Napredni destilacijski procesi - pregled i primjena

Jerolimov, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:580161

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Jerolimov

NAPREDNI DESTILACIJSKI PROCESI – PREGLED I PRIMJENA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

doc. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc.dr.sc. Igor Dejanović

izv. prof. dr. sc. Nenad Bolf

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK

Destilacija je najzastupljeniji separacijski proces u industriji, o čemu najbolje govori podatak da 3% ukupne potrošnje energije u svijetu odlazi na proces destilacije. No unatoč tome ima nisku termodinamičku djelotvornost. Zbog toga se traže najbolji i najjeftiniji načini za optimiranje procesa destilacije. U ovom radu su opisani razvoji i izvedbe triju naprednih destilacijskih procesa sa svojim prednostima i nedostacima, a to su destilacijska kolona s razdjelnom stijenkom, toplinski potpuno integrirana destilacijska kolona i reaktivna destilacija.

Ključne riječi: destilacija, DWC, HIDiC, reaktivna destilacija (RD)

ABSTRACT

Distillation is the most commonly used process in industry which can best be seen in the fact that 3% of world's energy consumption goes on process of distillation. However, distillation has low thermodynamical efficiency. Therefore engineers are trying to find the least expensive and the most efficient ways of optimising distillation processes. In this paper are described the development and construction followed by advantages and disadvantages of three advanced distillation processes: dividing wall column (DWC), internally heat integrated distillation column (HIDiC) and reactive distillation (RD).

Key words: distillation, DWC, HIDiC, reactive distillation (RD)

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKE OSNOVE DESTILACIJE 2

2.1. Ravnoteža para-kapljevina 2

2.1.1. K-vrijednost i relativna hlapivost 2

2.1.2. Fazni dijagrami 2

2.2. Temeljni pojmovi destilacije 4

2.3. Termodinamička djelotvornost destilacije 5

3. DESTILACIJSKA KOLONA S RAZDJELNOM STIJENKOM (DWC) 7

3.1. Razdvajanje višekomponentnih smjesa u destilacijskom nizu 7

3.2. Petlyukov niz 9

3.3. Izvedba DWC-a 10

3.4. Prednosti i nedostaci DWC-a 11

4. TOPLINSKI POTPUNO INTEGRIRANA DESTILACIJSKA KOLONA (HIDiC) 13

4.1.Toplinske pumpe 13

4.2. Izvedba HIDiC-a 15

4.3. Prednosti i nedostaci HIDiC-a 16

5. REAKTIVNA DESTILACIJA 18

5.1. Integracija zadataka („Task Integration“) 18

5.2. Izvedba reaktivne destilacije 18

5.3. Prednosti i nedostaci reaktivne destilacije 20

6. ZAKLJUČAK 22

LITERATURA 23

POPIS ILUSTRACIJA 26

POPIS OZNAKA 27

ŽIVOTOPIS 28

1. UVOD

Destilacija je toplinski separacijski proces u kojem dolazi do razdvajanja višekomponentnih smjesa na temelju različitih hlapivosti, odnosno na temelju različitih vrelišta pojedinih komponenata.

Unatoč niskoj termodinamičkoj učinkovitosti, proces destilacije je najzastupljeniji separacijski proces u kemijskoj industriji zbog mogućnosti separacije pojnih smjesa s velikim rasponom koncentracija, zbog dobivanja produkta velike čistoće i mogućnosti rada kolone pri velikom rasponu protoka [1, 2]. Niska učinkovitost destilacije se očituje u velikoj potrošnji toplinske energije za ukapljivanje destilata i isparavanje proizvoda dna.

Osim korištenjem djelotvornije unutarnje opreme i primjenom naprednih tehnika vođenja, učinkovitost destilacije se može poboljšati korištenjem naprednih destilacijskih tehnika.

Jedan od načina za uštedu energije kod destilacijskih nizova za separaciju tri ili više proizvoda je primjena tehnologije kolona s razdjelnom stijenkom ili DWC („Dividing Wall Column“).

Djelotvornost destilacijskih kolona za separaciju dvaju proizvoda slične temperature vrelišta može se povećati toplinskom integracijom kondenzatora i isparivača pomoću toplinske pumpe (dizalice topline). Poseban slučaj primjene toplinske pumpe u kojem se izvedba destilacijske kolone približava koncepciji reverzibilne destilacije naziva se toplinski potpuno integrirana destilacijska kolona ili HIDiC („Internally Heat Integrated Distillation Column“).

Treća napredna destilacijska tehnika koja će biti obrađena u ovom završnom radu je reaktivna destilacija („Reactive Distillation“) koja objedinjuje kemijsku reakciju i separaciju. Kod ove vrste naprednog procesa u jednoj destilacijskoj koloni postoji i sekcija za reakciju i sekcija za separaciju.

U ovom završnom radu obrađuju se pojedini napredni destilacijski procesi DWC, HIDiC i reaktivna destilacija kao novije metode te njihove prednosti i nedostaci. Od ovih metoda, u industrijskoj praksi je za sada najširu primjenu pronašla kolona sa razdjelnom stijenkom (DWC), a slijedi je reaktivna destilacija, ali samo za određene sustave.

2. TEORIJSKE OSNOVE DESTILACIJE

2.1. Ravnoteža para-kapljevina

2.1.1. K-vrijednost i relativna hlapivost

Osnova destilacije je poznavanje ravnoteže para-kapljevina. Dvije su vrijednosti važne za proces destilacije. Jedna od njih je K-vrijednost, mjera sklonosti komponente da ispari, odnosno omjer množinskog udjela komponente u parnoj i kapljevitoj fazi, a druga je relativna hlapivost α koja predstavlja mjeru jednostavnosti separacije, odnosno omjer K-vrijednosti komponenata *i* i *j* koje želimo razdvojiti, a obje vrijednosti su opisane jednadžbama 2.1. i 2.2. [3].

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{2.1.}$$

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \tag{2.2.}$$

Relativna hlapivost α se dogovorno uzima kao omjer K-vrijednosti lakše hlapivih i najteže hlapivih komponenata pa uvijek ima vrijednosti jednake jedinici ili veće. Što je relativna hlapivost veća, to je separacija lakša, dok se parovi komponenti koji imaju relativnu hlapivost jednaku jedinici ne mogu razdvojiti procesom destilacije [4].

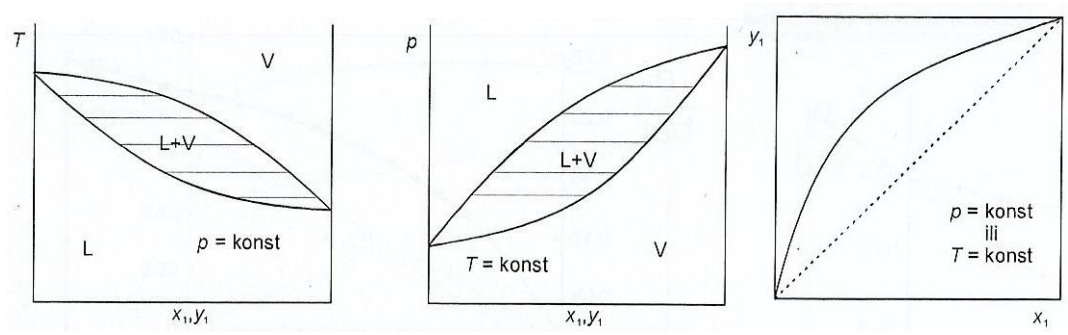
2.1.2. Fazni dijagrami

Fazni dijagrami su grafički prikaz ovisnosti dvije od tri varijable (tlak, temperatura, sastav) pri čemu je treća varijabla konstantna. Postoje tri fazna dijagrama, T-x/y, p-x/y i x-y. Ovisno o ponašanju sustava razlikujemo idealne i neidealne smjese, odnosno zeotrope i azeotrope.

Za idealne, zeotropne sustave vrijedi da se parna faza ponaša u skladu s Daltonovim zakonom opisanim jednadžbom 2.3., a kapljevita faza u skladu s Raoultovim zakonom opisanim jednadžbom 2.4. U zeotropnim sustavima ne postoje maksimumi ili minimumi tlaka, tj. temperature (Slika 2.1.).

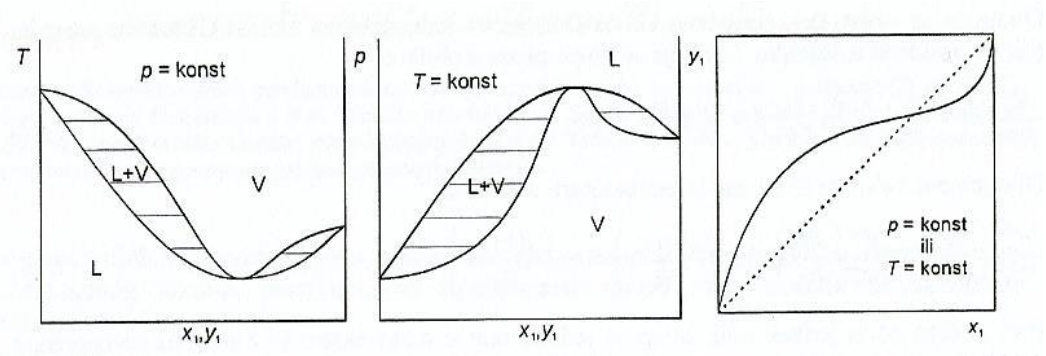
$$p_i = y_i \cdot p \tag{2.3.}$$

$$p_i = x_i \cdot {p_i}^0 \tag{2.4.}$$

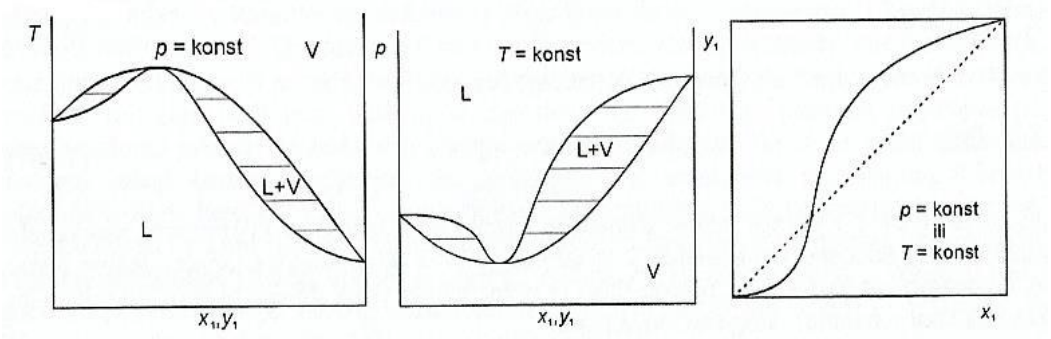


Slika 2.1. Prikaz faznih dijagrama T-x/y, p-x/y i x-y zeotropne smjese [4].

Za azeotropne, neidealne (realne) sustave je karakteristično postojanje azeotropne točke koja ima isti sastav parne i kapljevite faze što je vidljivo u x-y dijagramu kao sjecište ravnotežne krivulje s dijagonalom. Azeotropni sustavi nastaju ako dođe do odstupanja od Raoultovog zakona koje može biti pozitivno pa se u tom slučaju javlja maksimum tlaka i minimum vrelišta (Slika 2.2.) ili može biti negativno pa je u tom slučaju vidljiv minimum tlaka para i maksimum temperature vrelišta (Slika 2.3.) [3, 4].



Slika 2.2. Prikaz faznih dijagrama T-x/y, p-x/y i x-y azeotropne smjese s pozitivnom devijacijom od Raoultovog zakona [4].

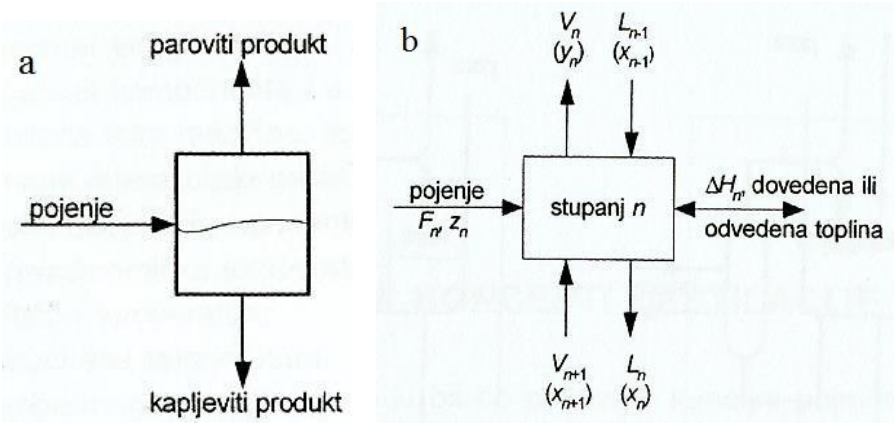


Slika 2.3. Prikaz faznih dijagrama T-x/y, p-x/y i x-y azeotropne smjese s negativnom devijacijom od Raoultovog zakona [4].

2.2. Temeljni pojmovi destilacije

Teorijski stupanj

Teorijski stupanj je osnovna građevna jedinica procesa destilacije. Za njega vrijedi da radi u stacionarnom stanju, a produkti su para i kapljevina koje se idealno miješaju dok ne dođe do uspostave ravnoteže između faza na pojedinom stupnju. Prikaz teorijskog destilacijskog stupnja vidljiv je na Slici 2.4. [3].

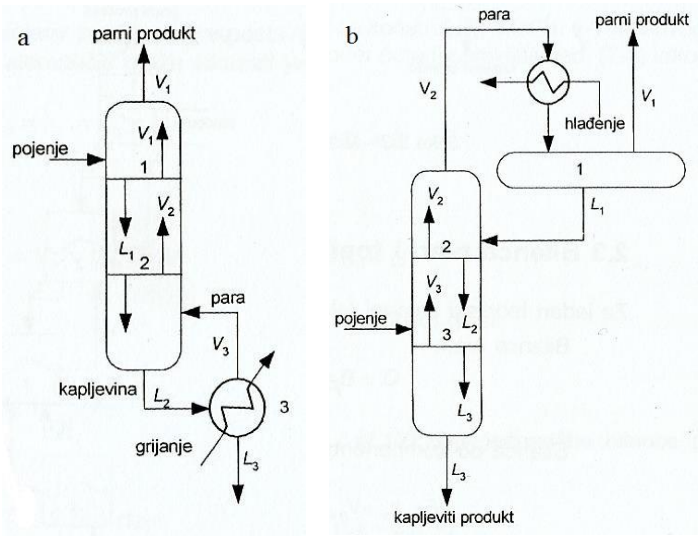


Slika 2.4. a) Grafički i b) bilančni prikaz teorijskog stupnja [3].

Destilacijska kolona se sastoji od kaskade teorijskih stupnjeva u kojima se uspostavlja ravnoteža između pare i kapljevine. Para koja odlazi s teorijskog stupnja je bogata lakše hlapivom komponentom, a kapljevina koja odlazi sa stupnja je bogatija teže hlapivom komponentom.

Sekcije stripiranja i rektifikacije

Koncentriranje teže hlapive komponente naziva se stripiranje, a odvija se u dijelu kolone ispod pojnog stupnja (sekcija stripiranja). U sekciji para koja dolazi na stupanj isparava (stripira) hlapljiviju komponentu iz smjese (Slika 2.5.a.). Koncentriranje lakše hlapive komponente se odvija u rektifikacijskom dijelu kolone, iznad stupnja na koji ulazi pojna smjesa. U sekciji rektifikacije kapljevina koja dolazi na teorijski stupanj se izdvaja ukapljivanjem teže hlapive komponente (Slika 2.5.b.) [3].



Slika 2.5. Grafički prikaz teorijskih stupnjeva u a) stripiranju i b) rektifikaciji [3].

2.3. Termodinamička djelotvornost destilacije

Minimalni rad potreban za odvajanje homogene smjese na njezine čiste komponente pri konstantnom tlaku i temperaturi može se opisati jednadžbom 2.5.:

$$W_{min,T} = -R \cdot T \cdot \sum_j z_j \cdot ln\,(\gamma_{j,F} \cdot x_j) \qquad (2.5.)$$

gdje je $W_{min,T}$ minimalno potreban rad, R je opća plinska konstanta, T je temperatura, z_j je množinski udio komponente j u pojenju i $\gamma_{j,F}$ je koeficijent aktivnosti komponente j u pojenju. Ova korelacija vrijedi za plinovite, krute i kapljevite smjese, a može se mijenjati ovisno o idealnosti i agregatnom stanju smjesa koje se pokušavaju razdvojiti [3].

Energija koja se dovodi za separaciju određenog sustava je toplinska energija, a ne mehanički rad pa je bolje govoriti o neto utrošenom radu koji se dobiva razlikom dovedene i odvedene topline. Proces je prikazan grafički Slikom 2.6. i računski jednadžbom 2.6.:

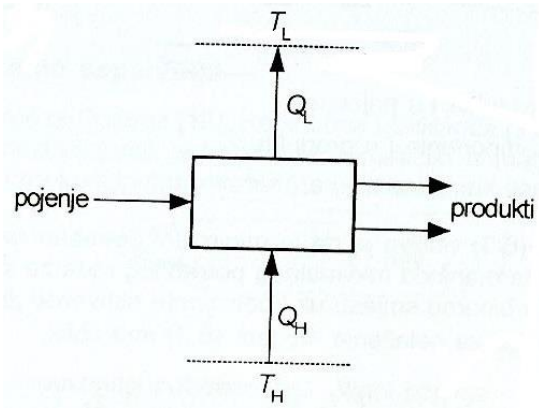
$$W_n = Q_H \cdot \frac{T_H - T_0}{T_H} - Q_L \cdot \frac{T_L - T_0}{T_L} \qquad (2.6.)$$

gdje je W_n neto utrošeni rad, Q_H toplina koja se dovodi sustavu na temperaturi T_H, Q_L je toplina koja napušta sustav na temperaturi T_L, a T_0 je temperatura okoline [3].

Termodinamička djelotvornost je omjer minimalno potrebnog reverzibilnog rada i stvarno utrošenog, neto rada, a opisuje se jednadžbom 2.7.:

$$\eta = \frac{W_{min,T_0}}{W_n} \qquad (2.7.)$$

gdje se $W_{min,T0}$ može dobiti iz jednadžbe 2.5., a W_n iz jednadžbe 2.6. [3].



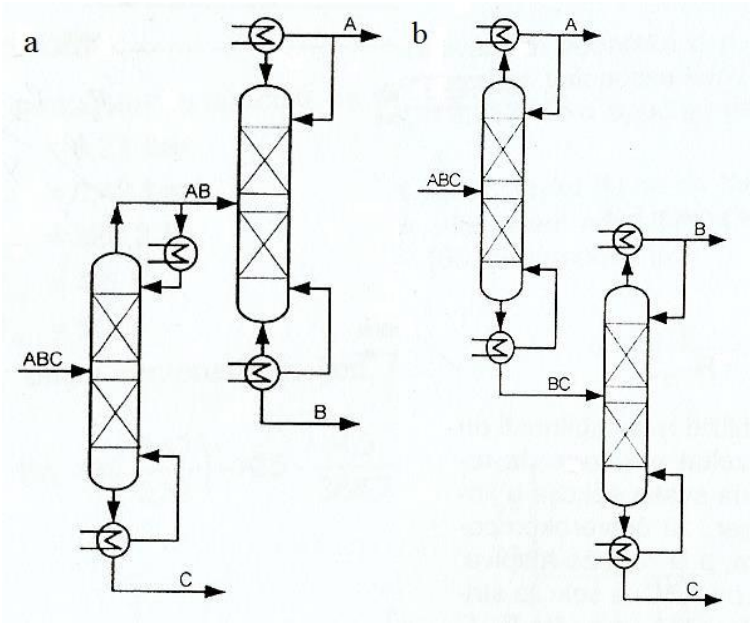
Slika 2.6. Separacija pokrenuta dovođenjem topline [3].

3. DESTILACIJSKA KOLONA S RAZDJELNOM STIJENKOM (DWC)

3.1. Razdvajanje višekomponentnih smjesa u destilacijskom nizu

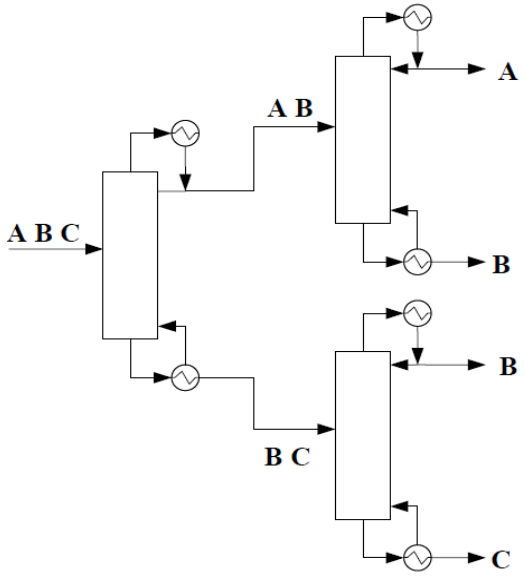
Ukoliko se razdvajaju višekomponentne smjese potrebno je odrediti redoslijed razdvajanja, odnosno destilacijski niz. Za separaciju N produkata potrebno je *N*-1 kolona s dva proizvoda. Za primjer, razmatra se trokomponentna smjesa, ABC, koju treba separirati na tri proizvoda. Komponenta A je najhlapljivija pa ima najnižu temperaturu vrelišta, komponenta C je najmanje hlapiva i ima najvišu temperaturu vrelišta, a komponenta B ima srednju temperaturu vrelišta. Takvu smjesu moguće je separirati jednom od triju izvedbi destilacijskih kolona (Slika 3.1. i Slika 3.2.). Izvedba ovisi o udjelima pojedinih komponenti smjese te o čistoći produkata koje želimo dobiti [3].

Ukoliko je količina komponente B u smjesi mala, prikladne su konfiguracije na Slici 3.1.a. i 3.1.b. Ako je u trokomponentnoj smjesi najveći udio komponente C, slijed kolona se naziva indirektnim jer na dnu prve kolone dobivamo čisti produkt C, a smjesa komponenata A i B ulazi u drugu kolonu gdje se na vrhu dobiva čisti produkt A, a na dnu produkt B (Slika 3.1.a.). U slučaju velikog udjela komponente A, ili ako je teža separacija komponente B, prikladna je direktna separacija u kojoj na vrhu prve kolone dobivamo čisti produkt A, a u drugoj koloni na vrhu dobivamo čisti produkt B, a na dnu produkt C (Slika 3.1.b.) [3, 5-7].



Slika 3.1. a) Indirektan i b) direktan niz kolona za razdvajanje ternarne smjese [3].

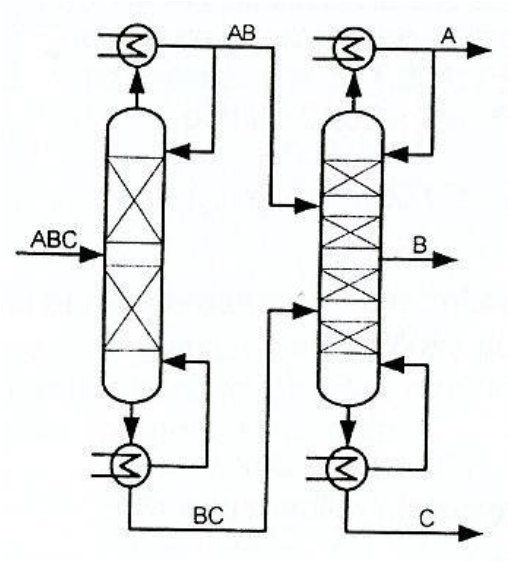
Osim konvencionalnog direktnog i indirektnog niza, moguće je smjesu separirati i u konfiguraciji prikazanoj na Slici 3.2., koja se naziva „sloppy“ nizom. Prednost takve konfiguracije je da se u određenim slučajevima njezinom primjenom mogu ostvariti uštede u energiji, ali pod cijenu korištenja jedne destilacijske kolone više. Takva konfiguracija, u kojoj se u svakoj koloni provodi samo najlakša binarna separacija, predstavlja osnovu za Petlyukov niz, odnosno kolonu s razdjelnom stijenkom [3].



Slika 3.2. Izvedba triju destilacijskih kolona za dobivanje triju produkata [8].

Uštede koje se ostvaruju korištenjem ovakve konfiguracije proizlaze iz izbjegavanja ponovnog miješanja komponente B srednjeg vrelišta u prvoj koloni u nizu.

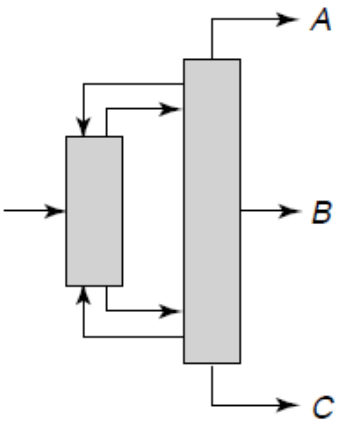
S obzirom da su proizvod dna kolone u kojoj se razdvaja A od B te proizvod vrha kolone u kojoj se razdvaja B od C istog sastava, uz jednake protoke pare na dnu, odnosno vrhu tih kolona, odgovarajući isparivač i kondenzator je moguće zamijeniti toplinskom vezom. Toplinskom vezom nazivamo spoj kolona cjevovodom za paru i cjevovodom za kapljevinu, u kojima su uspostavljeni ravnotežni sastavi. Time se dobije t.zv. niz s predfrakcionatorom, prikazan na Slici 3.3. Uštede u energiji su jednake kao i u „sloppy“ nizu, ali su manji investicijski troškovi, usiljed manjeg broja komada opreme. U ovakvom nizu, prva kolona se naziva predfrakcionatorom, a druga glavnom kolonom [8].



Slika 3.3. Izvedba dviju destilacijskih kolona kod kojih dolazi do naglog razdvajanja komponenata A i B od B i C [3].

3.2. Petlyukov niz

Ukoliko se i izmjenjivače na predfrakcionatoru zamijeni toplinskim vezama, što je moguće ako su para i kapljevina na spoju s glavnom kolonom u ravnoteži, moguć je niz prikazan na Slici 3.4., koji nazivamo Petlyukovim nizom. Prva kolona u nizu je predfrakcionator u kojem se provodi rez između komponenata A i C, dok se komponenta B distribuira između proizvoda vrha i dna. U glavnoj koloni se zatim mogu dobiti tri čista proizvoda. Za Petlyuk kolonu je karakteristično da se koristi toplina parne i kapljevite faze za zagrijavanje, odnosno hlađenje u predfrakcionatoru, što znači da je Petlyuk kolona toplinski integrirana i stoga koristi samo jedan isparivač i jedan kondenzator čime se smanjuju investicijski troškovi i troškovi održavanja [5, 6].



Slika 3.4. Izvedba Petlyukovog niza. [5]

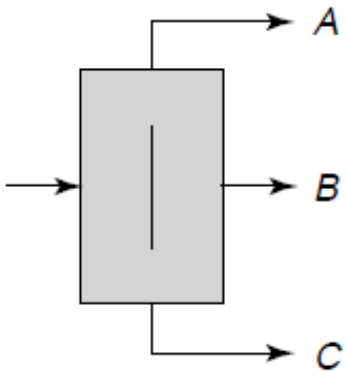
Za sintezu Petlyukovog niza za odvajanje ternarnih smjesa su karakteristična dva pravila, od kojih prvo kaže da se u svakoj sekciji kolone oštro razdvajaju komponente s najvećom razlikom u relativnim hlapivostima. Na taj se način izbjegava prirast entropije uslijed ponovnog miješanja komponente srednjeg vrelišta što je karakteristično za nizove konvencionalnih destilacijskih kolona. Drugo pravilo je da je, neovisno o broju produkata, za rad Petlyukovog niza potreban samo jedan kondenzator i jedan isparivač, a energija potrebna za separaciju smjese jednaka energiji potrebnoj za najtežu binarnu separaciju u toj smjesi [8, 9].

3.3. Izvedba DWC-a

Ideja za kolonu s razdjelnom stijenkom se javila već 1949. godine kada su supružnici Robert i Elizabeth Wright iz tvrtke Standard Oil patentirali ideju o frakcijskom razdvajanju trokomponentnih smjesa sa značajnim udjelom komponente B [10]. No, kolona s razdjelnom stijenkom ili DWC („Dividing Wall Column“) je nastala u praksi iz Petlyuk kolone spajanjem predfrakcionatora i destilacijske kolone u jednu kolonu razdvojenu razdjelnom stijenkom [5, 6].

Predfrakcionator i glavna kolona su smješteni u istom plaštu, a razdvojeni su vertikalno postavljenom razdjelnom stijenkom koja dijeli dvije separacijske zone: predfrakcionator i glavnu kolonu, termodinamički potpuno istovjetne Petlyukovom nizu, ako je zanemaren prijenos topline preko stijenke [6]. Pojna smjesa ulazi u sekciju predfrakcionatora gdje zbog razdjelne stijenke dolazi do razdvajanja komponente A i dijela B, koji preko razdjelne stijenke

idu u rektifikacijsku sekciju, odnosno komponenata C i dijela B koji ispod razdjelne stijenke idu u stripirajuću sekciju glavne kolone [11]. Posljedica naglog razdvajanja pojne smjese je da već na samom početku ne dolazi do miješanja komponenata A i C što znači veću čistoću produkta B srednje temperature vrelišta [7]. Dakle, za kolonu s razdjelnom stijenkom (Slika 3.5.) je karakteristično da u središtu uređaja ima razdjelnu stijenku, a može biti ispunjena pliticama ili punilima (Slika 3.6.), ovisno o karakteristikama sustava (postoje li nečistoće, nastaje li pjena, o toplinskoj osjetljivosti sustava, o troškovima i slično) [11].



Slika 3.5. Pojednostavljeni prikaz DWC kolone [5].



Slika 3.6. Instalirana razdjelna stijenka i unutrašnjost kolone ispunjena pliticama u DWC [12].

3.4. Prednosti i nedostaci DWC-a

Prednosti kolone s razdjelnom stijenkom se očituju u nekoliko ključnih točaka, a jedan od važnijih je smanjenje investicijskih i pogonskih troškova [12]. Smanjenje pogonskih i investicijskih troškova je oko 30% [8]. Zbog toplinske integracije, smanjen je utrošak topline i stoga reduciran broj potrebnih izmjenjivača topline [5, 12]. S obzirom da se radi o jednom

uređaju, odnosno, jednoj koloni, smanjena je potreba za velikim prostorom, a time nije potrebna velika duljina cjevovoda i električnih vodova [5]. Nadalje, DWC kolone su dobar odabir ako se radi o višekomponentnoj smjesi s udjelom komponente B srednje temperature vrelišta veće od 20%, a udjeli komponenata A i C trebaju biti podjednaki [5, 11]. Također, DWC je logičan izbor ako je potrebna velika čistoća komponente B, a zbog razdjelne stijenke između ulaza pojne smjese u predfrakcionator i izlaza produkata iz glavne kolone, omogućen je veći kapacitet dobivanja čistih produkata i termodinamički je učinkovitija separacija DWC-om od konvencionalne separacije destilacijom za razdvajanje trokomponentne smjese zbog smanjenog miješanja komponente B i C [6, 12]. Jedna od važnijih prednosti DWC kolone je u mogućnosti jednostavnog preuređenja konvencionalnih destilacijskih kolona ugradnjom razdjelne stijenke u sredini kolone [5]. Modificirati se može na način da se ugradi razdjelna stijenka bez uklanjanja dijela kolone ili da se ukloni dio postojeće kolone gdje će se ugraditi nova sekcija u koloni malog promjera [7].

Nedostaci DWC kolone se očituju u povećanoj visini i širini kolone u usporedbi s konvencionalnom destilacijskom kolonom, ali taj se problem često rješava korištenjem vrlo efikasnih plitica koje se postave na vrlu blisku udaljenost čime se smanjuje visina kolone uz jednaku efikasnost [5]. Smještanje predfrakcionatora i glavne kolone unutar istog uređaja ponekad može predstavljati problem, naročito ako se javlja zahtjev za velikim razlikama tlakova u uobičajenom nizu dviju kolona jer DWC kolona radi pri jednom tlaku [5, 11].

Na Sedmom svjetskom kongresu kemijskog inženjerstva 2005. godine, njemačka kemijska kompanija BASF je objavila da se do tada u industriju implenetiralo više od 40 DWC kolona [11]. Njihova je najveća upotreba u petrokemijskoj industriji za uklanjanje benzena iz motornih goriva i u procesima hidrokrekiranja i hidrogenacije, a koriste se i u procesima proizvodnje detergenata i aromata [5, 7].

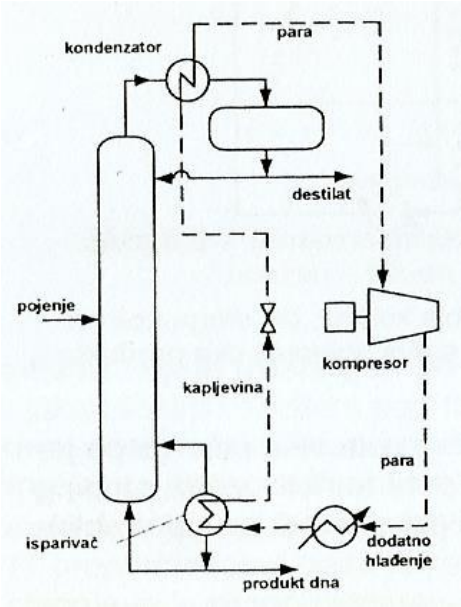
4. TOPLINSKI POTPUNO INTEGRIRANA DESTILACIJSKA KOLONA (HIDiC)

Kao što je napomenuto, destilacija kao separacijski proces je vrlo niske termodinamičke djelotvornosti. Za proces destilacije potreban je isparivač u kojem se toplina dovodi pri najvišoj temperaturi, kako bi se ispario kapljeviti produkt dna kolone, i kondenzator u kojem se toplina odvodi pri najnižoj temperaturi, kako bi se kondenzirala para s vrha kolone. Zbog toga što se toplina odvodi na najnižoj, a dovodi na najvišoj temperaturi u koloni, nije moguća direktna integracija topline između kondenzatora i isparivača [13]. Da bi integracija bila moguća, potrebno je koristiti toplinsku pumpu, kako bi se podizanjem tlaka ostvarila dovoljna pokretačka sila za prijenos topline. Uz to, moguće je primijeniti unutarnju integraciju topline, koja podrazumijeva direktnu izmjenu topline između procesnih struja sekcija stripiranja i rektifikacije.

4.1. Toplinske pumpe

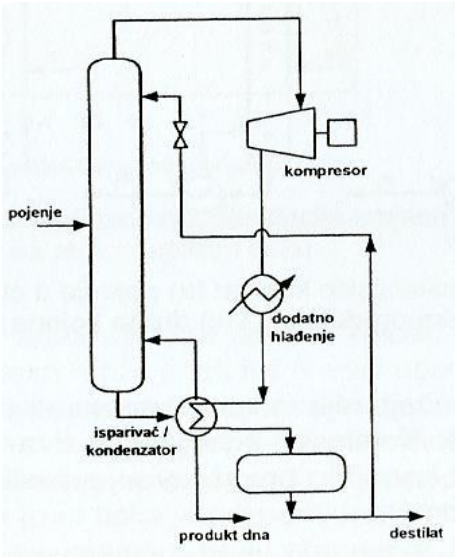
Toplinske pumpe ili dizalice topline uzimaju toplinsku energiju tijelu s nižom temperaturom i predaju je tijelu s višom temperaturom. Sustav toplinske pumpe sastoji se od dva izmjenjivača topline, kondenzatora i isparivača, prigušnog ventila i kompresora koji je središte sustava, a izvedba kompresora (radijalni, aksijalni, turbokompresor) ovisi o punjenju kolone. Nekoliko je mogućih izvedbi destilacijskih kolona s toplinskim pumpama. Na Slici 4.1. prikazana je toplinska pumpa s vanjskim radnim medijem, a na Slici 4.2. toplinska pumpa s direktnom rekompresijom vršnih para.

U toplinskoj pumpi s vanjskim radnim medijem, radni medij se komprimira u kompresoru gdje mu raste temperatura, zatim se dodatno hladi i kondenzira u isparivaču, gdje se kapljeviti produkt dna kolone isparava. Potom se prigušnim ventilom radni medij prigušuje do tlaka i temperature potrebne u kondenzatoru, gdje se zagrijava pomoću topline preuzete od pare s vrha kolone koja se kondenzira. Ovakva izvedba destilacije s toplinskom pumpom zahtijeva veću kompresiju zbog veće razlike temperatura potrebne za prijenos topline između procesa i radnog medija, a time su i veći troškovi [2, 14, 15].



Slika 4.1. Toplinska pumpa u destilaciji s vanjskim radnim medijem [3].

Toplinska pumpa s direktnom rekompresijom vršnih para koristi paru s vrha kolone kao radni medij. Vršne pare se komprimiraju kako bi se ostvarila dovoljna razlika temperatura za prijenos topline. Toplina kondenzacije vršnih para se zatim koristi za grijanje u isparivaču. Najčešća primjena toplinskih pumpi je pri separaciji smjesa s bliskim vrelištima komponenata, kao što je smjesa propilen-propan [15, 16].



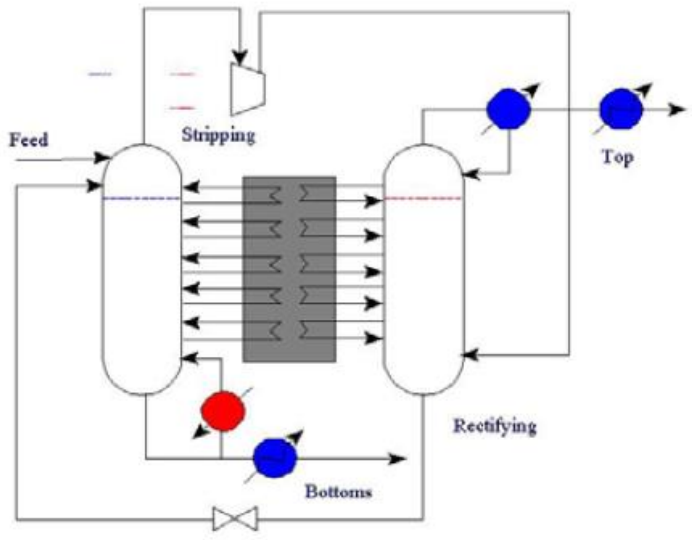
Slika 4.2. Toplinska pumpa u destilaciji s direktnom rekompresijom vršnih para [3].

4.2. Izvedba HIDiC-a

Od šezdesetih godina prošlog stoljeća, počelo se sve više pažnje posvećivati unutarnjoj toplinskoj integraciji kao metodi poboljšanja učinkovitosti procesa destilacije. U HIDiC konfiguraciji, sekcije stripiranja i rektifikacije rade na različitim tlakovima i povezane su brojnim toplinskim pločama koje služe za izmjenu topline (Slika 4.3.). Kako bi prijenos topline bio moguć, rektifikacijska sekcija radi na višem tlaku od sekcije stripiranja. Na taj način, stripirajuća sekcija kolone postaje rashladni medij, koji stvara refluks, a rektifikacijska sekcija postaje topli medij koji stvara tok pare u koloni. Takva izvedba kolone naziva se toplinski potpuno integriranom destilacijskom kolonom ili HIDiC („Internally Heat Integrated Distillation Column“) [16, 19, 20].

HIDiC se uglavnom izvodi u obliku koncentričnih cijevi zbog poboljšanja prijenosa topline, pri čemu je unutarnja cijev rektifikacijska, a plašt stripirajuća sekcija. Između sekcija se ugrađuju kompresor i regulacijski ventil, da bi se mogao ispuniti zahtjev za različitim tlakovima u objema kolonama. Nakon kompresije, vršna para iz sekcije stripiranja uvodi se na dno rektifikacijske kolone. Kondenzat na dnu rektifikacijske kolone se pomoću regulacijskog ventila reducira na tlak kolone za stripiranje, na čiji se vrh uvodi kao refluks. U idealnom slučaju, niti isparivač niti kondenzator nisu potrebni. Broj toplinski integriranih ravnotežnih stupnjeva može se mijenjati s obzirom na svojstva pojne smjese, a kolone mogu biti ispunjene pliticama ili punilima [13, 16-19].

Unutarnja toplinska integracija je učinkovit način da se poboljša energetska izvedba destilacijske kolone [16, 20].



Slika 4.3. Shematski prikaz toplinski potpuno integrirane destilacijske kolone HIDiC [13].

4.3. Prednosti i nedostaci HIDiC-a

Jedna od prednosti toplinski potpuno integrirane kolone je da nije potrebna upotreba isparivača i kondenzatora, pa zato ne postoji vanjski refluks niti vanjski povrat kapljevine iz isparivača u kolonu i tako se smanjuje broj komada procesne opreme [16, 19]. Nadalje, za odvajanje dvokomponentnih smjesa bliskih vrelišta eksperimentalni podaci pokazuju da HIDiC ima znatno veću djelotvornost od konvencionalnih destilacijskih kolona [16, 19]. Koncentričnom konfiguracijom rektifikacijske i stripirajuće kolone se poboljšava energetska učinkovitost HIDiC-a i smanjuju se pogonski troškovi za 50% u odnosu na konvencionalne kolone [16, 21] .

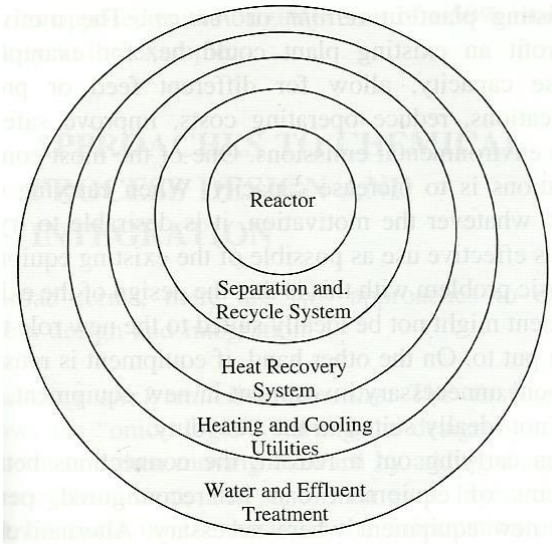
S druge strane, HIDiC ima i svoje negativne karakteristike. Jedna od važnijih je nefleksibilnost same kolone, jer se promjenom uvjeta u koloni drastično mijenja učinkovitost separacije [16, 19]. Iako se štedi toplinskom integracijom, HIDiC je 1,75 puta skuplji od konvencionalne destilacijske kolone u troškovima investicije zbog kompliciranog dizajna i velikih troškova izrade i procijenjeno vrijeme povrata početne investicije je 3 godine [16, 19]. Nadalje, problem predstavljaju i vođenje procesa kao i točno modeliranje izmjene topline [21]. Pronalazak efektivne konfiguracije je također velik nedostatak HIDiC-a, a testiranje samog procesa nailazi na prepreke i zato se HIDiC danas ne koristi u praksi [16, 19, 21].

5. REAKTIVNA DESTILACIJA

5.1. Integracija zadataka („Task Integration“)

Klasičan pristup projektiranju, odnosno sintezi procesa, može se prikazati modelom lukovice („onion model“), prikazanim na Slici 5.1. U tom je pristupu strogo definirana hijerarhija, odnosno redoslijed s kojim se određeni zadaci izvode u projektiranju. Prema takvom pristupu, prvo se projektira reaktorski sustav, zatim sustav recirkulacije (miješanje i povratni tokovi) kako bi se ostvario maksimalno iskorištenje sirovina. Slijedi sinteza procesa separacije, mreže izmjene topline, odabir pomoćnih sustava (utilities) te obrada otpadnih struja.

Integracija zadataka ili „task integration“ podrazumijeva spajanje različitih operacija u jedan proces, pri čemu se mogu ostvariti uštede u investicijskim i pogonskim troškovima. Jedan od primjera je primjena reaktivne destilacije, koja objedinjuje reaktor sa separacijskim korakom, u plaštu destilacijske kolone [22] [23].



Slika 5.1. Shematski prikaz modela lukovice [23].

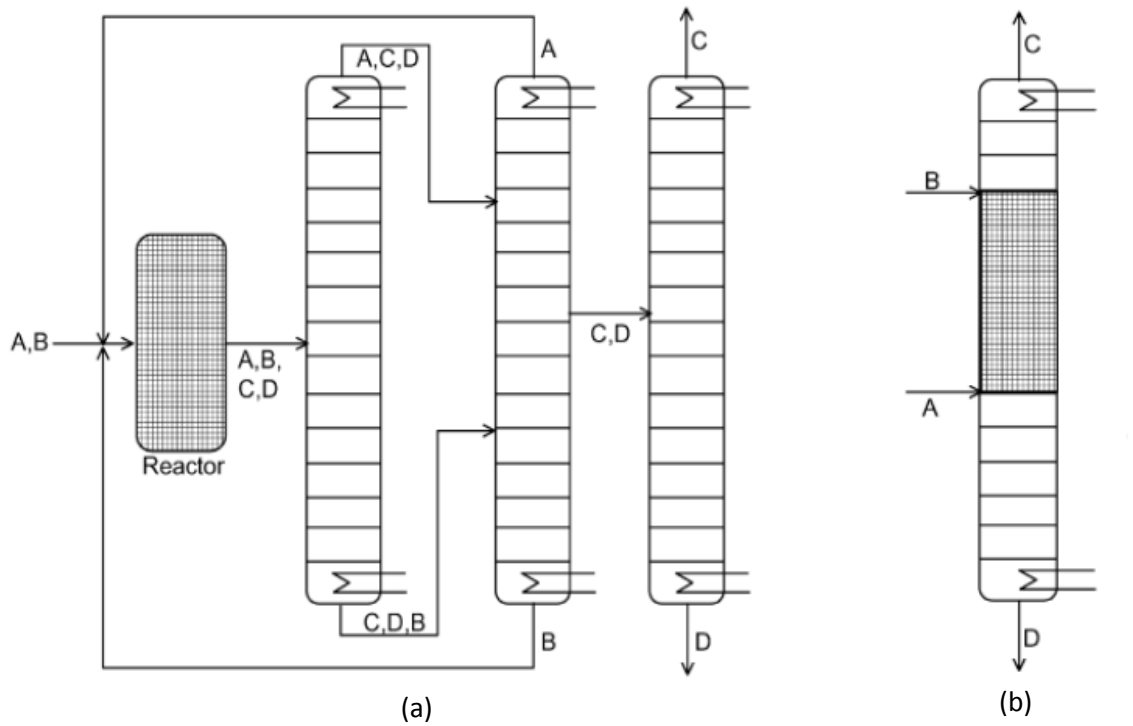
5.2. Izvedba reaktivne destilacije

Ideju za integriranjem reaktora i separatora u istom uređaju razvili su Doherty i Buzad 1992. godine [24]. Područje razvijanja reaktivne destilacije je relativno novo područje, a podrazumijeva spajanje dva uređaja u jedan- reaktor i destilacijsku kolonu u reaktivnu destilaciju. Reaktivna destilacijska kolona sastoji se od nekoliko sekcija ili zona, a to su rektifikacijska sekcija, stripirajuća sekcija i reakcijska zona. Zbog integracije dvaju uređaja u jedan ima određene prednosti pred konvencionalnim sustavom reaktor-separacijski niz, ali je

njezina izvedba stoga nešto složenija, a rad osjetljiviji na parametre kao što su tlak i temperatura reakcije i kolone, veličina i smještaj reakcijske zone u koloni, refluksni omjer, mjesto ulaska pojne smjese u kolonu. Kolone mogu biti opremljene pliticama ili punilom, ovisno o zahtjevima sustava. Sama kemijska reakcija se odvija unutar reakcijske zone [24-27]. Važno je napomenuti da su reakcije prikladne za ovu vrstu separacije uglavnom one određene ravnotežom, kao što su reakcije esterifikacije, eterifikacije, hidrolize estera, hidrogenacije i polimerizacije jer se kontinuiranim odvođenjem produkata reakcije destilacijom, kemijska ravnoteža pomiče u stranu stvaranja produkata. Isto tako reaktivna destilacija je dobro rješenje ako je sustav sklon stvaranju azeotropa jer u tom slučaju možemo izbjeći njegovo stvaranje kemijskom reakcijom [25-28].

Za dizajn ove kolone važno je znati relativne hlapivosti komponenata i vrijednost konstante kemijske ravnoteže jer one reakcije s niskom konstantom ravnoteže u reaktivnoj destilaciji se mogu voditi s vrlo visokom konverzijom upravo zbog odvođenja produkata gdje pritom reaktanti ostaju u reakcijskoj zoni [29].

Kada se u kolonu uvode reaktanti A i B koji reagiraju po reverzibilnoj reakciji $A + B \rightleftharpoons C + D$, u reakcijskoj zoni dolazi do stvaranja produkata C i D. Ako se vrelišta komponenata povećavaju u redoslijedu A, C, D, B, u rektifikacijskoj sekciji bi se razdvajali reaktant B od produkta C, a u stripirajućoj sekciji bi se razdvajali produkt D od reaktanta A, a za poboljšanje konverzije, reaktanti A i B bi se refluksom mogli vraćati natrag u reakcijsku zonu kao što je prikazano na Slici 5.2.b. Konvencionalnom izvedbom reaktora i potom destilacijske kolone za isti stupanj konverzije bi se trebale u kaskadu staviti još tri destilacijske kolone (Slika 5.2.a.) čime se povećavaju investicijski i pogonski troškovi [30, 31].



Slika 5.2. Shematski prikaz a) reaktora i destilacijskih kolona i b) reaktivne destilacije gdje se u stripirajućoj sekciji separira A od D, a u rektifikacijskoj B od C. Između je reakcijska zona [31].

5.3. Prednosti i nedostaci reaktivne destilacije

Osnovne prednosti reaktivne destilacije su smanjenje investicijskih i pogonskih troškova, a kombiniranjem dvaju uređaja u jedan štedi se i prostor [25, 27, 30]. Zbog odvođenja produkata iz reakcijske zone veće su konverzija i selektivnost te se na taj način sprječava stvaranje nusprodukata [24, 25, 28, 31, 32]. Nadalje, moguće je iskoristiti toplinu kemijske reakcije, ako se radi o egzotermnoj reakciji, za zagrijavanje destilacijske kolone i time smanjiti pogonski troškovi. Ako se radi o kataliziranoj reakciji, s obzirom na pomicanje ravnoteže u smjeru nastanka produkata, odnosno povećanjem brzine reakcije, smanjena je potreba za katalizatorom [30, 32].

Nedostatak reaktivne kolone je ograničena primjena, jer hlapivosti komponenata moraju biti takve da se u reakcijskoj zoni nalazi visoka koncentracija reaktanata, a niska koncentracija produkata [24, 28, 29, 31]. Također, ponekad se temperatura i tlak potrebni za odvijanje reakcije i destilacije ne podudaraju pa integracija nije moguća. Ako je potrebno veliko vrijeme zadržavanja u reaktorskoj sekciji, čitava kolona treba biti veća čime se povećavaju

troškovi pa konfiguracija s odvojenim reaktorom i separacijskim nizom postaje povoljnija opcija. Osim toga, interakcija između reakcije i destilacije otežava vođenje procesa [31, 33].

6. ZAKLJUČAK

Danas je destilacija jedan od najzastupljenijih separacijskih procesa na svijetu, ali je njezina termodinamička djelotvornost niska, stoga se traže najbolji i najjeftiniji načini za njezino optimiranje.

U ovom radu pobliže su opisana tri napredna destilacijska procesa, destilacija s razdjelnom stijenkom, toplinski potpuno integrirana destilacijska kolona i reaktivna destilacija. Svaki od ova tri procesa ima svoje prednosti i nedostatke, a njihova implementacija u praksi ovisi isključivo o vrsti sustava koji se separira. Ako se radi o trokomponentnim smjesama kod kojih je značajan udio srednje vrijuće komponente, a već postoji destilacijska kolona, u nju se može lako ugraditi razdjelna stijenka i ostvariti značajne uštede u pogonskim troškovima. S druge strane, toplinski potpuno integrirana destilacijska kolona je idealna za dvokomponentnu smjesu bliskih vrelišta jer se izmjenjuje toplina između rektifikacijske i stripirajuće sekcije uz korištenje toplinske pumpe. Ukoliko se separira određeni sustav nakon ravnotežne kemijske reakcije, ponekad je to moguće izvesti integracijom zadataka („task integration“) u jednom uređaju koji kombinira reaktor s destilacijskom kolonom.

Unatoč dobrom radu u laboratorijskim uvjetima, nisu sve napredne metode destilacije pogodne za rad u industrijskom mjerilu. Kolona s razdjelnom stijenkom i reaktivna destilacija su zastupljene u industriji, kolona s razdjelnom stijenkom nešto više zbog vrlo jednostavne preinake osnovne kolone. Reaktivna destilacija je zastupljena u proizvodnji estera, etera i drugih organskih spojeva čiji je nastanak određen ravnotežnom kemijskom reakcijom. Toplinski potpuno integrirana kolona gotovo se uopće ne koristi u industriji zbog velikog problema sa uvećanjem na industrijsko mjerilo i činjenicom da je u tom mjerilu teško voditi proces na siguran način.

LITERATURA

1. Encyclopedia of Separation Science, Edinburgh, Academic Press, Ujedinjeno Kraljevstvo, ožujak 2000., str. 84

2. *Kister, H.Z.*, Distillation Design, New York, McGraw-Hill Inc., SAD, 1992., str. 2-3, 1009

3. *Beer, E.*, Destilacija, Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa i Kemija u industriji, 2006., str. 3-5, 11-12, 43-47, 279-284, 292-295, 301-304

4. *Rogošić, M.*, Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi), Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, siječanj 2013., str. 237-239, 252-258

5. S*chultz, M. A., Stewart, D. G., Harris, J. M., Rosenblum, S. P., Shakur, M. S., O'Brien, D. E.*, Reduce costs with Dividing-Wall Columns, CEP, svibanj 2002., str. 64-71

6. *Seki, H., Shamsuzzoha, M.*, Process Design and Control Dividing Wall Columns, KFUPM Dhahran, Saudijska Arabija, studeni 2012.

7. http://www.slideshare.net/pratikmishra9655/divided-wall-distillation-column (3.6.2015. 15:50)

8. *Dejanović, I.*, Razvoj metode dimenzioniranja kolona s razdjelnom stijenkom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, str. 4-5

9. Petlyuk, F.B., Application to Optimal Design of Separation Units, Cambridge, Cambridge University Press, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2004., str. 31-32

10. *Wright, R. O.*, "Fractionation Apparatus," U. S. Patent 2,471,134, 24. svibnja 1949.

11. http://www.chemicalprocessing.com/articles/2008/245/ (5.4.2015. 19:20)

12. http://www.maletacd.com/Distillation-column/dividing-wall-column-dwc.html (5.4.2015. 19:18)

13. *Gadalla, M., Olujić, Ž., Esteller, L. J., Guillen-Gosalbez, G.*, A design method for internal heat integrated distillation columns (iHIDiCs), 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2007.

14. *Budin, R, Mihelić-Bogdanić, A.*, Osnove tehničke termodinamike, II. izdanje, Zagreb, Školska knjiga, 2002., str. 434-436

15. *Hanggi, D., Meszaros, I.*, Vapor recompression: Distillation without Steam, Sulzer Chemtech Review, 1/99, Švicarska, 1999., str. 32-33

16. http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation02/dokument/33-5.pdf (9.6.2015 17:40)

17. *Engelien, H. K. , Larsson, T., Skogestad, S.*, Implementation of Optimal Operation for Heat Integrated Distillation Columns, Trans IChemE, Vol 81, Part A, veljača 2003., str. 277-281
18. *Horiuchi, K., Yanagimoto, K., Kataoka, K., Nakaiwa, M.*, Energy- Saving Characteristics of Heat Integrated Distillation Column Technology Applied to Multi-Component Petroleum Distillation, IChemE, Symposium Series No. 152, 2006, str. 172-180
19. http://www.slideshare.net/ShahbazKhan50/internally-heat-integrated-distillation-column-for-close-boiling-mixure?qid=fcf25edf-cc43-4ff6-af74-8b6f97c9a243&v=default&b=&from_search=1 (9.6.2015. 17:28)
20. *Pulido, J. L., Martinez, E. L., Wolf Maciel, M. R., Filho, R. M.*, Heat Integrated Reactive Distillation Column (r-HIDiC): Implementing a New Technology Distillation, Chemical Engineering Transactions, AIDIC, online Vol. 25, Italija, 2011, str. 1303-1309
21. http://www.psenterprise.com/chemicals/separation/hidic.html (5.4.2015. 19:08)
22. *Seider, W. D., Seader J. D., Lewin, D. R., Widagdo, S.*, Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation, treće izdanje, John Wiley & Sons, 2010., str. 152-153, 160-161
23. *Smith, R.*, Chemical Process Design and Integration, West Sussex, John Wiley & Sons, Engleska, 2005., str. 3-5, 9
24. *Hiwale, R. S., Bhate, N. V., Mahajani, Y. S., Mahajani, S. M.*, Industrial Applications of Reactive Disillation: Recent Trends, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 2, Review R1, 2004.
25. *Carrera-Rodriguez, M., Segovia-Hernandez, J. G., Bonilla-Petriciolet, A.*, A Short Method for the Design of Reactive Distillation Column, 5th International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Processes, 2010, str. 1083-1090
26. http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/9694.html (3.6.2015. 16:31)
27. http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Process-Technology/Reaction-Technology/Reactive-Distillation-Technology (3.6.2015. 16:26)
28. *Al-Arfaj, M., Luyben, W. L.*, Comparison of Alternative Control Structures for an Ideal Two-Product Reactive Distillation Column, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 39, No. 9, 2000, str. 3298-3307
29. *Fuchigami, Y.*, Hydrolysis of Methyl Acetate in Distillation Column Packed with Reactive Pacing Ion Exchange Resin, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 23, No. 3, Japan, 1990, str. 354-359

30. http://www.maletacd.com/Distillation-column/reactive-distillation-column.html (3.6.2015. 16:21)
31. http://faculty.kfupm.edu.sa/CHE/binoushousam/files/Reactive%20Distillation.pdf (3.6.2015. 16:27)
32. *Thery, R., Meyer, X. M., Joulia, X., Meyer, M.*, Preliminary Design of Reactive Distillation Columns, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 83, No. 4, travanj 2005., str. 379-400
33. *Groemping, M., Dragomir, R. M., Jobson, M.*, Conceptual Design of reactive Distillation Columns Using Stage Composition Lines, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Vol. 43, No. 3, ožujak 2004., str. 369-382

POPIS ILUSTRACIJA

Popis slika

Slika **Stranica**

Sl. 2.1. Prikaz faznih dijagrama T-x/y, p-x/y i x-y zeotropne smjese. 3
Sl. 2.2. Prikaz faznih dijagrama T-x/y, p-x/y i x-y azeotropne smjese s pozitivnom devijacijom od Raoultovog zakona. 3
Sl. 2.3. Prikaz faznih dijagrama T-x/y, p-x/y i x-y azeotropne smjese s negativnom devijacijom od Raoultovog zakona. 3
Sl. 2.4. a) Grafički i b) bilančni prikaz teorijskog stupnja. 4
Sl. 2.5. Grafički prikaz teorijskih stupnjeva u a) stripiranju i b) rektifikaciji. 5
Sl. 2.6. Separacija pokrenuta dovođenjem topline. 6
Sl. 3.1. a) Indirektan i b) direktan niz kolona za razdvajanje ternarne smjese. 7
Sl. 3.2. Izvedba triju destilacijskih kolona za dobivanje triju produkata. 8
Sl. 3.3. Izvedba dviju destilacijskih kolona kod kojih dolazi do naglog razdvajanja. 9
Sl. 3.4. Izvedba Petlyukovog niza. 10
Sl. 3.5. Pojednostavljeni prikaz DWC kolone. 11
Sl. 3.6. Instalirana razdjelna stijenka i kolone ispunjena pliticama u DWC. 11
Sl. 4.1. Toplinska pumpa u destilaciji s vanjskim radnim medijem. 14
Sl. 4.2. Toplinska pumpa s direktnom rekompresijom vršnih para. 14
Sl. 4.3. Shematski prikaz HIDiC-a. 16
Sl. 5.1. Shematski prikaz modela lukovice. 18
Sl. 5.2. Shematski prikaz a) reaktora i destilacijskih kolona i b) reaktivne destilacije. 20

POPIS OZNAKA

Oznake

y_i množinski udio komponente *i* u parnoj fazi

x_i množinski udio komponente *i* u kapljevitoj fazi

K_i omjer množinskih udjela komponente *i* u parnoj i kapljevitoj fazi

p_i parcijalni tlak komponente i, bar

p_i^0 parcijalni tlak čiste komponente i, bar

T termodinamička temperatura, K

$W_{min,T}$ minimalno potrebni rad, J mol^{-1}

R opća plinska konstanta, J mol^{-1} K^{-1}

z_j množinski udio komponente j u pojenju

Q_H toplina koja se dovodi sustavu, J mol^{-1}

Q_L toplina koja napušta sustav, J mol^{-1}

Grčka slova

$\alpha_{i,j}$ omjer K-vrijednosti komponenata *i* i *j*

$\gamma_{j,F}$ koeficijent aktivnosti komponente j u pojenju

η termodinamička djelotvornost

ŽIVOTOPIS

Rođena 28. listopada 1993. u Rijeci. Osnovnoškolsko obrazovanje stekla u OŠ „Pećine“ od 2000. do 2008. godine. Pohađala srednju školu „Prvu riječku hrvatsku gimnaziju“ od 2008. do 2012. Upisala preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2012.