



## PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

Uređuje: Domagoj Vrsaljko

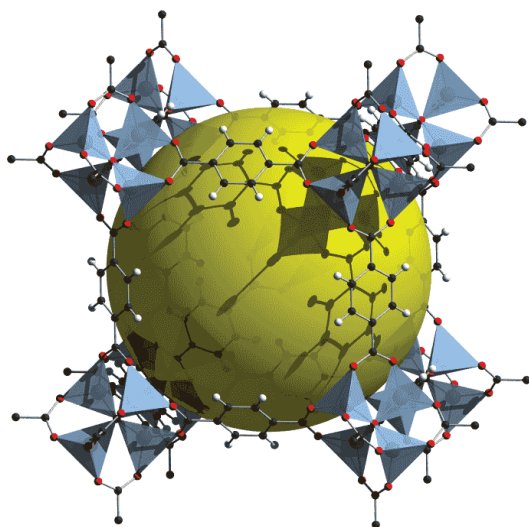
### ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

Jürgen Caro

#### Quo Vadis, MOF?

(Quo Vadis, MOF?)

Novorazvijeni materijali vrlo često pokazuju eksponencijalno povećanje broja objavljenih znanstvenih članaka. Međutim, s vremenom eksponencijalni rast prestaje, pa dolazi do promjene trenda na krivulji ovisnosti broja objavljenih članaka u ovisnosti o vremenu, osobito ako se novi materijali ne uspiju komercijalizirati. Tijekom posljednjih 15 godina metalo-organske mreže (engl. *metal-organic framework*, MOF) postaju predmet intenzivnih istraživačkih napora u akademiji i industriji. Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) sadrži oko 70 000 različitih struktura MOF-ova. Postojanje tako velikog broja je u činjenici da zamjena bilo kojeg supstituenta na organskom premoštenju ili bilo koja zamjena klastera metalni ion/metalni oksid može modificirati udaljenosti jezgara te se računa kao nova struktura.



**Slika 1** – Metalo-organske mreže (engl. *metal-organic framework*, MOF) su spojevi stvoreni od iona metala i organskih molekula tako da se stvara jedno-, dvo- ili trodimenzionalni hibridni materijal. Te hibridne strukture mogu biti porozne ili neporozne i nude brojne funkcionalnosti. Kristalne metalo-organske mreže spadaju u kategoriju visokopotencijalnih poroznih materijala koji se mogu upotrebljavati za skladištenje plina, adsorpciju/odvajanje, katalizu, kao adsorbens, u magnetizmu, dizajniranju senzora i isporuci lijekova. MOF-ovi se obično formiraju samosastavljanjem gdje se sekundarne građevinske jedinice povezuju s organskim ligandima radi stvaranja složenih mreža. Organska premoštenja ili metalni ion mogu se mijenjati kako bi se kontrolirala poroznost MOF-ova, što je ključno s obzirom na njegove funkcionalnosti i korisnost za određene primjene.

MOF-ovi su kristalne koordinacijske mreže sastavljene od iona metala ili klastera koje drže zajedno organske molekule premoštenja. MOF-ovi su materijali koji obaraju rekorde u specifičnom volumenu pora i specifičnoj površini ( $S_{\text{BET}}$ ). Bez imalo sumnje, MOF-ovi svojom prilagodljivom funkcionalnošću pokazuju svojstva koja ih čine obećavajućim poroznim materijalom za skladištenje, adsorpciju, selektivnu propusnost i katalizu. U mnogim se člancima razmatraju posebno važne primjene: skladištenje vodika i metana, hvatanje  $\text{CO}_2$ , razdvajanje olefina/parafina adsorpcijom ili selektivnom propusnošću te kataliza na otvorenim metalnim mjestima. U napisu se govori o prvim inkrementalnim koracima komercijalizacije MOF-ova u nišnim aplikacijama, nakon čega slijede poboljšanja i novosti u sintezi i odabranim svojstvima.

Chem. Ing. Tech. 90 (11) (2018) 1759–1768



**Slika 2** – Ultrazvučni uređaj UIP1000hd sa sonokemijskim reaktorom. Ultrazvuk i njime stvorena kavitacija dobro su poznati po svojim jedinstvenim učincima na kemijske reakcije, poznate kao sonokemija. Nasilna implozija kavitacijskih mjehurića stvara lokalizirane vruće točke s izrazito visokim temperaturama (5000 K), tlakovima (1800 atm) i brzinama hlađenja ( $1010 \text{ K s}^{-1}$ ), kao i udarnim valovima i rezultirajućim mlazovima tekućina. U tim vrućim točkama kavitacije dolazi do nukleacije i rasta kristala. Međutim, veličina čestica je ograničena budući da vruće točke karakterizira ekstremna brzina hlađenja, što znači da temperatura reakcijskog medija pada unutar milisekundi. Poznato je da ultrazvuk brzo sintetizira MOF-ove u blagim procesnim uvjetima, npr. bez otapala, na sobnoj temperaturi i tlaku. Studije su pokazale da se MOF-ovi mogu proizvesti ekonomično uz visok prinos sonokemijskim putem. Konačno, sonokemijska sinteza MOF-a je zelena, ekološka metoda (izvor: <https://www.hielscher.com/>).

## PROCESNA INDUSTRIJA

Robert Lee

### Statističko planiranje eksperimenta za probir i optimiranje

(Statistical Design of Experiments for Screening and Optimization)

Važan dio svakog znanstvenog istraživanja je odabir načina upotrebe ograničenih resursa za provedbu eksperimenta. Planiranje eksperimenta ili dizajn eksperimenta (engl. *design of experiment*, DoE) formalizira upotrebu matematičkih modela za određivanje optimalnih, tj. najinformativnijih eksperimenata i pruža načine izbjegavanja različitih zamki u koje upadaju istraživanja vođena načelom pokušaja i pogreške. Smisao planiranja eksperimenta je jednostavan, eksperimentator je prisiljen na prikupljanje podataka samo u područjima eksperimentalnog prostora u kojima je najveća korist od dobivenih podataka, međutim, pojedini planiranja eksperimenta koji kvantificiraju optimum i eksperimentalni prostor nisu trivijalne.

U najjednostavnijoj primjeni statističkog planiranja eksperimenta napiše se *a priori* model eksperimentalnog sustava prije započinjanja planiranja eksperimenta. *A priori* model ima slobodne parametre za usklađivanje modela te je dovoljno općenit i fleksibilan da može opisati eksperimentalno ponašanje. Statističko planiranje eksperimenta odgovara na pitanje koji su najbolji eksperimenti za definiranje parametara modela. Prednosti DoE-a u usporedbi s eksperimentima na temelju pokušaja i pogreške te onih kod kojih se svakim eksperimentom analizira samo jedan faktor su sljedeće:

- DoE daje skupove eksperimenata koji su informativniji, čime se minimiziraju resursi za provedbu eksperimenta za određenu statističku snagu – vjerojatnost da će statističkim testom nulta hipoteza biti odbačena ako nije istinita ili maksimiranje statističke snage za fiksni broj eksperimentalnih ciklusa, i
- DoE je fleksibilan pristup kojim se mogu riješiti razna ograničenja.

Statističko DoE se razlikuje od DoE utemeljenog na modelu, u kojem je model za koji se planira eksperiment fizički motiviran i obično nelinearan. To dovodi do problema procjene parametara i optimiranja dizajna koji se teško rješavaju. Odluka hoće li se primjenjivati statistički DoE ili DoE utemeljen na modelu, treba donijeti na temelju raspoloživih znanja o mehanizmu procesa, resursima i potrebnoj ekstrapolativnoj

snazi. Na primjer, DoE utemeljen na modelu koji primjenjuje jednadžbe kinetike reakcije i prijenosa tvari može izraditi smisleni fizikalno-kemijski model koji je primjenjiv za velik broj ulaznih podataka, ali uz cijenu produljenog vremena razvoja i zahtjeva za detaljnim poznavanjem fizikalnih fenomena i razumne procjene parametara modela. Statističko DoE obično je jednostavniji, brži i ne zahtijeva stručno teorijsko znanje eksperimentalnog sustava, ali daje modele koji će manje pouzdano ekstrapolirati u prethodno neistražena područja eksperimentalnog prostora, a mogu im i nedostajati fizičke interpretacije. Uspjeh statističkog DoE-a s linearnim modelima počiva na činjenici da su mnogi procesi dovoljno jednostavni u zadanom području a moguće ih je i opisati Taylorovim polinom niskog reda. Iskustvo je pokazalo da je to moguće iznenađujuće često. Ovaj napis opisuje pristupe u statističkom DOE-u za probir mnogih potencijalno utjecajnih faktore i pronalaženje optimalnih uvjeta procesa.



**Slika 3** – Mladi Ronald Fisher, autor knjige *The Design of Experiments* iz 1935. i ovekovečeni čaj s mlijekom. Jednog dana u Rothamstedu, Ronald Fisher ponudio je dr. Blanche Muriel Bristol šalicu vrućeg čaja. Bristol ju je odbila rekavši da preferira okus kada je mlijeko uliveno u šalicu prije čaja. Fisher joj se narugao rekavši da redosljed ulijevanja ne može utjecati na okus. Bristol je inzistirala da to učini tvrdeći da ona osjeća razliku. Slušajući tu raspravu, treći član društva, William Roach je rekao: "Ispitajmo je." Fisher i Roach žurno su izveli eksperiment kako bi testirali Bristolinu sposobnost prepoznavanja redosljeda ulijevanja čaja i mlijeka u nekoliko šalica. Na kraju tog eksperimenta, Roach je izjavio da je "Bristol pravilno prepoznala dovoljan broj šalica u koje se prvo ulio čaj te dokazala da razlikuje njihov okus". To je postalo poznato kao eksperiment gospode koja kuša čaj (engl. *lady tasting tea experiment*). Taj događaj potaknuo je Ronalda Fishera na važan rad vezan uz dizajniranje statistički valjanih eksperimenata na temelju statističke važnosti eksperimentalnih rezultata. Knjiga *The Design of Experiments* iz 1935. smatra se temeljnim radom o planiranju eksperimenata (izvor: [https://en.wikipedia.org/wiki/Lady\\_tasting\\_tea](https://en.wikipedia.org/wiki/Lady_tasting_tea)).

Chem. Ing. Tech. 91 (3) (2019) 191–200

Esther Forte i sur.

### Digitalizacija u termodinamici

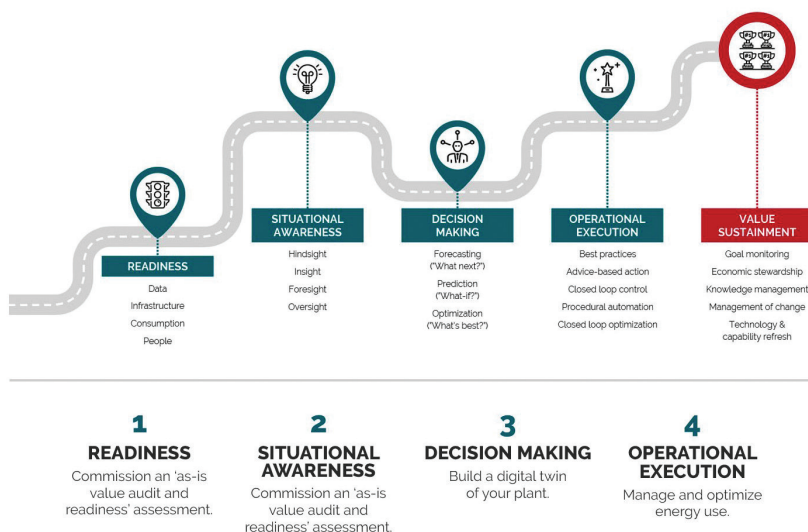
(Digitalization in Thermodynamics)

Utjecaj digitalizacije na naša gospodarstva i društva ubrzano raste. Počeo je s pojavom digitalnih računala 1950-ih i od tada ima važan utjecaj na mnogim poljima. No tek je nedavno sveobuhvatna povezanost između polja, poput dizajna procesa, vođenja procesa, računovodstva i marketinga, postala ostvariva i počela se razvijati velikom brzinom. Posljedice su donijele mnogo promjena i stoga je ta faza digitalizacije označena kao digitalna revolucija, četvrta industrijska revolucija ili industrija 4.0. Digitalizacija potencijalno spaja fizičku, biološku i društvenu sferu s matematikom i računarskim znanostima, istodobno utječući na sve te discipline. Da bi se

dovršio taj digitalni prijelaz, potrebno je još uvijek mnogo napora. Ni ruta ni ishod nisu utvrđeni, a oblikovat će ih oni koji se uključe u taj pothvat.

Digitalizacija je imala važan utjecaj na kemijsko inženjerstvo i termodinamiku otkako su računala postala široko dostupna u tom području u šezdesetim godinama. Učinak uvođenja digitalizacije bio je tektonski pomak: dizajn opreme se sada obavlja računalima, višekomponentne smjese mogu se simulirati oslanjajući se na poboljšane termodinamičke modele, a razvijaju se i moćne metode grupnog doprinosa.

Uloga računala u kemijskom inženjerstvu i termodinamici uvijek se priznavala i cijenila. Godine 1977. pokrenut je časopis *Computers and Chemical Engineering*. Početkom 1980-ih objavljene su knjige poput *Computer calculations*



**Slika 4** – Digitalizacija poslovnih procesa može organizaciju zatrapanu svakodnevnim problemima te preplavljenu podacima, informacijama i smjernicama pretvoriti u okretni i dobro podešeni stroj koji predviđa probleme i organizira ih po prioritetima kako bi se riješili prije nego što su eskalirali (izvor: <https://www.kbc.global>).

of multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Molekulna termodinamika je revolucionarizirana računalnim simulacijama, a prve su se odvijale u pedesetim godinama, dok se neuronske mreže primjenjuju u termodinamici od 1990-ih. Nadalje, strojno je učenje usko povezano s prilagođavanjem parametara modela, što je temeljni posao termodinamika.

Netko se može zapitati: što se trenutačno digitalizira? Odgovor je isti za digitalizaciju u termodinamici kao i za digitalizaciju općenito: nije to toliko napredak u pojedinim domenama, koliko brzo spajanje među domenama. U ovom se radu obrađuju različite teme digitalizacije u termodinamici usredotočene na nova dostignuća.

Chem. Ing. Tech. 91 (3) (2019) 201–214

Sandra Fillingner i sur.

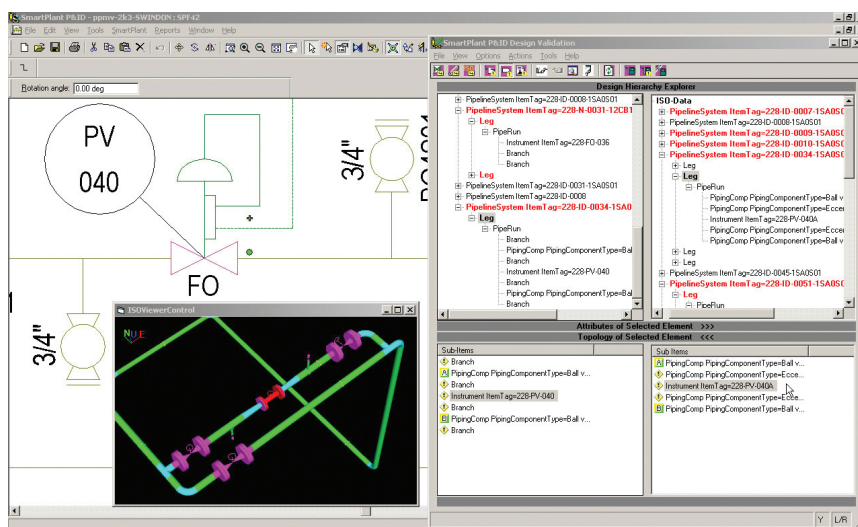
**Razmjena podataka u procesnom inženjerstvu – izazovi i mogućnosti**

(Data Exchange for Process Engineering – Challenges and Opportunities)

Čitav životni ciklus kemijske tvornice prate brojni visoko specijalizirani softverski paketi koji operatorima postrojenja, radnicima u održavanju, podizvođačima i inženjerima omogućuju interakciju s fizičkim postrojenjem, s jasnim fokusom na svoj zadatak. Primjeri takvih alata su procesni simulatori, kao što su Aspen Plus, distribuirani sustavi za vođenje, npr., Siemens PCS 7, CAD alati za izradu dijagrama instrumentacije i cjevovoda (engl. piping and instrumentation diagram, P&ID), poput Smartplant P&ID, 3D CAD alata, AVEVA PDMS ili alata

za upravljanje imovinom, npr. SAP Asset Manager. Od planiranja postrojenja do kraja rada mogu se dogoditi promjene u dizajnu postrojenja: radne točke se mijenjaju, oprema se održava ili zamjenjuje, manipulira se izgledom procesa ili se cijeli dijelovi procesa redizajniraju ili zatvaraju. Neprekidno ažuriranje svih povezanih dokumenata i baze podataka velik je izazov i često zahtijeva mnogo vremena. Nedosljednosti u podacima o postrojenju mogu imati velike posljedice na siguran rad kemijskog postrojenja i izbjegavanje opasnosti za okoliš, radnike u pogonu i osoblje za održavanje kao i samo postrojenje.

Ovaj se rad bavi razmjenom podataka između procesnih simulatora, 2D CAD i 3D CAD alata, daje pregled postojećih standarda i formata kao i neka početna iskustva.



**Slika 5** – Intergraph SmartPlant® P&ID Design Validation program ubrzava iterativni tijek provjere cjevovodnog sustava te provjerava konzistentnost logičkih i fizičkih dizajna cjevovoda. P&ID Design Validation pojednostavljuje usporedbe SmartPlant P&ID-a i: a) SmartPlant izometrija (PCF-ovi, POD-ovi), b) ISOGEN® generirane izometrije/cртежи (IDF-ovi, PCF-ovi), c) PDMS modeli (Trans (IDF), Datal). Taj tijek rada omogućuje usporedbu i provjeru sadržaja dizajna, atribucije i topologije dijagrama instrumentacije i cjevovoda (engl. piping and instrumentation diagram, P&ID) s fizičkim dizajnom osiguravajući da međusobno odgovaraju. To rješenje štedi vrijeme i novac te pomaže stvoriti i održavati dosljedan i standardizirani skup inženjerskih podataka (izvor: <http://www.intergraph.com/>).

Chem. Ing. Tech. 91 (3) (2019) 256–267