju pouzdane optimizacijske rezultate. Model diskontinuiteta, koji proizlazi iz prebacivanja između heterogenih i homogenih plitica, mogu zakomplicirati ili čak ometati optimizaciju. Rješenje ravnotežnih problema, uključujući i test stabilnosti faza kao dodatni problem, pokazuje se kao poboljšanje robusnosti rješenja algoritma u dinamičkim simulacijama. Ove računalne strategije pokazale su se kao veliko poboljšanje robusnosti također i u rigoroznim optimizacijama dizajna. [4]

## 6. ZAKLJUČAK

Projektiranje procesa azeotropne destilacije je kompleksan zadatak zbog raznolikosti opcija i ograničenja kod razdvajanja. U ovom radu prikazano je projektiranje temeljeno na principima sistematske sinteze procesa (eng. *Process synthesis framework*). Taj pristup se sastoji od tri koraka te započinje odabirom mogućih izvedbi procesa, zatim slijedi evaluacija procesnih varijanti približnim proračunima te na kraju sinteza procesnih shema.

Odabir mogućih izvedbi separacije izvodi se iskustvenim pravilima odnosno računalnim ekspertnim sustavima koji olakšavaju odabir. Potrebno je odrediti izvedivost separacije ovisno o vrsti azeotropne destilacije te samom radu kolone.

Metode približnih proračuna ocjenjuju proces s obzirom na zadani cilj. Kod azeotropne destilacije glavni cilj je minimalni utrošak energije (MED). Postoje tri glavne vrste metoda: metode temeljene na koncentracijskim profilima, metode bazirane na *pinch*-u i hibridne metode. Metode temeljene na koncentracijskim profilima oslanjaju se na izračune koncentracijskih profila. Metode bazirane na *pinch* točkama karakteriziraju MED geometrijskim kriterijima u pogledu lokacije određene *pinch* točke. Hibridne metode povećavaju kvalitetu predviđanja MED-a. One su pogodne za slučajeve izrazito neidealnih smjesa, kao proširenje metoda baziranih na *pinch* točkama.

Optimalni dizajn procesa separacije određen je slijedom simulacijskih proučavanja s procjenama troškova u procedurama proba – greška (eng. *trial and error*) u industrijskoj praksi. Najprilagodljiviji i učinkoviti pristup koncepcijskom dizajnu destilacijskog procesa oslanja se na rigorozne numeričke optimizacije detaljnih plitica – plitica modela. Numerička procedura oslanja se na matematičkom programiranju. Javljaju se MINLP (mješoviti broj nelinearnih programiranja) problemi koji se trebaju riješiti binarnim varijablama i preoblikovanjem za pojedine vrste destilacijskog procesa.

## 7. POPIS SIMBOLA

B	protok proizvoda dna kolone
G	parametar modela NRTL
h	molarna entalpija
$K_i$	koeficijent raspodjele para – kapljevina za komponentu $i$
L	protok kapljevine
N	broj plitica
$n_c$	broj komponenti
p	tlak
$p_i^*$	ravnotežni tlak čiste komponente $i$
Q	toplinski tok
$r_i$	van der Waalsov parametar obujma
T	temperatura
V	protok pare
$x_i$	množinski udio komponente $i$ u kapljevini
$y_i$	množinski udio komponente $i$ u pari
z	koordinacijski broj

### Grčka slova

$\alpha$	parametar modela NRTL
$\alpha_{ij}$	relativna hlapivost komponente $i$ prema komponenti $j$
$\Gamma_k$	rezidualni koeficijent aktivnosti
$\theta$	udio površine
$\xi$	bezdimezijsko vrijeme

$\tau$	bezdimenzijsko vrijeme
$\tau_{ij}$	parametar NRTL
$\varphi$	udio segmenta slično udjelu obujma

## 8. LITERATURA

- [1.] Beer, E., Destilacija, HDKI/Kemija u industriji, Zagreb, 2006., str. 1.-2., 3.-5., 25.-27., 215.-254.
- [2.] Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Toplinski separacijski procesi, interna skripta, str. 153. – 160.
- [3.] Seader, J.D., Siirola J.J., Barnicki, S.D., Distillation u Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Co. Inc., 1999.
- [4.] Górak, A., Sorensen E., Distillation: Fundamentals and principles, Academic Press/Elsevier, San Diego, 2014., str. 306.- 337.
- [5.] [www.nt.ntnu.no/users/skoge/studenter\\_backup/halvorsen/public\\_html/publications/thesis/Chapter\\_6.pdf](http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/studenter_backup/halvorsen/public_html/publications/thesis/Chapter_6.pdf) (pristup 9. rujna 2016.)
- [6.] Doherty, M.F., Perkins, J.D., Dynamics of distillation processes. 1. Simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid-mixtures, Chem. Eng. Sci. 33 (1978) 281-301.
- [7.] Wahnschafft, O.M., Westerberg, A.W., The product composition regions of azeotropic distillation-columns 2. Separability in 2-feed columns and entrainer selection, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1108-1120.
- [8.] Zhang, H., Bonilla-Petriciolet, A., Rangaiah, G.P., A review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations, Open Thermodyn. J. 5 (2011) 71-92.

## **ŽIVOTOPIS**

Petra Koprivnjak rođena je u Zagrebu, 15. veljače 1994. 2008. godine upisala je Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer prirodoslovne gimnazije te maturirala 2012. godine. Zatim upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila je u KBC – u Zagreb.