

# Sinteza separacijskog niza

---

**Kultan, Igor**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:149:335368>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-26**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Igor Kultan

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Igor Kultan

SINTEZA SEPARACIJSKOG NIZA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2017.

*Hvala!*

*Mom mentoru doc. dr. sc. Igoru Dejanoviću, na Vašem prenesenom znanju i korisnim savjetima kojima ste me vodili kroz ovaj rad. Veliko hvala na mentorstvu.*

*Ovaj završni rad posvećujem svojim roditeljima. Hvala vam na svemu što ste mi pružili tijekom mog studija. Tatjani, za mnogobrojna ohrabrenja i potporu. Hvala za sva zajednička učenja. Hvala mojim prijateljima i kolegama za svaki kolokvij i ispit koji ste proživljavali zajedno sa mnom.*

## SAŽETAK

Sinteza separacijskog niza ključan je korak u projektiranju kemijskih procesa. Većina troškova opremanja i rada postrojenja otpada upravo na separacijske uređaje, stoga je pravilan odabir metode separacije i optimiranje rada separacijskog niza bitno, ne samo zbog smanjenja troškova rada sustava za separaciju, već i za ukupnu profitabilnost cjelokupnog proizvodnog procesa. Najrašireniji i energetski najintenzivniji separacijski proces je destilacija, stoga se u ovom radu obrađuje sinteza niza destilacijskih kolona. Uz algoritam za izbor tlaka te tipa kondenzatora, prikazana su iskustvena pravila za odabir najboljeg niza razdvajanja. Uz to prikazana je metoda marginalne vrijednosti protoka pare (*marginal vapor rate*), kojom je moguće na jednostavan način približno odrediti ukupne troškove procesa destilacije, što omogućuje brzu ocjenu pojedinog redoslijeda, bez detaljnog modeliranja. Metodologija je predstavljena na primjeru sinteze destilacijskog niza za razdvajanje trokomponentnih smjesa.

Ključne riječi: separacijski niz, destilacija, projektiranje

## ABSTRACT

Separation sequence synthesis is the key step in designing chemical processes. Unit operations purchase costs, as well as their operating expenses comprise major part of the total plant capital expenses. Therefore, proper selection of the separation method and optimization of the separation sequence is important for profitability of the entire production process. The most widely applied and energy intensive process for fluid separation is distillation – therefore, the synthesis of a distillation sequence is being discussed in this thesis. Besides an algorithm for selection of condenser type and pressure, heuristic rules for distillation sequence synthesis are presented. In addition, the *marginal vapour rate* method for approximate distillation process cost determination is presented, which enables quick assessment of a sequence, without the need for rigorous modelling. The methodology is presented on a three-product separation case.

Keywords: separation sequence, distillation, design

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. KONCEPTUALNI DIZAJN PROCESA KEMIJSKE INDUSTRIJE .....	2
2.1. Hijerarhijski pristup projektiranju .....	3
2.2. Sustavni pristup projektiranju .....	5
3. SEPARACIJSKI PROCESI .....	6
3.1. Toplinski separacijski procesi .....	6
3.1.1. Isparavanje .....	8
3.1.2. Kristalizacija .....	9
3.1.3. Sušenje .....	12
3.1.4. Destilacija .....	14
3.1.4.1. Ravnoteža para kapljevina .....	15
3.1.5. Ekstrakcija .....	19
3.1.6. Apsorpcija .....	21
3.2. Kriteriji za izbor separacijskih metoda .....	23
4. SEPARACIJSKI NIZ .....	27
4.1 Sustav separacije ulaznog toka reaktora .....	27
4.2 Sustav separacije izlaznog toka reaktora .....	28
4.3. Sinteza niza destilacijskih kolona .....	30
4.3.1. Izbor tlaka destilacije i tipa kondenzatora .....	31
4.3.2. Redoslijed razdvajanja u destilacijskim kolonama .....	32
4.4. Iskustvena pravila za određivanje najboljeg niza razdvajanja .....	34
4.4.1. Metoda marginalne vrijednosti protoka pare .....	35
4.5. Mogući nizovi za razdvajanje trokomponentnih smjesa .....	36
4.5.1. Toplinski povezane destilacijske kolone .....	36
5. ZAKLJUČAK .....	39
6. LITERATURA .....	40
7. POPIS SIMBOLA .....	41
ŽIVOTOPIS .....	42

## 1. UVOD

Projektiranje kemijskih postrojenja provodi se stupnjevito, a važan korak u dizajnu je sinteza separacijskog niza. U kemijskoj industriji gotovo svi procesi zahtijevaju separaciju smjesa kemijskih komponenata. Uz to važno je pravilno odabrati separacijsku metodu. Pravilan odabir znači, ovisno o vrsti pojenja, odabrati metodu koja će postići najbolje rezultate uz najmanje energetske zahtjeve i troškove procesne opreme.

Ovisno o kemijskom procesu separacija se može provoditi prije ulaska ili poslije izlaska iz reaktora. Separacija pojne smjese prije ulaska u reaktor potrebna je kad je pojnu smjesu potrebno pročistiti kako bi se uklonili katalitički otrovi i inertne tvari, ako im je udio značajan. Separacija izlaznog toka iz reaktora mora se provesti u većini slučajeva, kako bi se neizreagirani reaktanti odvojili od produkata i vratili u reakcijsku sekciju te zbog uklanjanja nusprodukta.

Destilacija je najčešći izbor za separaciju kapljevutih smjesa, unatoč niskoj termodinamskoj djelotvornosti, jer je proces kojim se može postići visoka čistoća produkata. S obzirom da su troškovi izgradnje i rada separacijskih sustava često čine većinu troškova u proizvodnom procesu, velika pažnja se pridodaje metodama njihove optimalne sinteze. [1]

## 2. KONCEPTUALNI DIZAJN PROCESA KEMIJSKE INDUSTRIJE

U kemijskim procesima pretvorba reaktanata u gotov produkt najčešće se ne može provesti u jednom koraku, nego je sastavljena od niza koraka kojima dobivamo međuprodukte te preko njih konačni produkt. Pri tome se provode razne kemijsko-fizikalne operacije koje uključuju: samu reakciju, separaciju, miješanje, izmjenu topline, promjenu tlaka, usitnjavanje, okrupnjavanje i ostale jedinične operacije.

Dizajn procesa uključuje dva velika koraka u prvom se odabiru pojedini transformacijski koraci, a u drugom se pojedinačni koraci spajaju u cjeloviti sustav kojim se dobiva željeni produkt. Ovaj proces naziva se još i sintezom procesa, a konačan ishod je procesni dijagram koji sadrži osnovne informacije o procesu.

Na temelju sintetiziranog dijagrama procesa, razvija se simulacija procesa – matematički model kojim se pokušava što bolje predvidjeti kako će se proces ponašati u realnom svijetu. Na temelju zadanih ulaznih veličina i definiranih parametara jediničnih operacija, pomoću modela procesa moguće je predvidjeti izlazne veličine: protoke, sastave, temperature i tlakove svih procesnih struja, odnosno izvesti cjelokupnu bilancu tvari i energije u procesu. Na temelju modela može se i dimenzionirati opremu, procijeniti potrošnja energenata i na temelju toga provesti ekonomska analiza kojom se procjenjuje isplativost procesa. Ovaj korak nazivamo još analizom procesa.

Na temelju razvijenog modela, dalje se može provesti optimizacija procesa. Optimizacija može biti strukturna i/ili parametarska. Pri strukturnoj optimizaciji, nastoji se pronaći optimalna struktura procesa, odnosno odabir i raspored uređaja, kao i njihovi strukturni parametri (npr. broj ravnotežnih stupnjeva). Parametarska optimizacija uključuje optimizaciju radnih uvjeta s ciljem postizanja optimalnih rezultata postrojenja postojeće strukture. [2]

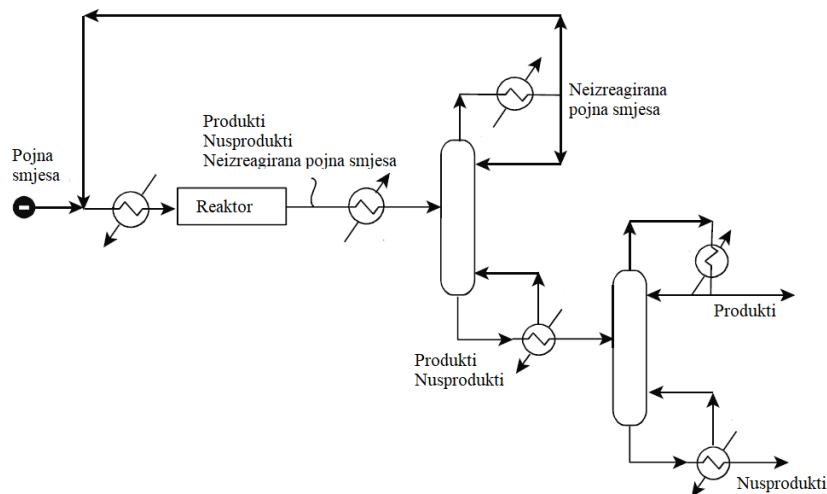
Pri optimizaciji procesa, ekonomska isplativost je dakako prvi i najvažniji kriterij, ali nije jedini. Ostali ciljevi uključuju minimizaciju nepovoljnih utjecaja na okoliš, kako bi se poštovala načela održivog industrijskog razvoja, uz zadovoljavanje zdravstvenih i sigurnosnih kriterija koji stavlja naglasak na industrijsku proizvodnju bez značajnog utjecaja na ekosustave. Održivi razvoj također zahtijeva da proces troši onoliko energije koliko mu je potrebno bez bespotrebnog razbacivanja, pa se u fazi optimizacije nastoji minimizirati potrošnja energije. Najzad, potrebno je voditi računa o fleksibilnosti upravljanja procesom



pod različitim uvjetima, kao što su promjene sastava pojne smjese ili produkta, također su važne.

## 2.1. Hijerarhijski pristup projektiranju

Najvažniji dio svakog procesa je sam reaktor, odnosno reaktorska sekcija, u kojoj se pojna smjesa pretvara u produkt. Stoga je i projektiranje reaktora prvi korak u razvoju procesa. Malo procesa odvija se na način da se sva pojna smjesa pretvori u produkte, nego uz željeni produkt nastaju i nusprodukti. Zbog nastanka nusprodukata izlazni tok iz reaktora mora se pročititi kako bi se dobio produkt zahtijevane čistoće, stoga se mora postaviti separacijski sustav nakon izlaska iz reaktora. Tu dolazimo do drugog koraka, a to je projektiranje separacijskog sustava i recikliranje neizreagiranih reaktanata, čime se povećava ukupna konverzija procesa. Na slici 2.1. prikazan je dijagram toka procesa u kojemu se nakon reakcije provodi pročišćavanje izlaznog toka s dvije destilacijske kolone. U prvoj destilacijskoj koloni provodi se separacija neizreagirane pojne smjese koja se vraća na početak procesa, dok se u drugoj provodi separacija produkata od nusprodukata. [2]



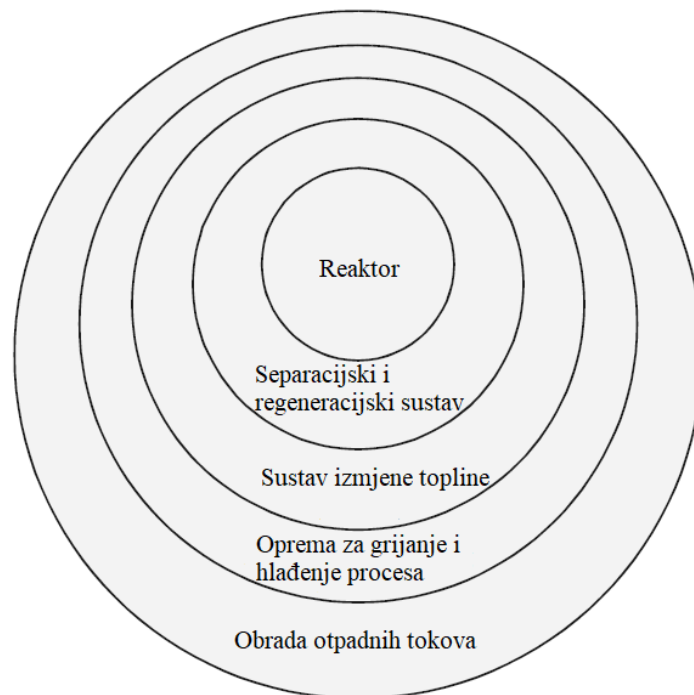
Slika 2.1. Dijagram toka procesa s recirkulacijom neizreagiranih reaktanata i pročišćavanjem produkta. [2]

Dijagram procesa (Slika 2.1.) pokazuje da se grijanje i hlađenje procesa provodi uz pomoć vanjskih predgrijača i izmjenjivača topline, te sam proces nije energetski učinkovit, stoga se mora optimirati da se poboljša iskorištenje uložene energije. Radi toga, treći korak projektiranja procesa je sinteza mreže izmjene topline. Pročišćavanje produkta i recikliranje neizreagirane pojne smjese pomoću destilacijskih kolona zahtjeva mnogo uložene energije

koja se mora dobro iskoristiti. Toplina izlazne pare destilacijske kolone može se iskoristiti za predgrijavanje ulaznih tokova na ulazu u reaktor.

Ponovno iskorištavanje izlaznih tokova ne zadovoljava uvijek sve potrebe procesa za energijom, stoga se moraju odabrati vanjske jedinice za grijanje i hlađenje (grijanje peći, korištenje pare, stvaranje pare, rashladna voda, hlađenje zrakom ili hlađenje) koje će ispuniti sve zahtjeve za rad procesa. To je ujedno i četvrti korak u dizajnu procesa – odabir jedinica za grijanje i hlađenje procesa. Odabir jedinica za grijanje i hlađenje postaje složen posao kad se uzme u obzir da će se ista toplina koristiti u više procesa koji su spojeni u jedan zajednički proces. [2]

Proces i pomoćne jedinice za grijanje i hlađenje trebaju vodu, npr. za proizvodnju pare, ali proizvode i vodene izlazne tokove koji moraju biti sigurni za ispuštanje u prirodu. Stoga je zadnji korak u dizajnu procesa, dizajn opskrbe procesa vodom i obrada izlaznih vodenih tokova. Ovakav pristup dizajnu procesa sloj po sloj naziva se modelom lukovice (*onion model*), a prikazan je na slici 2.2. U slučaju da se radi o procesima bez reaktora dizajn procesa kreće sa sustavom za separaciju, te se dalje nastavlja kao i s procesima s reaktorom.



Slika 2.2. Model lukovice – prikazuje redosljed dizajniranja procesa. [2]

## 2.2. Sustavni pristup projektiranju

Drugi način na koji se može pristupiti problematici projektiranja procesa je sustavni. Kod sustavnog pristupa stvara se i optimizira jedna velika struktura koja sadrži sve izvodljive procesne opcije i veze kojima se može doći iz sirovina do produkta. Jedna od tih struktura će biti odabrana kao optimalna, dok će se ostale odbaciti. [2]

Glavne prednosti sustavnog pristupa projektiranju procesa su:

- Smjernice za procjenu izvodljivosti procesa, razne opcije procesne opreme prije detaljnijeg dizajna opreme.
- Osim optimalnog rješenja, nudi i nekoliko dobrih alternativa koje odgovaraju drugačijim odlukama pri izboru opreme.

Sustavni pristup projektiranju omogućuje postavljanje ciljeva puno prije izbora opreme, te se tako izbjegavaju strukturne promjene u dizajnu što štedi novac i vrijeme. Kod hijerarhijskog pristupa odluka se donosi jedna po jedna te se često one mogu pokazati nedovoljno dobre što dovodi do izmjena u dizajnu. [3]

### 3. SEPARACIJSKI PROCESI

Svaki postupak pri kojem dolazi do fizičke promjene tvari i energije se naziva tehnološkom ili jediničnom operacijom. Proces dobivanja produkta željenih svojstava može se sastojati od samo jedne jedinične operacije, ali također i od niza njih. Svaka jedinična operacija temelji se na zakonitostima prijenosa tvari, topline i količine gibanja. [4] Podjela jediničnih operacija prikazna je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Podjela jediničnih operacija.

Podjela	Primjeri jediničnih operacija
Mehaničke operacije	sedimentacija, miješanje, usitnjavanje, filtracija, itd.
Toplinske operacije	sušenje, isparavanje, destilacija, kristalizacija, itd.
Difuzijske operacije	plinska difuzija, toplinska difuzija, apsorpcija, destilacija, itd.

Mehaničke jedinične operacije temelje se na zakonitostima prijenosa količine gibanja, toplinske jedinične operacije temelje se na zakonitostima prijenosa topline dok se difuzijske jedinične operacije temelje na zakonitostima prijenosa tvari. Jedinične procese ne možemo striktno podijeliti jer se više oblika prijenosa tvari na više načina javljaju kod istog procesa. [5] Primjer je destilacija, gdje se uz temperaturni gradijent javlja i koncentracijski te imamo toplinski i difuzijski prijenos tvari.

Veliki dio jediničnih operacija su zapravo separacijski procesi. Separacijski proces je naziv za razdvajanje, odvajanje, izoliranje i uklanjanje tvari iz smjese odnosno uzorka. Separacijskim procesom se razdvajaju različite komponente različitih svojstava. S obzirom na njihovu veliku zastupljenost, podjela separacijskih procesa slična je podjeli jediničnih operacija. Svrha svakog separacijskog procesa je koncentriranje, pročišćavanje, obogaćivanje, te izolacija željene tvari odnosno produkta. [5]

#### 3.1. Toplinski separacijski procesi

Toplinski separacijski procesi su procesi prijenosa tvari vođeni molekularnim silama. Uz izmjenu tvari kod toplinskih separacijskih procesa često dolazi i do izmjene topline između dvije faze različitih sastava. Zbog toga pokretačke sile procesa su koncentracijski i temperaturni gradijent. [5] Destilacija, apsorpcija, ekstrakcija, isparavanje, kristalizacija, i sušenje su primjeri toplinskih separacijskih procesa. Kod većine procesa potrebno je dovesti

energiju da bi se proces proveo (destilacija, isparavanje, kristalizacija i sušenje), a kod ekstrakcije i apsorpcije potrebno je dovesti toplinu zbog regeneracije otapala. [6] Dva su načina na koji se može provesti separacija. Prvi način uključuje korištenje energije kao separacijskog sredstva (*energy separating agent* – ESA) kod kojeg se ulaže energija da bi se provela separacija, a drugi je korištenje tvari kao separacijskog sredstva (*mass separating agent* – MSA) gdje se dodaje nova komponenta pomoću koje se provodi separacija. Do separacije dolazi tako da se potakne ili poveća brzina prijenosa tvari difuzijom. Prijenos tvari odgovoran je za separaciju, dok termodinamička ravnoteža ograničava mjeru separacije. [6] Kada je ravnoteža postignuta prijenos tvari se više ne odvija.

Separacija se odvija u stupnjevima, a oni su:

- nastajanje nove faze dovođenjem topline ili pomoćne komponente u sustav
- prijenos tvari i često topline između faza
- razdvajanje faza

Energija potrebna za provođenje separacije uz ESA može se dovesti u sustav kao toplina, energija strujanja, mehanička energija te rad, a toplinski separacijski procesi mogu se provoditi: diskontinuirano, kontinuirano ili izmjenično. [5]

### **Diskontinuirani rad**

Smjesa koju je potrebno razdvojiti unosi se u uređaj te nakon nekog vremena dolazi do razdvajanja u dvije ili više frakcija različitog sastava od kojih se jedna kontinuirano odvodi iz uređaja, dok druga ostaje u uređaju. Separacija u jednom stupnju nije često potpuna stoga se preferira višestupnjeviti rad.

### **Kontinuirani rad**

Smjesa koju je potrebno razdvojiti kontinuirano se uvodi i odvodi iz separacijskog uređaja.

### **Izmjenični rad**

Često je nakon separacije potrebno regenerirati pomoćnu komponentu koja pomaže separaciju tada dva uređaja moraju raditi naizmjenice (nakon provedene ekstrakcije potrebno je provesti najčešće destilaciju kako bismo regenerirali otapalo i dobili željeni produkt).

### 3.1.1. Isparavanje

Isparavanje je proces kod kojeg kapljevina prelazi u parno stanje pri temperaturi vrelišta otopine. Svrha isparavanja je ugušćivanje otopina. Sam proces isparavanja često prethodi procesu kristalizacije, a cilj je da se koncentracija rijetke otopine koja isparava približi krivulji topljivosti. Isparavanje se još koristi za koncentriranje otopina u procesima proizvodnje: mliječnih proizvoda, voćnih sokova, šećera te kemikalija, a sam proces uključuje isparavanje velikih količina vode iz razrijeđenih otopina. Cilj isparavanja je da konačni proizvod zadržava željena svojstva (okus, miris, boju), te ne smije nastupiti razgradnja konačnog proizvoda. [6]

Za proces isparavanja potrebno je dovesti toplinu koja se dovodi preko ogrjevne površine, te količina dovedene topline mora biti dovoljna da se osigura latentna toplina isparavanja. Latentna toplina isparavanja definira količinu topline koju je potrebno dovesti za isparavanje (faznu promjenu). [5] Podatci o latentnim toplinama isparavanja mogu se očitati u termodinamičkim tablicama ili izračunati, a ako rijetka otopina ima svojstva bliska vodi podatci o latentnim toplinama isparavanja mogu se očitati iz tablica za vodenu paru pri zadanom tlaku i temperaturi.

#### **Svojstva otopine bitna za proces isparavanja**

Tijekom isparavanja rijetkih otopina svojstva otopine se mijenjaju. Tijekom isparavanja nestaje otapalo i raste koncentracija otopine. Uz porast koncentracije rastu i gustoća, viskoznost i temperatura vrelišta otopine. Porast gustoće i viskoznosti otopine uzrokuju usporavanje procesa isparavanja, jer je potrebno osigurati više topline da bi se održalo vrenje. Za proces ugušćivanja bitno je znati kako porast koncentracije utječe na svojstva otopine i hoće li prilikom isparavanja doći do toplinske razgradnje produkta te je li otopina sklona stvaranju taloga i pjene na površini izmjene topline. [5]

#### **Nastajanje pjene**

Prilikom procesa isparavanja često dolazi do nastajanja pjene koja pruža dodatan otpor prijenosu topline. Za sprječavanje nastanka pjene postoje kemijske, toplinske i mehaničke metode. Kod kemijskih metoda dodatkom aditiva zaustavljamo nastajanje pjene i smanjenje površinske napetosti. Toplinske metode svode se na uklanjanje pjene povišenjem ili smanjenjem temperature što opet dovodi do promjene površinske napetosti. Mehaničke metode odnose se na ugradnju lopatica u isparivače koje mehanički uklanjaju pjenu. [6]

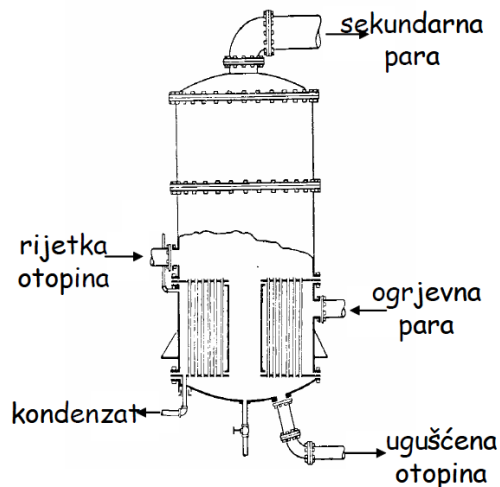
## Toplinska osjetljivost

Mnogi proizvodi kemijske industrije poput kemikalija, farmaceutskih, i prehrambenih proizvoda su osjetljivi na povišene temperature. Za provođenje procesa isparavanja kod takvih otopina potrebno je sniziti temperaturu vrelišta kako bi došlo do isparavanja. Isparavanje se tada provodi pri sniženim tlakovima ili se povećava vrijeme zagrijavanja otopine. [6]

## Nastajanje naslaga

Tijekom rada isparivača može doći do taloženja kamenca i naslaga na površini izmjene topline. Naslage uzrokuju porast otpora prijenosu topline i smanjuje efikasnost isparivača, stoga isparivače treba redovno čistiti i održavati. [6]

Na slici 3.1. prikazan je isparivač s vertikalnim cijevima. Rijetka otopina struji kroz cijevi izmjenjivača topline, a para kroz plašt. Ovakvi isparivači se koriste u proizvodnji šećera i soli. Nisu pogodni za viskozne otopine, jer najveću efikasnost ostvaruju pri visokim protocima.



Slika 3.1. Prikaz isparivača s vertikalnim cijevima. [5]

### 3.1.2. Kristalizacija

Kristalizacija je toplinski separacijski proces čija je svrha nastajanje nove čvrste faze odnosno tijekom kristalizacije se događa fazna promjena. Kristalizacija se osim za nastajanje nove faze može koristiti za čišćenje kristala te za separaciju smjese. Postoje tri vrste kristalizacije, a to su: kristalizacija iz otopine (jedna ili više tvari otopljen u otapalu),

kristalizacija iz taline, te kristalizacija desublimacijom iz parne faze. Kristalizacija je proces prijenosa tvari, a pokretačka sila samog procesa je prezasićenost uz postojanje centara nukleacije koji su potrebni za početak kristalizacije. [5]

Pokretačka sila se ostvaruje hlađenjem otopine ili isparavanjem otapala. Kristalizacija se može provoditi uz kemijsku reakciju, dodatkom aditiva uz isparavanje, te taloženjem. Uvjet za početak procesa kristalizacije je postojanje centara kristalizacije odnosno nukleusa. Neovisno o načinu provođenja kristalizacije, nastale kristale je uvijek potrebno dodatno obraditi. [6]

Važno je napomenuti da je kristalizacija vrlo složen proces i ovisi o mnogo faktora. Raspodjela veličine kristala i njihov konačni oblik, ovise o radnim uvjetima provedbe procesa (temperatura, tlak i stupanj prezasićenosti). Opis kristalizacije zahtjeva poznavanje ravnoteže čvrsto – kapljevito, te kinetiku procesa. Kristalizacija kao separacijski proces je prisutna u mnogim industrijskim granama, a njena primjena je najznačajnija za farmaceutsku i prehrambenu industriju. [5]

### **Kristalizacija iz otopine**

Kristalizacija iz otopine provodi se s ili bez pomoćne komponente, odnosno pokretačka sila se osigurava s ili bez dodatka pomoćne komponente. Prezasićenosti kod kristalizacije bez dodatka pomoćne komponente osigurava se isparavanjem otapala, hlađenjem otopine ili zaleđivanjem otapala. Ovisno o načinu na koji se postiže prezasićenost kristali će imati različita granulometrijska svojstva. [6]

Kristalizacija s pomoćnom komponentom (aditivom) provodi se na tri načina: isparavanjem, uz kemijsku reakciju i raspršivanjem. Pokretačka sila se osigurava dodatkom aditiva koji utječe na promjenu pH vrijednosti, koncentraciju otopine, promjenu temperature ili potiče kemijsku reakciju. Na te načine se postižu visoki stupnjevi prezasićenosti što rezultira intenzivnom primarnom nukleacijom, a nastali kristali se sastoje od vrlo sitnih čestica koje po prirodi mogu biti kristalične, ali mogu i tvoriti aglomerate (čestice povezane jakim silama). [5]

### **Kristalizacija iz taline**

Talina se sastoji od dvije ili više komponenti različitih temperatura tališta. Odvođenjem topline talini dolazi do parcijalnog nastajanja kristala drugačijeg sastava od početne taline. [5] Komponenta koja u talini ima veću temperaturu tališta obogaćuje se kristalima. Proces se može provoditi zagrijavanjem smjese kristala te separiranjem smjesa



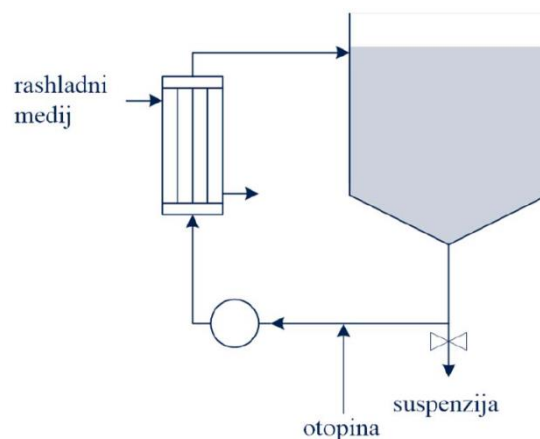
taline i čistog kristala, ovakva separacija je djelomična, pa se željena separacija kristala osigurava višestupnjevitim radom. Višestupnjevita kristalizacija je korisna kada imamo sustav s potpunim miješanjem komponenti i u sustavima u kojima nastaju miješani kristali, a rezultira potpunom separacijom kristala. Kristali se mogu dobiti iz eutektičkih smjesa ili iz potpuno mješljivih smjesa. [6]

### Kristalizacija iz plinske faze

Kristalizacija iz plinske faze se provodi odvođenjem topline iz sustava, a komponenta koja desublimira direktno se prevodi u kristale. Takva separacija kristalizacijom nikad nije potpuna jer uvijek ostaje određena količina desublimacijske tvari u preostaloj plinskoj fazi. Separacija se može poboljšati višestupnjevitim radom. [6] Kristalizacija iz plinske faze se koristi za dobivanje čvrstih kristala visoke čistoće, za kristalizaciju organskih tvari netopljivih u vodi iz smjese s inertnim nehlapljivim plinovima i za pročišćavanje metala iz para. [5]

### Podjela kristalizatora

Kristalizatori se dijele s obzirom na način rada, način postizanja prezasićenosti otopine ili prema karakteristikama uređaja kojima se osiguravaju željena svojstva produkta. Na slici 3.2. prikazan je šaržni kristalizator s vanjskom cirkulacijom koji je pogodan za kontinuirani rad. Za osiguravanje dovoljno velike brzine prijenosa topline mora se ostvariti velika brzina strujanja suspenzije kroz cijevi izmjenjivača topline. [6]



Slika 3.2. Šaržni kristalizator s vanjskom cirkulacijom. [6]

### 3.1.3. Sušenje

Sušenje je toplinski separacijski proces čiji je cilj uklanjanje vlage iz vlažnog materijala u svrhu dobivanja suhog proizvoda. Sušenje je proces prisutan u većini industrijskih grana, a gotovo svi proizvodi u industriji prolaze proces sušenja. [6] Uklanjanje vlage iz proizvoda može se provesti na više načina: isparavanjem, adsorpcijom, sedimentacijom, centrifugiranjem i filtracijom, ali ovdje se govori samo o toplinskom sušenju. Prije procesa toplinskog sušenja potrebno je mehaničkim procesima ukloniti što više vlage iz proizvoda kako bi proces toplinskog sušenja bio što manje energetski zahtjevan. Mehanički postupci uklanjanja vlage iz materijala su: filtracija (gravitacijska, vakuum, tlačna), taloženje i centrifugiranje. [6] Sušenjem se vlaga uklanja dovođenjem topline materijalu, a toplina se može dovesti konvekcijom, kondukcijom, radijacijom i mikrovalnim zračenjem. [5] Tijekom procesa sušenja dolazi do istovremenog prijenosa tvari, topline i količine gibanja uz faznu promjenu vlage jasno je da je opis procesa sušenja težak proces, zbog toga se znanstvenici oslanjaju na eksperimentalne rezultate za opis sušenja određenog materijala. Materijale koje je potrebno sušiti prikazani su u Tablici 3.2.

Tablica 3.2. Vrste materijala koji se suše. [5]

KRUTINE	PASTE	KAPLJEVINE
prašci	različitih viskoznosti koje mogu ili ne mogu cirkulirati kroz sušionik	otopine
krutine različitih veličina i oblika		koloidne otopine
plohe		suspenzije
		muljevi

Uz različite vrste materijala koji se suše za izbor sušionika treba uzeti u obzir i ostale značajke u procesu sušenja: veličina proizvoda, poroznost materijala, vrijeme sušenja kapacitet proizvodnje, brzina strujanja, temperatura, tlak i načini dovođenja topline. Način dovođenja topline u procesu sušenja predstavlja prvu i osnovnu podjelu sušionika. [5]

#### **Konveksijsko sušenje**

Toplina se vlažnom materijalu dovodi pomoću zagrijanog zraka koji struji iznad površine vlažnog materijala. Strujanjem se konveksijski prenosi toplina potrebna za isparavanje na izloženu površinu materijala, a isparena vlaga se odvodi pomoću sušnog medija najčešće zrak, ali može biti i dušik. [6] Procesi prijenosa tvari i topline se odvijaju u suprotnim smjerovima, a ovakvi sušionici se nazivaju direktni sušionici.

## **Kondukcijsko sušenje**

Toplina potrebna za isparavanje dovodi se preko grijanih površina koje mogu biti nepokretne ili pokretne postavljene u sušionik. Isparena vlaga se kao i kod konvekcijskog sušionika odvodi pomoću inertnog plina, ali kondukcijski sušionici imaju bolju toplinsku djelotvornost. Ovakvi sušionici se nazivaju indirektni, a pogodni su za sušenje tankih ili jako vlažnih materijala, također mogu se koristiti i pod vakuumom za sušenje materijala osjetljivih na visoke temperature. [6]

## **Radijacijsko sušenje**

Dio energije koju emitira izvor zračenja apsorbira se na površini materijala i na taj način zagrijava vlažni materijal i dolazi do isparavanja vlage. Isparena vlaga odvodi se pomoću inertnog plina. Toplina potrebna za isparavanje se dovodi izvorima elektromagnetskog zračenja valnih duljina od solarnog do mikrovalnog spektra (0,2 m – 0,2 μm). Zračenje takvim frekvencijama može se upotrijebiti za volumetrijsko zagrijavanje materijala, čime se znatno smanjuje unutrašnji otpor prijenosu topline. Obzirom da molekule vode selektivno apsorbiraju energiju, kako se materijal suši koristi se sve manje energije. Kako su ukupni i operacijski troškovi takovog procesa izrazito visoki, metoda se upotrebljava samo za sušenje visokovrijednih produkata. Ukoliko se infracrveno ili mikrovalno zagrijavanje kombinira sa konvekcijskim metodama sušenja, proces postaje komercijalno isplativ. [6]

## **Sušenje zaleđivanjem (liofilizacija)**

Kod ove metode sušenja, vlaga se u materijalu prvo zaledi hlađenjem materijala, a zatim sublimira kondukcijskim, konvekcijskim ili radijacijskim zagrijavanjem. Zagrijavanje je kontrolirano kako bi se izbjeglo taljenje vlage ili razgradnja materijala. Koristi se za sušenje bioloških i farmaceutskih materijala, te prehrambenih proizvoda. Materijal ostaje porozan, odnosno ne dolazi do skupljanja, pa se dobivaju kvalitetni proizvodi. [6]

### 3.1.4. Destilacija

Destilacija je toplinski separacijski proces razdvajanja kapljevite smjese na čiste komponente ili smjese određenih sastava na osnovi razlika u vrelištima komponenata. U kemijskoj industriji primjenjuju se brojni tipovi destilacija, šaržnih, polukontinuiranih i kontinuiranih, uključujući i složene tipove poput ekstraktivne destilacije ili destilacije uz kemijsku reakciju. [7]

Kapljevita ili parna smjesa se razdvaja do pojedinačnih komponenti željene čistoće. Temelji se na činjenici da će parna faza sadržavati veći udio komponente nižeg vrelišta. Kondenzacijom parne faze destilat će biti bogatiji lakše hlapljivom komponentom dok će donji produkt (početna smjesa) sadržavati veću količinu teže hlapljive komponente. [6] Već je rečeno da se temelji na različitim temperaturama vrelišta, a ovisno o sastavu smjese vrelište kapljevine će se mijenjati, stoga destilacija ovisi o svojstvima tlaka para kapljevite smjese. Destilacija je najčešći izbor za separaciju kapljevite smjese i proces koji troši velike količine energije za grijanje i hlađenje. [5]

Destilacija se koristi za separaciju:

- alifatskih i aromatskih ugljikovodika
- ravnolančanih do razgranatih ugljikovodika
- olefina i alkana
- vode i alkohola [6]

Prednosti destilacije su: velik stupanj separacije uz razumnu cijenu opreme (čak i uz nisku relativnu hlapljivost komponenti), mala opterećenja procesne opreme s obzirom na efikasnost razdvajanja, mali scale-up faktor (za duplo povećanje kapaciteta kolone investicijski troškovi porast će za 1.5 puta), za veće scale-up faktore koristi se višestupnjeviti rad. [5]

Destilacija se ne provodi kod:

- smjesa jako i slabo zasićenih komponenti
- smjesa izomera
- smjese vode i polarnih organskih ili anorganskih komponenti
- smjesa kod kojih se intervali vrelišta komponenti preklapaju [6]

Ukoliko destilaciju nije moguće provesti koriste se druge separacijske metode poput ekstrakcije, adsorpcije ili membranskih procesa.

### Destilacijske kolone

Destilacija je najčešće korišten separacijski proces stoga ima mnogo izvedbi samih kolona koje se koriste za destilaciju. Osnovna podjela destilacijskih kolona je na šaržne i kontinuirane, kod šaržnih pojava smjesa se unese u kolonu, te se provodi destilacija koja je završena kada je postignut zadovoljavajući stupanj separacije. Kod kontinuiranih kolona pojenje kontinuirano ulazi u kolonu, pa se destilacija provodi bez prekida. U tablici 3.3., prikazana je podjela kontinuiranih destilacijskih kolona.

Tablica 3.3. Klasifikacija kontinuiranih kolona. [5]

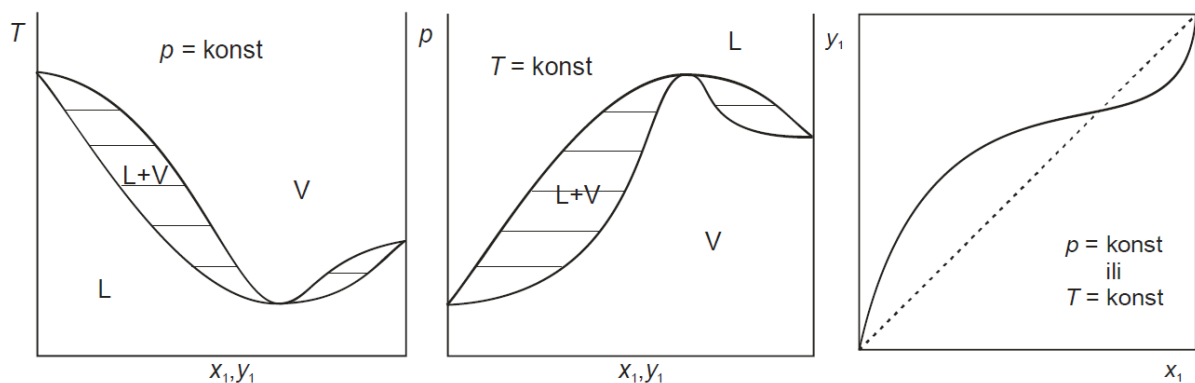
OBZIROM NA VRSTU POJENJA	dvokomponentne smjese višekomponentne smjese
PREMA BROJU PRODUKATA	dva produkta više od dvije izlazne struje
RAD UZ POMOĆNU KOMPONENTU	ekstraktivna destilacija azeotropna destilacija
IZVEDBA UNUTRAŠNOSTI KOLONE	kolone s pliticama kolone s punilima

#### 3.1.4.1. Ravnoteža para kapljevina

Ravnotežu para-kapljevina dvokomponentnih sustava opisujemo grafički pomoću različitih dijagrama: [6]

- **dijagram vrenja** – prikazuje krivulje rosišta i krivulje vrelišta u funkciji sastava kapljevine pri stanom tlaku  $T = f(x)$
- **dijagram tlaka** – prikazuje parcijalne tlakove obje komponente i ukupni tlak u ovisnosti o molnom udjelu u kapljevinu pri stalnoj temperaturi  $p = f(x)$
- **ravnotežnim dijagramom**– prikazuje sastav pare u ravnoteži s kapljevinom  $y = f(x)$

Na slici 3.3. prikazani su fazni dijagrami za opisivanje ravnoteže para-kapljevina, prvi dijagram je dijagram vrenja ( $T-x-y$ ) uz stalni tlak koji prikazuje da azeotrop ima minimum vrelišta. Drugi prikazuje dijagram tlaka ( $p-x-y$ ) uz stalnu temperaturu iz kojeg se vidi da azeotrop ima maksimum tlaka para. Treći je ravnotežni dijagram ( $x-y$ ) koji prikazuje ravnotežnu krivulju koja siječe dijagonalu u azeotropnoj točki. Slovim  $V$  je označeno područje stabilne pare,  $L$  stabilne kapljevine, a  $L+V$  nestabilno područje. Nestabilno područje omeđuju *vaporus* i *liquidus* krivulje koje povezuju ravnotežne sastave pare i kapljevine pri stalnoj temperaturi. Vezne linije ucrtane su unutar nestabilnog područja, te spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži. [7]



Slika 3.3. Shematski prikaz dijagrama vrenja, tlaka i ravnotežnog dijagrama za azeotropnu smjesu s minimumom vrelišta odnosno maksimumom tlaka para. [7]

### Tlak para i vrelište

Tlak para kapljevine pri nekoj temperaturi je ravnotežni tlak koji imaju molekule koje ulaze i izlaze iz kapljevine. Tlak para raste s porastom temperature, odnosno dovođenjem energije. Kapljevina vrije kada se njen tlak para izjednači sa okolišnim tlakom. Kapljevine velikog tlaka para, su hlapive pa vriju pri nižim temperaturama. Tlak para i temperatura vrelišta ovise o udjelima pojedinih komponenti u smjesi. [5] Do destilacije dolazi upravo zbog razlike hlapljivosti komponenti kapljevite smjese. [6]

### Relativna hlapljivost

Relativna hlapljivost je mjera razlike hlapljivosti između dvije komponente odnosno njihovih temperatura vrelišta. [5] Pokazuje koliko je lagano ili teško provesti određenu separaciju.

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

$$\alpha_{ij} = \frac{\left(\frac{y_i}{x_i}\right)}{\left(\frac{y_j}{x_j}\right)} \quad (3.1)$$

gdje je:

- $x_i$  – udio komponente i u kapljevitofazi
- $y_i$  – udio komponente i u parnoj fazi

Stoga relativna hlapljivost govori ukoliko je  $\alpha$  bliska 1 onda komponente imaju slične karakteristike tlaka para, odnosno bliske temperature vrelišta, pa ih je teško razdvojiti destilacijom. [6]

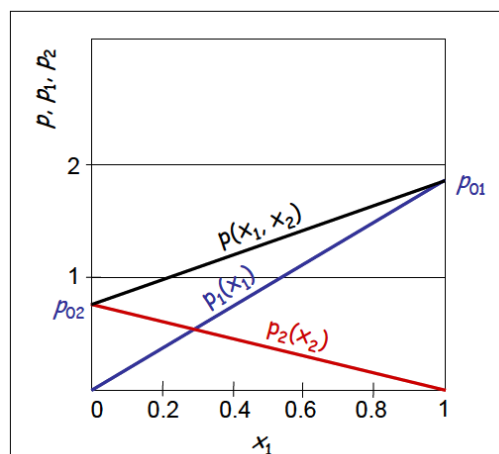
### Idealne i realne smjese

Ovisno o mješljivosti i rezultatu miješanja (volumen, toplina) postoje idealne i realne smjese. [6] Kod idealnih smjesa komponente se miješaju u svim molnim omjerima, a tijekom miješanja ne razvija se toplina. Za idealne smjese vrijedi Raultov zakon koji kaže da je parcijalni tlak komponente i ( $p_i$ ) u parnoj fazi u ravnoteži proporcionalan molnom udjelu te komponente u kapljevitofazi  $x_i$ . Na slici 3.4. prikazan je dijagram tlaka za idealne smjese koji jasno pokazuje da je parcijalni tlak komponente i ( $p_i$ ) u ravnoteži proporcionalan molnom udjelu komponente u kapljevitofazi  $x_i$ . [6]

$$y_i * p = p_i = p_{0,i} * x_i \quad (3.2)$$

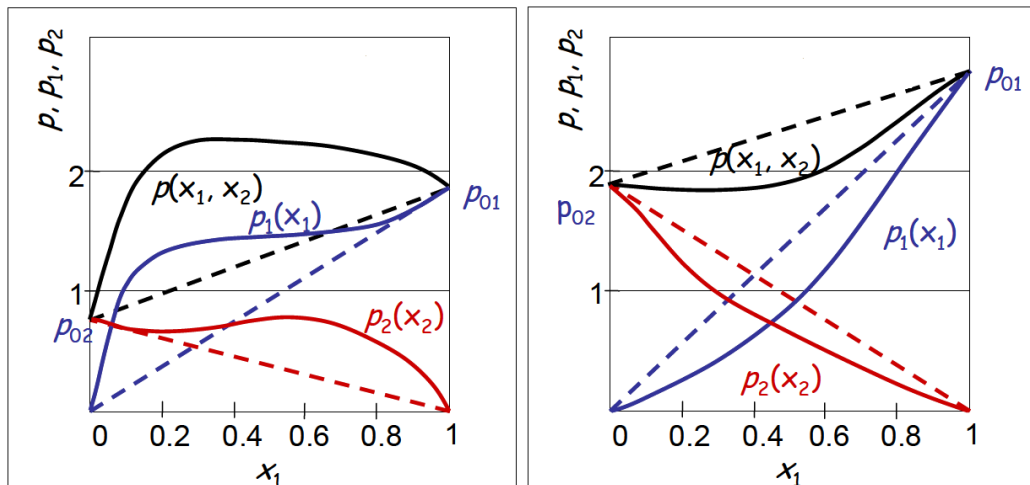
gdje je:

- $p$  – ukupni tlak
- $p_i$  - parcijalni tlak komponente i
- $p_{0,i}$  - parcijalni tlak pare čistog otapala



Slika 3.4. Dijagram tlaka za idealne otopine. [5]

Kod realnih smjesa privlačne sile između različitih vrsta molekula su različite. Ako su privlačne sile između različitih vrsta molekula manje od privlačnih sila između sličnih molekula, molekule se u smjesi drži zajedno slabijim silama od onih za čistu kapljevину, pa tijekom miješanja dolazi do endotermne ekspanzije volumena i povišenja tlaka para što je pozitivna devijacija od Raoultovog zakona. [6] Dijagram tlaka će pokazati maksimalni tlak para, a dijagram vrelišta će imati minimalno vrelište (Slika 3.5.). Ako su privlačne sile između različitih vrsta molekula veće od privlačnih sila između sličnih molekula, molekule se u smjesi drže zajedno jačim silama od onih za čistu kapljevину, pa tijekom miješanja dolazi do egzotermne kontrakcije volumena i povišenja temperature vrelišta što negativna devijacija od Raoultovog zakona. [6] Dijagram tlaka će pokazati minimalni tlak para, a dijagram vrelišta će imati maksimalno vrelište. (Slika 3.5.) Kod destilacije je radni tlak 0,05-5 bar, pa se kapljevina promatra kao realna, a plin kao idealni. Na proces destilacije utječe radni tlak – sniženjem tlaka za isti sastav kapljevine, udio komponente u pari će se povećati. To znači da će separacija biti djelotvornija ako se radi pri sniženim tlakovima. [5] Na slici 3.5. prikazani su dijagrami tlakova koji prikazuju pozitivno i negativno odstupanje od Raoultova zakona.



Slika 3.5. Dijagram tlaka za realne otopine. Lijevo je prikazano pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona, a desno negativno odstupanje. [5]



### 3.1.5. Ekstrakcija

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. [6] Postoje dvije vrste ekstrakcije, a razlikuju se po agregatnim stanjima između dviju komponenata u dodiru. Prva je ekstrakcija kapljevina – kapljevina, a druga je ekstrakcija krutina – kapljevina ili izluživanje. Ekstrakcija se kao separacijski proces provodi prvenstveno kada separacija destilacijom nije moguća, razlozi za upotrebu ekstrakcije su:

- niska hlapivost komponenti
- bliske hlapivosti komponenti
- toplinski osjetljive komponente
- otopljena komponenta je prisutna u vrlo maloj količini. [6]

Ekstrakcija kapljevina – kapljevina iskorištava razliku topljivosti komponente u dva različita otapala, a separacija se odvija u sljedećim stupnjevima:

1. intenzivno miješanje kapljevite smjese sa selektivnim otapalom
2. separacija izmješane otopine u dvije nemješljive faze
3. regeneracija selektivnog otapala [5]

Kapljevitom smjesu koju je potrebno separirati i odgovarajuće nemješljivo otapalo treba dovesti u kontakt, te se prisutne komponente razdvajaju između dvije faze uz odgovarajući stupanj separacije koji se poboljšava višestrukim kontaktom. Do separacije faza dolazi na temelju njihovih različitih gustoća, faza koju je potrebno pročistiti naziva se rafinatna faza, a selektivno otapalo koje se obogaćuje otopljenom komponentom ekstraktna faza. [5] Velika mana ekstrakcije je da uvijek nakon nje se mora provesti destilacija kako bi se dobila ključna komponenta, te se regeneriralo selektivno otapalo.

#### **Prednosti ekstrakcije nad destilacijom**

Ekstrakcija se koristi kada se velike količine vode moraju ukloniti za potpunu separaciju. Velika vrijednost latentne topline isparavanja vode čini proces isparavanja energetski nepovoljnim. Također koristi se i kada dvije ili više kapljevina tvore azeotropnu smjesu, pa se separacija ne može ostvariti destilacijom. Uz to ekstrakcija je toplinski ne zahtjevan proces, pa se može koristiti za razdvajanje toplinski nestabilnih komponenti. [5]

## Odabir otapala

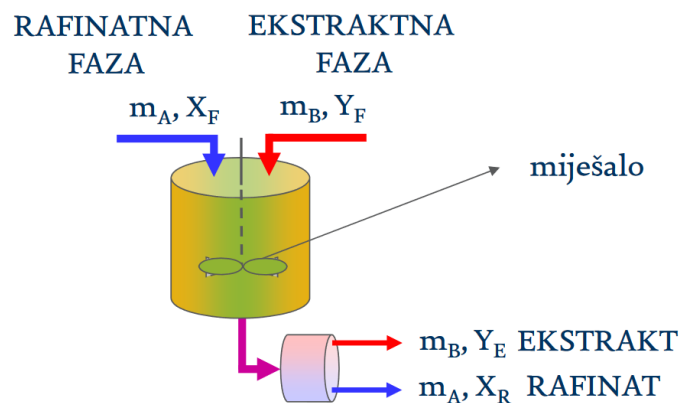
Idealno otapalo za ekstrakciju ima sljedeća svojstva: dobra topljivost ključne komponente, veliku selektivnost, nemiješljivost s drugim otapalom, lako se regenerira, ima veliku razliku gustoća, malu viskoznost, toplinsku i kemijsku stabilnost, dostupno, jeftino i sigurno. Kapljevina koja se koristi kao otapalo za ekstrakciju nikad neće posjedovati sva svojstva pogodna za ekstrakciju, te je cilj uvijek naći kompromis pri odabiru pogodnog otapala. Selektivnost, regeneracija, koeficijent raspodjele i gustoća su najbitniji za dobar izbor otapala.

Selektivnost opisuje stupanj separacije tvari u jednom ekstrakcijskom stupnju. Ta je veličina mjera efikasnosti separacije i mora biti veća od 1. Ukoliko je vrijednost manja od 1 ekstrakcija nije moguća. [5]

Koeficijent raspodjele  $K$  određuje količinu otopljene komponente u dvije kapljevite faze, a definiran je kao omjer koncentracije tvari u lakšoj fazi (manja gustoća) i koncentracije tvari u težoj fazi (veća gustoća). [5]

## Načini provedbe ekstrakcije

Ekstrakcija kao i svaki proces može biti šaržna i kontinuirana, te se njena efikasnost može povećati višestupnjevitim radom. Ekstraktori su uređaji koji se koriste za uklanjanje otopljenje komponente iz kapljevite smjese ili krutine. Ekstraktori se dijele na miješalice, centrifuge i kolonske ekstraktore. Na slici 3.6. shematski je prikazana jednostupnjevita ekstrakcija. Rafinantna i ekstraktna faze se dovode u kontakt miješanjem, te dolazi do ekstrakcije. Zbog malih kapaciteta ovakav ekstraktor koristi se u farmaceutskoj industriji. [5]



Slika 3.6. Shematski prikaz jednostupnjevite ekstrakcije. [5]

### 3.1.6. Apsorpcija

Apsorpcija je separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz plinske smjese otapanjem u pogodnom otapalu. [5] Proces apsorpcije se provodi u uređajima koji se nazivaju skruberi, a separacijski proces se naziva ispiranje. [6] Apsorpcija je sličan proces ekstrakciji, te je za sam proces bitno izabrati pogodno otapalo (apsorbent). Apsorbent je nehlapljiva kapljevita faza koja se koristi za uklanjanje (apsorbiranje) otopljene ključne komponente iz smjese plinova. [5] Neki od primjera korištenja apsorpcije u industriji su: uklanjanje/obnavljanje  $\text{NH}_3$  u proizvodnji mineralnih gnojiva, uklanjanje HF iz ispusta peći za proizvodnju stakla, kontrola  $\text{SO}_2$  iz izvora izgaranja, regeneracija otapala topljivih u vodi i kontrola ispusta plinova neugodnih mirisa. [6]

#### **Odabir otapala**

Idealno otapalo za apsorpciju ima sljedeća svojstva:

- dobra topljivost plina da prijenos plinske komponente u otapalo bude što bolji
- visoka selektivnost otapala da osigura otapanje željene komponente
- jednostavna regeneracija zbog ponovnog korištenja
- kemijska i toplinska stabilnost ne smije doći do kemijske reakcije ili razgradnje
- dostupnost, jeftino i neotrovno [5]

Količina otopljene komponente koja može prijeći iz plinske faze u kapljevitu definirana je pokretačkom silom procesa. Prije analize nekog separacijskog procesa potrebno je odrediti ravnotežu. U literaturi se mogu naći neki podaci definiranog sustava, ali da bi ih se moglo koristiti treba ih provjeriti eksperimentalno. Ovo je posebno važno za realne sustave, jer se u industriji rijetko nailazi na čiste faze već su one onečišćene drugim komponentama. [5]

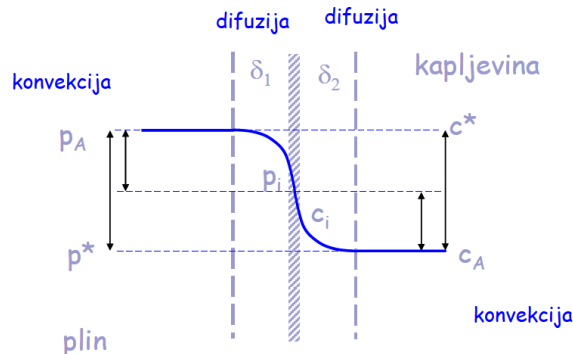
#### **Topljivost plinova**

Topljivost plina u nekom otapalu definira se kao količina plina koji se može otopiti u otapalu pri danoj temperaturi i tlaku. Na topljivost plinova najviše utječu temperatura i tlak. [5] Poznato je da za većinu soli i čvrstih tvari topljivost raste porastom temperature, dok je kod plinova obrnuto. Otopina pri nižoj temperaturi sadržava veću količinu plina, uzrok tome je porast kinetičke energije s porastom temperature. Porastom temperature raste kinetička energija, te se molekule više gibaju što posljedično uzrokuje pucanje međumolekulskih sila i izlaz molekula plina iz otopine. [5] Poznato je da se porastom tlaka ne mijenja topljivost

kapljevina i čvrstih tvari, međutim tlak ima velik utjecaj na topljivost plinova. Topljivost plina raste s porastom tlaka. Porastom tlaka molekule plina prelaze u otopinu, te raste njihov broj u otopini, a posljedično i koncentracija otopljenog plina. Primjer za ovo su gazirana pića koja se flaširaju pod tlakom kako bi porastao udio CO<sub>2</sub> u otopini, otvaranjem boce smanjuje se tlak iznad površine i CO<sub>2</sub> prelazi u zrak. [5]

### Osnove procesa apsorpcije

Tijekom apsorpcije otopljena plinska komponenta difundira iz plinske faze preko granice faza plin-kapljevina u kapljevini gdje se otapa. [5] Otpor prijenosu tvari između dvije faze se nalazi u laminarnom graničnom sloju na granici faza. S obzirom da se radi o različitim fazama otpori na strani plina i kapljevine su različiti. Prijenos tvari će biti pod kontrolom sporijeg procesa, odnosno većeg otpora što je u slučaju apsorpcije otpor na strani kapljevine. Stoga ravnoteža plin-kapljevina definira brzinu otapanja plina. Mehanizam prijenosa tvari tijekom apsorpcije prikazan je na slici 3.7. Prijenos tvari se odvija u tri osnovna stupnja, a to su: konveksijsko-difuzijski prijenos plina do površine kapljevine, otapanje plina u kapljevini, te prijenos otopljenog plina komponente sa površine u masu kapljevine. [5]



Slika 3.7. Mehanizmi prijenosa tvari tijekom apsorpcije. [6]

### Načini provedbe apsorpcije

Apsorpcija se kao i ekstrakcija, može provoditi šaržno ili kontinuirano. Šaržni procesi mogu biti jednostupnjeviti i višestupnjeviti. Višestupnjeviti proces provodi se u slučaju kada u jednom stupnju nije postignuta željena separacija, odnosno željena čistoća plinske smjese na izlazu iz apsorbera. [6]

## 3.2. Kriteriji za izbor separacijskih metoda

Razvoj separacijskog sustava sastoji se od nekoliko koraka:

1. Odabir metode separacije
2. Odabir opreme
3. Određivanje optimalnog rasporeda ili slijeda opreme
4. Odabir optimalnih uvjeta rada separacijske opreme (temperature i tlaka) [1]

U ovom potpoglavlju usredotočit će se na izbor metode separacije. Kada se pojna smjesa procesa sastoji od dvije komponente, a zadatak je razdvojiti smjesu na dva produkta, ponekad će biti dovoljan jedan separacijski proces i uređaj za razdvajanje smjese. Razdvajanje u jednom koraku moguće je samo kod ESA metoda koje razdvajaju smjesu korištenjem energije (destilacija). Ukoliko se koristi neka od MSA metoda (npr. ekstrakcija) bit će potreban dodatan uređaj za obnavljanje otopine koja se koristila za primarnu separaciju. Za višekomponentne pojne smjese koje zahtijevaju separaciju na čiste produkte ili višekomponentne produkte uvijek će biti potrebno korištenje više separacijskih metoda, te uređaja. Uz izbor separacijskih uređaja mora se pronaći njihov optimalan slijed kako bi se separacija uspješno provela. U sintezi višekomponentnog separacijskog niza bolje je ne odjeljivati komponente koje se moraju kasnije pomiješati da bi dobili željeni produkt. Pravilo je da se u višekomponentnim separacijskim procesima svaka separacijska operacija odvija između dvije komponente, te u tom slučaju minimalan broj separacijskih operacija je jedna manje od broja produkata. Također treba napomenuti da postoje iznimke od ovog pravila. [1]

### **Agregatno stanje pojne smjese kao kriterij**

Prvi kriterij za izbor separacijske metode je prema agregatnom stanju pojne smjese.

Plinovite pojne smjese – separacijske metode pogodne za razdvajanje plinovite pojne smjese su: parcijalna kondenzacija, destilacija uz sniženi tlak i temperaturu, apsorpcija plinova, membranske metode i desublimacija. [1]

Kapljevite pojne smjese – pogodne separacijske metode za razdvajanje kapljevite pojne smjese su: flash ili parcijalno isparavanje, destilacija, ekstraktivna destilacija, azeotropna destilacija, ekstrakcija, kristalizacija, adsorpcija i ostale složene metode. [1]

Suspenzije i krutine kao pojne smjese – ukoliko je prisutna suspenzija kao pojna smjesa ona se u pravilu odmah separira mehaničkim metodama separacije poput filtracije ili centrifugalne sedimentacije kako bi se dobio mokri kolač koji se sušenjem razdvaja na paru i

suhi ostatak. Suhi ostatak se zatim ispiru sa selektivnim otapalom kako bi se separirao u željene reaktante. [1]

### Separacijski faktor kao kriterij

Drugi kriterij za izbor separacijske metode je separacijski faktor –  $SF$  koji govori koliko je uspješna pojedina separacijska metoda za separaciju dvije ključne komponente pojne smjese. Ovaj faktor definiran je kao omjer separacije ključne komponente 1 od ključne komponente 2 između faza I i II. [1]

$$SF = \frac{\left(\frac{C_1^I}{C_2^I}\right)}{\left(\frac{C_1^{II}}{C_2^{II}}\right)} \quad (3.3)$$

gdje  $C_j^i$  označava sastav izražen kao molni ili masneni udio ili koncentraciju komponente  $j$  u agregatnom stanju  $i$ . Ako je agregatno stanje I bogato komponentom 1, a agregatno stanje 2 bogato komponentom 2, tada separacijski faktor  $SF$  mora biti velik da bi separacija mogla biti provedena. Vrijednosti  $SF$  su ograničene termodinamičkom ravnotežom, na primjer u slučaju destilacije koristeći molne udjele kao varijable sastava i koristeći paru kao fazu I, a kapljevina kao fazu II, ograničavajuće vrijednosti  $SF$  dane su ravnotežom para kapljevina ( $K$  vrijednosti) izrazom: [1]

$$SF = \frac{\left(\frac{y_1}{y_2}\right)}{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)} = \frac{\left(\frac{y_1}{x_1}\right)}{\left(\frac{y_2}{x_2}\right)} = \frac{K_1}{K_2} = \alpha_{1,2} \quad (3.4.)$$

gdje je  $\alpha$  relativna hlapljivost. Komponente 1 i 2 moraju biti takve da vrijednost  $SF$  bude veća od 1. Posljedično, što je veća vrijednost separacijskog faktora to znači bolje i lakše izvođenje pojedine separacijske operacije. Međutim, pri povećanju vrijednosti  $SF$  važno je izbjegavati:

- ekstremne uvjete temperature koje mogu oštetiti toplinski osjetljive materijala
- tlakove koji uzrokuju kompresiju plinova ili čak vakuum
- koncentracije MSA koje je skupo reciklirati. [1]

Općenito, ESA separacijske operacije su ekonomičnije za niže vrijednosti  $SF$ , od onih koje koriste MSA. Za primjer uzet ćemo situaciju u kojoj je pojna smjesa u kapljevitom agregatnom stanju, te za razdvajanje takve smjese uvijek će se uzeti destilacija kao najjednostavnija i najisplativija separacijska metoda.

U situaciji u kojoj je pojna smjesa višekomponentna mješavina koja tvori skoro idealnu otopinu za koju vrijede zakoni idealnih plinova, tada  $K$  vrijednosti ravnoteže i relativna hlapljivost se lako očitavaju iz tablica za te otopine. Takve  $K$  vrijednosti su označene kao idealne ili  $K$  vrijednosti Raultova zakona. U tom slučaju za separaciju će se koristiti neka metoda koja koristi ESA: isparavanje, kondenzacija ili destilacija. [1] Separacijski faktor  $SF$  tada se računa prema:

$$SF = \alpha_{1,2} = \frac{P_1^s}{P_2^s} \quad (3.5.)$$

gdje  $P_i^s$  označava tlak pare komponente  $i$ .

U slučaju kada je smjesa takva da tvori umjereno ne idealnu otopinu (smjese ugljikovodika ili organske smjese) na povišenim tlakovima tada će za procjenu separacijskog faktora biti nužno koristiti neku od jednadžbi stanja kao što su Soave-Redlich-Kwong (SRK) ili Peng-Robinson (PR). Za separacijske operacije između plina i kapljevine (npr. azeotropna ili ekstraktivna destilacija) zbog dodavanja druge tvari tvori se ne idealna otopina, pa se za procjenu separacijskog faktora moraju se koristiti neki od modela za procjenu koeficijenta aktivnosti poput Wilsonovog, NRTL, UNIQUAC ili UNIFAC-a. Pomoću koeficijenta aktivnosti tada će se lako moći izračunati separacijski faktor. [1]

Zaključno, jednostupanjske separacijske operacije kao što su isparavanje ili kondenzacija koje za separaciju koriste energiju koriste se samo u slučaju da je separacijski faktor  $SF$  vrlo velik ili kada je potrebno samo djelomično razdvojiti komponente. Uzmimo primjer da separacijski faktor iznosi 10 000, tada će se smjesa koja sadrži ekvimolarne udjele komponente 1 i 2 moći razdvojiti isparavanjem, te će kao rezultat separacije nastati dvije faze od kojih će parna faza sadržavati 99% komponente 1 i kapljevita faza koja sadrži 99% komponente 2. Za vrijednosti separacijskog faktora  $1.05 > SF > 1.10$  obična destilacija bit će najbolja i najekonomičnija opcija. Međutim MSA separacijske metode mogu povećati vrijednost separacijskog faktora za alternativne separacijske metode tako da one postanu ekonomski isplativije od obične destilacije. Za vrijednosti  $SF$  koje su oko 10 ili više apsorpcijom ili stripiranjem ne može se postići dovoljno dobra separacija između dvije

komponente. Štoviše ove operacije se najčešće koriste kao prelinearne ili djelomične separacije, gdje je separacija jedne ključne komponente dobra, ali dobiva se samo djelomična separacije druge ključne komponente. [1]

### **Cilj separacije kao kriterij**

Završno razmatranje u izboru separacijskih metoda je sam razlog zašto je potrebno provesti separaciju. Mogući razlozi su:

- dobivanje čistih produkta ili grupa produkta
- uklanjanje neželjenih produkata
- priprema komponenata za naknadnu obradu ili uklanjanje [1]

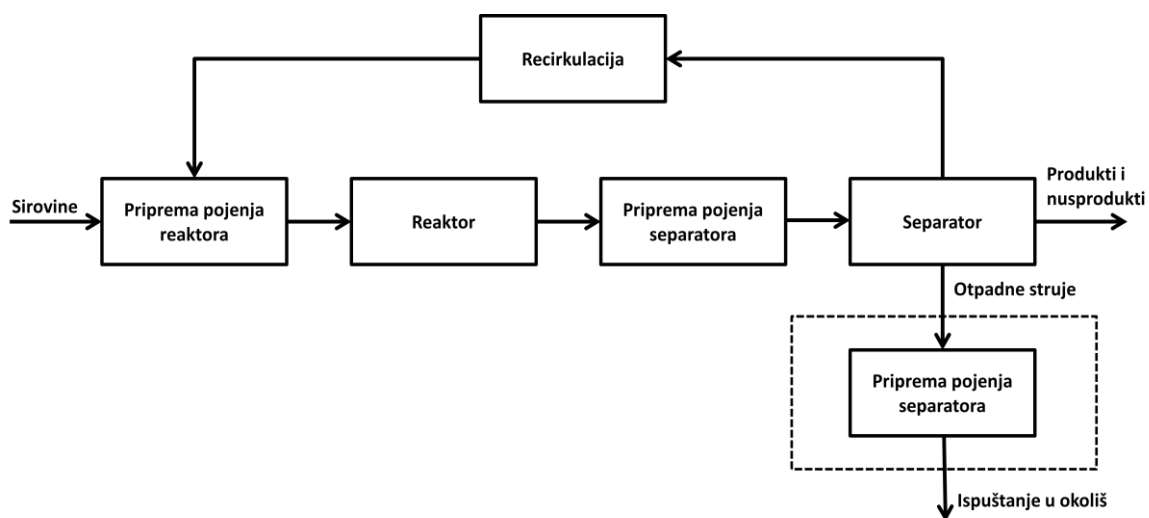
U slučaju pročišćavanja produkta, korištenjem neke od MSA metoda separacije, može se izbjeći korištenje visokih temperatura koje mogu uzrokovati razgradnju produkta, a neophodne su za provođenje ESA metoda separacije. U nekim slučajevima uklanjanje neželjenih produkata zajedno s malo željenog produkta može biti ekonomski prihvatljivo. Također, priprema komponenata za naknadnu obradu ne mora zahtijevati visok stupanj separacije od produkta. [1]



## 4. SEPARACIJSKI NIZ

### 4.1 Sustav separacije ulaznog toka reaktora

Separacija ulaznih struja koristi se kada je u pojenju prisutna veća količina inertnih nečistoća, odnosno kad su prisutne nečistoće otrov za katalizator ili stvaraju nečistoće koje daju nusprodukte koji se teško izdvajaju od produkata. [1] Općeniti dijagram kontinuiranog procesa uz recirkulaciju i separaciju pojenja reaktora prikazan je na slici 4.1. Na dijagramu je prikazano da sirovine prije ulaska u reaktor moraju proći pripremu u vidu prilagodbe sastava i stanja optimalnim uvjetima u reaktoru. [8]



Slika 4.1. Općeniti dijagram toka za proces s jednim reaktorom. [8]

Primjeri industrijskih kemijskih procesa koji zahtijevaju sustav za separaciju ulaznog toka:

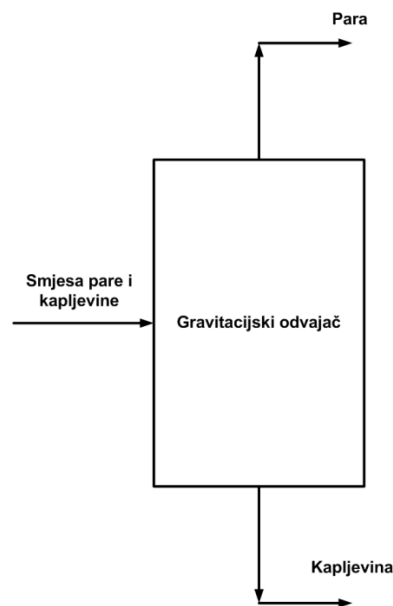
1. Proizvodnja polipropilena iz smjese propena i propana. Propan koji ne sudjeluje u reakciji polimerizacije polipropilena se uklanja od propena destilacijom.
2. Proizvodnja acetaldehida dehidrogenizacijom etanola uz krom-bakrov katalizator. Ulazni tok je najčešće razrijeđena otopina etanola u vodi, destilacijom smjese se etanolu povećava koncentracija blizu azeotropne točke prije ulaska u reaktor.
3. Proizvodnja formaldehida zračnom oksidacijom metanola korištenjem srebrovog katalizatora. Zrak prije oksidacije se pročišćava otopinom natrijeva hidroksida zbog uklanjanja  $\text{SO}_2$  i  $\text{CO}_2$  koji su katalitički otrovi.

Iz navedenih primjera možemo zaključiti da se sistem za separaciju ulaznog toka koristi zbog dobivanja što čistih reaktanata na ulazu u reaktor. [1]

## 4.2 Sustav separacije izlaznog toka reaktora

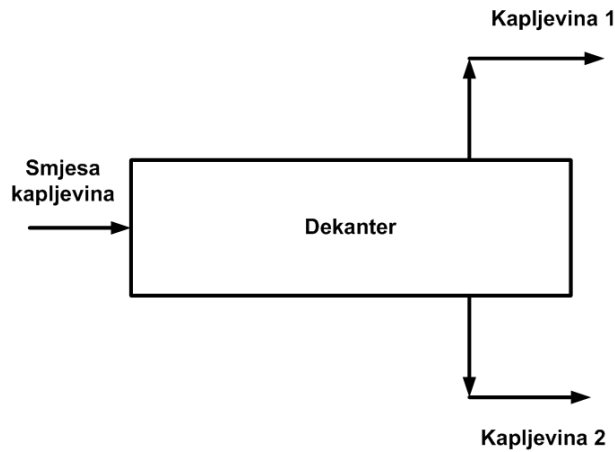
Separacija izlaznog toka iz reaktora potrebna je da se ostvari zahtijevana čistoća proizvoda, odnosno da se neizreagirani reaktanti izdvoje i vrata u reakcijsku sekciju. [1] Na slici 4.1. prikazano je da izlazni tok iz reaktora mora prvo proći kroz pripremu za ulazak u separator, odnosno prilagodbu sastava i stanja optimalnim uvjetima u separacijskom sustavu. [8] Izlaz iz reaktora može biti heterogena smjesa (sastavljena od dvije ili više faza), ali najčešći je slučaj da je izlazni tok homogena smjesa (samo jedna faza). Kod homogenih smjesa provodi se promjena radnih uvjeta, najčešće temperature, a u nekim slučajevima i tlaka, kako bi iz homogene nastala heterogena smjesa, te se postigla djelomična separacija komponenata u smjesi. [1] Moguće kombinacije faza na izlazu iz reaktora su sljedeće: para – kapljevina, kapljevina – kapljevina, para – krutina i kapljevina – krutina. Za predviđanje sastava i udjela pojedinih faza na izlazu iz reaktora, koriste se procesni simulatori odnosno matematički modeli. Procesni simulatori mogu lako procijeniti iznose i sastave faza na izlazu iz reaktora uz pretpostavku da je heterogena smjesa postigla faznu ravnotežu. [1]

U odsutnosti krute faze, smjesa pare i kapljevine na izlazu iz reaktora može se razdvojiti pomoću gravitacijskog odvajača, prikazanog na slici 4.2.

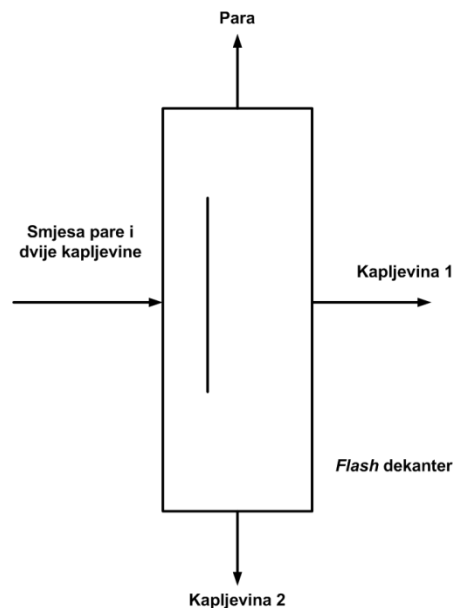


Slika 4.2. Shematski prikaz gravitacijskog odvajača. [1]

U slučaju da na izlazu iz reaktora postoje dvije kapljevite faze separacija se provodi u dekanteru, koji razdvaja kapljevite faze na temelju njihovih gustoća. (Slika 4.3.) Ako su prisutne tri faze (dvije kapljevine i jedna parna faza) koristi se *flash* dekanter prikazan na slici 4.4.



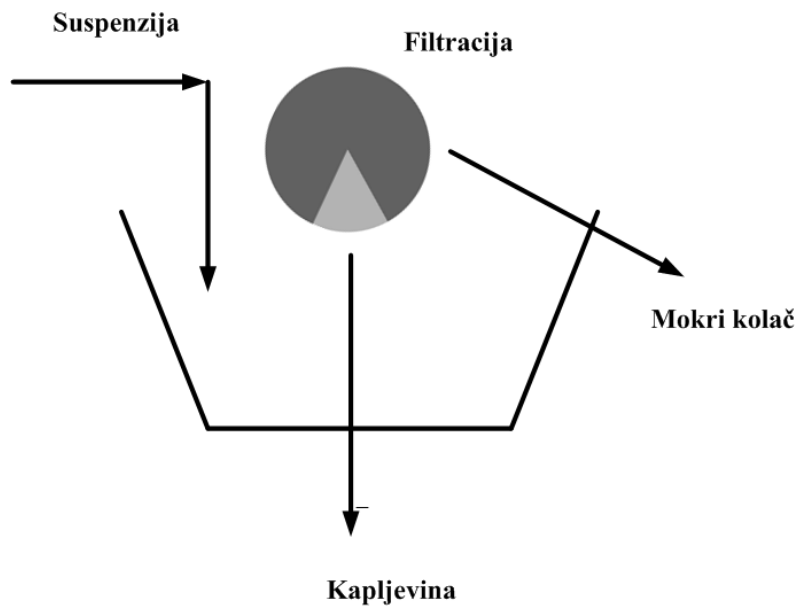
Slika 4.3. Shematski prikaz dekantera. [1]



Slika 4.4. Shematski prikaz *flash* dekantera. [1]

Kod dekantera je poželjno koristiti centrifugalnu silu kao pomoć pri razdvajanju faza, jer razdvajanje gravitacijom je spor proces zbog male razlike u gustoći kapljevina ili velikih viskoznosti. U slučaju prisutnosti krutina u izlaznom toku s jednom ili dvije kapljevine tada nije moguće provesti potpunu faznu separaciju u jednom koraku. Tada se koriste centrifugalni sedimentatori ili filtracija kao proces razdvajanja faza. Kao rezultat filtracije dobivamo mokri kolač koji uz svu krutinu sadrži i kapljevitu fazu, te se separacija krutine od kapljevite faze

mora još dodatno provoditi da bi se razdvojila kruta od kapljevite faze. Shematski prikaz razdvajanja suspenzija prikazan je na slici 4.5.



Slika 4.5. Shematski prikaz razdvajanja suspenzija pomoću filtracije. [1]

Nakon separacije, razdvojene faze se vraćaju recirkulacijom (Slika 4.1.) u reaktor ili najčešće odlaze na dodatnu obradu, pri čemu se razdvajaju konstituenti pojedinih faza (plinovite, kapljevite i krute faze). Kao rezultat separacije samih faza su produkti koji se skladište. Nusprodukti ukoliko se mogu iskoristi vraćaju se na početak procesa i sudjeluju u njemu kao reaktanti ili se mogu iskoristi kao pogonsko gorivo postrojenja ukoliko govorimo o destilaciji nafte. Otpadni tokovi koji se više ne mogu upotrijebiti prolaze kroz dodatnu obradu kako bi bili sigurni za ispušt u okoliš. [1]

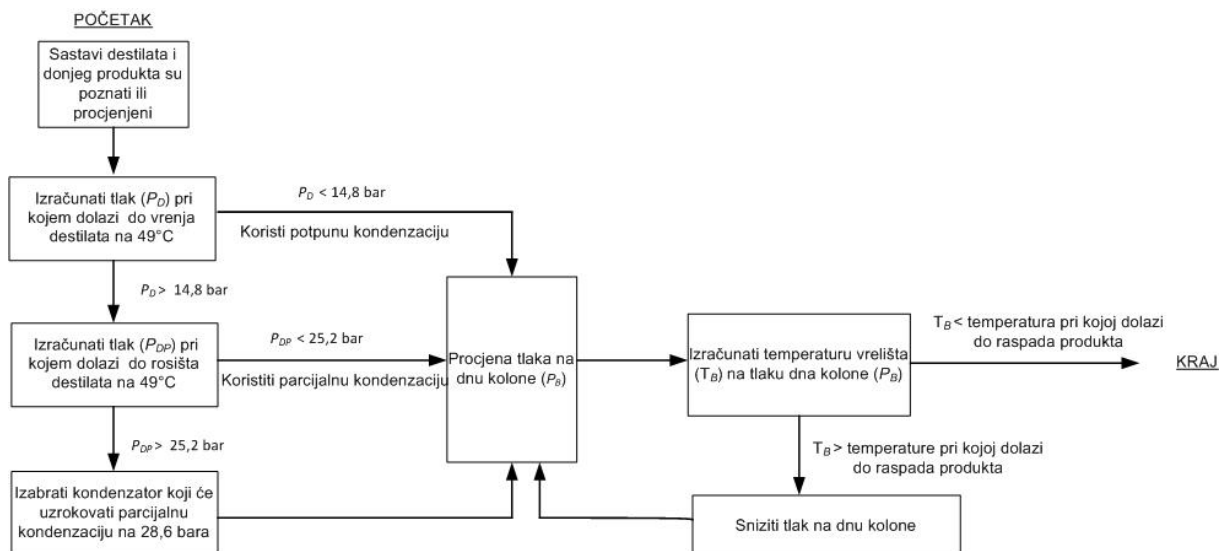
### 4.3. Sinteza niza destilacijskih kolona

Višekomponentne smjese se često razdvajaju na više od dva produkta. Iako jedan separacijski uređaj može biti dovoljan za razdvajanje svih željenih produkata u praksi se puno češće javljaju nizovi separacijskih uređaja za razdvajanje smjese. Za idealne pojne smjese kao što su smjese ugljikovodika ili smjese alkohola, najekonomičniji načina razdvajanja će biti niz destilacijskih kolona, ako su zadovoljeni sljedeći uvjeti:

1. Relativna hlapljivost ( $\alpha$ ) između dvije ključne komponente u svakoj koloni mora biti veća od 1,05.
2. Ne smije se pretjerivati s vrenjem. Primjer, gdje se javlja pretjerano vrenje je destilacija smjesa s niskom razlikom relativne hlapljivosti. U takvim smjesama lakša ključna komponenta je voda koja ima visoku latentnu toplinu isparavanja.
3. Tlak u koloni ne dozvoljava smjesi da dosegne svoju kritičnu temperaturu.
4. Para na vrhu kolone može biti djelomično kondenzirana na tlaku kolone da se osigura refluks bez pretjeranih zahtjeva za hlađenjem gornjeg produkta.
5. Temperatura na dnu kolone ne smije biti prevelika da bi se izbjegla termička razgradnja produkta.
6. Smjese azeotropa ne sprječavaju željenu separaciju.
7. Pad tlaka u koloni je preporučljiv, osobit ako se separacija radi pod vakuumom. [1]

#### 4.3.1. Izbor tlaka destilacije i tipa kondenzatora

Prilikom razvoja destilacijskog niza nužno je prvo napraviti početne pretpostavke radnih tlakova i tipa kondenzatora koji će se koristiti za kondenzaciju, odnosno hoće li ona biti potpuna ili djelomična. Procjene uvelike olakšava korištenje algoritama prikazanog na slici 4.6. Treba napomenuti da je algoritam prikazan na slici 4.6., jednostavan, ali daje dobar naputak za početak razvoja procesa destilacije. U primjeru na slici 4.6. u postrojenju jedostupna rashladna voda na temperaturi od 32,2 °C što je dovoljno da ohladi i kondenzira paru destilata na 48,9 °C. Na samom početku treba izračunati tlak na kojem pojava smjesa vrije na temperaturi 48,9 °C. Ako je taj procijenjeni tlak manji od 14,8 bara koristi se kondenzator koji će potpuno kondenzirati destilat. Ukoliko je izračunati tlak manji od 2,1 bara, treba se postaviti tlak u kondenzatoru na 2,1 bar, da bi se izbjegao rad blizu vakuuma. Ukoliko je tlak pri kojem dolazi do isparavanja veći od 14,8 bara, a manji od 25,2 bara koristi se parcijalni kondenzator. Ako je tlak veći od 25,2 bara treba odrediti tlak pri kojem je temperatura destilata jednaka temperaturi rosišta destilata. Ako je taj tlak veći od 25,2 bara postavlja se tlak u kondenzatoru na 28,6 bara uz pogodno rashladno sredstvo umjesto hladne vode. U sva tri slučaja za pretpostavljeni tlak u kondenzatoru mora se dodati još 0,69 bara na dobiveni rezultat, te za taj tlak izračunati temperaturu vrelišta za dani sastav donjeg produkta. Ukoliko temperatura prelazi temperaturu pri kojoj dolazi do raspada produkta ili kritičnu temperaturu dna treba sniziti tlak u kondenzatoru, a ukoliko je manja od nje proračun je gotov. [1]



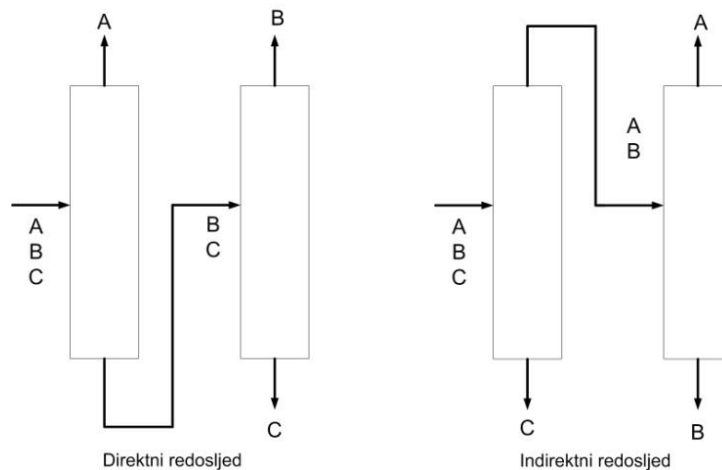
Slika 4.6. Algoritam za odabir tlaka destilacije i vrste hladnjaka za kondenzaciju. [1]

#### 4.3.2. Redoslijed razdvajanja u destilacijskim kolonama

U svakom destilacijskom procesu, pojna smjesa se razdvaja na najmanje dva proizvoda destilati proizvod dna. U primjeru razdvajanje smjese benzena (vrelište pri 80.1 °C), toluena (110.8 °C) i bifenila (254.9 °C), sva tri vrelišta se dosta razlikuju i destilacija do čistih komponenti produkata bit će jednostavna. Broj potrebnih destilacijskih kolona za separaciju je uvijek jedna manje od broja produkata. Za odvajanje benzena, toluena i bifenila bit će potrebne dvije destilacijske kolone, gdje će se u prvoj kao destilat odvajati benzen kao najhlapljiviji produkt, dok će u drugu ići donji produkt kao pojna smjesa ulaziti toluen i bifenil. U drugoj destilacijskoj koloni će doći do njihovog razdvajanja, toluena kao destilata, a bifenil kao donji produkt. Ovakav redoslijed razdvajanja se naziva direktni i prikazan je na slici 4.7. Kod direktnog načina razdvajanja svi produkti osim jednog izlaze iz kolone kao destilati. Ovaj redoslijed razdvajanja produkata je u širokoj mjeri prisutan u industriji, jer destilat kao finalni produkt je puno čistiji od donjeg produkta. Ukoliko čistoća tog jednog donjeg produkta nije zadovoljavajuća može se upotrijebiti još jedna destilacijska kolona za pročišćavanje. [1]

Ukoliko su svi produkti osim jednog donji produkti ovakav redoslijed destilacije se naziva indirektni (Slika 4.7.). Indirektni način destilacije je nepoželjan, jer je teško postići zadovoljavajuću čistoću donjih produkata. Kod indirektnog redoslijeda prvo se odvoja bifenil od smjese benzena i toluena kao donji produkt dok se u drugoj destilacijskoj koloni razdvajaju

benzen i toluen. Uz to treba uzeti u obzir da se običnom destilacijom ne može odvojiti toluen od smjese benzena i bifenila. Stoga treba zaključiti da za razdvajanje destilacijom smjese koja sadrži tri produkta postoje dva načina na koji se destilacija može provesti. [1]



Slika 4.7. Direktni i indirektni redosljed razdvajanja produkata.

Na temelju jednadžbe (4.1) moguće je izračunavati koliko mogućih redosljeda postoji za razdvajanje višekomponentne smjese destilacijom na određeni broj produkata ( $P$ ).  $N_s$  označava broj mogućih redosljeda. U tablici 4.1. prikazani su rezultati za povećanje broja produkata.

$$N_s = \frac{[2(P-1)]!}{P!(P-1)!} \quad (4.1)$$

Tablica 4.1. Broj mogućih redosljeda destilacijskih kolona za separaciju određenog broja produkata. [1]

Broj produkata	Broj destilacijskih kolona	$N_s$
2	1	1
3	2	2
4	3	5
5	4	14
6	5	42
7	6	132
8	7	429

Iz tablice 4.1. opaža se da za porast broja produkata koje želimo dobiti destilacijom značajno raste broj mogućih destilacijskih putova. Stoga odabir najpovoljnijeg redosljeda kojim ćemo dobiti produkte nije nimalo lak zadatak. [1]

#### **4.4. Iskustvena pravila za određivanje najboljeg niza razdvajanja**

Kada je broj produkata koji se dobivaju destilacijom tri ili četiri, najbolji način za određivanje najboljeg destilacijskog niza je onaj koji najmanje košta. Međutim često najjeftinija opcija nije najbolja za dobivanje čistih produkata. U slučajevima kada imamo širok raspon u relativnim hlapljivostima komponenti direktni redosljed razdvajanja će biti najjeftiniji i dobivat će se najčišći produkti. U drugim slučajevima za odabir najboljeg niza destilacijskih koloni treba se poslužiti iskustvenim pravilima kako bi izbor mogli suziti na par opcija za detaljniju analizu. Iskustvena pravila pokazala su se vrlo korisna u odabiru najboljeg niza destilacijskih koloni, a u literaturi su se počela pojavljivati još 1947. godine. [1] Najkorisnija iskustvena pravila su:

1. Termički nestabilne, korozivne ili kemijski aktivne komponente treba ukloniti što prije u nizu destilacijskih kolona.
2. Finalne produkte treba uklanjati pojedinačno kao destilate (direktni redosljed).
3. Komponente koje zauzimaju najveći postotak pojne smjese treba ukloniti što ranije u nizu.
4. Separacijski niz treba posložiti po padu relativne hlapljivost tako da se najteža razdvajanja odvajaju bez prisutnosti ostalih komponenti.
5. Za zadnje produkte treba ostaviti one koji trebaju biti najčišći.
6. Poželjno je da svaka destilacijska kolona daje ekvimolarne količine destilata i produkta.

Niti jedno od ovih pravila ne zahtijeva dizajn kolona niti troškove. Međutim, često se ova pravila isprepliću međusobno. Stoga je za konačni razvoj destilacijskog niza potrebno detaljnije analizirati više nizova destilacijskih kolona i donijeti odluku o optimalnom destilacijskom putu. Iskustvena pravila stavljaju naglasak na utjecaj nusprodukata na razdvajanje ključnih komponenti. Nusprodukti mogu povećati zahtjeve za refluksom ili hlađenjem što rezultira većim troškovima. [1]



#### 4.4.1. Metoda marginalne vrijednosti protoka pare

U nekim slučajevima primjena različitih iskustvenih pravila za određivanje najboljeg niza dovodi do oprečnih rezultata. Tada je bolje osloniti se na dizajn samog destilacijskog niza i procjenu njegovih troškova za određivanje najboljeg separacijskog niza. Dizajn destilacijskog niza i procjena njegovih godišnjih troškova iscrpan je i dugotrajan posao, te se isplati samo ako je broj produkata tri ili četiri. Kada je broj produkata veći od četiri postoje metode koje daju dobre, ali ne uvijek i optimalne rezultate. Najbolja od tih metoda pokazala se metoda marginalne vrijednosti protoka pare (MV) predložena od strane Modija i Westerberga (1992.). [1] Ova metoda se može primijeniti bez potrebe za detaljnim dizajnom kolona i njihovih troškova. Značajke ove metode su:

- Razlika u troškovima između separacije ključnih komponenti bez prisutnosti ne-ključnih komponenti i uz njihovu prisutnost naziva se marginalnim godišnjim troškovima (*Marginal Annualized Cost – MAC*).
- Dobra aproksimacija MAC je granični protok pare MV, razlika protoka pare između separacije sa i bez prisutnosti ne-ključnih komponenti. Treba odabrati niz koji ima najmanji MV.
- Protok pare je dobra mjera za procjenu troškove destilacije, jer su glavni troškovi direktno proporcionalni njegovoj vrijednosti. [1]

Uobičajeni algoritam za određivanje molarnog MV kod destilacije približno idealnih smjesa je sljedeći:

1. Odrediti tlakove na vrhu i dnu kolone pomoću algoritma prikazanog na slici 4.6.
2. Pomoću simulacijskih programa odredi se minimalni refluksni omjer  $R_{min}$ , a zatim se odredi se stvarni refluksni omjer pomoću iskustvenog pravila  $R = 1,2 R_{min}$ .
3. Izračuna se molarni protok pare  $V$  u koloni po formuli  $V=D(R+1)$ , gdje je  $D$  molarni protok destilata.
4. Izračunati MV kao razliku protoka pare između separacije sa i bez prisutnosti neključnih komponenti. [1]

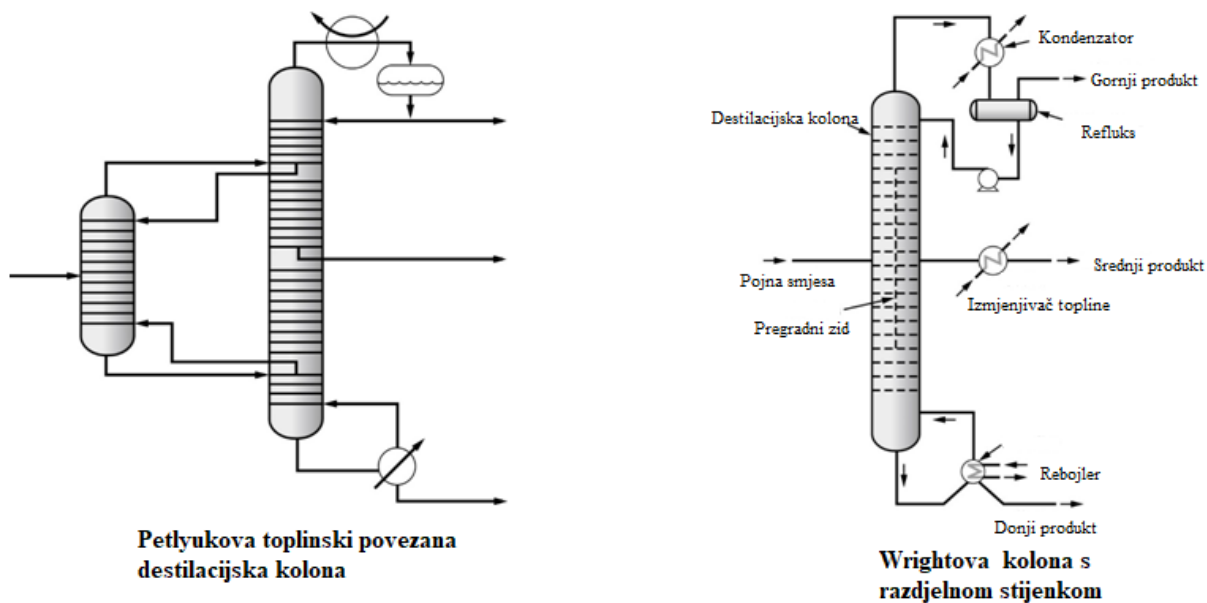
Ova metoda je korisna, jer pomoću proračuna protoka pare aproksimira troškove separacije, te pomaže u odabiru najboljeg redosljeda destilacijskih kolona i daje alternativu iskustvenim pravilima.

## 4.5. Mogući nizovi za razdvajanje trokomponentnih smjesa

Osim konvencionalnog direktnog i indirektnog niza, u nekim slučajevima složeniji nizovi kolona mogu funkcionirati kao bolji izbor za separaciju trokomponentnih smjesa od jednostavnih nizova. Jedan od mogućih načina izvođenja složenih nizova je primjena tzv. toplinskog povezivanja kolona u kojima su izmjenjivači pojedinih kolona zamijenjeni toplinskim vezama, odnosno paralelnim nasuprotnim strujama pare i kapljevine u ravnoteži.

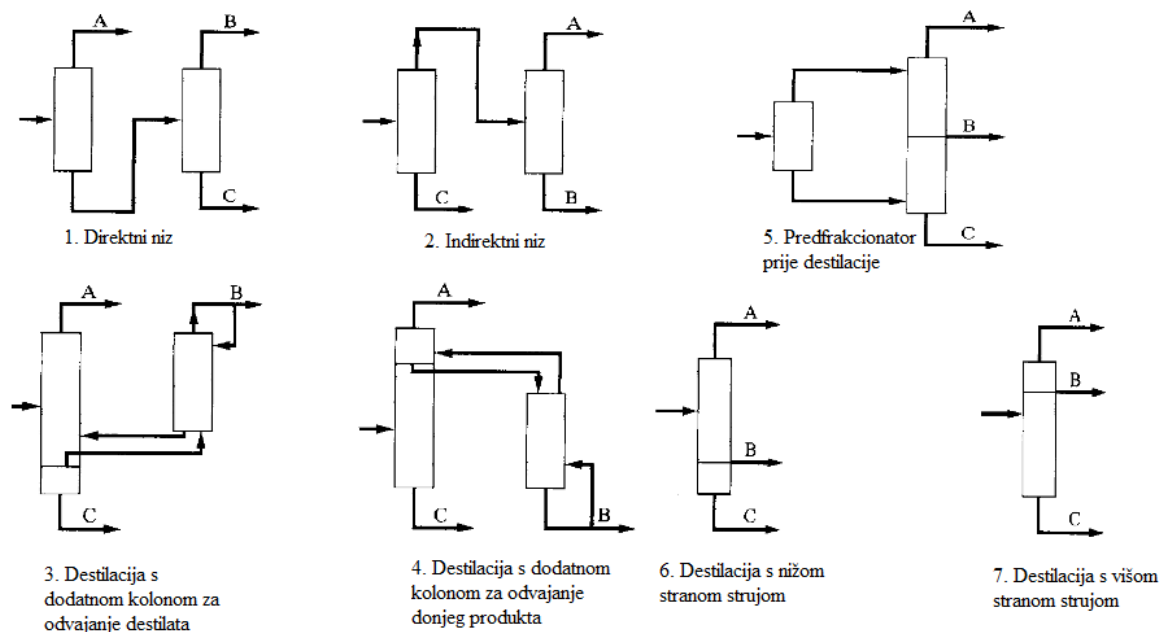
### 4.5.1. Toplinski povezane destilacijske kolone

Na slici 4.8. prikazana je toplinski povezana destilacijska kolona koju je osmislio Petlyuk 1965. godine. [1] Predfrakcionator razdvaja trokomponentnu pojnu smjesu ABC na dva produkta od kojih gornji sadrži komponente A i B, a donji produkt sadrži komponente B i C. Komponenta B izlazi iz predfrakcionatora razdvojena. Gornji produkt šalje se u gornje sekcije destilacijske kolone, dok se donji produkt šalje na donje sekcije. Gornja sekcija osigurava refluks za predfrakcionator, dok donja sekcija vraća kapljevinu u predfrakcionator. Destilacijska kolona razdvaja dvije struje iz predfrakcionatora na destilat A, novu struju B i donji produkt C. Petlyukova kolona s predfrakcionatorom za provedbu separacije troši najmanje energije, ali uprkos tome što zahtijeva najmanje energije za rad nikad nije izvedena u industriji. Razlozi zašto nije upotrebljiva u industriji je taj što je teško kontrolirati frakcije pare i kapljevine koje se vraćaju iz destilacijske kolone u predfrakcionator. Poboljšanje Petlyukove destilacijske kolona napravio je Wright (1949.) [1] koji je uspio sve prednosti Petlyukove kolone smjestiti u jednu destilacijsku kolonu, te tako značajno smanjiti troškove izvođenja. Wrightova kolona nazvana je kolona s razdjelnom stijenkom, također je prikazana na slici 4.8. Prva kolona s razdjelnom stijenkom napravljena je od strane BASF-a 1985. godine. [1]



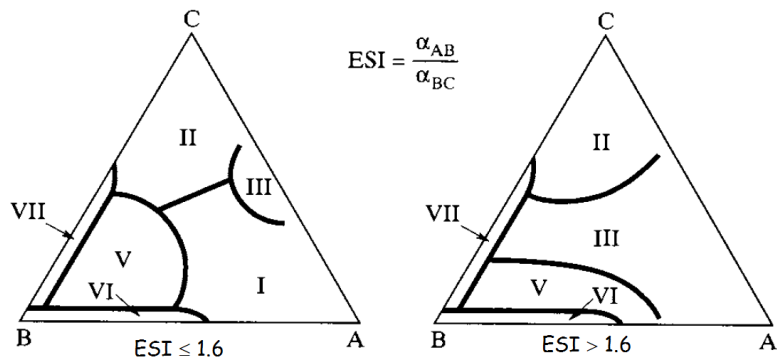
Slika 4.8. Toplinski povezane destilacijske kolone za razdvajanje trokomponentne smjese. [1]

Prema istraživanju Teddera i Rudda iz 1978. [1] za razdvajanje trokomponentnih smjese postavljeno je sedam alternativnih nizova za razdvajanje prikazanih na slici 4.9.



Slika 4.9. Mogući izbori za destilacijski niz trokomponentne smjese. [1]

Na slici 4.10. prikazani su trokutni dijagrami s optimalnim područjima za razdvajanje trokomponentne smjese za svaki od nizova prikazanih na slici 4.9. Optimalna područja ovise o sastavu pojne smjese i faktor razdvajanja ( $ESI$ ) koji je definiran kao omjer relativnih hlapljivosti komponenti A i B i komponenti B i C. [1]



Slika 4.10. Područja optimalnog razdvajanja trokomponentnih smjesa za različite destilacijske nizove. [1]

Prema rezultatima istraživanja [1] u slučajevima 6. i 7. (Slika 4.9), trokomponentna smjesa može se razdvojiti samo s jednom destilacijskom kolonom, no taj slučaj je moguć samo ako trokomponentna smjesa sadrži veći udio komponente B, a manji udio komponenti A i C. U slučaju da smjesom dominira komponenta B, ali ima i drugih komponenti u značajnim količinama optimalni niz za razdvajanje je pod brojem 5. (Slika 4.9.) s predfrakcionatorom prije destilacije. Osim toga istraživanje je pokazalo široko područje primjenjivosti destilacije s dodatnom kolonom (slučaj 3., Slika 4.9.) za odvajanje destilata kad je faktor razdvajanja *ESI* veći od 1,6. Rezultati ovog istraživanja mogu se primijeniti i za višekomponentne smjese, ako se za kraj ostavlja destilacija trokomponentnog sustava. [1]

## 5. ZAKLJUČAK

Dizajn ili sinteza procesa kreće od prikupljanja podataka o samom kemijskom procesu koji se želi projektirati. Prikupljanje podataka sastoji se od saznanja koje kemijske reakcije treba provesti i njihovih radnih uvjeta. Također treba proučiti kinetiku samih kemijskih reakcija, te odabrati pogodan katalizator (deaktivacija i regeneracija). Slijedi prikupljanje podataka o kapacitetu proizvodnje te o cijeni konačnog proizvoda koji se želi dobiti. Uz to treba uzeti u obzir i raspoloživost sirovina i njihovu cijenu. Treba paziti na ograničenja u proizvodnji, lokaciju proizvodnje te uzeti u obzir sve moguće troškove. Nakon prikupljanja podataka treba odabrati hoće li proces raditi u šaržnom ili kontinuiranom načinu rada, a nakon toga identificirati ulazno/izlaznu strukturu procesa i definirati povratne petlje koje će vršiti regeneraciju tvari. Nakon toga dolazi sinteza samo separacijskog sustava, te mreže za izmjenu topline i sustava za oporavak procesne energije. [9]

Sinteza separacijskog niza započinje prije ulaska sirovina u reaktor. Sustav za separaciju ulaznog toka reaktora koristi se za uklanjanje inertnih nečistoća iz pojenja reaktora. Nakon reaktora slijedi sustav za separaciju izlaznog toka reaktora, čija je uloga odvajanje željenih produkata od nusprodukata. Produkte treba pročistiti do željene čistoće, a neizreagirane reaktante izdvojiti i vratiti u reakcijsku sekciju.

Odabir separacijskog procesa ovisi o nizu faktora. Danas je u upotrebi više od 25 toplinskih separacijskih procesa, te za odabir optimalnog separacijskog procesa treba razmotriti stanje pojenja (sastav, agregatno stanje), stanje produkta (zahtijevana čistoća) i karakteristike svakog separacijskog procesa (zahtjevi za energijom, te cijena opreme). Uz te faktore odlučujuću ulogu igra separacijski faktor koji govori koliko je lako ili teško provesti određenu separaciju. Regeneracija komponenata i čistoća produkta su najznačajniji faktori za odabir separacijskog procesa. [6]

Destilacija je često najpogodniji separacijski proces jer omogućuje veliku oštrinu razdvajanja. Uz to destilacija je tehnološki razvijen i raširen proces u industriji, pa se može pouzdano modelirati i projektirati. Osim konvencionalnih nizova destilacijskih kolona, predstavljeni su i nizovi toplinski povezanih kolona, kojima se u određenim slučajevima mogu ostvariti značajne uštede.

## 6. LITERATURA

1. W. D. Seider, J. D. Seader, and D. R. Lewin, Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design. 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York 2003. str. 231-258.
2. R. Smith, Chemical process Design and Integration., John Wiley and Sons, Inc., New York 2005. str. 5-9.
3. A. C. Dimian and C. S. Bildea, Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008. str. 1-3.
4. Matijašić Gordana, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu. Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb 2016. str. 1, 19.
5. A. Sander, Toplinsko separacijski procesi, Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb 2011. str. str. 1-3, 44-73, 80-104, 113-142, 155-189, 200-216, 234-255.
6. A. Sander, Predavanja iz Toplinskog procesnog inženjerstva. Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb
7. M. Rogošić, Kemijsko-inženjerska termodinamika. Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb 2013. str. 285.
8. I. Dejanović, Predavanja iz Projektiranja 1. Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb
9. J. M. Douglas: Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill Book Co. Singapore 1988. str. 16.

## 7. POPIS SIMBOLA

- $C_j^i$  - sastav izražen kao molni ili masneni udio ili koncentraciju komponente  $j$  u agregatnom stanju
- $D$  – molarni protok destilata
- $ESI$  – faktor razdvajanja
- $K$  - konstanta ravnoteže
- $MV$  – razlika protoka pare između separacije sa  $i$  bez prisutnosti neključnih komponenti
- $N_s$  - broj mogućih redoslijeda
- $p$  – ukupni tlak
- $p_{0,i}$  - parcijalni tlak pare čistog otapala
- $p_i$  - parcijalni tlak komponente  $i$
- $P_i^S$  - tlak pare komponente  $i$
- $R$  – refluksni omjer
- $R_{min}$  – minimalni refluksni omjer
- $SF$  - separacijski faktor
- $T$  - temperatura
- $V$  – molarni protok pare
- $x_i$  – udio komponente  $i$  u kapljevini
- $y_i$  – udio komponente  $i$  u pari

Grčka slova

$\alpha_{ij}$  – relativna hlapljivost

## ŽIVOTOPIS

Igor Kultan [REDACTED] Srednju školu Marka Marulića u Slatini upisao je 2010. godine, smjer opća gimnazija. 2014. godine upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradio je na Institutu Ruđera Boškovića u Laboratoriju za fizikalno-organsku kemiju.