

# PROCESI V INDUSTRIJSKI KEMIJI:

Organski del

Interno študijsko gradivo za študente

2. letnika

Visokošolskega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Urška Šebenik

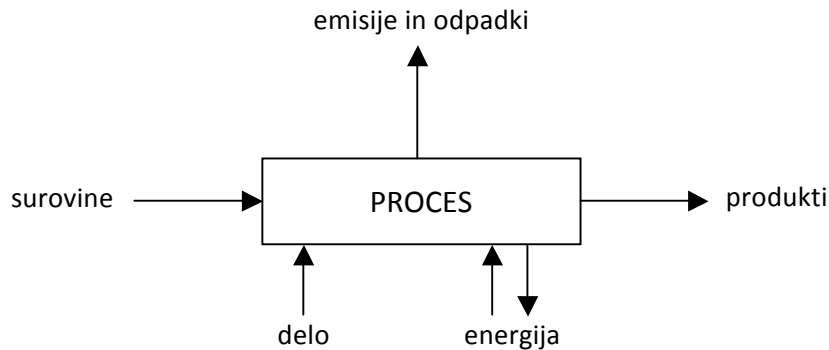
Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo  
Katedra za polimerno inženirstvo, organsko kemijsko tehnologijo in  
materiale

Literatura:

- 1 J.A. Moulijn, M. Makkee, A. Van Diepen, Chemical Process Technology, Wiley, Chicester, 2001.
- 2 G.t. Austin: Shreeve's Chemical Process Industries, 5. izdaja, Mc Graw-Hill, New York, 1984.
- 3 Z. Janović: Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
- 4 R.M. Felder, R.W. Rousseau: Elementary Principles of Chemical Processes, 3. Izdaja, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2000.

## PROCES

Proces je operacija ali serija operacij, ki vodijo do fizikalne ali kemijske spremembe.



Celoten proces lahko zajema več operacij.

SUROVINE vstopajo v proces.

PRODUKTI izstopajo iz procesa. So fizikalno in/ali kemijsko drugačni od surovin.

EMISIJE in ODPADKI v procesu nastajajo.

ENERGIJA in DELO sta za proces potrebna. Lahko pa je potrebno energijo tudi odvajati iz procesa.

NARAVNE SUROVINE za KEMIJSKO INDUSTRIJO lahko razdelimo na organske in anorganske materiale, ki jih najdemo v naravi.

NARAVNE ANORGANSKE SUROVINE so zrak, voda in minerali.

Fosilna goriva in biomasa pa predstavljajo NARAVNE ORGANSKE SUROVINE.

Iz naravnih surovin se proizvajajo OSNOVNE KEMIKALIJE za kemijsko industrijo.

V kemijski industriji se iz surovin (iz naravnih surovin ali osnovnih kemikalij) proizvajajo produkti za potrošnike ali produkti, ki so surovine za druge industrije.

## NIVOJI PROCESA

Proces lahko obravnavamo na različnih nivojih, na MIKRO, MEZO in MAKRO nivoju.

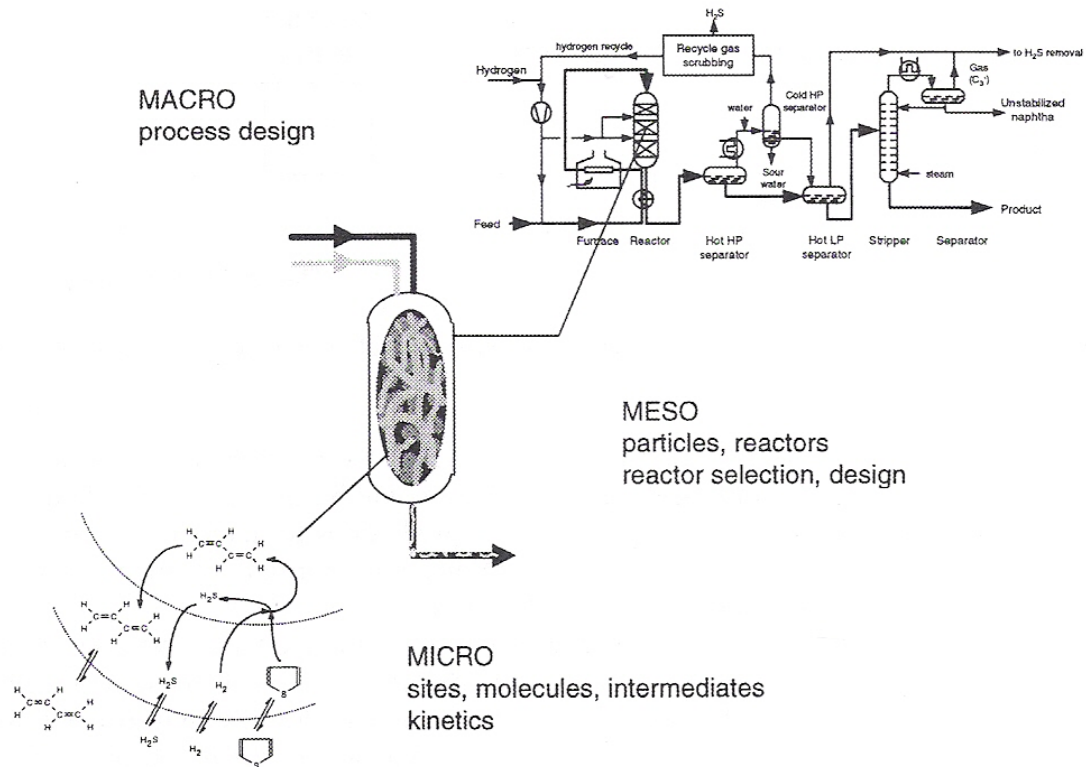


Figure 1.2 Relationship between different levels of development.

Slika: Različni nivoji procesa [vir 1]

Za obravnavanje procesa so potrebna znanja iz različnih disciplin na različnih nivojih:

- TEMELJNE DISCIPLINE, na katerih so osnovane discipline, ki jih obravnavam na mikro, mezo in makro nivoju:

**kemija,**

**biologija,**

**fizika,**

**termodinamika,**

**kinetika,**

**transportni pojavi**



- MIKRO NIVO:

**kataliza,**  
**medfazna kemija,**  
**mikrobiologija,**  
**tehnologija delcev**

- MEZO NIVO:

**načrtovanje reaktorjev**  
**načrtovanje separatorjev, osnovne operacije v kemijskem inženirstvu ("Unit Operations"),**  
**povečevanje ("Scale-up")**

- MAKRO NIVO:

**procesna tehnologija,**  
**načrtovanje procesov,**  
**kontrola procesov**

- DRUGE DISCIPLINE: znanost o materialih, informatika, ekonomija, varstvo pri delu

### **OSNOVNE OPERACIJE V KEMIJSKEMU INŽENIRSTVU ("UNIT OPERATIONS")**

Osnovne operacije predstavljajo temeljne principe kemijskega inženirstva in jih lahko razdelimo na:

- PRENOS GIBALNE KOLIČINE

Primeri: tok tekočin (črpanje tekočin), mešanje, filtracija, zgoščevanje, sedimentacija, centrifugiranje, ...

- PRENOS TOPLOTE

Primeri: izmenjava toplote, kondenzacija, uparjanje, zamrzovanje, sušenje, ...

- PRENOS SNOVI

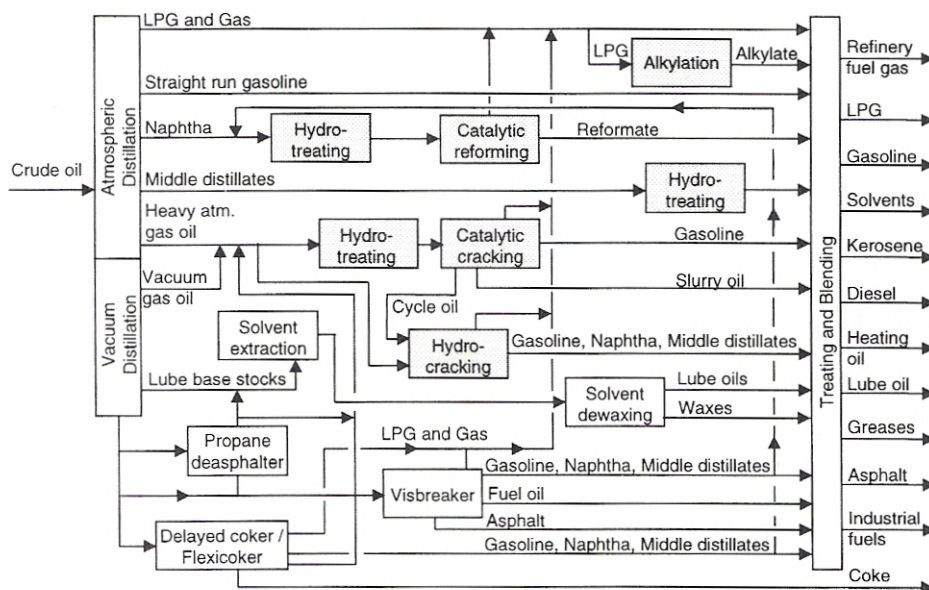
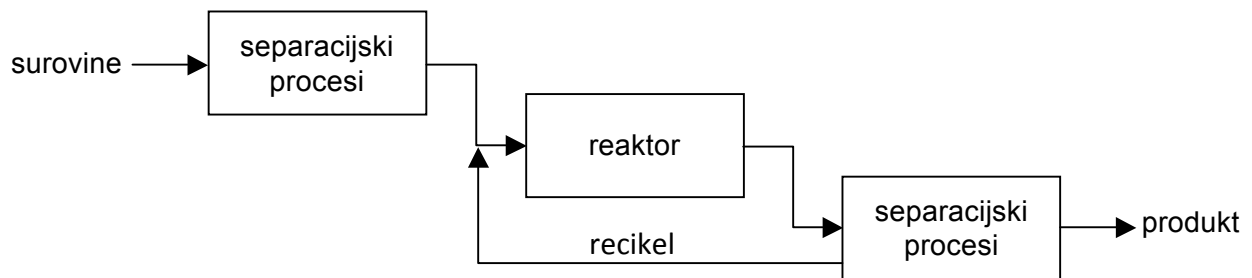
Primeri: destilacija, ekstrakcija, absorpcija, desorpcija, adsorpcija, sušenje, ionska izmenjava, kristalizacija, ...

- MEHANSKE OPERACIJE

Primeri: prenos trdnih snovi, drobljenje in vpraševanje, sejanje, magnetna separacija, elektrostatična precipitacija, ...

## STRUKTURA PROCESArecikel

V osnovi je proces razdeljen na SEPARACIJSKI DEL in na REAKCIJSKI DEL.



**Figure 3.1** Flow scheme of a complex modern oil refinery; catalytic processes are indicated by gray blocks. Adapted from [1].

Slika: Procesna shema [vir 1]

S separacijskimi procesi pred reaktorjem pripravljamo, čistimo oz. ločujemo, surovine s pomočjo osnovnih operacij, ki temeljijo na fizikalnih spremembah..

V reakcijskem delu vodimo kemijske reakcije s katerimi pretvarjamo surovine v produkte.

S separacijskimi procesi za reaktorjem ločujemo želeni produkt od stranskih produktov ali nezreagiranih reaktantov.

Z RECIKLI vračamo surovine ali vmesne produkte na začetek procesa (separacijskega ali reakcijskega dela) z namenom izboljšati učinkovitost procesa.

Procesna shema je lahko zelo kompleksna. Lahko vsebuje številne separatorje in reaktorje z recikli.

Za kvantitativno obravnavo procesa je potrebno poznati SNOVNE in ENERGIJSKE BILANCE, ki so kvantitativno orodje za matematični zapis fenomenov dogajanja v procesu ter za kontrolo in načrtovanje procesa.

Ko opisujemo proces, si najprej izberemo KONTROLNI VOLUMEN, to je del procesa ali celoten proces, ki ga želimo kvantitativno opisati.

Ko proces ali del procesa kvantitativno opisujemo, moramo poznati in razumeti NAČIN OBRATOVANJA PROCESA.

## NAČINI OBRATOVANJA PROCESOV

Glede na način prehoda snovi preko mej kontrolnega volumna procesa ločimo šaržne, polšaržne in kontinuirne procese.

### ŠARŽNI PROCES

Med procesom ni prehoda mase (snovi) preko mej kontrolnega volumna procesa. Pred začetkom procesa se posoda (reaktor, separator, mešalna posoda) napolni s surovinami, reagenti oziroma snovmi, ki so potrebne za potek procesa. Produkt oziroma vsebina posode se iz posode odstrani šele po zaključku procesa.

Primer: šaržni mešalni reaktor

### KONTINUIRNI PROCES

Med procesom poteka kontinuirni prenos mase preko mej kontrolnega volumna procesa. Med procesom v posodo (reaktor, separator, mešalna posoda) kontinuirno vstopajo surovine, reagenti oziroma snovi, ki so potrebne za potek procesa, ter iz nje izstopajo produkti oziroma vsebina posode.

Primer: pretočni mešalni reaktor, reaktor s čepastim tokom

### POLŠARŽNI ALI POLKONTINUIRNI PROCES

To so vsi procesi, ki niso ne šaržni in ne kontinuirni. Med procesom poteka prenos mase preko mej kontrolnega volumna procesa. Na primer: V posodo kontinuirno vstopajo surovine, medtem ko se produkti iz posode odstranijo šele po zaključku procesa. Ali pa: Pred začetkom procesa se posoda (reaktor, separator, mešalna posoda) napolni s surovinami, reagenti oziroma snovmi, ki so potrebne za potek procesa, medtem ko produkti kontinuirno izstopajo iz posode med procesom.

Primer: polšaržni mešalni reaktor

Glede na časovni potek sprememb (spremembe sestave, temperature, pretoka) na vstopu ali izstopu procesa pa ločimo stacionarne in nestacionarne procese.

### STACIONARNI PROCES

Stacionarni procesi obratujejo stacionarno: sestava, temperatura in pretoki se s časom ne spreminjajo.

Primer: Kontinuirni reaktor lahko obratuje stacionarno ali pa nestacionarno. Ob zagonu procesa vsi reaktorji obratujejo nestacionarno, potem pa lahko delujejo stacionarno ali ne.

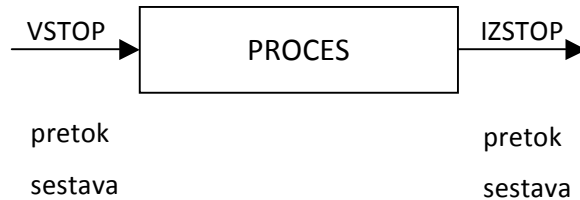
### NESTACIONARNI PROCES

Nestacionarni procesi obratujejo nestacionarno: sestava, temperatura in/ali pretoki se s časom spreminjajo.

Primer: Šaržni mešalni reaktor vedno obratuje nestacionarno, ker se sestava vsebine reaktorja spreminja s časom.

## SNOVNE BILANCE

Snovne bilance so orodje za kvantitativni zapis dogajanj v procesu.



Snovne bilance:

- masne bilance
- molske ali množinske bilance

Pretok:

- masni pretok (kg/s)
- molski ali množinski pretok (mol/s)
- volumski pretok (l/s)

Sestava:

- masni delež, masni procent (l, %)
- molski delež, molski procent (l, %)
- volumski delež, volumski procent (l, %)
- masna koncentracija (kg/l)
- molska koncentracija (mol/l)

## MASNI, MOLSKI IN VOLUMSKI DELEŽI TER ZVEZE MED NJIMI

$x_i$  je delež i-te komponente v zmesi

$x$  je lahko masni, molski ali volumski delež

$x_{i,m}$ ,  $x_{i,mol}$ ,  $x_{i,vol}$  so masni, molski in volumski delež i-te komponente v zmesi

$m_i$ ,  $n_i$ ,  $V_i$  so masa, množina in volumen i-te komponente v zmesi

$$x_{i,m} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad \sum_{i=1}^n x_{i,m} = 1$$

$$x_{i,mol} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \sum_{i=1}^n x_{i,mol} = 1$$

$$x_{i,vol} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad \sum_{i=1}^n x_{i,vol} = 1$$

Za binarno zmes A in B:

$$x_{A,m} = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad x_{B,m} = 1 - x_{A,m}$$

$$x_{A,mol} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad x_{B,mol} = 1 - x_{A,mol}$$

$$x_{A,vol} = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad x_{B,vol} = 1 - x_{A,vol}$$

Zveze med deleži za binarno zmes A in B:

$$x_{A,m} = \frac{x_{A,mol} \cdot M_A}{x_{A,mol} \cdot M_A + x_{B,mol} \cdot M_B}$$

$$x_{A,m} = \frac{x_{A,vol} \cdot \rho_A}{x_{A,vol} \cdot \rho_A + x_{B,vol} \cdot \rho_B}$$

$$x_{A,mol} = \frac{x_{A,m} / M_A}{x_{A,m} / M_A + x_{B,m} / M_B}$$

$$x_{A,vol} = \frac{x_{A,m} / \rho_A}{x_{A,m} / \rho_A + x_{B,m} / \rho_B}$$

$M_i$  je molska masa i-te komponente v zmesi

$\rho_i$  je gostota i-te komponente v zmesi

- ✎ Naloga 1: Za binarno zmes komponent A in B izpeljite zveze za odvisnost:
- masnega deleža komponente A od molskega deleža komponente A
  - masnega deleža komponente A od volumskega deleža komponente A
  - molskega deleža komponente A od masnega deleža komponente A
  - volumskega deleža komponente A od masnega deleža komponente A
- ✎ Naloga 2: Raztopina etanola in vode vsebuje 10 masnih % etanola. Izračunajte koliko volumskih in koliko molskih % etanola vsebuje raztopina. Molska masa vode je 18 g/mol, gostota vode je 1 kg/l, molska masa etanola je 46 g/mol in gostota etanola je 780 g/l.

## SNOVNA BILANCA ZA KONTROLNI VOLUMEN

Snovne bilance temeljijo na zakonu o ohranitvi mase.



matematični zapis snovne bilance za kontrolni volumen:

$$\mathbf{VSTOP - IZSTOP + NASTAJANJE - IZGINEVANJE = AKUMULACIJA}$$

Vstop je vstop snovi v kontrolni volumen. Izstop je izstop snovi iz kontrolnega volumna.

Nastajanje je generacija snovi v kontrolnem volumnu s kemijsko reakcijo. Izginevanje je poraba snovi v kontrolnem volumnu s kemijsko reakcijo. Nastajajo produkti. Izginevajo reaktanti.

Akumulacija pomeni količinsko spremembo snovi v kontrolnem volumnu s časom. Je lahko pozitivna ali negativna. Če želimo vedeti ali je nič, ali je pozitivna ali negativna, moramo poznati količine vstopnih, nastalih, zreagiranih in izstopnih snovi.

Zapis snovnih bilanc za kontrolni volumen glede na način obratovanja procesa (3 primeri):

### 1. STACIONARNI PROCES:

Če proces obratuje stacionarno, ni akumulacije, oziroma je enaka nič.

Zapis snovne bilance: **VSTOP - IZSTOP + NASTAJANJE - IZGINEVANJE = 0**

### 2. NI KEMIJSKE REAKCIJE

Če v procesu ni kemijske reakcije, ni izginevanja in nastajanja.

Zapis snovne bilance: **VSTOP - IZSTOP = AKUMULACIJA**

### 3. NI PREHODA SNOVI ČEZ MEJE KONTROLNEGA VOLUMNA

Ni vstopa in izstopa.

Zapis snovne bilance: **NASTAJANJE - IZGINEVANJE = AKUMULACIJA**



## OBLIKE ZAPISA SNOVNIH BILANC

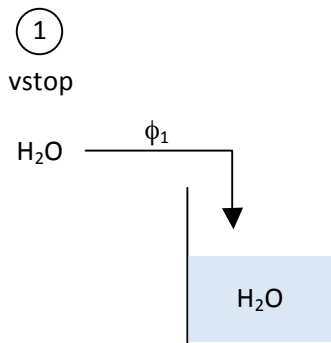
Snovno bilanco lahko zapišemo v več oblikah:

- Totalna snovna bilanca: zapis za celotno maso ali množino, ki vstopa, izstopa, nastaja, izgineva ali se akumulira
- Komponentna snovna bilanca: zapis za maso ali množino ene komponente, ki vstopa, izstopa, nastaja, izgineva ali se akumulira)
- Diferencialna snovna bilanca: opisuje, kaj se dogaja v procesu v danem trenutku (zapis temelji na hitrostih (kg/s, mol/s))
- Integralna masna bilanca: opisuje, kaj se dogaja v procesu v določenem časovnem intervalu, med dvema danima trenutkoma (zapis temelji na količinah (kg, mol))

Za en proces lahko zapišemo eno totalno integralno bilanco in eno totalno diferencialno bilanco ter  $n$  komponentnih integralnih bilanc in  $n$  komponentnih diferencialnih bilanc.  $n$  je število komponent.

## PRIMERI IN NALOGE

### ☞ Primer 1: Posoda, ki se polni z vodo



Kontrolni volumen je posoda. Proces je nestacionaren, ker se masa v posodi spreminja s časom. Imamo samo eno komponento, zato je komponentna bilanca enaka totalni.

- vstop: H<sub>2</sub>O vstopa s pretokom φ<sub>1</sub>, vstop = φ<sub>1</sub>
- nastajanje: ni kemijske reakcije, nastajanje = 0
- izginevanje: ni kemijske reakcije, izginevanje = 0
- izstop: ni izstopa, izstop = 0
- akumulacija: v posodi se akumulira voda, akumulacija =  $\frac{dm}{dt}$

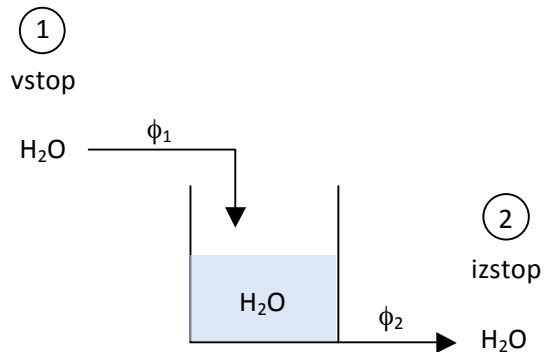
vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

$$\Phi_1 - 0 + 0 - 0 = \frac{dm}{dt}$$

$$\Phi_1 = \frac{dm}{dt} \quad \text{totalna diferencialna masna bilanca}$$

☞ Naloga 1.1: Prazen rezervoar s prostornino 100 litrov polnimo z vodo. Pretok vode je 10 kg/min. Koliko časa moramo rezervoar polniti, da ga napolnimo? Gostota vode je 1 kg/l.

☞ Primer 2: Posoda z vodo z dotokom in iztokom



Kontrolni volumen je posoda. Proces je nestacionaren, ker se masa v posodi spreminja s časom (pretoka na vstopu in izstopu sta si različna). Imamo samo eno komponento, zato je komponentna bilanca enaka totalni.

- vstop: H<sub>2</sub>O vstopa s pretokom  $\phi_1$ , vstop =  $\phi_1$
- nastajanje: ni kemijske reakcije, nastajanje = 0
- izginevanje: ni kemijske reakcije, izginevanje = 0
- izstop: H<sub>2</sub>O izstopa s pretokom  $\phi_2$ , izstop =  $\phi_2$
- akumulacija: v posodi se akumulira voda, akumulacija =  $\frac{dm}{dt}$

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

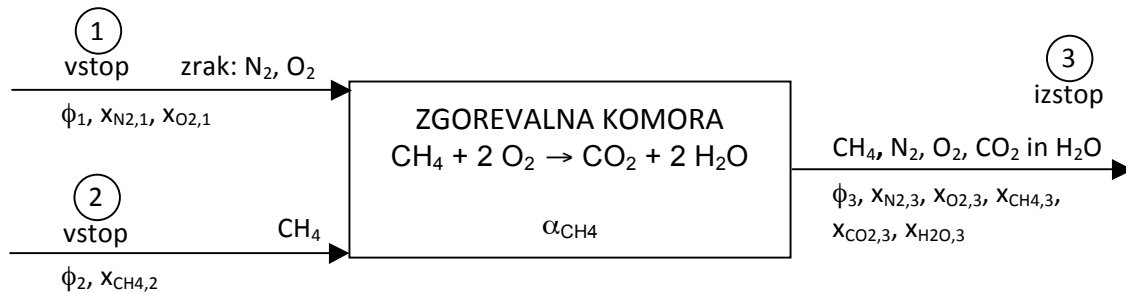
$$\Phi_1 - \Phi_2 + 0 - 0 = \frac{dm}{dt}$$

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \frac{dm}{dt} \quad \text{totalna diferencialna masna bilanca}$$

☞ Naloga 2.1: Pretočen rezervoar s prostornino 100 l polnimo z vodo. V rezervoarju je pred začetkom polnjenja 20 l vode. V rezervoar voda doteka s pretokom 1 kg/min. Iz rezervoarja voda odteka s pretokom 0,65 kg/min. Koliko časa moramo polniti, da ga napolnimo do 80 l? Gostota vode je 1 kg/l.

### ☞ Primer 3: Stacionarni kontinuirni proces s kemijsko reakcijo

Izgorevanje metana v zgorevalni komori. V komoro vstopa zrak (mešanica kisika in dušika) in metan. Zrak je v stehiometrijskem pribitku. V komori poteka reakcija izgorevanja:  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Iz komore izstopa zmes plinov.



Konverzija ( $\alpha$ ) je delež zreagiranega reaktanta. Definiramo jo za reaktant, ki je limiten. Če ves reaktant zreagira je konverzija 1. Če se ves reaktant pretvori v želen produkt (ne sodeluje v stranskih reakcijah, stranski produkti ne nastajajo) je konverzija enaka izkoristku.

Kontrolni volumen je zgorevalna komora. Proces je stacionaren.  $\phi$  in  $x$  sta molski pretok in molski delež.

- vstop: imamo dva vstopa.

Vstop 1: vstopa zrak s pretokom  $\phi_1$ , totalni vstop 1 =  $\phi_1$ . Zrak je mešanica  $\text{N}_2$  in  $\text{O}_2$ , vstop  $\text{N}_2 = \phi_1 \cdot x_{\text{N}_2,1}$  in vstop  $\text{O}_2 = \phi_1 \cdot x_{\text{O}_2,1}$

Vstop 2: vstopa  $\text{CH}_4$  s pretokom  $\phi_2$ , totalni vstop 2 =  $\phi_2$ . Vstop  $\text{CH}_4 = \phi_2 \cdot x_{\text{CH}_4,2} = \phi_2$ , ker je  $x_{\text{CH}_4,2} = 1$ .

- izginevanje: v kemijski reakciji se porabljata  $\text{O}_2$  in  $\text{CH}_4$ . Konverzija  $\text{CH}_4$  je  $\alpha_{\text{CH}_4}$ , zato se v reakciji porabi  $\phi_2 \cdot x_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$   $\text{CH}_4$ , izginevanje  $\text{CH}_4 = \phi_2 \cdot x_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$ . Ker z enim molom  $\text{CH}_4$  reagirata dva mola  $\text{O}_2$ , je izginevanje  $\text{O}_2 = 2 \cdot \phi_2 \cdot x_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$ .

- nastajanje: v kemijski reakciji nastajata  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Ker iz enega mola  $\text{CH}_4$  nastane en mol  $\text{CO}_2$  in dva mola  $\text{H}_2\text{O}$ , je nastajanje  $\text{CO}_2 = \phi_2 \cdot x_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$  in nastajanje  $\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot \phi_2 \cdot x_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$ .

- izstop: izstopa mešanica plinov s pretokom  $\phi_3$ , ki vsebuje  $\text{N}_2$ , nastala  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  ter  $\text{O}_2$  in  $\text{CH}_4$ , ki nista zreagirala. Totalen izstop 3 =  $\phi_3$ . Izstop  $\text{N}_2 = \phi_3 \cdot x_{\text{N}_2,3}$ , Izstop  $\text{CO}_2 = \phi_3 \cdot x_{\text{CO}_2,3}$ , izstop  $\text{H}_2\text{O} = \phi_3 \cdot x_{\text{H}_2\text{O},3}$ , izstop  $\text{CH}_4 = \phi_3 \cdot x_{\text{CH}_4,3}$  in izstop  $\text{O}_2 = \phi_3 \cdot x_{\text{O}_2,3}$ .

- akumulacija: ker je proces stacionaren, akumulacije ni, akumulacija = 0.

Za procese s kemijskimi reakcijami navadno pišemo samo komponentne molske bilance.

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

$$\text{Komponentna diferencialna bilanca za CH}_4: \quad \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} - \phi_3 \cdot X_{\text{CH}_4,3} + 0 - \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4} = 0$$

$$\text{Komponentna diferencialna bilanca za O}_2: \quad \phi_1 \cdot X_{\text{O}_2,1} - \phi_3 \cdot X_{\text{O}_2,3} + 0 - 2 \cdot \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4} = 0$$

$$\text{Komponentna diferencialna bilanca za N}_2: \quad \phi_1 \cdot X_{\text{N}_2,1} - \phi_3 \cdot X_{\text{N}_2,3} + 0 - 0 = 0$$

$$\text{Komponentna diferencialna bilanca za CO}_2: \quad 0 - \phi_3 \cdot X_{\text{CO}_2,3} + \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4} - 0 = 0$$

$$\text{Komponentna diferencialna bilanca za H}_2\text{O}: \quad 0 - \phi_3 \cdot X_{\text{H}_2\text{O},3} + 2 \cdot \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4} - 0 = 0$$

$$\text{Dobimo izstopne tokove posameznih komponent: } \phi_3 \cdot X_{\text{CH}_4,3} = \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} - \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$$

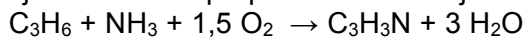
$$\phi_3 \cdot X_{\text{O}_2,3} = \phi_1 \cdot X_{\text{O}_2,1} - 2 \cdot \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$$

$$\phi_3 \cdot X_{\text{N}_2,3} = \phi_1 \cdot X_{\text{N}_2,1}$$

$$\phi_3 \cdot X_{\text{CO}_2,3} = \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$$

$$\phi_3 \cdot X_{\text{H}_2\text{O},3} = 2 \cdot \phi_2 \cdot X_{\text{CH}_4,2} \cdot \alpha_{\text{CH}_4}$$

☞ Naloga 3.1: Akrilonitril je surovina za proizvodnjo gume. Proizvajajo ga po Sohio postopku, kjer nastane iz propilena v naslednji reakciji:



V reaktor, ki deluje stacionarno, vstopa 75 molov zmesi na minuto, ki vsebuje 10 mol % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Razmerje med NH<sub>3</sub> in zrakom v vstopni zmesi je 1 : 6,5. Med reakcijo se v akrilonitril pretvori samo 50 % propilena. Izračunajte sestavo (v %) izhodne zmesi plinov iz reaktorja!

☞ Naloga 3.2: 100 kmol/h plina s sestavo 76,0 mol. % etana, 13,0 mol. % propana, 0,6 mol. % CO<sub>2</sub> in 10,4 mol. % N<sub>2</sub> zgoreva s 15 % prebitkom zraka (glede na O<sub>2</sub>, ki je potreben za popolno izgorevanje do CO<sub>2</sub>), ki vsebuje 21 mol. % O<sub>2</sub>. 55 mol. % vsakega ogljikovodika izgori do CO<sub>2</sub> in 45 mol. % vsakega do CO.

a) Zapišite reakcije zgorevanja (4).

b) Izračunajte vstopne molske tokove zraka in njegovih komponent ter vse izstopne molske tokove posameznih komponent.

☞ Naloga 3.3: Metan izgoreva v prisotnosti zraka. Izgoreva ga le 90 %. Sestava začetne plinske mešanice je: 7,8 kmol metana, 72,8 kmol dušika in 19,4 kmol kisika. Izračunaj sestavo mešanice plinov po izgorevanju, če metan izgoreva v ogljikov dioksid in ogljikov monoksid in sicer v molskem razmerju 8:1?

☞ Naloga 3.4: Zemeljski plin (100 kmol) s sestavo 80,0 mol. % metana, 15,2 mol. % etana, 0,4 mol. % CO<sub>2</sub> in 4,4 mol. % N<sub>2</sub> zgoreva s 40 % prebitkom zraka (vsebuje 21 mol. % O<sub>2</sub>). 70 mol. % vsakega ogljikovodika izgori do CO<sub>2</sub> in 30 mol. % vsakega do CO.

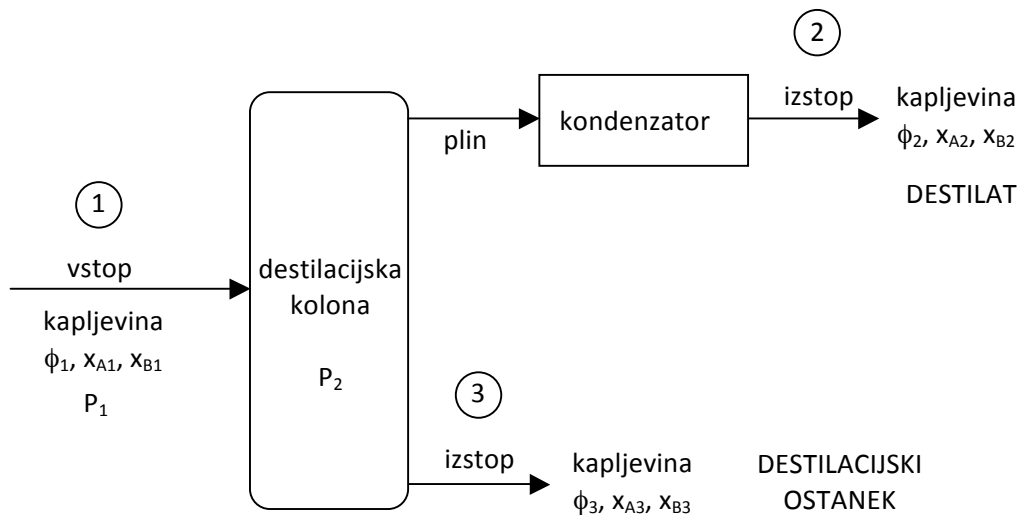
a) Zapišite reakcije zgorevanja (4).

b) Izračunajte izstopne tokove posameznih komponent.



#### Primer 4: Ravnotežna destilacija v stacionarnem stanju

Z ravnotežno destilacijo ločujemo zmesi različno hlapnih komponent, to je komponente, katerih parni tlaki se znatno razlikujejo. Na destilacijsko kolono, ki deluje pri nižjem tlaku, kot je tlak na vstopu v kolono, vodimo kapljevino, ki je zmes dveh komponent (A in B). Komponenta A je lažje hlapna kot komponenta B. Na destilacijski koloni se komponenti zaradi padca tlaka uparjata. Na dnu kolone kolono zapušča kapljevina - destilacijski ostanek, ki je bogatejši z manj hlapno komponento kot napajalni tok. Na vrhu kolone kolono zapuščajo hlapi destilata, ki je bogatejši z bolj hlapno komponento kot napajalni tok. Hlape nato vodimo na kondenzator, da dobimo destilat v kapljevinastem stanju.



Kontrolni volumen je destilacijska kolona. Proces je stacionaren, ker se masa in sestave vstopnih in izstopnih tokov ne spreminjajo s časom. Imamo dve komponenti, zato lahko zapišemo komponentno bilanco. Komponentno bilanco zapišemo za bolj hlapno komponento.

- vstop: zmes A in B s sestavo  $x_{A1}$  in  $x_{B1}$  vstopa s pretokom  $\phi_1$ , totalni vstop =  $\phi_1$ , vstop komponente A =  $\phi_1 \cdot x_{A1}$
- nastajanje: ni kemijske reakcije, nastajanje = 0
- izginevanje: ni kemijske reakcije, izginevanje = 0
- izstop: imamo dva izstopa. Destilat izstopa s pretokom  $\phi_2$ , totalen izstop destilata =  $\phi_2$ , izstop komponente A v destilatu =  $\phi_2 \cdot x_{A2}$ . Destilacijski ostanek izstopa s pretokom  $\phi_3$ , totalen izstop destilacijskega ostanka =  $\phi_3$ , izstop komponente A v destilacijskem ostanku =  $\phi_3 \cdot x_{A3}$ .
- akumulacija: kolona obratuje stacionarno, akumulacije ni, akumulacija =  $\frac{dm}{dt} = 0$

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

$$\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 + 0 - 0 = 0$$

$$\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 = 0 \quad \text{totalna diferencialna bilanca}$$

$$\Phi_1 \cdot x_{A1} - \Phi_2 \cdot x_{A2} - \Phi_3 \cdot x_{A3} = 0 \quad \text{komponentna diferencialna bilanca za komponento A}$$

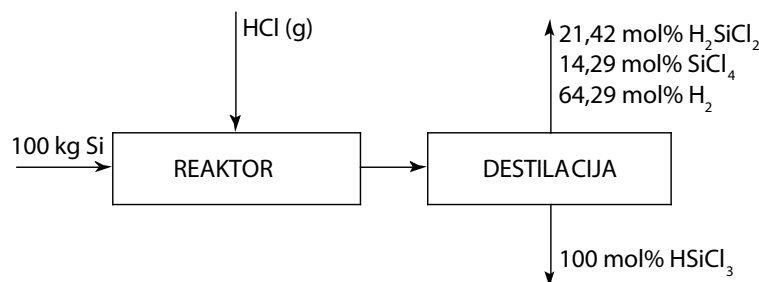
Zapišemo lahko še konstitutivne ali podporne zveze, s pomočjo katerih lahko izračunamo deleže manj hlapne komponente v vstopnih in izstopnih tokovih:

$$x_{B1} = 1 - x_{A1}$$

$$x_{B2} = 1 - x_{A2}$$

$$x_{B3} = 1 - x_{A3}$$

- ☞ Naloga 4.1: Mešanico izobutana in izopentana destiliramo z ravnotežno destilacijo. Destilacijska kolona obratuje pri stacionarnih pogojih. Vstopni tok vsebuje 55 mol. % izobutana in 45 mol. % izopentana in je 100 mol/h. Tok parne faze na izstopu vsebuje 91 mol. % izobutana, kar predstavlja 85 % vstopnega izobutana. Izračunajte sestavo tekočega produkta, ki izstopa na dnu kolone in oba pretoka na izstopu iz kolone.
- ☞ Naloga 4.2: Mešanico izobutana in izopentana destiliramo z ravnotežno destilacijo. Destilacijska kolona obratuje pri stacionarnih pogojih. Vstopni tok vsebuje 55 masnih % izobutana in je 100 mol/h. Tok parne faze na izstopu vsebuje 91 mol. % izobutana, kar predstavlja 85 % vstopnega izobutana. Izračunajte sestavo tekočega produkta, ki izstopa na dnu kolone in oba pretoka na izstopu iz kolone. Molska masa izobutana je 58 g/mol, izopentana pa 72 g/mol.
- ☞ Naloga 4.3: Po sintezi nekega zdravila dobimo po ločbi produkta zmes toluena in benzena. Ki jo ločujemo s kontinuirno oz. ravnotežno destilacijo na koloni. Začetna zmes vsebuje 56 utežnih % hlapnejše komponente, destilat 95 molskih % hlapnejše komponente, destilacijski ostanek pa 15 molskih % hlapnejše komponente. Določite tokove destilata in destilacijskega ostanka, če uvajamo v napravo 2090 kg/h zmesi.
- ☞ Naloga 4.4: Zmes hlapnih organskih komponent A in B ločujemo s kontinuirno destilacijo. V toplotno izolirano komoro vstopa zmes s pretokom 100 kg/h, ki vsebuje 40 masnih % lažje hlapne komponente A. Nastaja destilat z 80 masnimi % A in destilacijski ostanek z 32 masnimi % A. Določite tokove destilata in destilacijskega ostanka!
- ☞ Naloga 4.5: Silicij čistimo za uporabo v polprevodniški industriji s kemijsko separacijo. Silicij reagira z HCl (plin) pri 300 °C, pri čemer nastanejo različni poliklorirani silani. Triklorosilan je pri sobni temperaturi tekočina, zato ga je enostavno ločiti v postopku destilacije. Če 100 kg silicija reagira v procesu, ki je prikazan na sliki, koliko triklorosilana nastane?  $M(\text{Si}) = 28,09 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g/mol}$



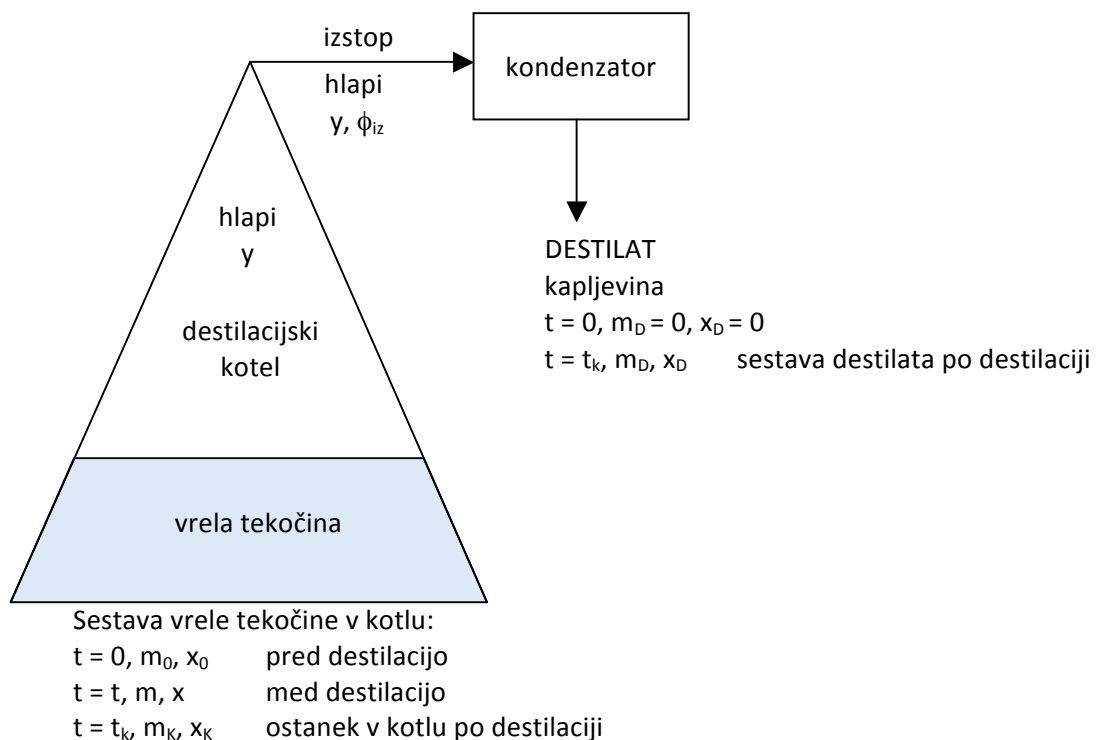


## Primer 5: Diferencialna destilacija

Z diferencialno destilacijo ločujemo zmesi različno hlapnih kapljev. Ločujemo komponente, katerih temperature vrelišča se znatno razlikujejo. Rezultat destilacije sta dva produkta: destilat in destilacijski ostanek (ostanek v kotlu). Destilacijski ostanek, je bogatejši z manj hlapno komponento kot začetna zmes (zmes, ki jo pred destilacijo natočimo v kotel). Destilat pa je bogatejši z bolj hlapno komponento kot začetna zmes.

Dvokomponentno zmes, ki jo želimo destilirati natočimo v kotel, segrejemo do vrelišča in predestiliramo želeni del začetne zmesi. Na vrhu kolone kolono med destilacijo zapuščajo hlapi destilata, ki so bogatejši z bolj hlapno komponento kot začetna zmes. Hlape nato vodimo na kondenzator, da dobimo destilat v kapljevinstem stanju. Sestava hlapov, ki iz kotla izhajajo, je v vsakem trenutku v ravnotežju s sestavo vrele tekočine v kotlu. Sestava hlapov in vrele tekočine se med procesom spreminjata, masa (oziroma množina) zmesi v kotlu pa se med destilacijo zmanjšuje.

Diferencialna destilacija je enostopenjski nestacionarni polšaržni proces.



Kontrolni volumen je destilacijski kotel. Proces je nestacionaren, ker se masa in sestave zmesi v kotlu in sestava izstopnih hlapov spreminjajo s časom. Imamo dve komponenti, zato lahko zapišemo komponentno bilanco. Komponentno bilanco zapišemo za bolj hlapno komponento. Masni deleži ( $x$  in  $y$ ) na sliki, so deleži bolj hlapne komponente.  $x$  predstavljajo sestavo tekoče faze,  $y$  pa sestavo hlapov.

- vstop:  $vstopa_{ni}, vstop = 0$
- nastajanje: ni kemijske reakcije, nastajanje = 0
- izginevanje: ni kemijske reakcije, izginevanje = 0

- izstop: imamo izstop hlapov s pretokom  $\phi_{iz}$ , totalen izstop destilata =  $\phi_{iz}$ , izstop bolj hlapne komponente v destilatu =  $\phi_{iz} \cdot y$ .

- akumulacija: akumulacija je negativna, ker se masa v kotlu zmanjšuje,  $\frac{dm}{dt}$

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

$$0 - \Phi_{iz} + 0 - 0 = \frac{dm}{dt}$$

$$-\Phi_{iz} = \frac{dm}{dt} \quad \text{totalna diferencialna bilanca}$$

$$-\Phi_{iz} \cdot y = \frac{d(m \cdot x)}{dt} \quad \text{komponentna diferencialna bilanca za bolj hlapno komponento}$$

Za proces lahko zapišemo tudi integralni bilanci, ki temeljita na količinah snovi. Zapišemo bilanci za celoten proces:

$$m_0 - m_D - m_K + 0 - 0 = 0$$

$$m_0 = m_D + m_K \quad \text{totalna integralna bilanca}$$

$$m_0 \cdot x_0 = m_D \cdot x_D + m_K \cdot x_K \quad \text{komponentna integralna bilanca za bolj hlapno komponento}$$

Iz zapisanih integralnih in diferencialnih snovnih (masnih ali molskih) bilanc, lahko izpeljemo Rayleighov integral, katerega rešitev nam podaja zvezo med sestavo in količino (masa ali množina) zmesi v kotlu na začetku in na koncu destilacije, torej za celoten proces.

Izpeljava Rayleighovega integral iz masnih bilanc:

$$-\Phi_{iz} \cdot y = \frac{d(m \cdot x)}{dt}$$

$$-\Phi_{iz} \cdot y = m \frac{dx}{dt} + x \frac{dm}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} \cdot y = m \frac{dx}{dt} + x \frac{dm}{dt}$$

$$y \cdot dm = m \cdot dx + x \cdot dm$$

$$\frac{dm}{m} = \frac{dx}{y-x}$$

$$\int_{m_0}^{m_K} \frac{dm}{m} = \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{y-x}$$

$$\ln \frac{m_K}{m_0} = \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{y-x} \quad \text{Rayleighov integral}$$

$m_0$  je masa zmesi v kotlu pred destilacijo,  $m_K$  je masa zmesi v kotlu po destilaciji,  $x$  je masni delež bolj hlapne komponente v zmesi (vrela tekočina),  $y$  je masni delež bolj hlapne komponente v hlapih

$$\ln \frac{n_K}{n_0} = \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{y-x}$$

Rayleighov integral izpeljan iz molskih bilanc.

$n_0$  je množina zmesi v kotlu pred destilacijo,  $n_K$  je množina zmesi v kotlu po destilaciji,  $x$  je molski delež bolj hlapne komponente v zmesi (vrela tekočina),  $y$  je molski delež bolj hlapne komponente v hlapih

Za rešitev integrala potrebujemo zvezo med  $y$  in  $x$ . Sestava hlapov, ki iz kotla izhajajo, je v vsakem trenutku v ravnotežju s sestavo vrele tekočine v kotlu. V primeru, ko integriramo v dovolj ozkem intervalu, sta si  $y$  in  $x$  linearno odvisna:

$$y = k \cdot x$$

Sledi:

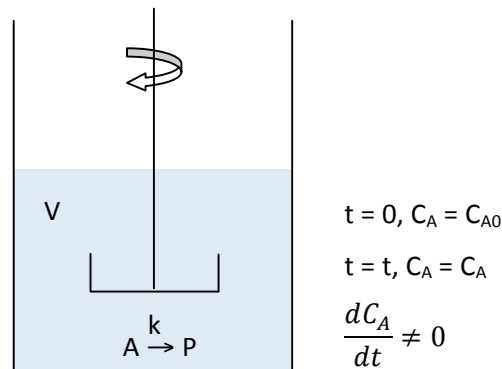
$$\ln \frac{m_K}{m_0} = \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{(k-1)x} = \frac{1}{k-1} \ln \frac{x_K}{x_0}$$

in:

$$\frac{m_K}{m_0} = \left( \frac{x_K}{x_0} \right)^{\frac{1}{k-1}}$$

- ☞ Naloga 5.1: Za proces diferencialne destilacije zapišite totalno diferencialno molsko bilanco, komponentno diferencialno molsko bilanco, totalno integralno molsko bilanco in komponentno integralno molsko bilanco. Iz njih izpeljite še Rayleighov integral.
- ☞ Naloga 5.2: Z diferencialno destilacijo obdelujemo 35 kmol zmesi ( $n_0$ ) etanol-voda z začetnim molskim deležem bolj hlapne komponente  $x_0 = 0,08$  do končnega molskega deleža  $x_K = 0,01$ . Koliko kmol destilata bomo dobili ( $n_D$ ) in kakšna bo njegova sestava v molskih, masnih in volumskih odstotkih ( $x_D$ )? Ostali podatki:  $y = kx$ ,  $k = 7$ .  $M(\text{voda}) = 18 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{etanol}) = 46 \text{ g/mol}$ ,  $\rho(\text{voda}) = 1000 \text{ g/l}$ ,  $\rho(\text{etanol}) = 780 \text{ g/l}$
- ☞ Naloga 5.3: Z diferencialno destilacijo obdelujemo 50 molov zmesi ( $n_0$ ) s 40 mol. % benzena in 60 mol. % toluena. Zmes segrejemo do vrelišča in jo uparjamo s konstantno hitrostjo 2 mol/h. Izračunajte sestavo zmesi v destilacijskem kotlu po 10 h! Ostali podatki:  $y = kx$ ,  $k = 2,52$ .
- ☞ Naloga 5.4: Z diferencialno destilacijo ločujem zmes benzena in toluena. Destiliramo začetno maso zmesi 80 kg z 0,12 utežnega deleža hlapnejše komponente pri konstantnem pretoku hlapov 1,2 kg/h. Izračunajte maso in sestavo ostanka v kotlu ter maso in sestavo destilata po 24 urah destilacije, če velja zveza  $y = 2,52x$ .
- ☞ Naloga 5.5: Zmes metanola in vode ločujemo z diferencialno destilacijo. 10 kg 12 ut. % zmesi metanol-voda destiliramo tako, da dobimo destilacijski ostanek z 2 ut. % metanola. Kakšna je masa destilacijskega ostanka, masa destilata in sestava destilata? Upoštevajte, da je  $y = kx$ ,  $k = 5,8$ .

☞ Primer 6: Šaržni reaktor s kemijsko reakcijo 1. reda



Kontrolni volumen je reaktor. Šaržni reaktor deluje nestacionarno. Sestava vsebine reaktorja se spreminja s časom.  $V$  je volumen reaktorja.  $C_A$  je koncentracija reaktanta A (mol/l).

Hitrost kemijske reakcije 1. reda zapišemo:  $r = k \cdot C_A$ ,

kjer je  $r$  hitrost kemijske reakcije (mol/(l·s)) in je izražena s hitrostjo porabe reaktanta A in  $k$  konstanta reakcijske hitrosti ( $s^{-1}$ ).

- vstop: vstopa ni, vstop = 0
- izginevanje: v kemijski reakciji se porablja reaktant A s hitrostjo  $r = k \cdot C_A$
- nastajanje: s kemijsko reakcijo nastaja produkt P. Za elementarne reakcije 1. reda je hitrost porabe reaktanta enaka hitrosti nastanka produkta.
- izstop: izstopa ni, izstop = 0
- akumulacija: akumulacija je negativna za reaktant A, ker se njegova koncentracija s časom reakcije zmanjšuje, akumulacija A  $= \frac{d(V \cdot C_A)}{dt}$ . Akumulacija za produkt P je pozitivna, ker se njegova koncentracija s časom reakcije zvišuje, akumulacija P  $= \frac{d(V \cdot C_P)}{dt}$ .

Ko obravnavamo procese s kemijsko reakcijo pišemo komponentno bilanco za reaktant A.

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

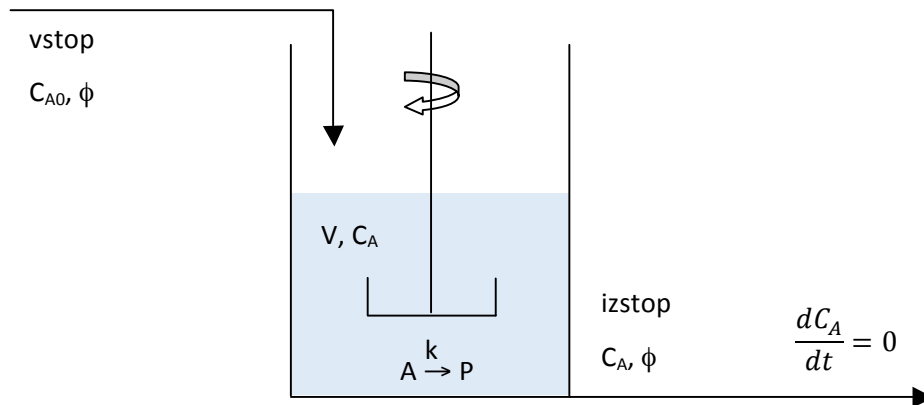
$$0 - 0 + 0 - k \cdot C_A \cdot V = \frac{d(V \cdot C_A)}{dt}$$

$$- k \cdot C_A \cdot V = \frac{d(V \cdot C_A)}{dt} \quad \text{komponentna diferencialna molska bilanca za reaktant A}$$

Če je volumen šaržnega reaktorja konstanten ( $\frac{dV}{dt} = 0$ ), lahko bilanco zapišemo:

$$- k \cdot C_A \cdot V = V \frac{dC_A}{dt} \quad \text{in} \quad \frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A$$

☞ Primer 7: **Pretočni reaktor z idealnim mešanjem s kemijsko reakcijo 1. reda**



Kontrolni volumen je reaktor. Pretok na vstopu v reaktor je enak pretoku na izstopu iz reaktorja. Volumen reaktorja je konstanten. Reaktor deluje stacionarno. Koncentracija reaktanta A v toku, ki vstopa v reaktor je  $C_{A0}$ . V reaktorju poteka reakcija 1. reda, v kateri se porablja reaktant A. Zaradi mešanja vsebine reaktorja je koncentracija reaktanta A v reaktorju in na izstopu iz reaktorja enaka in je  $C_A$ . Sestava vsebine reaktorja se s časom ne spreminja.

Hitrost kemijske reakcije 1. reda zapišemo:  $r = k \cdot C_A$ ,

kjer je  $r$  hitrost kemijske reakcije (mol/(l·s)) in je izražena s hitrostjo porabe reaktanta A in  $k$  konstanta reakcijske hitrosti ( $s^{-1}$ ).

- vstop: vstopni tok z volumskim pretokom  $\phi$  in koncentracijo reaktanta A  $C_{A0}$ , vstop reaktanta A =  $\phi \cdot C_{A0}$
- izginevanje: v kemijski reakciji se porablja reaktant A s hitrostjo  $r = k \cdot C_A$ , izginevanje =  $r \cdot V = k \cdot C_A \cdot V$
- nastajanje: s kemijsko reakcijo nastaja produkt P. Za elementarne reakcije 1. reda je hitrost porabe reaktanta enaka hitrosti nastanka produkta.
- izstop: izstopni tok z volumskim pretokom  $\phi$  in koncentracijo reaktanta A  $C_A$ , izstop reaktanta A =  $\phi \cdot C_A$
- akumulacija: akumulacije ni, ker je proces stacionaren.

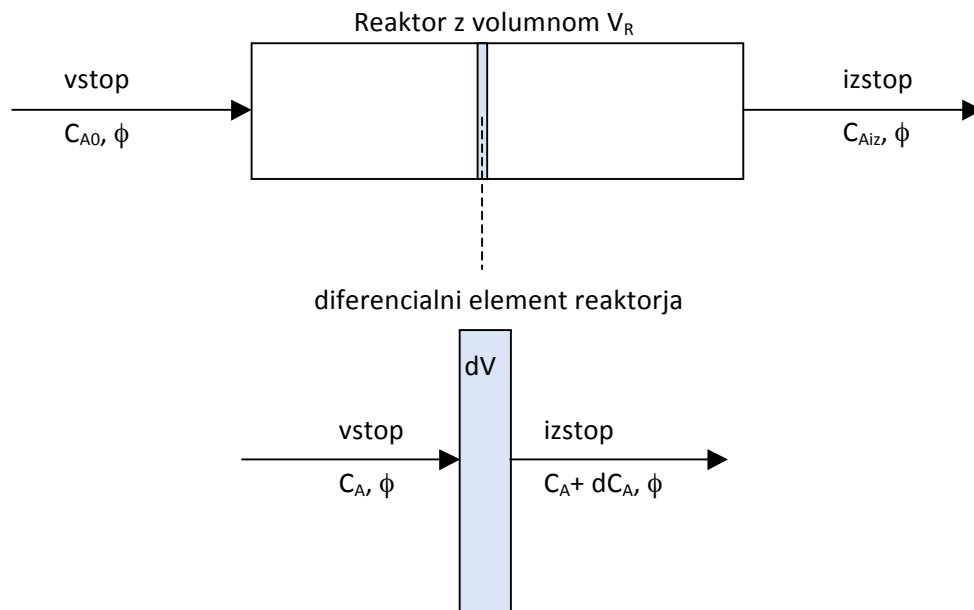
Ko obravnavamo procese s kemijsko reakcijo pišemo komponentno bilanco za reaktant A.

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

$$\phi \cdot C_{A0} - \phi \cdot C_A + 0 - k \cdot C_A \cdot V = 0$$

$$\phi(C_{A0} - C_A) - k \cdot C_A \cdot V = 0 \quad \text{komponentna diferencialna molska bilanca za reaktant A}$$

☞ Primer 8: Reaktor s čepastim tokom s kemijsko reakcijo 1. reda



Reaktor deluje stacionarno. Pretok na vstopu v reaktor je enak pretoku na izstopu iz reaktorja. Sestava v reaktorju, na vstopu in izstopu se s časom ne spreminja. Koncentracija reaktanta A v toku, ki vstopa v reaktor je  $C_{A0}$ . V reaktorju poteka reakcija 1. reda, v kateri se porablja reaktant A. Koncentracija reaktanta A vzdolž reaktorja pada. Na izstopu iz reaktorja je  $C_{Aiz}$ .

Hitrost kemijske reakcije 1. reda zapišemo:  $r = k \cdot C_A$ ,

kjer je  $r$  hitrost kemijske reakcije (mol/(l·s)) in je izražena s hitrostjo porabe reaktanta A in  $k$  konstanta reakcijske hitrosti ( $s^{-1}$ ).

Kontrolni volumen je diferencialni element reaktorja z volumnom  $dV$ .

- vstop: vstopni tok z volumskim pretokom  $\phi$  in koncentracijo reaktanta A  $C_A$ , vstop reaktanta A =  $\phi \cdot C_A$
- izginevanje: v kemijski reakciji se porablja reaktant A s hitrostjo  $r = k \cdot C_A$ , izginevanje =  $r \cdot dV = k \cdot C_A \cdot dV$
- nastajanje: s kemijsko reakcijo nastaja produkt P. Za elementarne reakcije 1. reda je hitrost porabe reaktanta enaka hitrosti nastanka produkta.
- izstop: izstopni tok z volumskim pretokom  $\phi$  in koncentracijo reaktanta A  $C_A + dC_A$ , izstop reaktanta A =  $\phi \cdot (C_A + dC_A)$
- akumulacija: akumulacije ni, ker je proces stacionaren.

Ko obravnavamo procese s kemijsko reakcijo pišemo komponentno bilanco za reaktant A.

vstop - izstop + nastajanje - izginevanje = akumulacija

$$\phi \cdot C_A - \phi \cdot (C_A + dC_A) + 0 - k \cdot C_A \cdot dV = 0$$

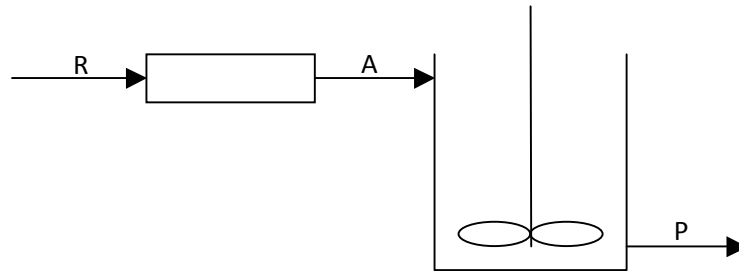
$$-\phi \cdot dC_A - k \cdot C_A \cdot dV = 0 \quad \text{komponentna diferencialna molska bilanca za reaktant A}$$

in

$$\frac{dC_A}{C_A} = -\frac{k}{\phi} \cdot dV$$

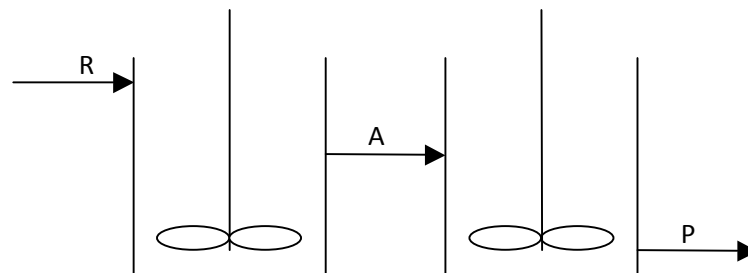
- ☞ Naloga 6-8.1: Organsko spojino P sintetiziramo v idealnem pretočnem mešalnem reaktorju (CSTR), ki obratuje pri stacionarnih pogojih. V reaktor vstopa raztopina A s koncentracijo 7 mol/l. V reaktorju poteka reakcija 1. reda:  $A \rightarrow P$ ,  $k = 0,23 \text{ min}^{-1}$ .
- a) Izračunajte kakšen mora biti pretok skozi reaktor z volumnom 200 l, da bo konverzija reaktanta 0,88.
- b) Istočasno zapremo dotok in iztok iz CSTR reaktorja. Izračunajte koncentracijo A v reaktorju po 10 minutah.
- ☞ Naloga 6-8.2: V PFR reaktorju (reaktor s čepastim tokom) poteka reakcija  $A \rightarrow B$ . Konstanta hitrosti reakcije je  $0,21 \text{ min}^{-1}$ . Volumski pretok je konstanten in znaša 9 l/min. Reakcija je prvega reda. Zapišite bilanco za reaktant A, enačbo za odvisnost koncentracije reaktanta A od prostornine reaktorja in pretoka ter izračunajte potrebno prostornino reaktorja, da je konverzija A v produktu 90 %.
- ☞ Naloga 6-8.3: V šaržnem reaktorju z idealnim mešanjem poteka reakcija  $A \rightarrow B$ . Konstanta hitrosti reakcije je  $0,17 \text{ s}^{-1}$ . Pred začetkom procesa je v reaktorju raztopina A s koncentracijo 2,00 mol/l. Reakcija je prvega reda. Zapiši izraz za odvisnost koncentracije A v reaktorju od časa in izračunaj čas v katerem začetna koncentracija pade na polovico.
- ☞ Naloga 6-8.4: V šaržnem reaktorju z idealnim mešanjem poteka reakcija  $A \rightarrow B$ . Konstanta hitrosti reakcije je  $0,005 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ . Pred začetkom procesa je v reaktorju raztopina A s koncentracijo 2,00 mol/l. Reakcija je drugega reda. Zapiši izraz za odvisnost koncentracije A v reaktorju od časa in izračunaj čas, po katerem bo koncentracija A 0,1 mol/l.
- ☞ Naloga 6-8.5: **! OPOMBA: V točkah od a do c obvezno zapišite izhodiščne snovne bilance**
- a) V pretočnem reaktorju z idealnim mešanjem poteka reakcija  $A \rightarrow B$ . Konstanta hitrosti reakcije je  $0,0012 \text{ s}^{-1}$ . Reaktor deluje stacionarno. Izračunajte koncentracijo reaktanta A v raztopini, ki zapušča reaktor. Pretok skozi reaktor je  $12,4 \text{ lh}^{-1}$ . Volumen reaktorja je 2 l. Koncentracija reaktanta A v raztopini, ki vstopa v reaktor je 0,56 M.
- b) Nato dotok in iztok iz reaktorja zapremo, reakcija pa poteka dalje. Po kolikšnem času se bo koncentracija reaktanta A v reaktorju znižala na polovico?
- c) Ko se koncentracija reaktanta A v reaktorju zniža na polovico začetne, reakcijo v reaktorju z dodatkom inhibitorja ustavimo in začnemo prazniti reaktor s pretokom  $24,8 \text{ lh}^{-1}$ . Po kolikšnem času bomo reaktor izpraznili?

- ✎ Naloga 6-8.6: Organsko spojino P sintetiziramo v dvostopenjskem procesu, v katerem sta zaporedno vezana idealni pretočni reaktor s čepastim tokom (PFR) in idealni pretočni mešalni reaktor (CSTR), ki obratujeta pri stacionarnih pogojih. V PFR reaktorju poteka reakcija 1. reda:  $R \rightarrow A$ ,  $k_1 = 0,23 \text{ min}^{-1}$ . V CSTR reaktorju poteka reakcija 2. reda:  $2A \rightarrow P$ ,  $k_2 = 0,008 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Reakcija  $R \rightarrow A$  v CSTR reaktorju ne poteka. Izračunajte kakšen mora biti volumen PFR reaktorja! Konverzija A v CSTR reaktorju je 50 %. Volumen CSTR reaktorja je 250 l. Koncentracija A na vstopu CSTR reaktorja je enaka tisti na izstopu PFR reaktorja in je 1 mol/l. Konverzija R na izstopu PFR reaktorja je 90 %.



- ✎ Naloga 6-8.7: Organsko spojino P sintetiziramo v dvostopenjskem procesu, v katerem sta zaporedno vezana dva idealna pretočna mešalna reaktorja (CSTR), ki obratujeta pri stacionarnih pogojih. V prvem reaktorju poteka reakcija 1. reda:  $R \rightarrow A$ ,  $k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ . V drugem reaktorju poteka reakcija 2. reda:  $2A \rightarrow P$ ,  $k_2 = 0,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $r = k \cdot C_A^2$ . Reakcija  $R \rightarrow A$  v drugem reaktorju ne poteka.

- a) Izračunajte kakšno je razmerje volumnov prvega in drugega reaktorja, če je konverzija R v prvem reaktorju 80 % in konverzija A v drugem reaktorju 90 %. Koncentracija R na vstopu prvega CSTR reaktorja je 1 mol/l.
- b) Kakšna je molska koncentracija produkta P v drugem reaktorju?



- ✎ Naloga 6-8.8: Organsko spojino P sintetiziramo v idealnem pretočnem mešalnem reaktorju (CSTR), ki obratuje pri stacionarnih pogojih. V reaktorju poteka reakcija 2. reda:  $2A \rightarrow P$ ,  $k = 0,432 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

- a) Izračunajte kakšen mora biti pretok skozi reaktor z volumnom 250 l, da bo koncentracija P na izstopu 4,5 mol/l. V reaktor vstopa reaktant A s koncentracijo 10 mol/l.
- b) Izračunaj potreben volumen reaktorja, če želimo obstoječi CSTR zamenjati z idealnim pretočnim cevnim reaktorjem (PFR) pri nespremenjenih ostalih pogojih.



**C1 KEMIJA**  
**IN**  
**TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE NEKATERIH PETROKEMIKALIJ**

## NARAVNE ORGANSKE SUROVINE IN OSNOVNE KEMIKALIJE

Naravne anorganske surovine: zrak, voda, minerali

**Naravne organske surovine** za proizvodnjo organskih kemikalij:

- Najprej so se uporabljali premog ter materiali rastlinskega in živalskega izvora.
- V 19. stoletju in na začetku in 20. stoletja se je v Evropi intenzivno uporabljal premog (proizvodnja anilinskih barvil, bakelita)
- Surova nafta se je za proizvodnjo ogljikovodikov začela uporabljati v 3. desetletju 20. stoletja. V nekaj desetletjih so se odkrili novi produkti (najlon, PVC, polietilen, ...) in procesi (sinteza metanola, katalitski kreking, ...).

Danes so najpomembnejše naravne organske surovine **surova nafta, zemeljski plin in premog**. Iz naravnih organskih surovin ("raw materials") se proizvajajo **osnovne kemikalije** ("base materials"). Iz relativno majhnega števila osnovnih kemikalij se preko **intermediatov** proizvede okoli 85 % vseh organskih kemikalij.

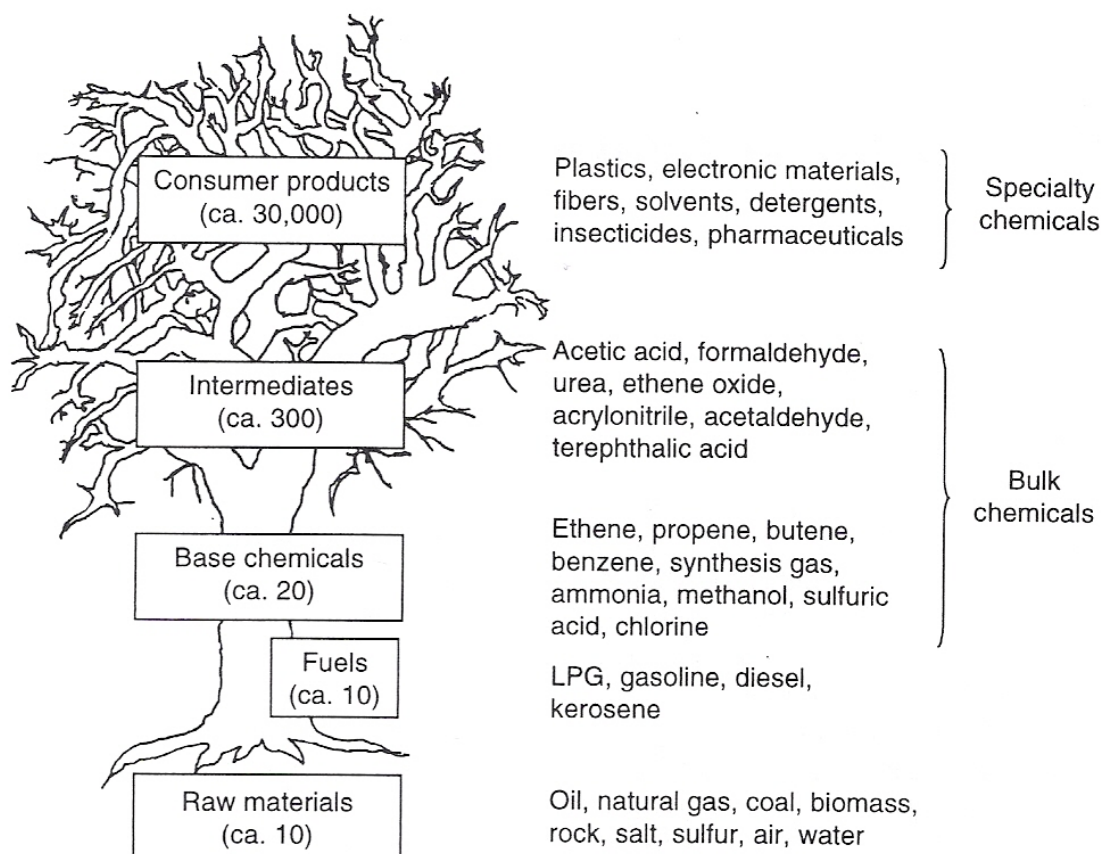


Figure 2.1 Structure of the chemical industry. After [1].

Slika: Struktura kemijske industrije [vir 1]. LPG - utekočinjen naftni plin

# PETROKEMIJSKA INDUSTRIJA

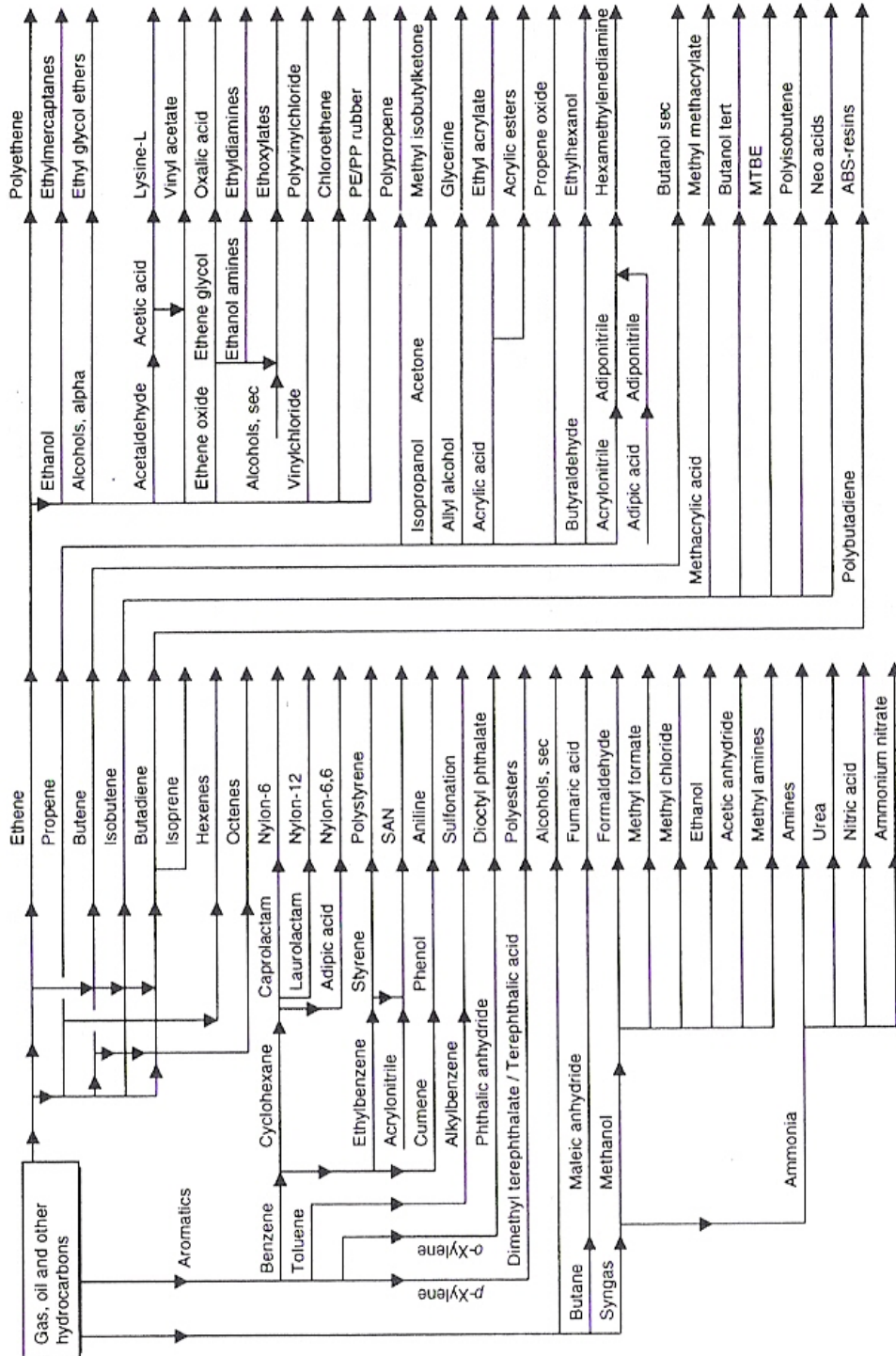


Figure 2.2 Survey of the petrochemical industry [2].

Slika: Pregled petrokemijske industrije [vir 1].

Pogosto kemijsko industrijo lahko razdelimo na tri stopnje:

**1. stopnja** je pretvorba naravnih organskih surovin (premog, surova nafta, zemeljski plin) v osnovne kemikalije, ki so:

- **sintezni plin** (zmes vodika in ogljikovega monoksida), **amoniak**, **metanol**;
- **nižji alkeni**: eten, propen, butadien;
- **aromati**: benzen, toluen, ksilen ("BTX").

Sintezni plin se proizvaja pretežno s parnim reformingom zemeljskega plina. Iz sinteznega plina se proizvajata metanol in amoniak.

Nižji alkeni se pridobivajo pretežno s parnim krekingom etana ali nafte (frakcija surove nafte).

Aromati se pridobivajo pretežno s parnim krekingom etana ali nafte in s katalitskim reformingom.

**2. stopnja** vključuje številne kemijske operacije, katerih cilj je pogosto uvedba heteroatomov (kisik, dušik, klor, žveplo, ...) v organske molekule.

Pridobivajo se **intermediati**, kot so očetna kislina, formaldehid, acetaldehid, monomeri (akrilonitril, tereftalna kislina, ...), itd..

V **3. stopnji** se iz intermediatov, navadno v operacijah, ki so sestavljene iz velikega števila korakov, proizvajajo **produkti za uporabnike**, kot so:

- plastika: polivinil klorid, poliakrilonitril, ...
- sintetična vlakna: poliestri (npr. polietilentereftalat), najlon, ...
- elastomeri: polibutadien, ...
- insekticidi,
- umetna gnojila: amonijev nitrat, ...
- vitamini,
- farmacevtske učinkovine,
- detergenti,
- itd.

Zgornja delitev na tri stopnje ni vedno mogoča. Na primer, polietilen (plastika) se pridobiva s polimerizacijo etena, ki je osnovna kemikalija. Ali pa, očetna kislina je lahko intermediat ali pa končni produkt za uporabnika.

Tabela: Končni produkti petrokemijske industrije [vir 2].

**Table 38.1** End Products of the Petrochemical Industry with Reference Chapter Number

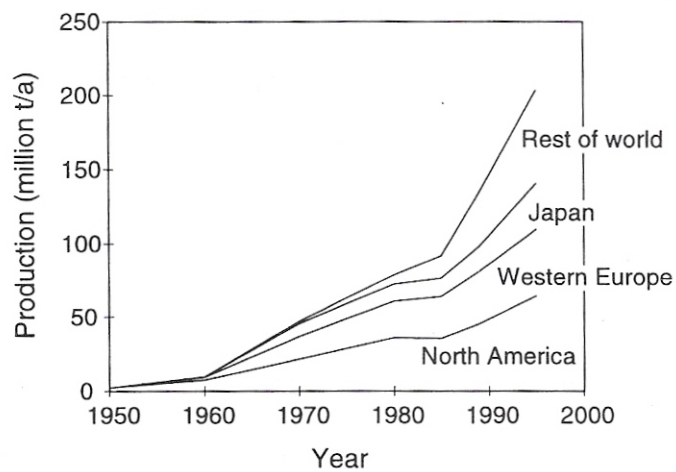
Product	Chap.	Product	Chap.
Adhesives	25	Industrial gases	7
Agrichemicals	26	Lubricants and additives	37
Alcohols	38	Medicinal products	40
Ammonia	18	Nitrogen industries	18
Antifreeze and antiknock	38	Paints, varnishes, etc.	25
Detergents	29	Plastics, polymers, and plasticizers	34
Dyes, lakes, and toners	39	Rubber, rubber chemicals	36
Explosives	22	Solvents	38
Fertilizers and pesticides	26	Sulfur and sulfuric acid	19
Flavors and perfumes	27	Surface coatings	24
Flotation agents	38	Synthetic fibers	35
Food additives	26	Synthetic motor fuels	37
Industrial carbon	8		

Kemijska industrija se lahko razdeli na sedem sektorjev:

- petrokemikalije,
- farmacevtske učinkovine,
- specialne kemikalije,
- agrokemikalije,
- anorganske kemikalije,
- tekstil,
- fine kemikalije.

**Petrokemikalije**, to so osnovne kemikalije in intermediati, zasedajo največji delež na tržišču, saj predstavljajo surovine za vse ostale sektorje, razen za anorganske kemikalije. Tudi nekatere anorganske kemikalije, kot so amoniak in žveplo, se proizvajajo iz petrokemikalij. Amoniak se proizvaja pretežno iz surove nafte in zemeljskega plina. Več kot 50 % žvepla pa se pridobiva kot stranski produkt rafinacije surove nafte in zemeljskega plina.

## Petrokemijska industrija v svetu



**Figure 2.25** Growth of the petrochemical industry, production of six major base chemicals (ethene, propene, butadiene, benzene, toluene and xylenes) [3,6].

Slika: Rast petrokemijske industrije [vir 1].

## FOSILNA GORIVA

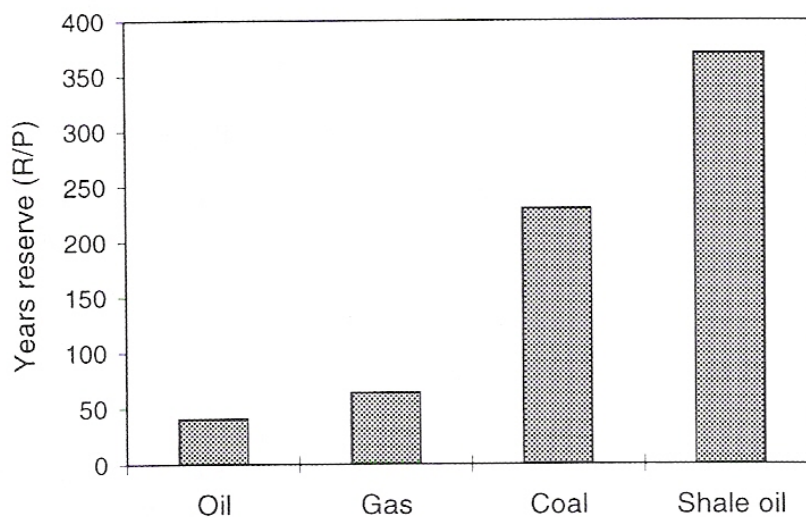
Fosilna goriva so osnovne naravne surovine za pridobivanje organskih kemikalij, ki so tudi najpomembnejši vir energije.

Viri energije: surova nafta (je glavni vir energije, približno 40 % totalne porabe energije)

premog (približno 26 %)

zemeljski plin (približno 21 %, poraba rahlo narašča)

Zaloge fosilnih goriv so omejene. Zato se na tem področju pričakujejo velike spremembe. Pričakovano je, da bo na pomenu pridobilo pridobivanje tekočih goriv iz premoga in zemeljskega plina ter da bo poraba zemeljskega plina, zaradi njegove dostopnosti in distribucije, narasla. Pomembnejšo vlogo pridobivajo obnovljivi viri energije, kot so sončna energija, vetrna energija in biomasa.



**Figure 2.5** Fossil fuel reserves; R/P = Total proven reserves at end of year/production in same year (base year: 1997) [6].

Slika: Zaloge fosilnih goriv leta 1997 [vir 1].

## Zemeljski plin

Zemeljski plin je mešanica ogljikovodikov. Njegova glavna komponenta je metan.

Zemeljski plin iz nahajališč, kjer se nahaja tudi surova nafta imenujemo asociran zemeljski plin. Če pa se na nahajališču nahaja samo zemeljski plin (ni surove nafte) govorimo o ne-asociranem zemeljskem plinu.

Asociran zemeljski plin vsebuje več "kondenzirajočih" ogljikovodikov (etan, propan butan in ogljikovodiki, ki vsebujejo 5 in več ogljikovih atomov). Ti se iz plina odstranjujejo in prodajajo kot utekočinjen naftni plin, propan, butan. Ogljikovodiki, ki vsebujejo 5 in več ogljikovih atomov se lahko dodajajo bencinski frakciji nafte.

Iz zemeljskega plina se odstranjujeta tudi H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub>, če sta prisotna v znatnih količinah.

Tabeli: Sestava zemeljskega plina [vir 1].

**Table 2.2** Composition of selected non-associated natural gases (volume%) [7,8]

Area	Algeria	France	Holland	New Zealand	North Sea	N. Mexico	Texas	Texas	Canada
Field	Hasi-R'Mel	Lacq	Gron.	Kapuni	West Sole	Rio Arriba	Terrell	Cliffside	Olds
CH <sub>4</sub>	83.5	69.3	81.3	46.2	94.4	96.9	45.7	65.8	52.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.0	3.1	2.9	5.2	3.1	1.3	0.2	3.8	0.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.0	1.1	0.4	2.0	0.5	0.2	–	1.7	0.1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.8	0.6	0.1	0.6	0.2	0.1	–	0.8	0.2
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.4	0.7	0.1	0.1	0.2	–	–	0.5	0.4
N <sub>2</sub>	6.1	0.4	14.3	1.0	1.1	0.7	0.2	26.4	2.5
CO <sub>2</sub>	0.2	9.6	0.9	44.9	0.5	0.8	53.9	–	8.2
H <sub>2</sub> S	–	15.2	Trace	–	–	–	–	–	35.8

**Table 2.3** Composition of selected associated natural gases (volume%) [7]

Area	Abu Dhabi	Iran	North Sea	North Sea	N. Mexico
Field	Zakum	Agha Jari	Forties	Brent	San Juan County
CH <sub>4</sub>	76.0	66.0	44.5	82.0	77.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11.4	14.0	13.3	9.4	11.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.4	10.5	20.8	4.7	5.8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.2	5.0	11.1	1.6	2.3
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1.3	2.0	8.4	0.7	1.2
N <sub>2</sub>	1.1	1.0	1.3	0.9	1.4
CO <sub>2</sub>	2.3	1.5	0.6	0.7	0.8
H <sub>2</sub> S	0.3	–	–	–	–



## Surova nafta

Surova nafta je kompleksna mešanica plinastih, kapljevinastih in trdnih ogljikovodikov. Sestava mešanice je zelo odvisna od nahajališča. Mešanice iz različnih nahajališč se med seboj zelo razlikujejo. Poleg tega se sestava pomembno spreminja tudi z globino. Kljub temu, pa je elementna sestava surove nafte za različna nahajališča podobna.

Tabela: Elementna sestava surove nafte [vir 1].

Table 2.4 Elemental composition of crude oil

Element	Percentage range (wt%)
C	80–87
H	10–14
N	0.2–3
O	0.05–1.5
S	0.05–6

Surova nafta vsebuje alkane, cikloalkane (naftene), aromate, policiklične aromate, žveplove spojine, dušikove spojine, kisikove spojine, ...

Večji del surove nafte predstavljajo alkani, cikloalkani in aromati.

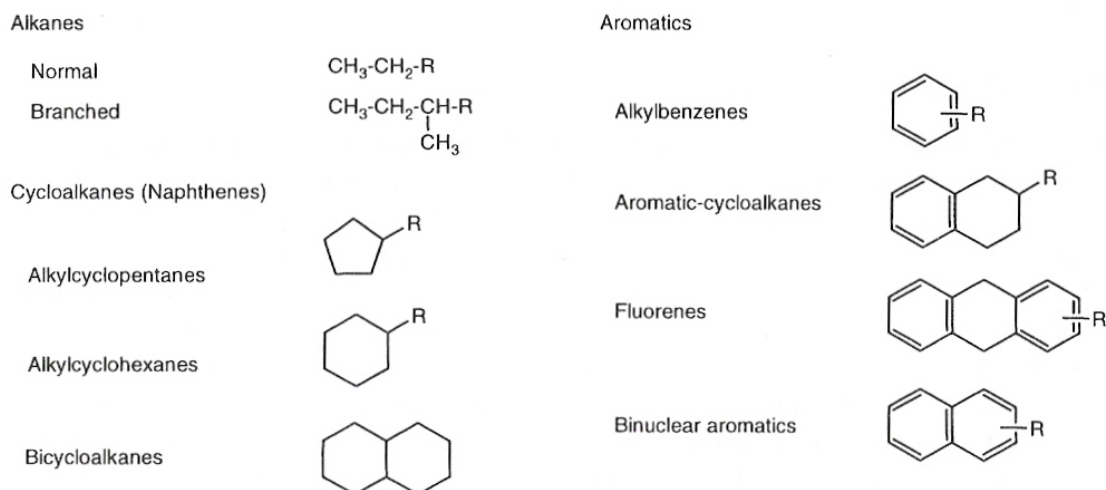


Figure 2.12 Examples of alkanes, cycloalkanes and aromatics present in crude oil.

Slika: Primeri alkanov, cikloalkanov in aromatov v surovi nafti [vir 1].

Prisotni so linearni in razvejeni alkani. Razvejeni alkani in aromati so zaželeni v bencinskem gorivu. Linearni alkani so zaželeni v diesel gorivu. Razmerje med linearnimi in razvejenimi alkani se uravnava s pomočjo katalitskega krekinga.

Težja kot je surova nafta, več policikličnih aromатов vsebuje. Visoka vsebnost policikličnih aromатов lahko privede do nastanka koksa.

Prisotnost žveplovih spojin je nezaželena: Žveplo povzroča korozijo, zastruplja katalizator in predstavlja ekološki problem.

Dušikove spojine motijo katalitske procese, kot sta katalitski kreking in hidrokreking. Reagirajo s katalizatorjem.

V surovi nafti so prisotne tudi manjše količine kovin (Ni, Fe, V, ..), ki pa se lahko nalagajo na katalizatorsko površino in jo deaktivirajo.

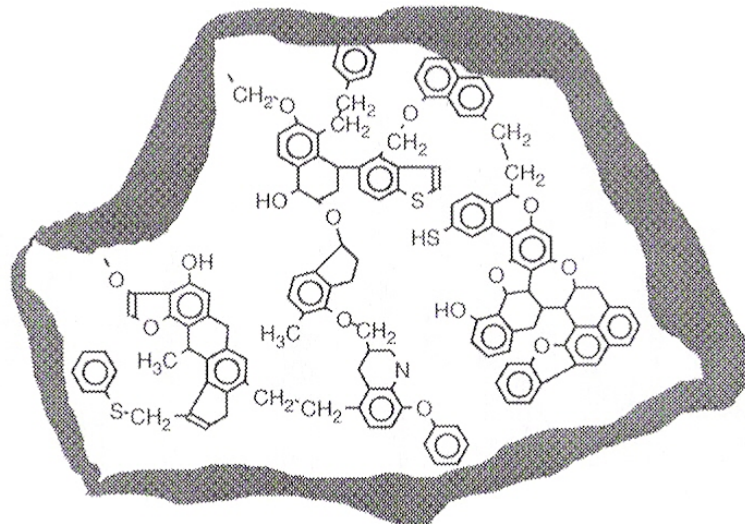
## Premog

Premogi se med seboj zelo razlikujejo tudi po elementni sestavi. Poleg organskih komponent premog vsebuje tudi anorganske materiale (minerale), ki tvorijo pepel pri izgorevanju premoga. Količina anorganskih komponent je med 1 in 25 %. Premog vsebuje tudi vodo in sicer je te med 2 in 70 %.

Tabela: Elementna sestava organskih komponent premoga [vir 1].

**Table 2.5** Elemental composition of coal

Element	Percentage range (wt%)
C	60–95
H	2–6
N	0.1–2
O	2–30
S	0.3–13



**Figure 2.19** Typical coal structure.

Slika: Primeri alkanov, cikloalkanov in aromатов v surovi nafti [vir 1].

Visoko razmerje med ogljikom in vodikom pove, da premog sestavljajo kompleksne policiklične aromatske spojine. Sestava premoga je zelo odvisna od njegove starosti in od pogojev njegovega nastanka.

## OSNOVNE KEMIKALIJE

Najpomembnejše osnovne kemikalije so nižji alkeni (eten, propen, butadien), aromati (benzen, toluen in ksilen), amoniak in metanol. Tudi sintezni plin, ki je mešanica vodika in ogljikovega monoksida v različnih razmerjih, lahko smatramo kot osnovno kemikalijo.

Večina kemikalij se posredno ali neposredno sintetizira iz naštetih osnovnih kemikalij.

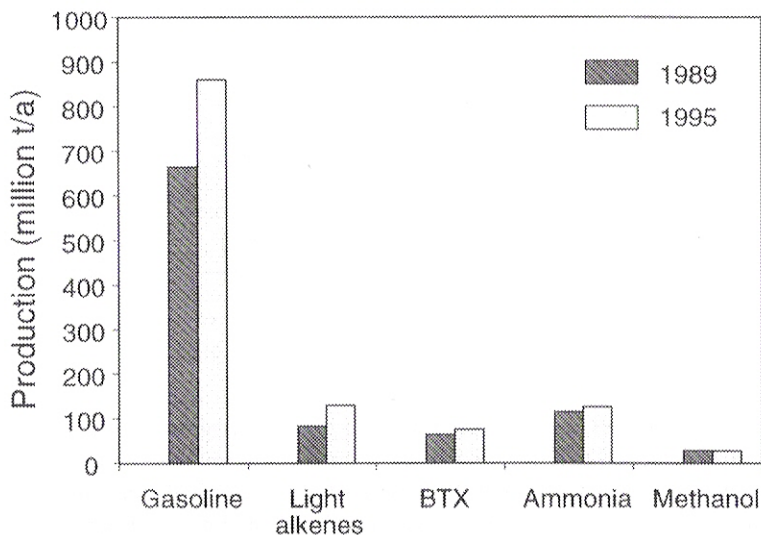


Figure 2.20 Production of base chemicals and gasoline. Based on data from [3,6,9–11].

Slika: Proizvodnja osnovnih kemikalij in bencina [vir 1].

Izbor naravnih surovin za proizvodnjo osnovnih kemikalij je odvisen od proizvodne enote, lokalne dostopnosti surovine ter njene cene. (Primer: razlika med proizvodnjo nižjih alkenov v ZDA in drugje).

## Proizvodnja nižjih alkenov

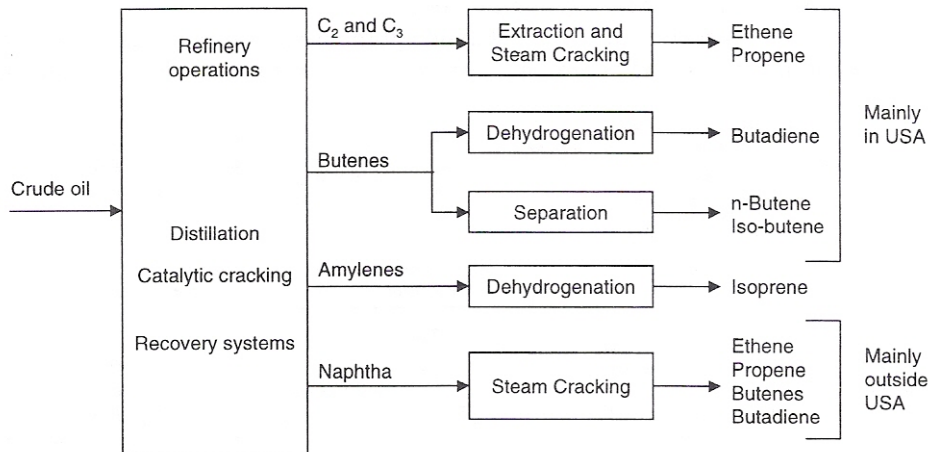


Figure 2.21 Lower alkenes production from oil [12].

Slika: Proizvodnja nižjih alkenov iz surove nafte [vir 1].

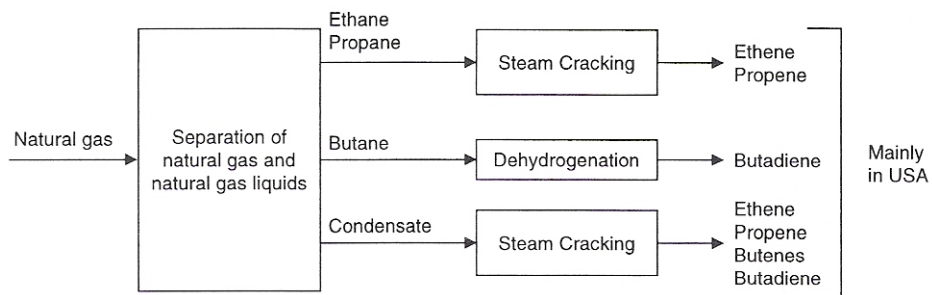


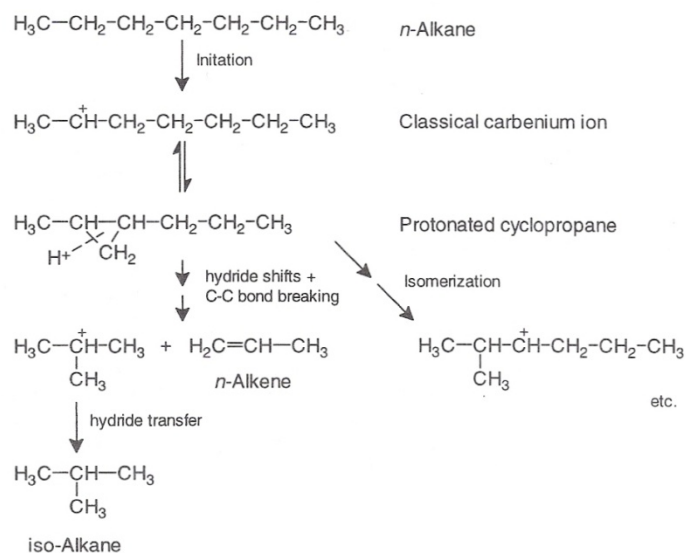
Figure 2.22 Lower alkenes production from natural gas [12].

Slika: Proizvodnja nižjih alkenov iz zemeljskega plina [vir 1].

Katalitski in parni kreking:

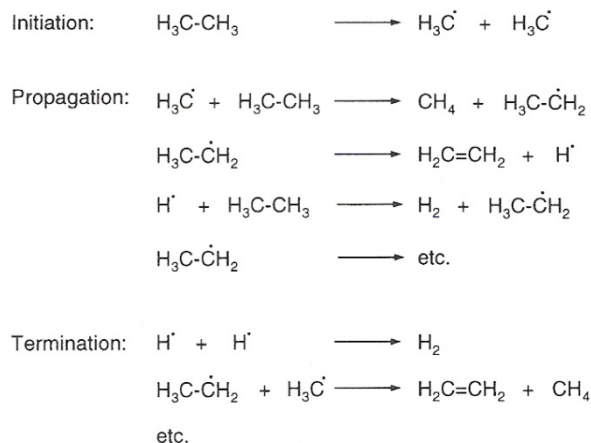
Katalitski kreking je proces, s katerim v prisotnosti katalizatorja iz višjih ogljikovodikov pridobivamo nižje ogljikovodike. Ključni intermediati v procesu so karbokationi. Poleg cepitve C-C vezi, med procesom potekajo še druge reakcije, kot so: izomerizacija, protonacija, deprotonacija, alkiliranje, polimerizacija, ciklizacija, kondenzacija.

Pri parnem krekingu se ogljikovodiki pod vplivom visoke temperature cepijo (termični razpad) na manjše v prisotnosti pare. Gre za reakcije s prostimi radikali.

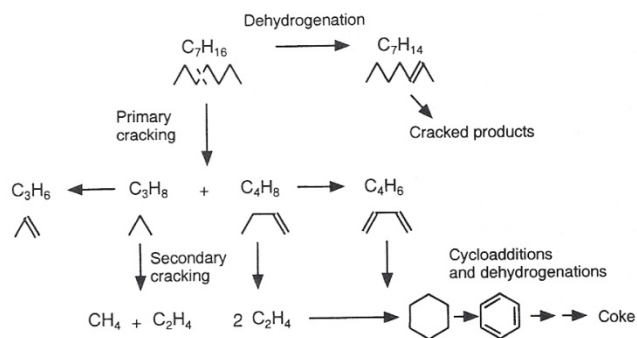


Scheme 3.1 Mechanism for catalytic cracking of alkanes, including isomerization.

Slika: Mehanizem katalitskega krekinga alkanov z izomerizacijo [vir 1].



Scheme 4.1 Mechanism of ethane dehydrogenation/cracking.



Scheme 4.2 Examples of reactions occurring during thermal cracking of higher alkanes. After [2].

Slika: Mehanizem parnega krekinga etena ter primeri reakcij med krekingom [vir 1].

## Proizvodnja aromatov

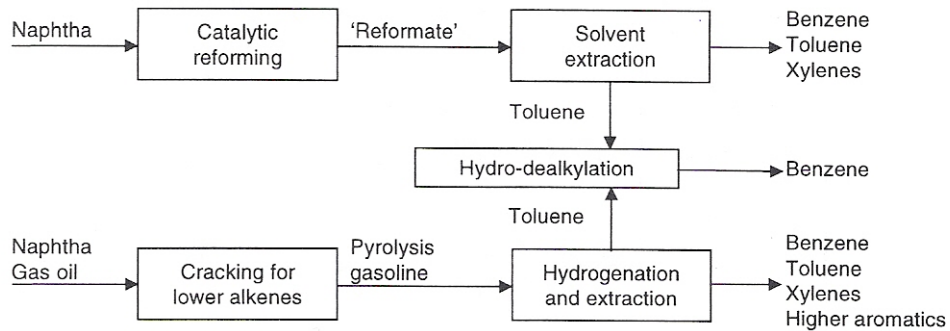
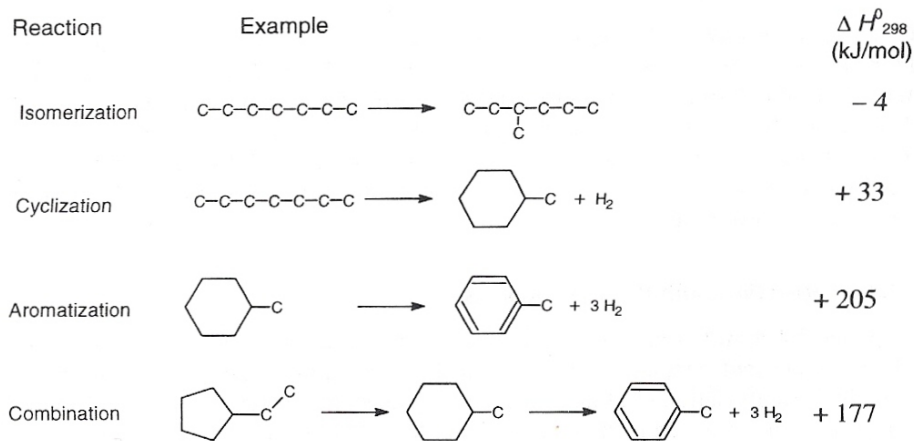


Figure 2.23 Aromatics production [12].

Slika: Proizvodnja aromatov [vir 1].

Katalitski reforming poteka v prisotnosti katalizatorja. Vključuje reakcije izomerizacije, ciklizacije, aromatizacije in kombinacije. Molska masa komponent se med reformingom le malo spremeni.



Scheme 3.4 Reactions occurring during catalytic reforming.

Slika: Reakcije med katalitskim reformingom [vir 1].

## Proizvodnja amoniaka in metanola

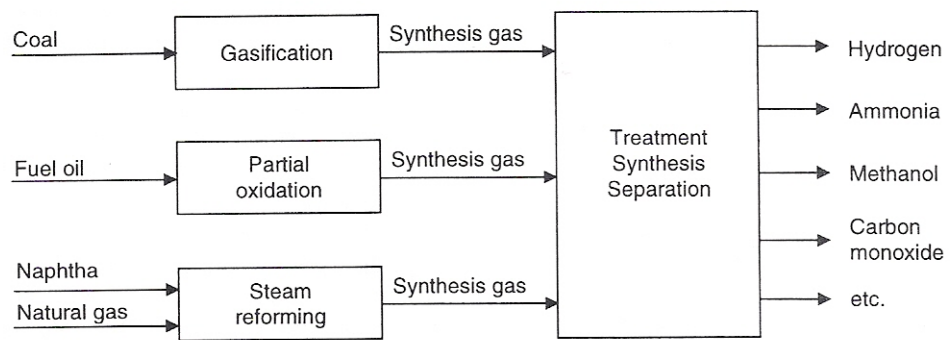


Figure 2.24 Ammonia and methanol production.

Slika: Proizvodnja amoniaka in metanola [vir 1].



### Petrokemikalije iz metana (Slika in Tabela [vir 2])

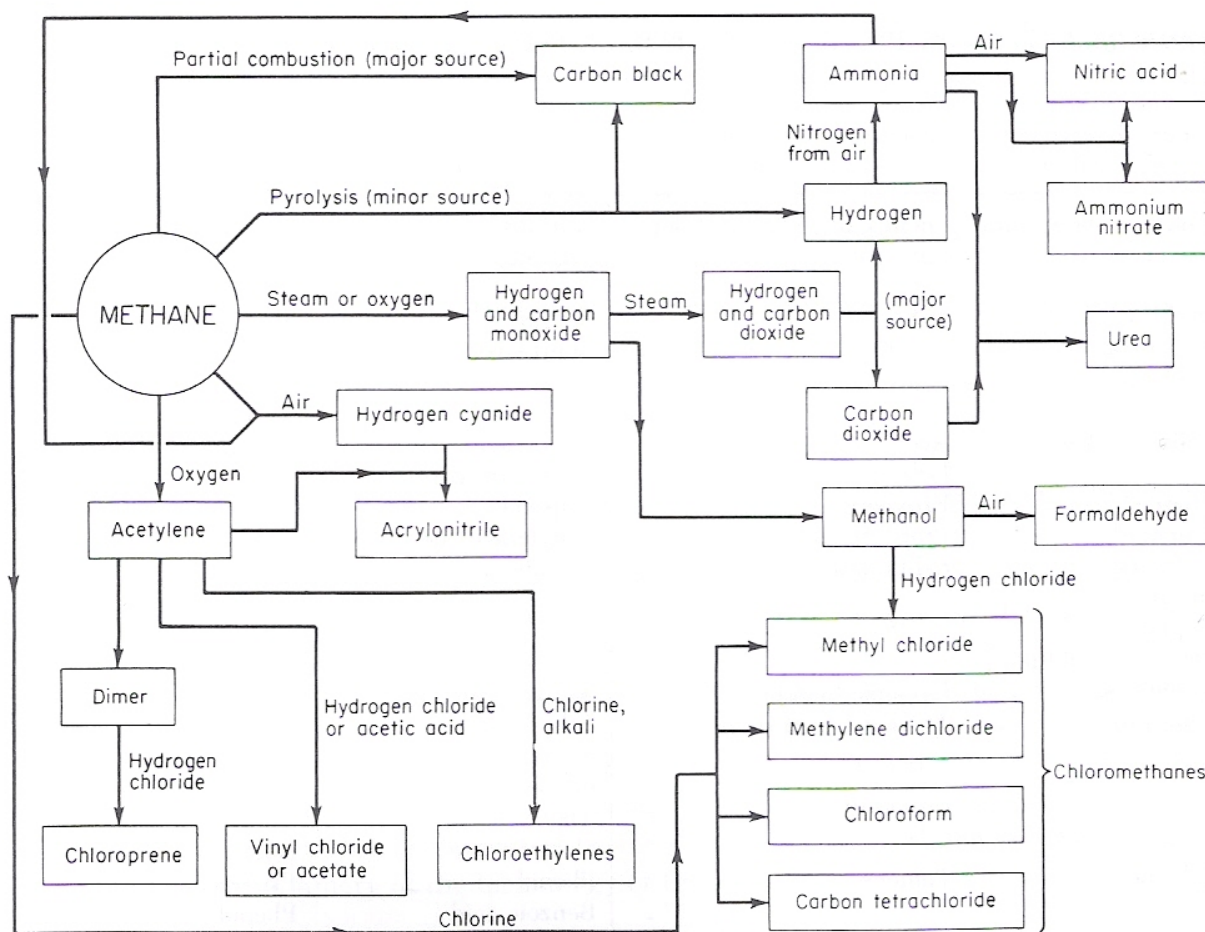


Fig. 38.1. Petrochemicals from methane. (McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 5th ed., vol. 10, 1982, p. 62.)

**Table 38.3** Petrochemicals from Methane

Basic Derivative	Produced Annually, 10 <sup>6</sup> kg (last year reported) <sup>a</sup>	Uses, percent
Ammonia	17,545	Fertilizer 80, plastics and fibers 10, explosives 5
Carbon black	1,227	Tires 65, other rubber 25, colorant and filler 10
Methanol	3,830	Polymers 50, solvents 10, derivatives (HCHO, CH <sub>3</sub> COOH)
Chloromethanes		
CH <sub>3</sub> Cl, methyl chloride	177	Silicones 57, tetramethyl lead 19
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , methylene chloride	236	Paint remover 30, aerosol propellant 20, degreaser 10
CHCl <sub>3</sub> , chloroform	183	Fluorocarbons 90
CCl <sub>4</sub> , carbon tetrachloride	322	Fluorocarbons 95, degreasing, fumigant, etc. 5
Acetylene	131	VCM 37, 1,4-butanediol 25, V acetate 14, V fluoride, and acetylene black 5
Hydrogen cyanide	227	MMA 58, cyanuric chloride 17, chelating agents 13, NaCN 9

<sup>a</sup> Usually 1981.

SOURCES: Chem. Eng. News and Chem. Mark. Rep.

### Petrokemikalije iz etena (Slika in Tabela [vir 2])

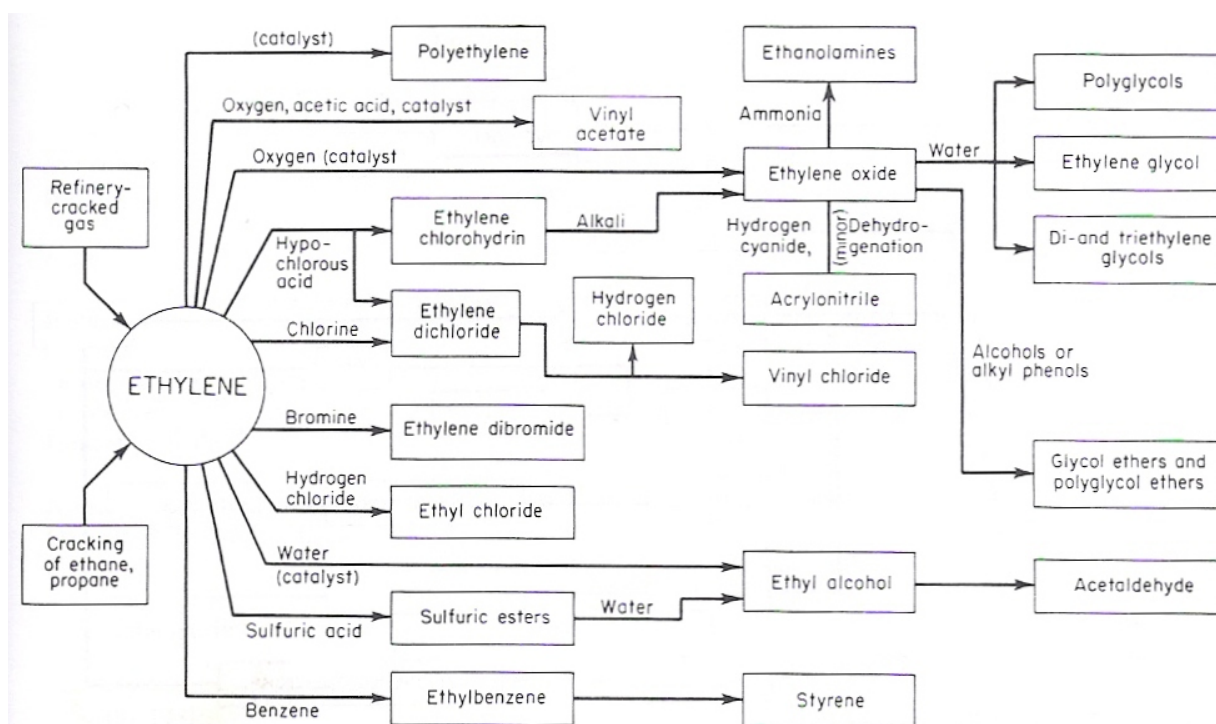


Fig. 38.2. Petrochemicals from ethylene. (McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 5th ed., vol. 10, 1982, p. 63.)

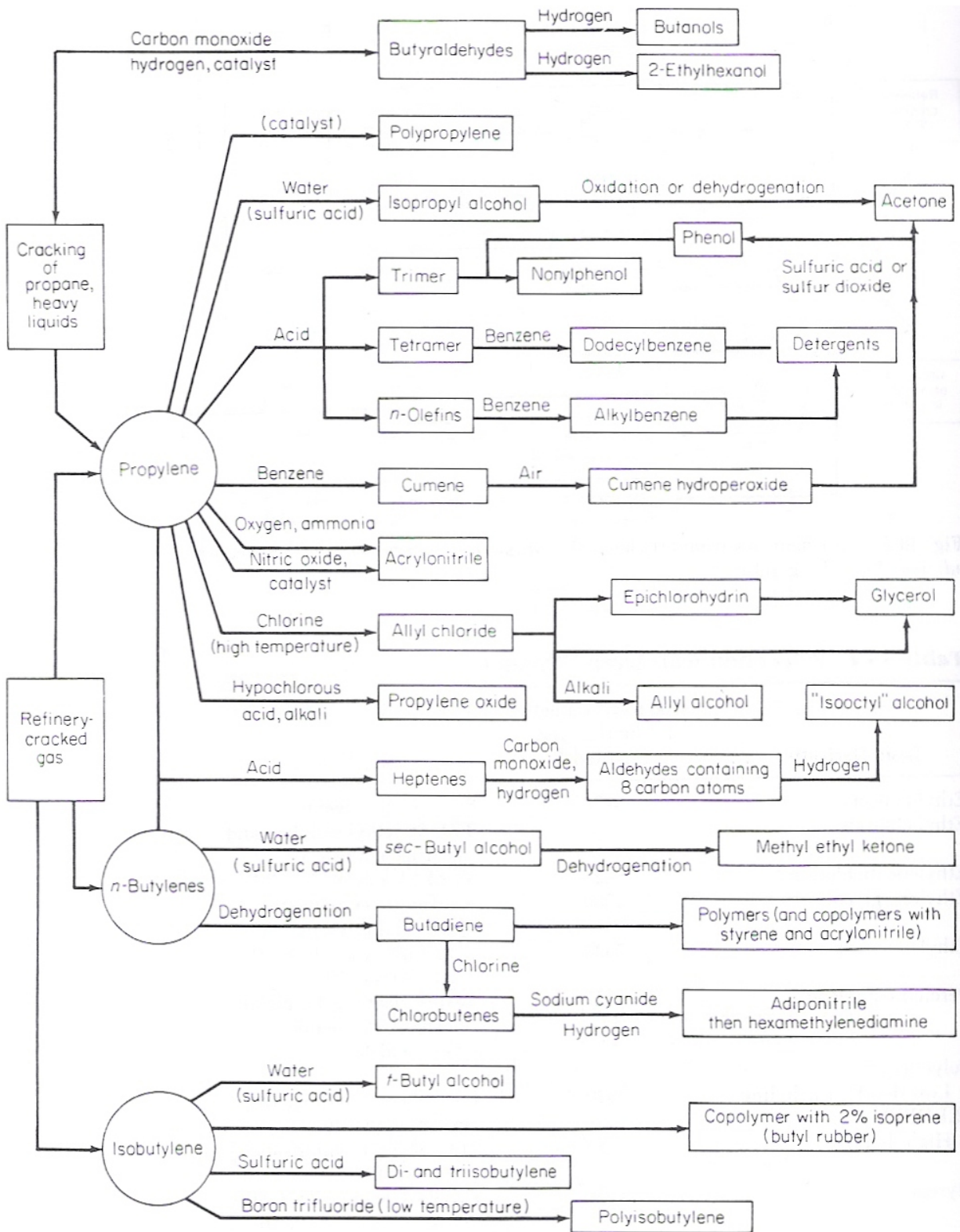
**Table 38.4** Petrochemicals from Ethylene

Basic Derivative	Produced Annually, 10 <sup>6</sup> kg (last year reported) <sup>o</sup>	Uses, percent
Ethyl benzene	3474	Styrene 99, solvent 1
Ethyl chloride	191	TEL 90, ethyl cellulose and pharmaceuticals 5
Ethylene dichloride	5227	VCM 84, solvent 7
Ethylene glycol	2050	Antifreeze 38, polyester fibers and films 49
Ethylene oxide	2320	Glycol 60, ethoxylates 10, glycol ethers 10
Perchloroethylene	327	Textile cleaning 40, metal cleaning 21, chemical intermediate 6
Polyethylene		
Low density (including LLDPE)	3320	Film, sheet, molding, and extrusion plastic
High density	2186	Film, sheet, molding, and extrusion plastic
Styrene	3182	Polystyrene 52, ABS 9, SBR 7, polyester resins 6, SB latex 6
1,1,1-Trichloroethane	283	Cold cleaning 40, vapor degreasing 22, adhesives 12, aerosols 10, electronics 6

<sup>o</sup> Usually 1981.

SOURCE: Chem. Eng. News and Chem. Mark. Rep.

**Petrokemikalije iz propena, butena in izobutena (Slika in Tabela iz [vir 2])**



**Fig. 38.3.** Petrochemicals from propylene and the butylenes. (McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, vol. 10, 1982, p. 65.)



**Table 38.5** Petrochemicals from Propylene and the Butylenes

Basic Derivative	Produced Annually, 10 <sup>6</sup> kg (last year reported) <sup>o</sup>	Uses, percent
Acrylonitrile	327	Apparel 70, home furnishings 30
Butadiene	909	SBR 40, polybutadiene 20, hexamethylenediamine 10
<i>n</i> -Butanol	341	Acrylates 30, glycol ethers 22, butyl acetate 12, solvent 11, plasticizers 9, amino resins 7
Butyl rubber	409	Tires, high-impact resins
Cumene	1864	Phenol and acetone 98
Dodecene (propylene tetramer)	120	Detergents, dodecyl sulfonate
Isopropyl alcohol	845	Acetone 43, process solvent 10, coating solvent 10, pharmaceutical and cosmetics 6
Nonene (propylene trimer)	162	Polyglycol ethers
Oxo alcohols (2-ethyl hexanol)	182	Plasticizers 65, acrylate esters 15
Polypropylene	1864	Injection molding 30, fibers and filaments 26, extrusion 11
Propylene oxide	818	Urethane polyols 54, propylene glycol 21, amines and ethers 13

<sup>o</sup>Usually 1981.

SOURCES: *Chem. Eng. News* and *Chem. Mark. Rep.*

## Petrokemikalije iz benzena, toluena, ksilena on etilbenzena (Slika in Tabela [vir 2])

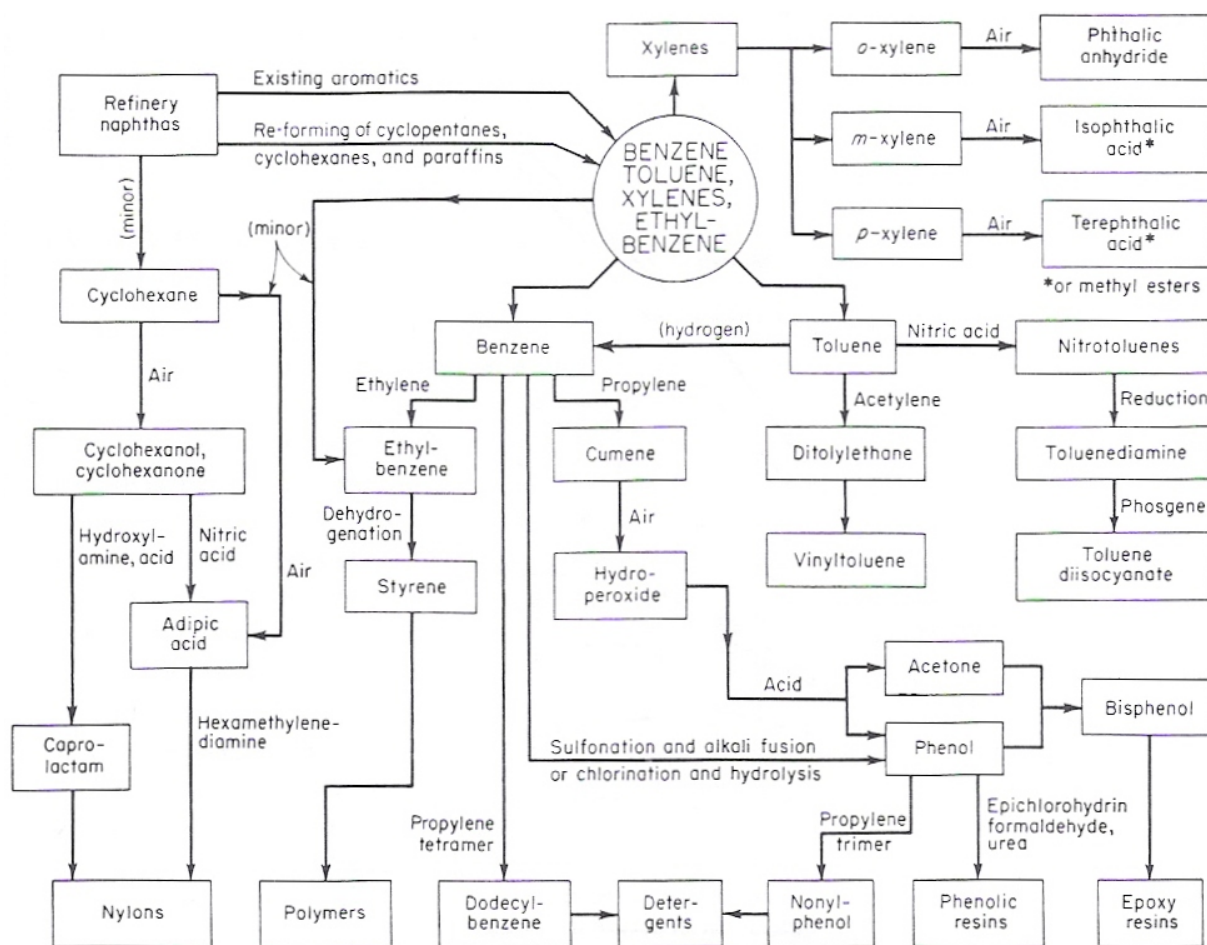


Fig. 38.4. Cyclic petrochemicals. (McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 5th ed., vol. 10, 1982, p. 67.)

Table 38.6 Cyclic Petrochemicals

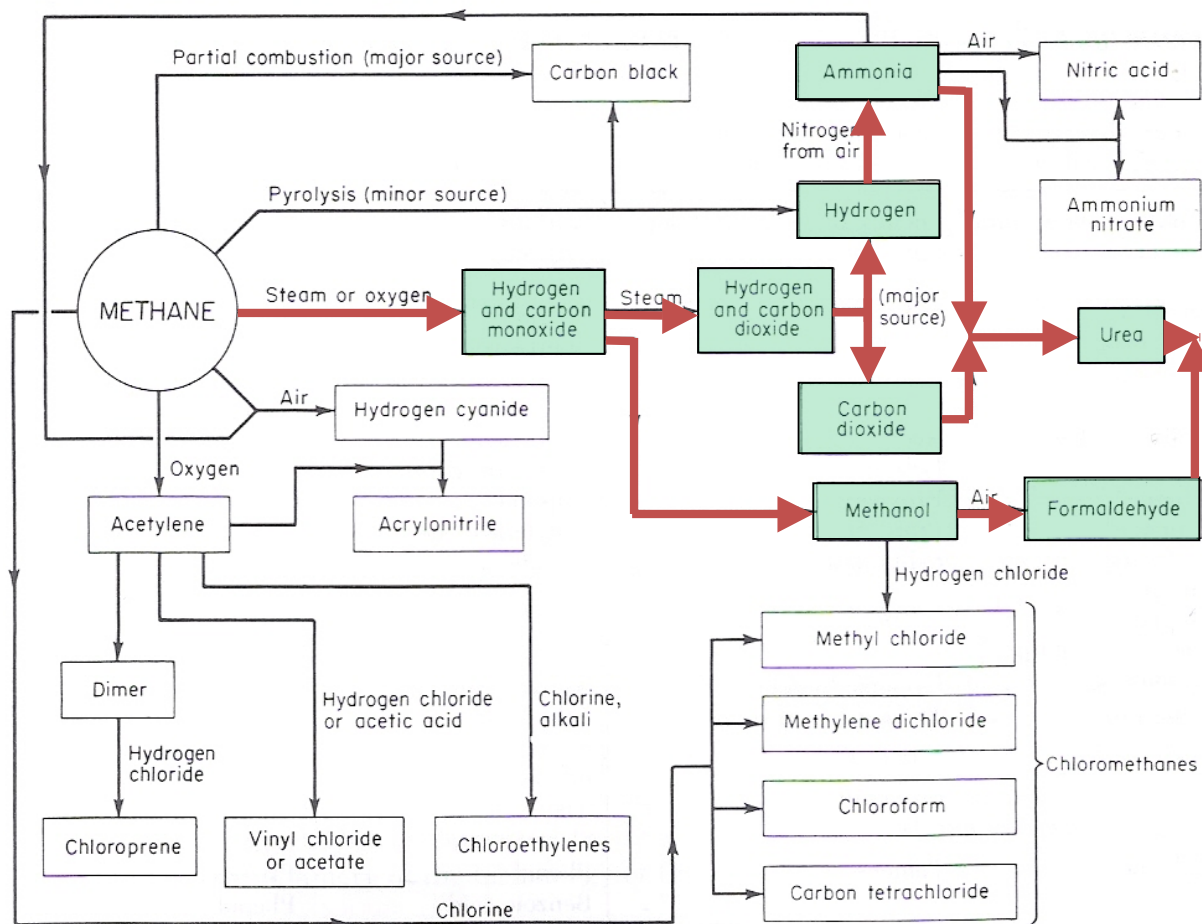
Basic Derivative	Produced Annually, 10 <sup>6</sup> kg (last year reported) <sup>o</sup>	Uses, percent
Benzene	5285	Ethylbenzene 49, cumene 18, cyclohexane 15, nitrobenzene/aniline 5
Cyclohexane	682	Adipic acid 60, caprolactam 30
Ethylbenzene	3500	Styrene 99
Toluene	3339	Octane improver, benzene, xylene
Xylenes		
<i>p</i> -Xylene	1864	Dimethylterephthalate and terephthalic acid 100
<i>o</i> -Xylene	455	Phthalic anhydride
<i>m</i> -Xylene	n.a. †	Octane improver

<sup>o</sup> Usually 1981.

† n.a., not available

SOURCES: Chem. Eng. News and Chem. Mark. Rep.

**Petrokemikalije iz metana (Slika in Tabela [vir 2])**



**Fig. 38.1.** Petrochemicals from methane. (*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 10, 1982, p. 62.)

## SINTEZNI PLIN

Sintezni plin je zmes vodika in ogljikovega monoksida v različnih razmerjih. Ne glede na to da je sintezni plin zmes, ga obravnavamo kot osnovno kemikalijo, ki se uporablja za pridobivanje drugih osnovnih kemikalij (alkeni, metanol, višji alkoholi, aldehidi, kisline, amoniak) ter čistega vodika in ogljikovega dioksida.

Tabela: Uporaba sinteznega plina [vir 1].

**Table 5.1** Synthesis gas applications

Mixtures	Main uses
H <sub>2</sub>	Refinery hydrotreating and hydrocracking
3 H <sub>2</sub> :1 N <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Ammonia
2 H <sub>2</sub> :1 CO	Alkenes (Fischer–Tropsch reaction)
2 H <sub>2</sub> :1 CO	Methanol, higher alcohols
1 H <sub>2</sub> :1 CO	Aldehydes (hydroformylation)
CO	Acids (formic and acetic)

<sup>a</sup> With N<sub>2</sub> from air.

Sintezni plin se pridobiva z različnimi postopki iz različnih naravnih surovin (slika):

- s parnim reformingom zemeljskega plina ali lažjih ogljikovodikov, lahko tudi v prisotnosti kisika in ogljikovega dioksida
- s parcialno oksidacijo (višjih) ogljikovodikov s paro in kisikom
- s parcialno oksidacijo premoga (uplinjanje) s paro in kisikom

**Parni reforming** je reakcija ogljikovodikov z vodno paro v prisotnosti Ni-katalizatorja.

**Parcialna oksidacija** je ne-katalitska reakcija ogljikovodikov s kisikom in navadno tudi paro.

Če se v procesu parcialne oksidacije uporablja tudi katalizator, govorimo o katalitski parcialni oksidaciji.

Kombinacijo parnega reforminga in parcialne oksidacije, pri kateri potekajo eksotermne in endotermne reakcije, označujemo z imenom **avtotermični reforming**.

**Danes se večina sinteznega plina proizvaja s** parnim reformingom zemeljskega plina in lažjih ogljikovodikov (do nafte). Navadno parcialna oksidacija ni ekonomična izbira zaradi visokih investicijskih stroškov, ki so posledica potrebe po kriogeni separaciji zraka.

Pred parnim reformingom je potrebno odstranjevanje žvepla iz zemeljskega plina, ker žveplove spojine zastrupljajo kovinski katalizator.

Pri parcialni oksidaciji premoga in višjih ogljikovodikov odstranjevanje žvepovih spojin iz surovin ni mogoče. Žveplove spojine se odstranjujejo iz sinteznega plina po parcialni oksidaciji.

Po parnem reformingu in razžveplanju po parcialni oksidaciji je potrebno še čiščenje in optimiziranje sestave sinteznega plina.

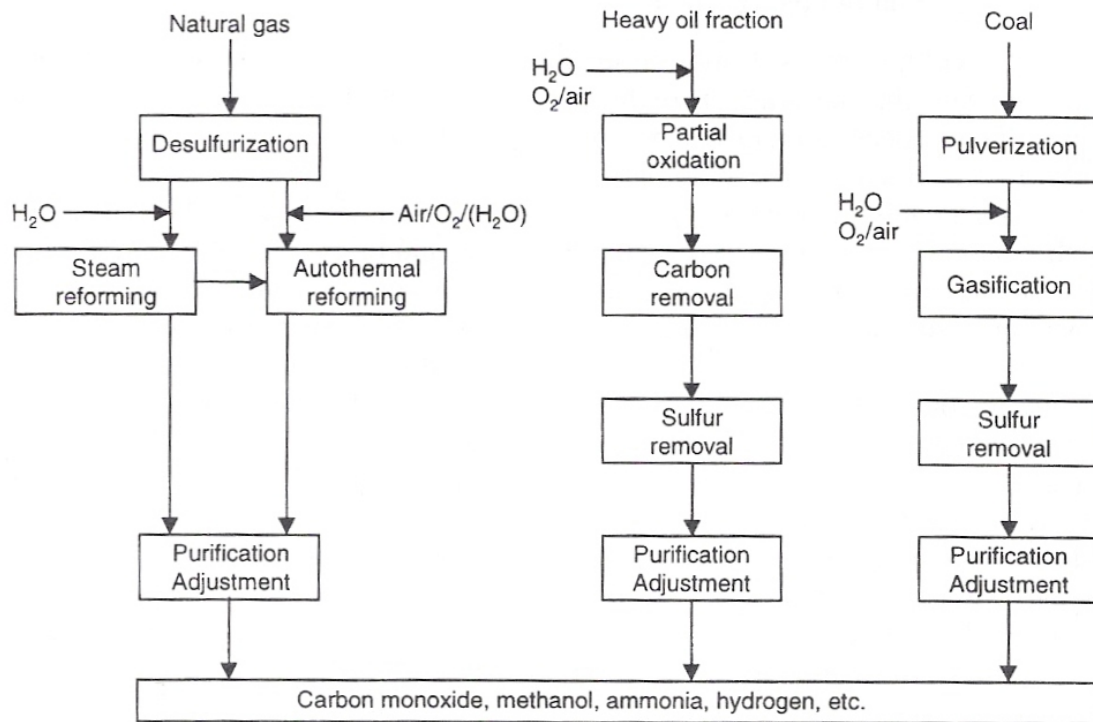


Figure 5.1 General flow schemes for the production of syngas.

Slika: Splošna procesna shema proizvodnje sinteznega plina [vir 1].



## PRIDOBIVANJE SINTEZNEGA PLINA IZ ZEMELJSKEGA PLINA

Glavna komponenta zemeljskega plina je metan.

Tabela: Reakcije med metanom in paro in/ali kisikom [vir 1].

**Table 5.2** Reactions during methane conversion with steam and/or oxygen

Reaction	$\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	(1)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	(2)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	(3)
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	75	(4)
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-173	(5)
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	(6)
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-803	(7)
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-284	(8)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-242	(9)

Pri parnem reformingu sta najpomembnejši **reakciji med metanom in paro (parni reforming) (1) ter med ogljikovim monoksidom in paro (reakcija prenosa vode, ang.: "water-gas shift reaction") (2)**.

Reakcija (3) pogosto imenujemo  $\text{CO}_2$  ali suhi reforming.

V reakcijah (4) in (5) nastaja koks, ki lahko povzroča deaktivacijo katalizatorja.

V prisotnosti kisika in vodne pare potečejo tudi reakcije oksidacije. Predvsem popolna oksidacija metana do  $\text{CO}_2$  in vode (7) ter oksidaciji nastalega CO (8) in  $\text{H}_2$  (9). V manjši meri poteka reakcija delne oksidacije metana (6).

Reakcija (1) je močno endotermna, medtem ko so reakcije s kisikom rahlo do zelo eksotermne. Proces je zato lahko **endotermen** (prisotnost pare, ni kisika ali ga je zelo malo, procesu potrebno je potrebno toploto dovajati) ali **autotermen** (prisotnost pare in kisika, med procesom se toplota sprošča), odvisno od razmerja para/kisik.

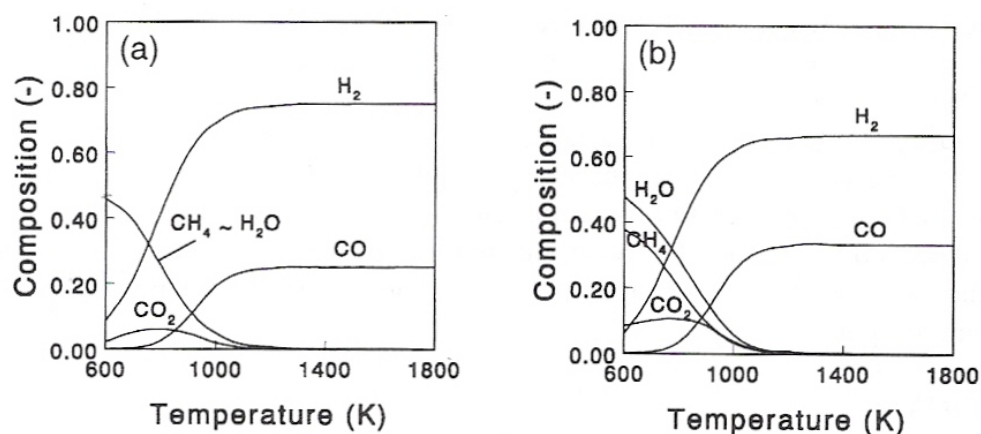
Pri parcialni oksidaciji poteka predvsem reakcija (7), ki je močno eksotermna, in ravnotežni reakciji (1) in (3). Voda, ki sodeluje v reakciji (1) nastaja z reakcijo (7). **Reakcija (6) je neto reakcija procesa parcialne oksidacije metana.**

Na sestavo sinteznega plina poleg izbire surovin močno vpliva izbira procesnih parametrov med sintezo. Proces favorizirata visoka temperatura in nizek tlak.

Spodnji sliki prikazujeta sestavo plina v ravnotežju pri reakciji metana s paro (parni reforming, (a)) in kisikom (parcialna oksidacija, (b)) pri tlaku 1 bar v odvisnosti od temperature, pri kateri je proces voden. V primeru (a) je bila na začetku procesa dodana stehiometrična količina pare za reakcijo (1), v primeru (b) pa je bila na začetku procesa dodana stehiometrična količina kisika za reakcijo (6).

V primeru (a) potekajo predvsem reakcije (1), (2) in (3). Reakcija (1) je tudi neto reakcija procesa.

V primeru (b) potekajo predvsem reakcije (7), (1) in (3). Reakcija (6) je neto reakcija procesa.



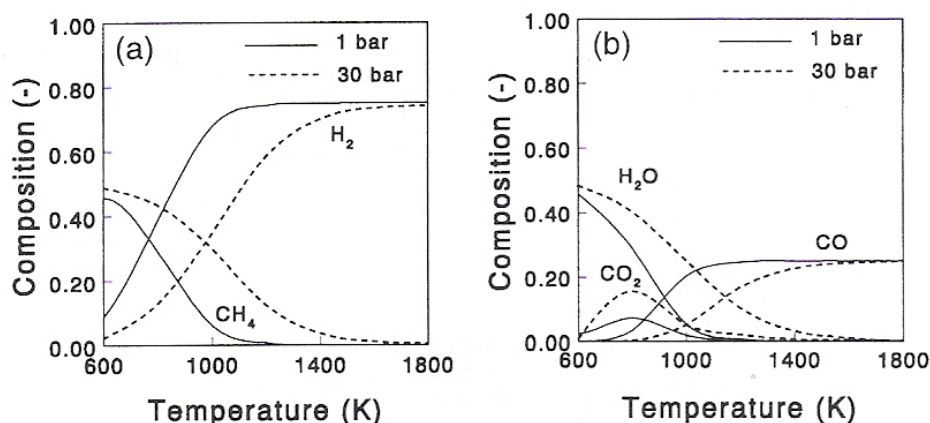
**Figure 5.2** Equilibrium gas composition at 1 bar as a function of temperature (a) steam reforming of methane;  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1 \text{ mol/mol}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  curve coincides with  $\text{CH}_4$  curve, and (b) partial oxidation of methane;  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.5 \text{ mol/mol}$ .

Slika: Sestava plina v ravnotežju v odvisnosti od temperature procesa: (a) parni reforming,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1 \text{ mol/mol}$  in (b) parcialna oksidacija  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5 \text{ mol/mol}$  [vir 1].

S primerjavo slik (a) in (b) lahko zaključimo, da se sestava sinteznega plina v ravnotežju v odvisnosti od temperature procesa podobno spreminja, vendar so razmerja med produkti različna.

Razlika v razmerju med CO in  $\text{H}_2$ , je posledica različnih razmerij elementov (C, H in O) v napajalnih zmesih (v toku surovin), ki vstopajo v proces. Razlika v sestavi sinteznega plina je še posebej izrazita pri visokih temperaturah, ko sta ravnotežni konstanti za reakciji (1) in (3) visoki (zato je tudi konverzija metana visoka) in zmes vsebuje samo CO in  $\text{H}_2$ . V primeru parnega reforminga je razmerje  $\text{H}_2/\text{CO}$  3, v primeru parcialne oksidacije pa 2.

Tako parni reforming kot parcialna oksidacija metana sta pri povišanem tlaku ovirana, saj se po reakcijah število molekul poveča. Višji kot je tlak, višje temperature so potrebne za isto konverzijo metana. V industriji pa je uporaba temperatur nad 1200 K nemogoča zaradi metalurških omejitev.



**Figure 5.3** Effect of temperature and pressure on equilibrium gas composition in steam reforming of methane;  $H_2O/CH_4 = 1$  mol/mol; (a)  $CH_4$  and  $H_2$ ; (b)  $CO$ ,  $CO_2$  and  $H_2O$ .

Slika: Vpliv tlaka in temperature na ravnotežno sestavo plina pri parnem reformingu metana,  $H_2O/CH_4 = 1$  mol/mol [vir 1].

Optimalni procesni pogoji ter sestava oz. razmerje surovin za parni reforming so določeni z namenom uporabe sinteznega plina. Glavne omejitve pri izbiri so preprečevanje nastajanja večjih količin koks in metalurške omejitve pri temperaturah višjih od 1200 K.

Tabela: Procesni pogoji v reformerju za sintezo sinteznega plina za različne namene uporabe [vir 1].

**Table 5.3** Typical reformer conditions for industrial syngas based processes. Based on data from [1,3]

Process	$H_2O/C$ (mol/mol)	$T_{exit}$ (K)	$p_{exit}$ (bar)	Composition (vol%) <sup>a</sup>			
				$H_2$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$
Hydrogen	2.5	1123	27	48.6	9.2	5.2	5.9
Hydrogen <sup>b</sup>	4.5	1073	27	34.6	5.3	8.0	2.4
Ammonia	3.7	1073	33	39.1	5.0	6.0	5.5
Methanol	3.0	1123	17	50.3	9.5	5.4	2.6
Aldehydes/alcohols	1.8	1138	17	28.0	25.9	19.7	1.1
Reducing gas	1.15	1223	5	70.9	22.4	0.9	1.5

<sup>a</sup> Rest is  $H_2O$ .

<sup>b</sup> From naphtha.

Optimiziranje sestave sinteznega plina za različne namene uporabe je mogoče tudi po parnem reformingu.

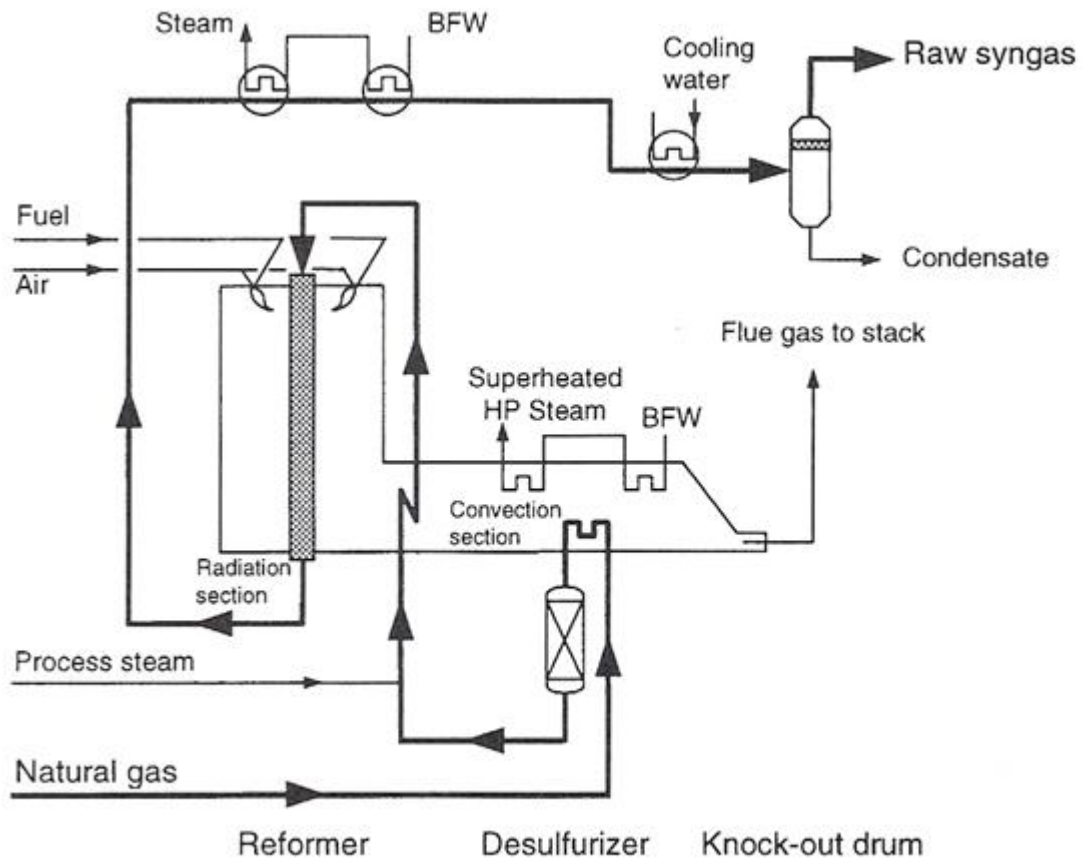


Figure 5.4 Simplified flow scheme of the steam reforming process.

Slika: Poenostavljena procesna shema parnega reforminga [vir 1]

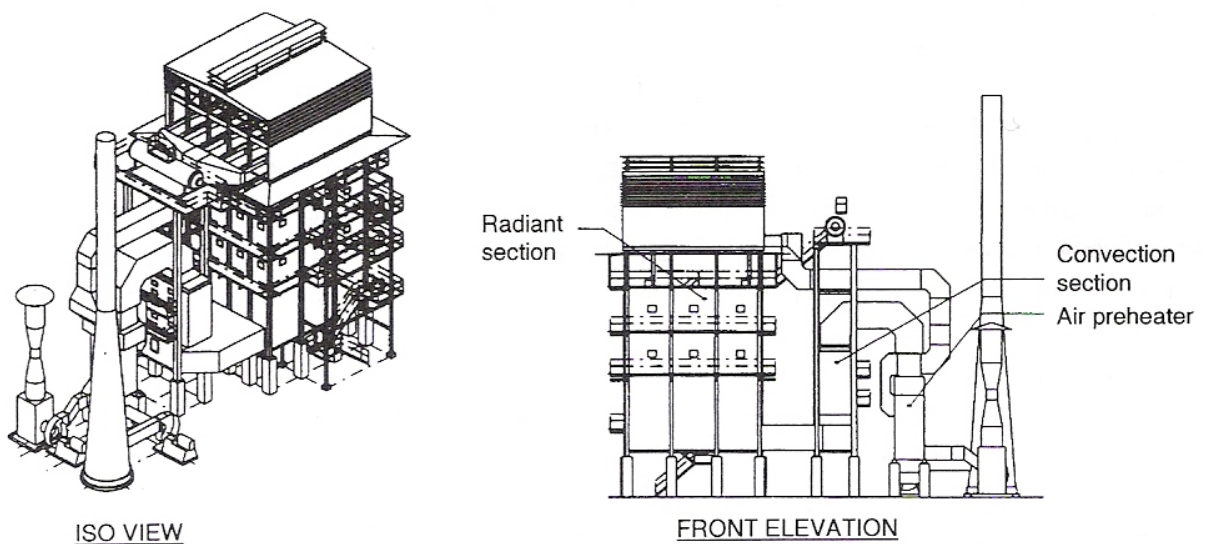
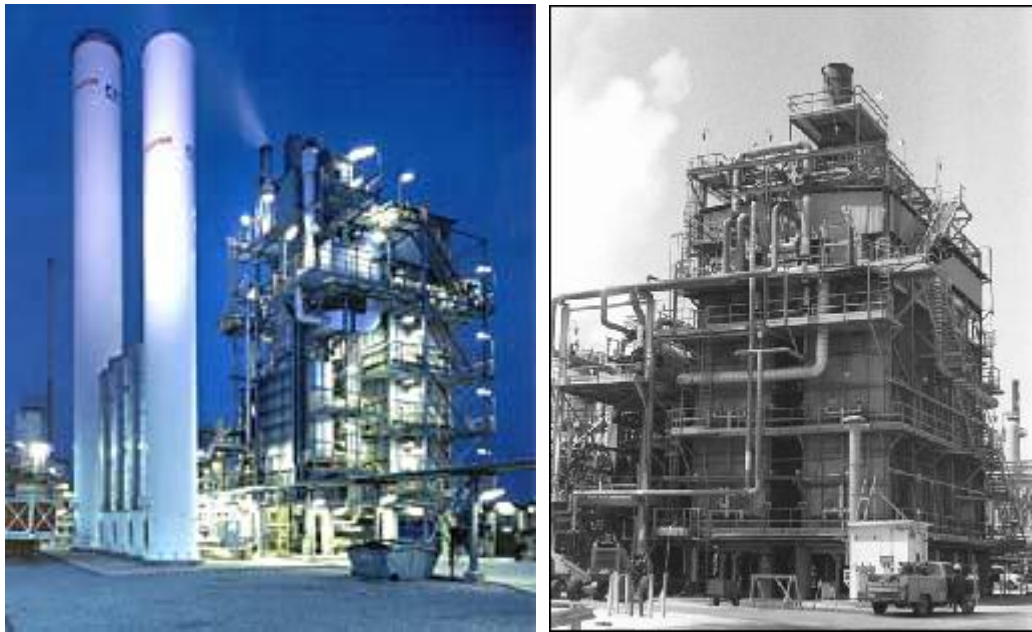
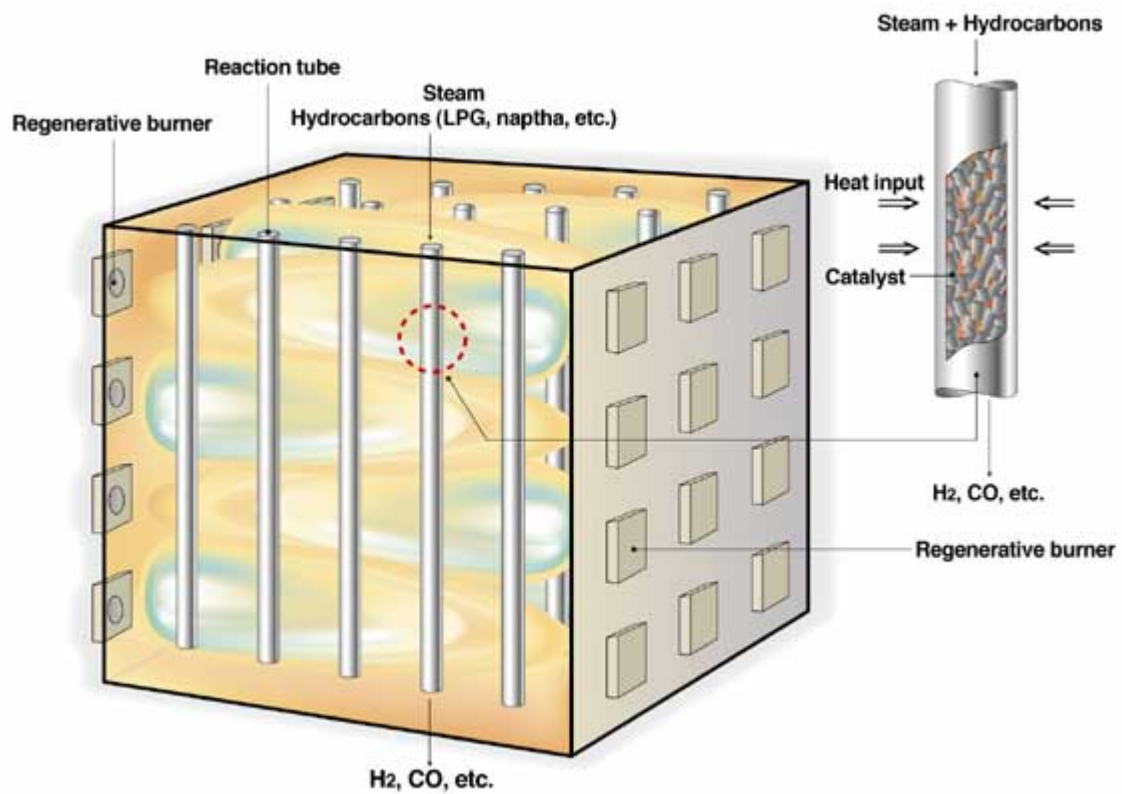


Figure 5.5 General arrangement of a steam reformer (Courtesy of Technip Benelux B.V.).

Slike: Parni reformer [vir 1]



Slike: Parna reformerija



Slika: Radiacijski del parnega reformerija



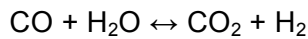


Slika: Ni-katalizator

## PROIZVODNJA VODIKA IN OGLJIKOVEGA DIOKSIDA IZ SINTEZNEGA PLINA

Sintezni plin, ki zapušča parni reformer, poleg vodika vsebuje še CO in CO<sub>2</sub>. Lahko sta prisotna tudi še nezreagirani CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O. Ko se sintezni plin proizvaja s parnim reformingom za sintezo vodika, se pogosto uporablja para v stehiometričnem prebitku.

V naslednjem koraku je potrebno sintezni plin obogatiti z vodikom ter iz njega v čim večji meri odstraniti CO in CO<sub>2</sub>. V ta namen se izkorišča **reakcija prenosa vode** oz. "water-gas shift reaction":



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Reakcija je **reverzibilna, rahlo eksotermna, favorizira jo nizka temperatura, medtem ko tlak nanjo ne vpliva**. Da se ravnotežje premakne v smer nastanka CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O se že v parni reformer vodi prebitno količino pare, ali pa se jo dodaja za reformingom.

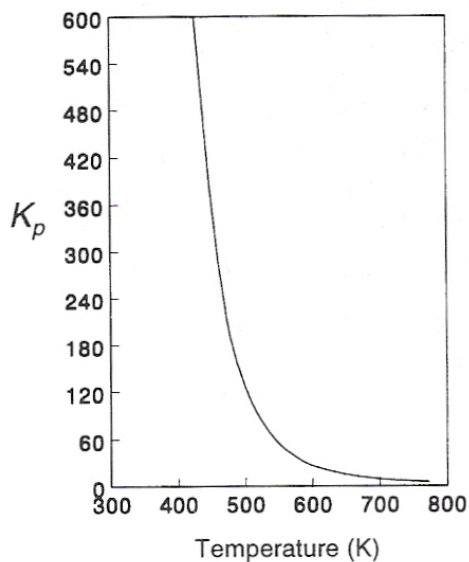


Figure 5.19 Water-gas shift equilibrium constant;  $K_p = p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CO}}$ .

Slika: Odvisnost ravnotežne konstante reakcije prenosa vode od temperature

Da se doseže maksimalna konverzija CO, reakcijo prenosa vode vodimo v dveh zaporednih reaktorjih s katalizatorjem (železov oksid). Prvi obratuje pri visoki temperaturi ("High Temperature Shift") drugi pa pri nizki temperaturi ("Low Temperature Shift"). V prvem reaktorju poteka reakcija hitro, vendar je K<sub>p</sub> nižja. V drugem reaktorju pa poteka reakcija počasneje, a je K<sub>p</sub> višja. Pomeni, da je ravnotežna sestava plina v drugem reaktorju bogatejša na produktih kot v prvem reaktorju. Drugi reaktor je večji od prvega, ker morajo biti zadrževalni časi daljši, saj reakcija poteka počasneje.

Po reakciji prenosa vode, se iz plina, odstranjuje CO<sub>2</sub> z absorpcijo. Navadno se v ta namen uporablja raztopina monoetanolamina (Girbotol postopek). Pri regeneraciji raztopine monoetanolamina z desorpcijo dobimo čist CO<sub>2</sub>, ki se največkrat uporablja za sintezo drugih kemikalij ali pa se prodaja kot čist CO<sub>2</sub>.

Po absorpciji CO<sub>2</sub> plin, ki je bogat z H<sub>2</sub>, še vedno vsebuje sledi ogljikovih oksidov (CO in CO<sub>2</sub>). Sledi ogljikovih oksidov se odstranjujejo s kemijsko reakcijo v metanatorju, kjer ogljikovi oksidi reagirajo z vodikom do metana. V metanatorju se uporablja Ni-katalizator.

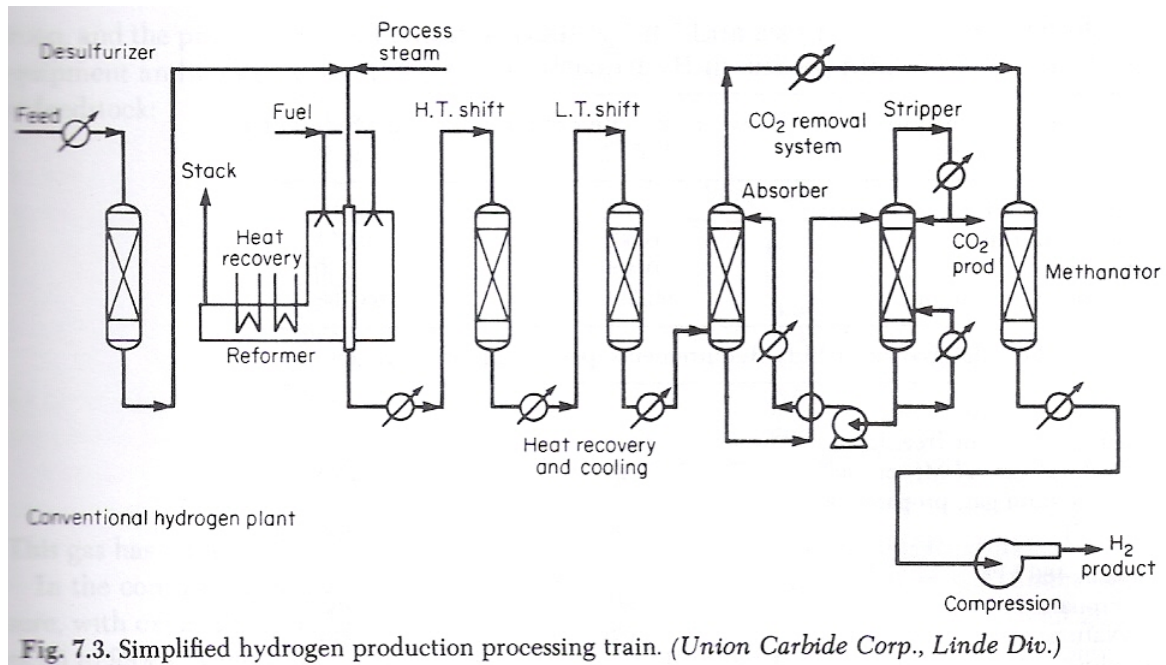


Fig. 7.3. Simplified hydrogen production processing train. (Union Carbide Corp., Linde Div.)

Slika: Poenostavljena shema proizvodnje vodika preko sinteznega plina [vir 2]

Ko se vodik proizvaja za sintezo amoniaka, se navadno sinteznemu plinu, ki zapušča parni reforming, dodaja zrak. Nato se zmes plinov pred reakcijo prenosa vode vodi še na autotermni reforming. Zahteve po čistosti vodika so visoke, saj CO in CO<sub>2</sub> zastrupljata katalizator, ki se uporablja v procesu sinteze amoniaka.

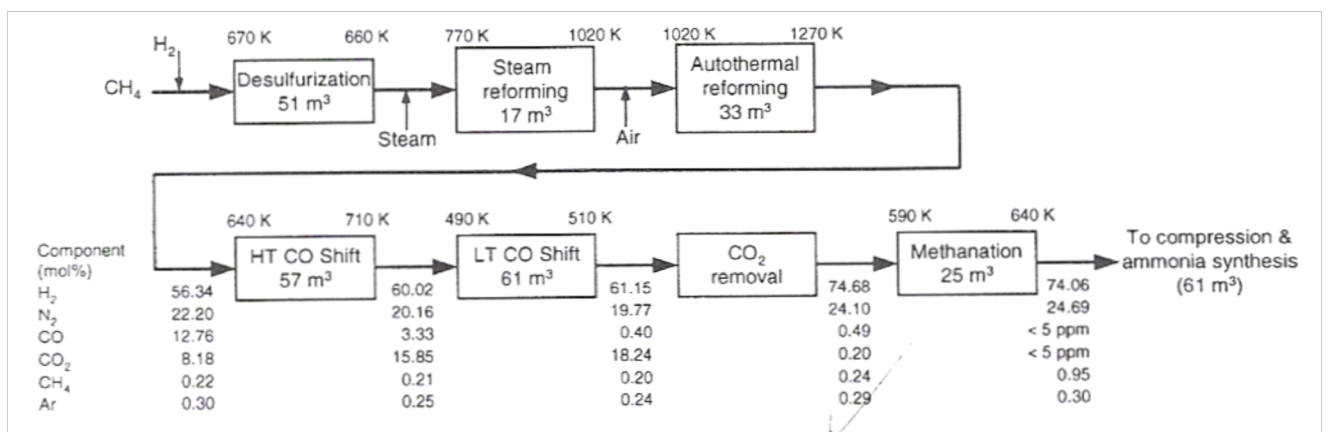


Figure 5.18 Synthesis gas production and treatment for ammonia production (1000 t/d); HT and LT indicate high temperature and low temperature, respectively; temperatures, catalyst volumes and compositions based on data from [3].

Slika: Poenostavljena shema proizvodnje vodika za sintezo amoniaka [vir 1]



## PROIZVODNJA AMONIAKA

Amoniak je pomemben produkt kemijske industrije. Raziskave za njegovo sintezo so se začele že v začetku 19. stoletja. Potrebe po amoniaku se velike. Uporablja se predvsem za sintezo umetnih gnojil (85 %), polimerov (predvsem za plastiko in vlakna), eksplozivov,...

Pridobiva se z reakcijo med dušikom in vodikom v plinski fazi. Reakcija je ravnotežna in eksotermna.

Prvi komercialni proces za proizvodnjo amoniaka je razvil Haber v sodelovanju z BASF. Glavne Haberjeve ugotovitve, osnovane na termodinamskih podatkih, na osnovi katerih je osnoval industrijski proces, so bile:

- Za industrijski proces je potreben katalizator.
- Industrijski proces je mogoč, tudi če konverzija reaktantov ni popolna.
- V industrijskem procesu so potrebne recikelne zanke pri povišanem tlaku.
- Predlagana je bila toplotna izmenjava med napajalnim tokom in izstopnim tokom.

V tistem obdobju je bilo testiranih 6500 katalizatorjev. Kot primeren se je izkazal katalizator na osnovi železa. Danes se poleg železovih katalizatorjev uporabljajo tudi katalizatorji na osnovi rutenija, ki jih je razvil Kellogg .

Sinteza amoniaka je bila prva masovna proizvodnja kemikalije pri visokih temperaturah (670-870 K) in tlakih (< 100 bar).

Reakcija pridobivanja amoniaka:



$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} \cdot (p_{\text{H}_2})^3}$$

Proizvodnja zahteva molsko razmerje med dušikom in vodikom 1:3. Vir dušika, je dušik iz zraka. Vir vodika je navadno vodik, ki se pridobiva s parnim reformingom zemeljskega plina, ki mu sledi avtotermni reforming z zrakom (glej: Poenostavljena shema proizvodnje vodika za sintezo amoniaka).

Reakcijo nastanka amoniaka favorizira nizka temperatura in visok tlak.

Pri temperaturah pod 670 K je reakcija zelo počasna (kinetična omejitev).

Tipični obratovalni pogoji so:

- temperatura: 675 K na vstopu v reaktor; 720 - 770 K na izstopu
- tlak: 100 - 250 bar

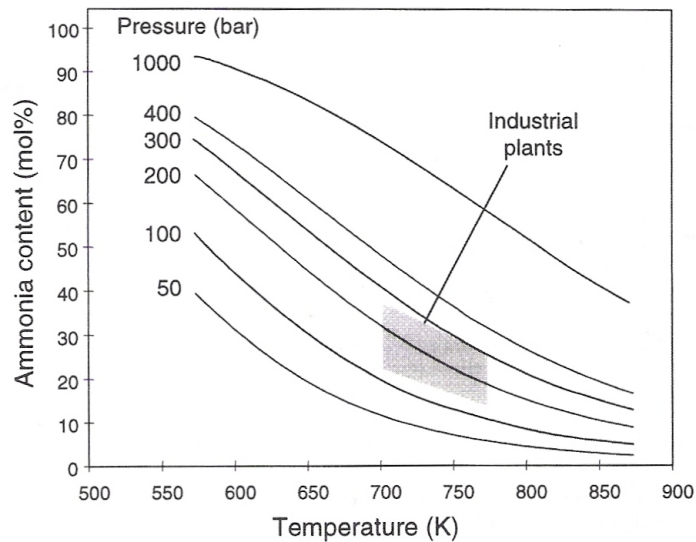


Figure 6.2 Ammonia content (mol%) in equilibrium synthesis gas;  $H_2/N_2 = 3$  mol/mol; based on data from [2].

Slika: Molski delež amoniaka v ravnotežju  $H_2/N_2/NH_3$  [vir 1].

V sintezi amoniaka je ključna kontrola temperature. Ker je reakcija eksotermna, je potrebno odvajanje toplote. V praksi se uporabljata dva načina odvajanja toplote oz. dva osnovna tipa reaktorjev:

1. tip reaktorjev: odvajanje toplote z dodajanjem hladne napajalne zmesi v reaktor na različnih višinah reaktorja oz. katalizatorskega sloja
2. tip reaktorjev: odvajanje toplote med katalizatorskimi sloji s pomočjo toplotnih izmenjevalcev.

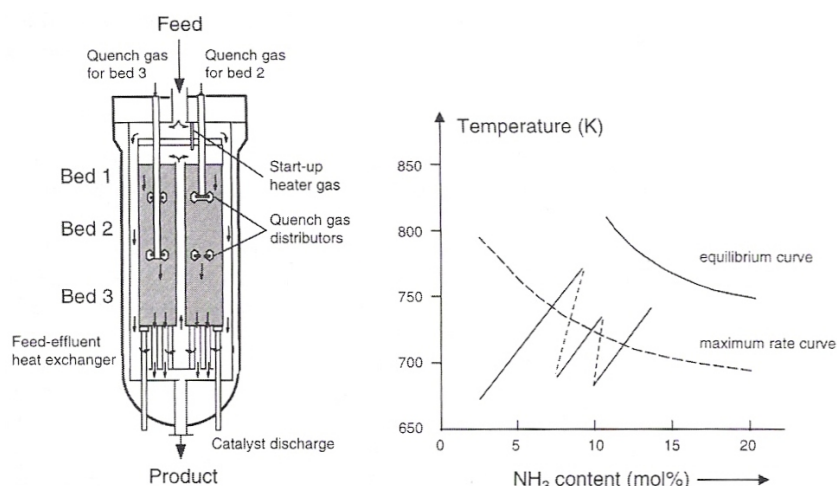


Figure 6.3 ICI quench reactor and temperature–concentration profile.

Slika: Odvajanje toplote z dodajanjem hladne napajalne zmesi v reaktor na različnih višinah reaktorja in temperaturno-koncentracijski profil v reaktorju [vir 1].

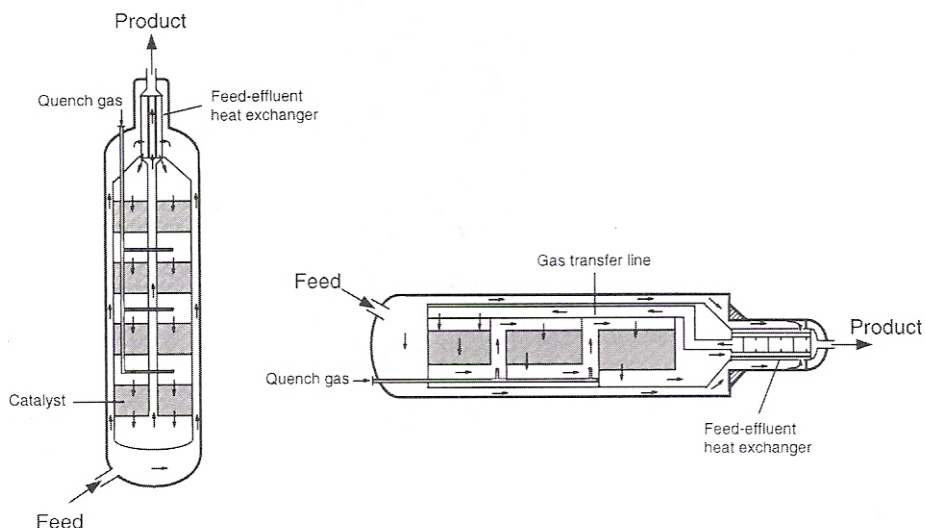


Figure 6.4 Kellogg vertical (left) and Kellogg horizontal quench reactor.

Slika: Reaktor z dodajanjem hladne napajalne zmesi v reaktor med sloji katalizatorja [vir 1].

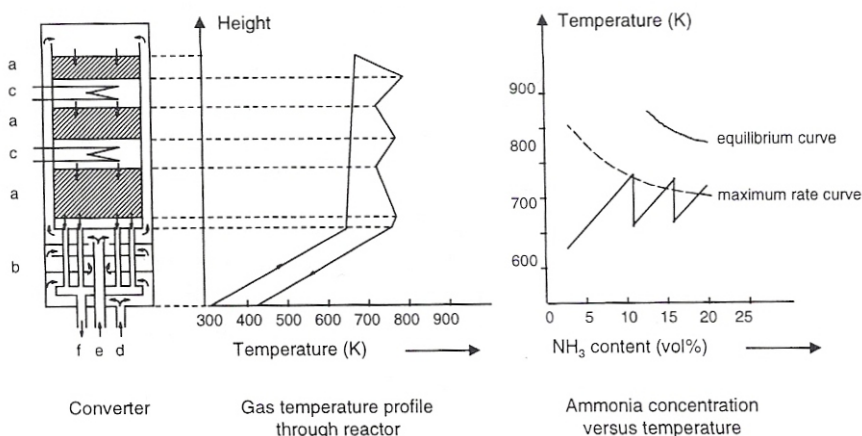


Figure 6.6 Multi-bed converter with indirect cooling: (a) catalyst, (b) feed-effluent heat exchanger, (c) cooling section, (d) feed, (e) cold bypass, (f) product [1,2].

Slika: Odvajanje toplote s toplotnimi izmenjevalci na različnih višinah reaktorja in temperaturno-koncentracijski profil v reaktorju [vir 1].

Reaktor zapušča tipično zmes  $H_2$ ,  $N_2$  in  $NH_3$ . Tipično je konverzija reaktantov pri enem prehodu skozi reaktor med 20 in 30 %. Zato je v procesu nameščen kondenzator (ali več kondenzatorjev), v katerih amoniak kondenzira, vodik in dušik pa se vračata v proces. Mogočih je več načinov izvedbe recikelnih zank.

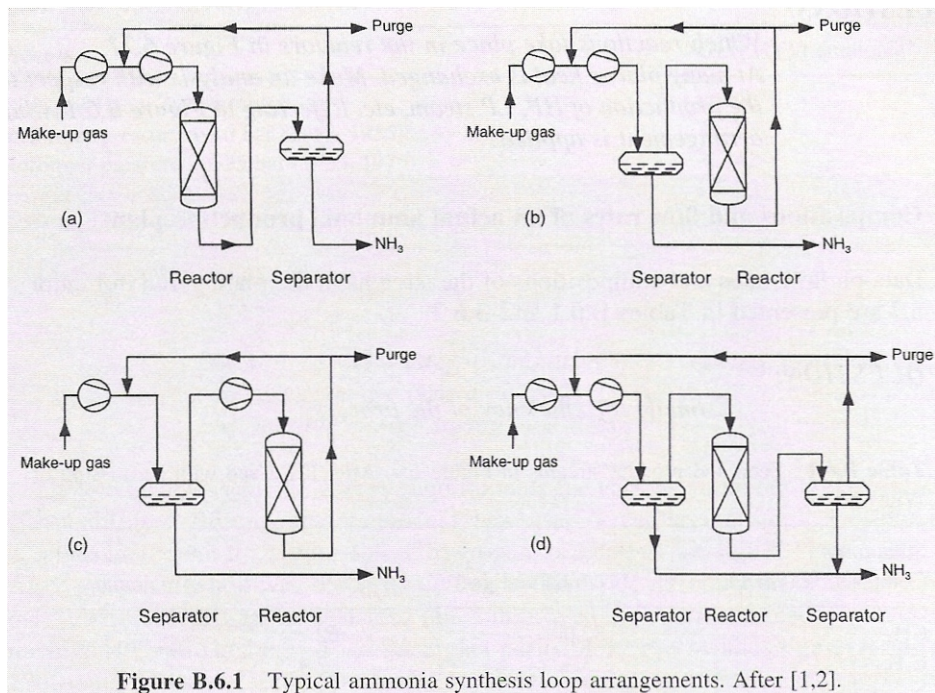


Figure B.6.1 Typical ammonia synthesis loop arrangements. After [1,2].

Slika: Tipične recikelne zanke v sintezi amoniaka [vir 1].

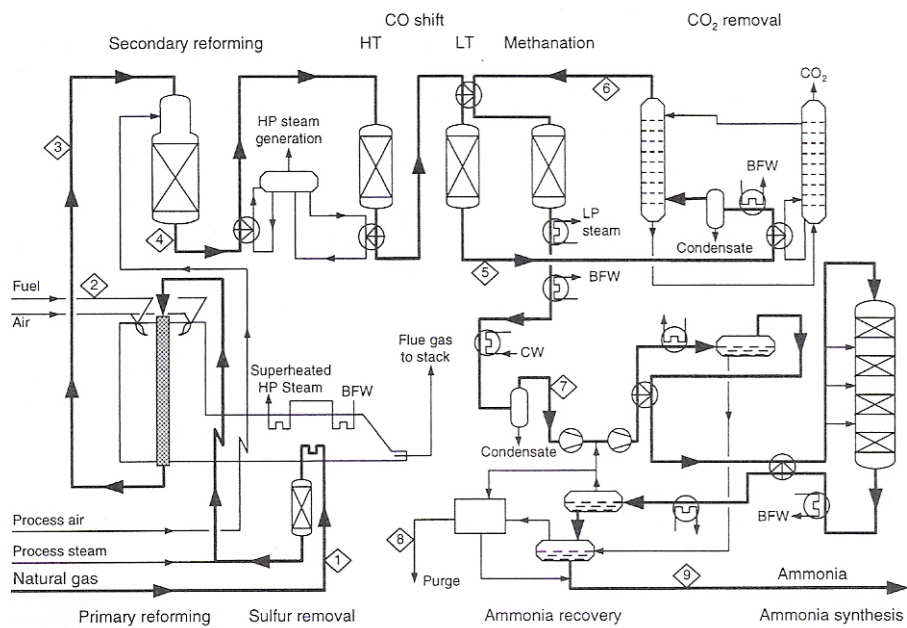


Figure 6.7 Flow scheme of an integrated ammonia plant. After [2]. Used with permission of Wiley-VCH

Slika: Procesna shema za sintezo amoniaka iz zemeljskega plina [vir 1].

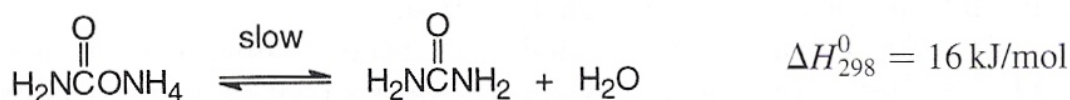
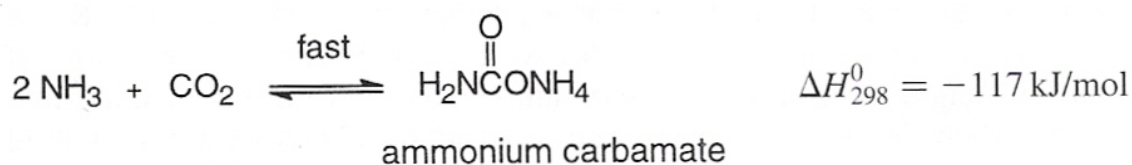
## PROIZVODNJA SEČNINE

Sečnina se proizvaja z reakcijo amoniaka in ogljikovega dioksida.

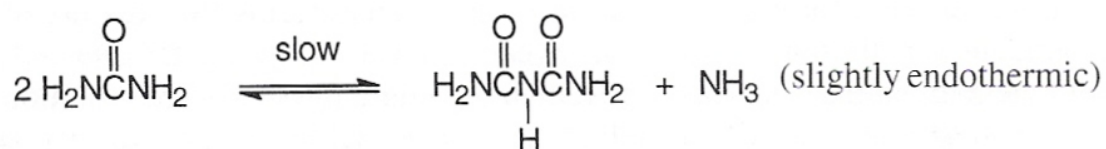
Sečnina nastaja preko dveh ne-katalitskih ravnotežnih reakcij. V prvi reakciji, ki je eksotermna, nastaja amonijev karbamat (tekoč pri reakcijskih pogojih, trden pri standardnih pogojih). V drugi reakciji, ki je endotermna, iz karbamata nastaja sečnina. Celokupna reakcija nastanka sečnine je eksotermna, saj se v prvi reakciji sprosti več toplote, kot se je porabi v drugi reakciji.

Stranska reakcija je reakcija nastanka biureta, ki se ji je potrebno v čim večji meri izogniti, saj močno vpliva na izkoristek.

Reakcije [vir 1]:



The most important side reaction is the formation of biuret:



Konverzija ogljikovega dioksida in izkoristek reakcije (mol proizvedene sečnine na mol napajalne zmesi) v odvisnosti od temperature najprej naraščata in nato padata. Maksimalna konverzija in izkoristek se dosežeta pri 450 - 480 K.

Idealno molsko razmerje  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  za čim višji izkoristek reakcije je malo nad stehiometričnim razmerjem (2:1).

Prisotnost vode ima negativen učinek na konverzijo reaktantov in nastanek sečnine.

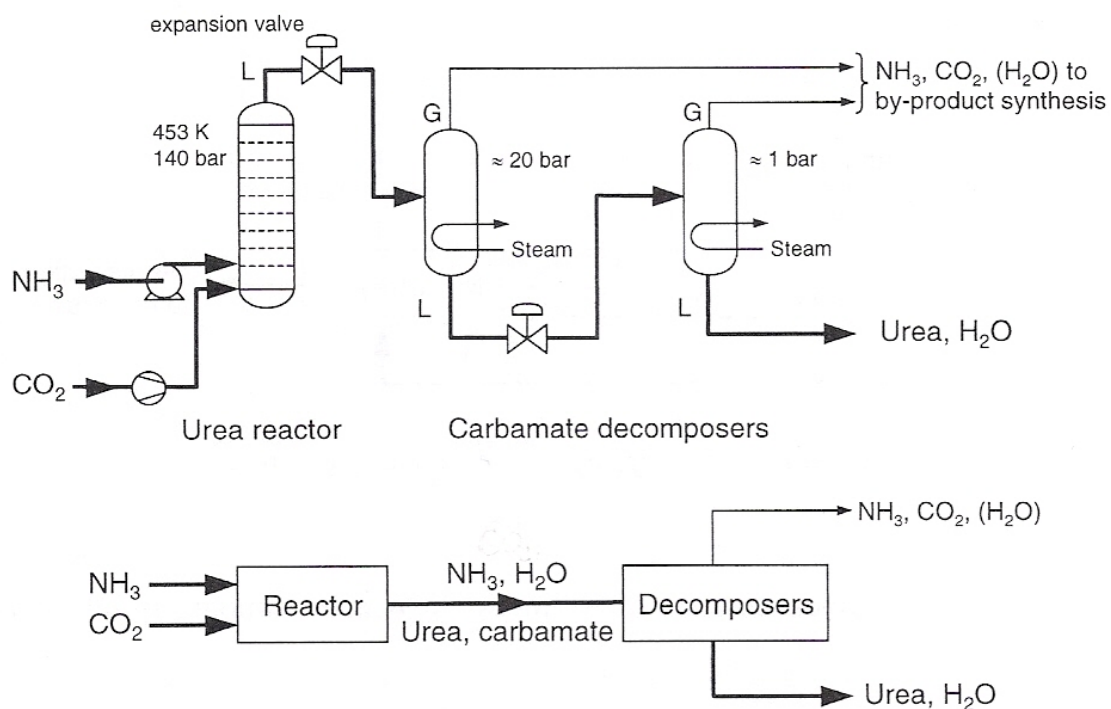
Reakcija nastanka karbamata je bistveno hitrejša kot reakcija nastanka sečnine. Hitrosti reakcij naraščata s temperaturo. Za dovolj visoko hitrost reakcije nastanka sečnine so potrebne temperature nad 420 K. Pri tako visokih temperaturah pa so potrebni visoki tlaki (nad 130 bar), da se prepreči razpad karbamata na  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$ .

Pri ekonomsko in tehnično sprejemljivih pogojih, je konverzija reaktantov do sečnine med 50 in 75 %. Pomeni, da izstopni tok iz reaktorja vsebuje znatne količine karbamata. Potrebna je separacija sečnine od karbamata z znižanjem tlaka ali pa s "stripping"-om.

Separacijo sečnine od karbamata se na konvencionalen način izvede z **znižanjem tlaka** (ekspanzija) izstopnega toka iz reaktorja. Pri znižanem tlaku karbamat razpade na  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$ . Po ekspanziji je tekoča faza 80 % raztopina sečnine. Sečnina je relativno dobro stabilna in tudi pri visokih temperaturah, če so zadrževalni časi dovolj kratki - ne zreagira do karbamata v znatnih količinah.

Ključni izziv pri načrtovanju proizvodnje sečnine je učinkovito ravnanje s plini, ki nastajajo z razpadom karbamata. Glavni problem pri tem je, da pri nižjih temperaturah iz sečnine nastajajo stranski produkti, kot je biruet. Mogočih je več pristopov oz. procesov, ki se delijo na procese z enkratnim preходом skozi reaktor in na procese s totalnim reciklom.

Pri **procesih z enkratnim preходом** skozi reaktor se nezreagirani reaktanti uporabljajo za sintezo sekundarnih produktov, kot sta amonijev nitrat in dušikova kislina.



**Figure 6.8** Once-through process for urea production; L, liquid; G, gas.

Slika: Procesi z enkratnim preходом skozi reaktor [vir 1]

Pri **procesih s totalnim reciklom** se stranski produkti ne proizvajajo. Nezreagirana  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$  se z recikli vračata v proces.

Recikliranje v tem primeru ni preprosto, ker:

- pred vračanjem plina v reaktor je potrebna njegova kompresija ( $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$ ). Pri tem nastane tekoči karbamat (ali trden karbamat pri nizki temperaturi), kar moti delovanje kompresorjev.
- če v procesu nastanejo znatne količine birueta,  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$  nista več v stehiometričnem razmerju.



Mogoča sta dva načina recikliranja.

Prva možnost je separacija plina in ločeno recikliranje  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$ . To se izvede z absorpcijo in desorbcijo  $\text{NH}_3$  ali  $\text{CO}_2$ .  $\text{NH}_3$  se absorbira v kisljih topilih, kot je amonijev nitrat,  $\text{CO}_2$  pa v bazičnih topilih, kot so vodni amini.

Druga možnost, če sta plina v stehiometričnem razmerju, je kondenzacija plinov in njihovo recikliranje v tekoči fazi.

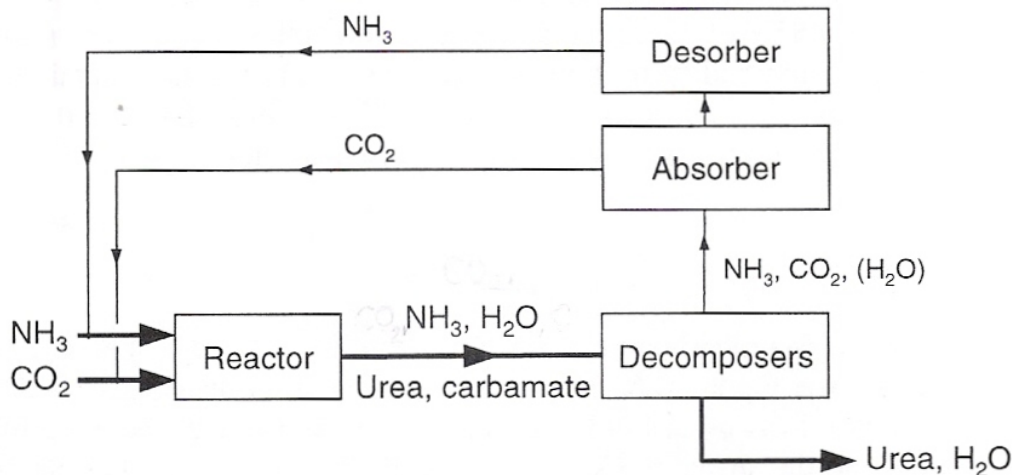


Figure 6.9 Total recycle process for urea production – recycle of separated  $\text{NH}_3$  and  $\text{CO}_2$ .

Slika: Proces z ločenim reciklom  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$  [vir 1]

Za separacijo sečnine in karbamata se lahko poleg znižanja tlaka uporabi tudi "**stripping**" proces, saj ne samo znižanje tlaka, ampak tudi znižanje koncentracije  $\text{NH}_3$  ali  $\text{CO}_2$  v raztopini, ki zapušča reaktor, povzroči razpad karbamata na  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$ . S strippingom se s protitočnim plinom iz tekoče faze izganja hlapno komponento. Stripping raztopine, ki zapušča reaktor, se lahko izvede z  $\text{NH}_3$  ali  $\text{CO}_2$ , pri tem se iz raztopine izganja  $\text{CO}_2$  ali  $\text{NH}_3$ .

$\text{CO}_2$  stripping proces:  $\text{CO}_2$  kontaktira izstopni tok iz reaktorja za sintezo sečnine na stripping koloni. Nezreagirani  $\text{NH}_3$  se izganja iz raztopine, kar povzroča razpad karbamata. Plini, ki zapuščajo stripping kolono, se vodijo na kondenzator, kjer se naravna razmerje  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  s pomočjo svežega toka  $\text{NH}_3$ . Tok z ustreznim  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  razmerjem se nato vodi v reaktor.

Na stripping koloni se odstrani okoli 85 % karbamata. Preostanek se ga odstrani z ekspanzijo.

Prednost separacije s strippingom je, da se nezreagirani reaktanti reciklirajo v plinski fazi.

Produkt je vodna raztopina sečnine. Navadno se sečnina prodaja v granulah, zato se raztopina vodi na uparjalnike in na razpršilni sušilnik.

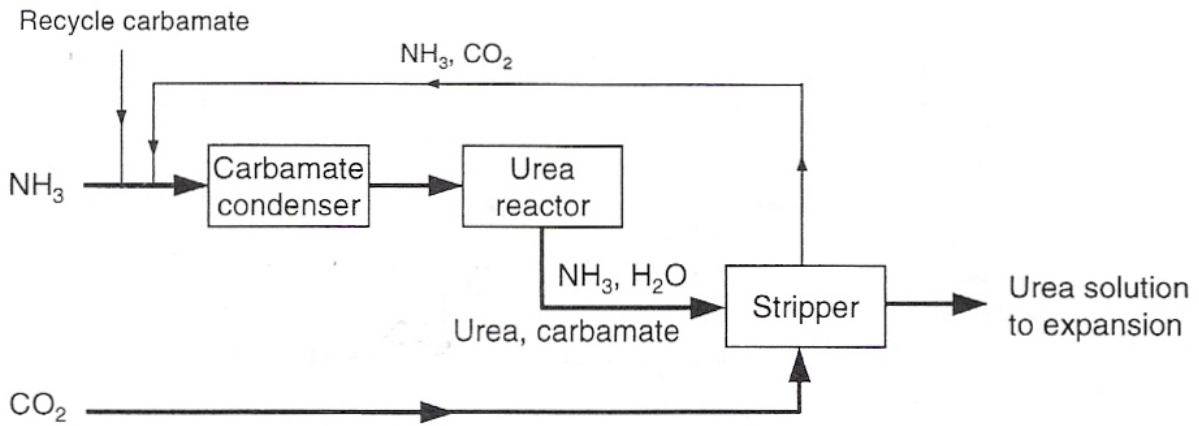


Figure 6.10 CO<sub>2</sub> stripping process for urea production.

Slika: Proces s strippingom, ločenim reciklom NH<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> ter ekspanzijo [vir 1]

### Stripper

The stripper in the Stamicarbon urea process is a falling-film type shell and tube heat exchanger (see Figure B.6.3). The reactor effluent is distributed over the stripper tubes and flows downward as a thin film on the inner walls of the tubes counter-current to the stripping CO<sub>2</sub>, which enters the tubes at the bottom. The tubes are externally heated by steam flowing at the shell side of the heat exchanger.

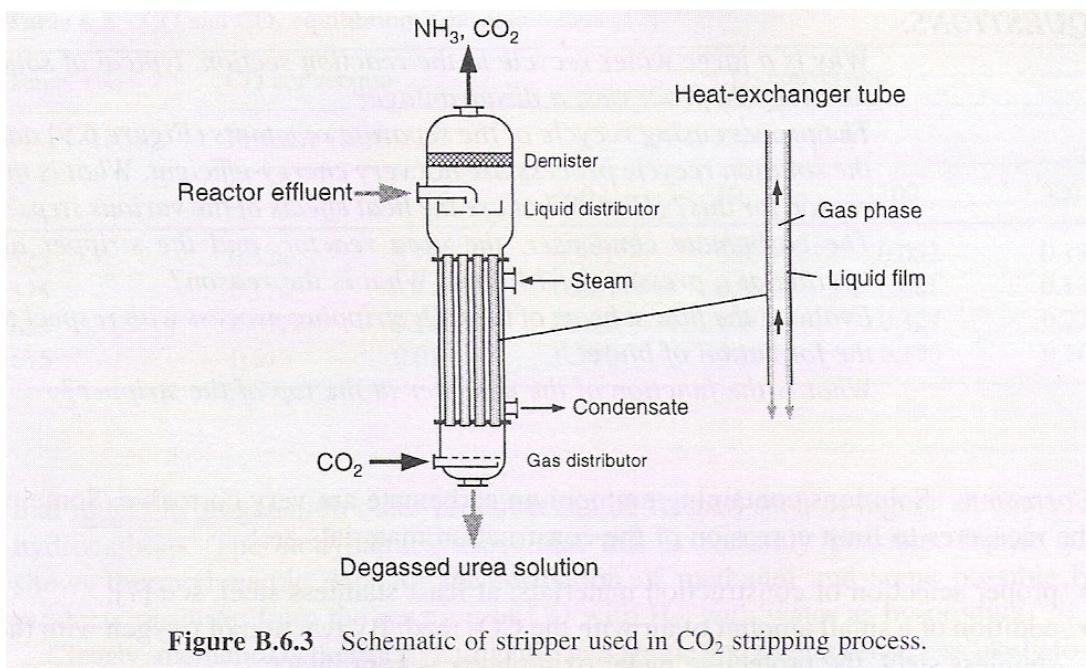
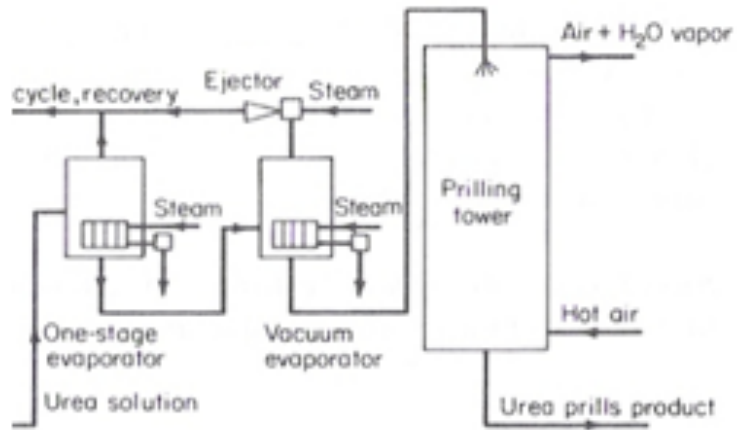


Figure B.6.3 Schematic of stripper used in CO<sub>2</sub> stripping process.

Slika: Stripping kolona [vir 1]





Slika: Uparjanje in sušenje [vir 2]



Slika: Sečnina v granulah

## PROIZVODNJA METANOLA

Metanol se proizvaja v prisotnosti katalizatorja iz sinteznega plina ( $H_2/CO/CO_2$ ), ki se za namen sinteze metanola pridobiva predvsem s parnim reformingom.

Glavni reakciji pridobivanja metanola sta:



Poteka tudi reakcija prenosa vode:



Tabela: Tipični ravnotežni podatki za reakcije nastanka metanola

**Table 6.3** CO and CO<sub>2</sub> equilibrium conversion data [12]

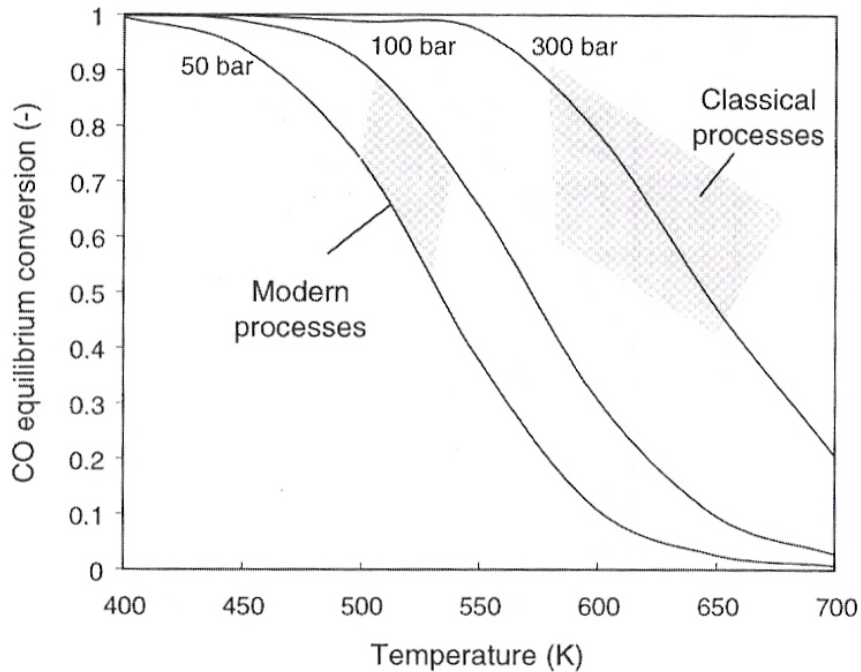
Temp. (K)	CO conversion			CO <sub>2</sub> conversion		
	Pressure (bar)			Pressure (bar)		
	50	100	300	10	100	300
525	0.524	0.769	0.951	0.035	0.052	0.189
575	0.174	0.440	0.825	0.064	0.081	0.187
625	0.027	0.145	0.600	0.100	0.127	0.223
675	0.015	0.017	0.310	0.168	0.186	0.260

Reakcijo favorizira nizka temperatura in visok tlak.  $K_p$  pada s temperaturo. Konverzija CO<sub>2</sub> s temperaturo narašča zaradi reakcije prenosa vode.

Pri hidrogenaciji CO poleg metanola nastajajo še drugi produkti, kot so višji alkoholi in ogljikovodiki. Zato je pri sintezi metanola ključna izbira katalizatorja z optimalno selektivnostjo. Danes se uporabljajo Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorji s selektivnostjo za metanol nad 99 %.

V preteklosti so se uporabljali katalizatorji (ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ki so aktivni pri visokih temperaturah. Zato se je moral proces sinteze metanola voditi pri visokih tlakih (250 - 350 bar). Drugi poznani katalizatorji so bili preobčutljivi na nečistoče, kot je žveplo, ki so bile prisotne v sinteznem plinu.

Danes se z modernimi procesi proizvaja zelo čist sintezni plin in je uporaba zelo učinkovitih katalizatorjev, ki delujejo pri nižjih temperaturah, mogoča. Razvil se je proces sinteze metanola pri nizkih tlakih.



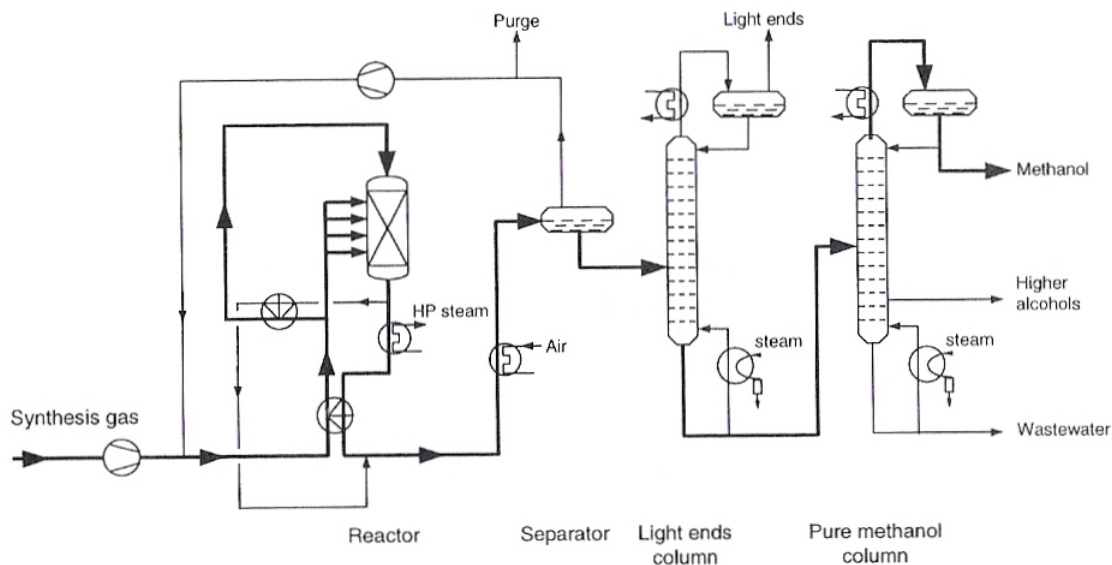
**Figure 6.12** Equilibrium CO conversion to methanol; feed  $H_2/CO = 2$ .

Slika: Ravnotežna konverzija CO v metanol pri različnih temperaturah in tlakah

Optimalno molsko razmerje  $H_2/CO$  sinteznega plina za proizvodnjo metanola je 2. Dodatki  $CO_2$  (okoli 5 %) izboljšajo aktivnost katalizatorja. Pri nižjem molskem razmerju  $H_2/CO$  nastaja več stranskih produktov, pri višjem pa ostaja  $H_2$ .

Pri sintezi metanola iz sinteznega plina iz metana je  $H_2$  v prebitku. Zato se razmerje  $H_2/CO$  naravna na želeno vrednost z uporabo odvečnega vodika kot gorivo ali pa z dodajanjem ogljikovih oksidov. Ogljikove okside se dodaja na dva načina. Prvi način je dodajanje  $CO_2$  v reformer ali pa v surovi sintezni plin. Druga možnost je uporaba autotermnega reforminga za parnim reformingom.

Sodobni procesi sinteze metanola so nizko-tlačni procesi. Med seboj se razlikujejo po vrsti uporabljenih reaktorjev oz. po načinu odvajanja toplote iz reaktorja.



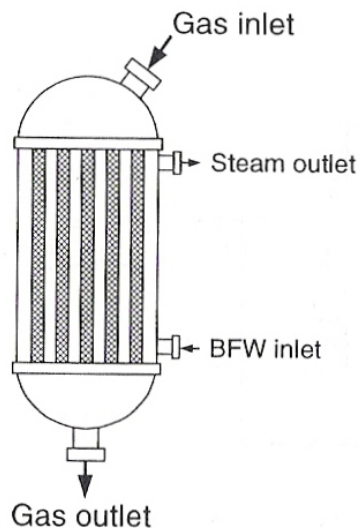
**Figure 6.14** Flow scheme of the ICI low-pressure methanol process.

Slika: Procesna shema ICI procesa pri nizkih tlakih [vir 1]

V ICI procesu se uporablja adiabatni reaktor z enim katalizatorskim slojem. Ker se pri reakciji toplota sprošča, je potrebno reaktor hladiti. Reaktor se hladi z dodajanjem hladnih plinastih reaktantov na različnih višinah katalizatorskega sloja (glej proizvodnja amoniaka). Samo 40 % reaktantov se pred vstopom v reaktor segreje. 60 % reaktantov se uporablja tudi kot hladilni plin. Izstopni tok iz reaktorja se najprej ohladi (na toplotnih izmenjevalcih s hladno napajalno zmesjo in vodo za generacijo pare) in nato vodi na zračno hlajen izmenjevalec, kjer metanol in voda kondenzirata. Separacija plin/tekoče poteče v tlačni posodi. Plini se z reciklom vračajo v napajalno zmes. Metanol, ki izstopa iz tlačne posode, se vodi na dve koloni, kjer se prečisti. V prvi koloni se iz produkta odstranjujejo plini in lahkohlapne nečistoče, na drugi koloni pa se odstranjujejo težje hlapni alkoholi in voda.

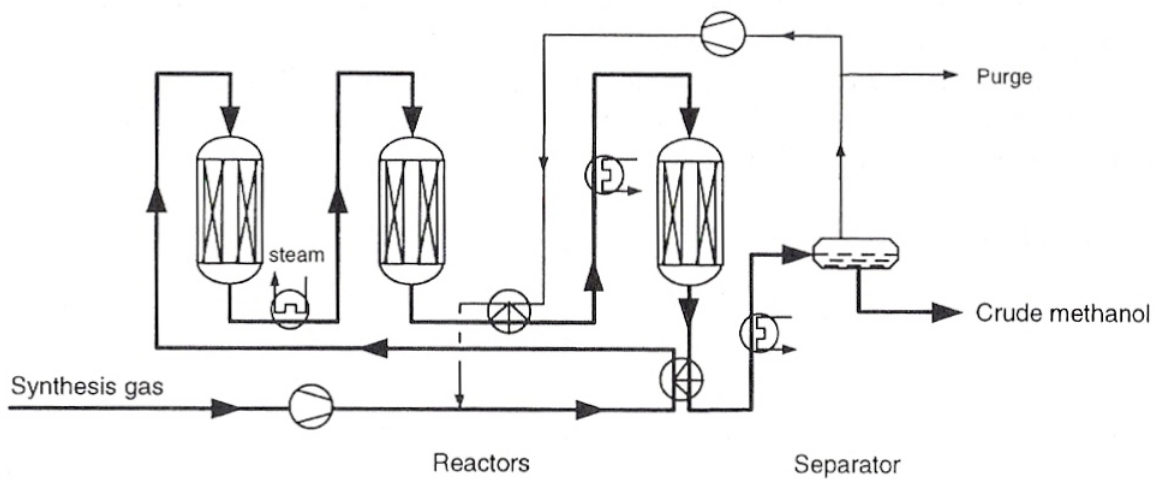
Lurgi proces je podoben ICI procesu. Procesna se razlikujeta v vrsti uporabljenega reaktorja. V Lurgi procesu je uporabljen reaktor s cevmi, v katerih je katalizatorski sloj. Hlajen je z vrelo vodo. Pri reakciji se sproščena toplota uporablja direktno za generacijo pare.

V Haldor Topsøe procesu se uporablja več zaporedno vezanih adiabatnih reaktorjev, med katerimi so nameščeni toplotni izmenjevalci za odvajanje sproščene reakcijske toplote. sintezni plin potuje čez sloj katalizatorja v radialni smeri, kar zmanjša padec tlaka v reaktorju v primerjavi z aksialnim tokom skozi sloj.



**Figure 6.15** Schematic of Lurgi reactor for methanol production.

Slika: Lurgi reaktor za sintezo metanola [vir 1]



**Figure 6.16** Flow scheme of the reaction section of the Haldor Topsøe methanol process.

Slika: Procesna shema Haldor Topsøe procesa [vir 1]

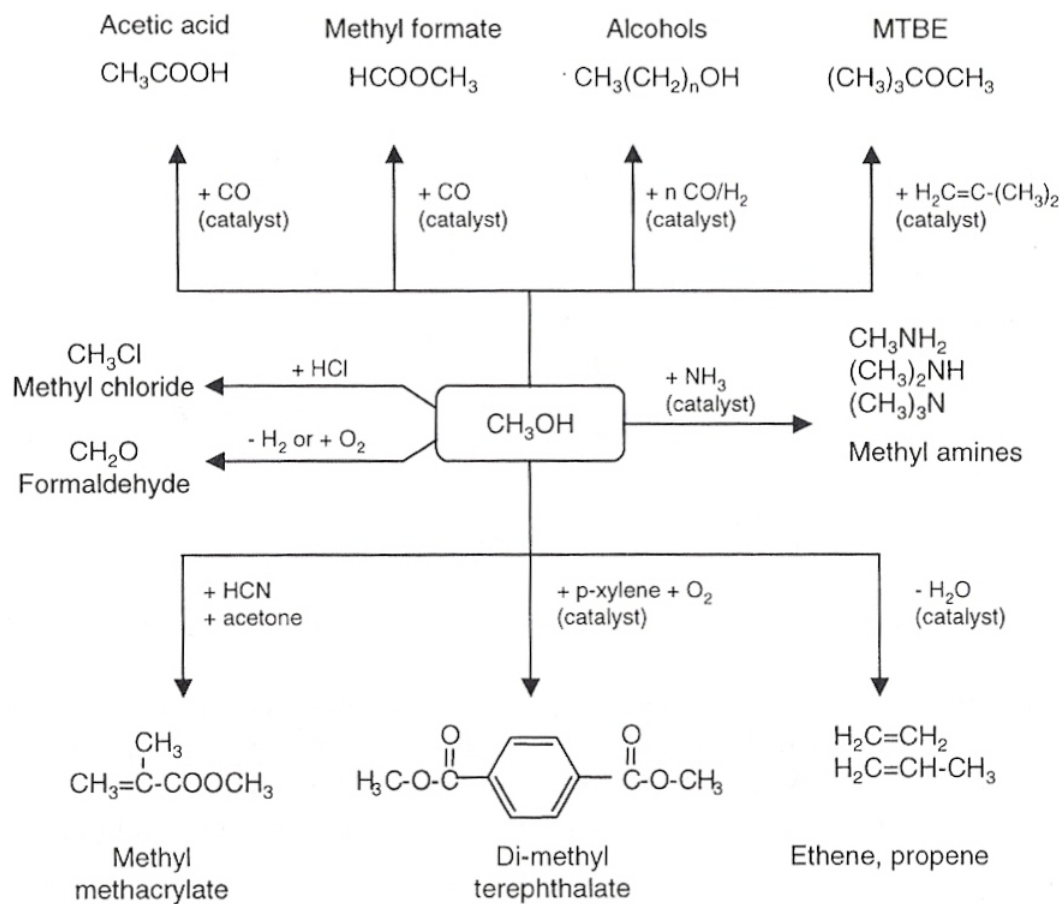
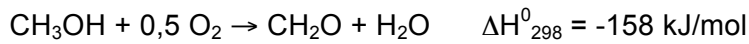


Figure 6.17 Methanol as base chemical.

Slika: Metanol kot osnovna kemikalija [vir 1]

## PROIZVODNJA FORMALDEHIDA

Okoli 25 % proizvedenega metanola se porabi za proizvodnjo formaldehida, ki se pridobiva po reakcijah:



Prva reakcija je dehidrogenacija metanola in je reverzibilna in endotermna. Druga reakcija je parcialna oksidacija metanola in je ireverzibilna in eksotermna. Pri sintezi formaldehida potekajo številne stranske reakcije.

V industriji dehidrogenacija in parcialna oksidacija potekata v istem reaktorju. Reakcijska toplota sproščena pri parcialni oksidaciji se porablja za dehidrogenacijo. Uporablja se Ag-katalizator.

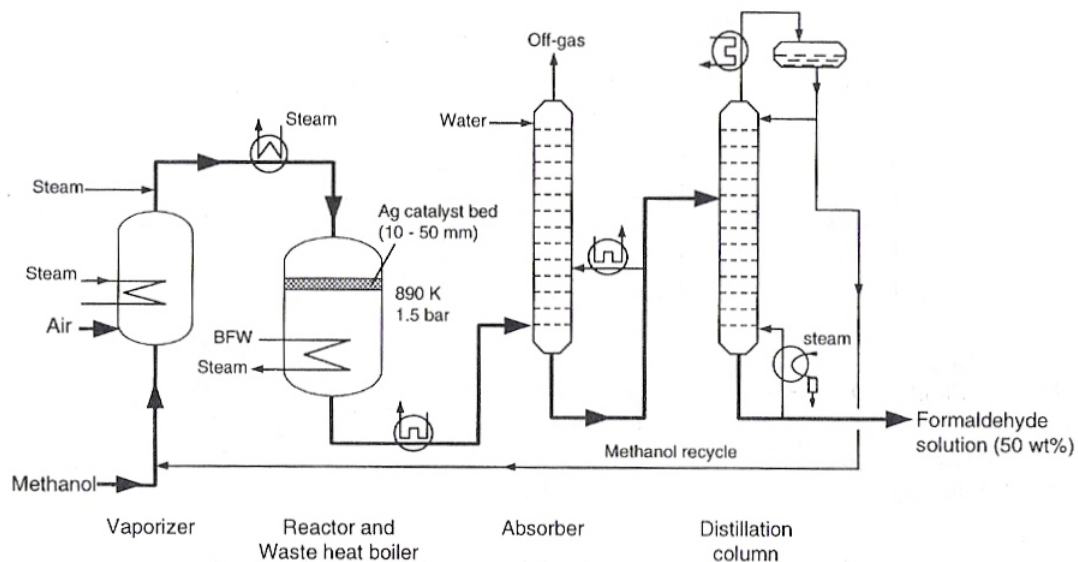


Figure 6.18 Flow scheme of typical formaldehyde process using a silver catalyst [22–24].

Slika: Procesna shema proizvodnje formaldehida z uporabo Ag-katalizatorja [vir 1]

Metanol se najprej uplini. Doda se mu zrak (pri tem mora biti mešanica zrak/metanol izven eksplozivnih meja). Rezultirajoči plinski zmesi se doda para. Nato se mešanica plinov segreje na reakcijsko temperaturo. Reakcija poteka na plitvem sloju Ag katalizatorja. Plinski produkti se takoj po izstopu iz reaktorja ohladijo (toplota se porabi za generacijo pare). Po dodatnem hlajenju se plini vodijo na absorbcijo, kjer se formaldehid absorbira v vodi. Na vrhu absorpcijske kolone izstopa vodik. Raztopina formaldehida gre na destilacijsko kolono, na dnu katere izstopa 40-65 % raztopina formaldehida. Na vrhu kolono zapušča nezreagirani metanol, ki se vrača v proces.

Ker je celokupna reakcija eksotermna, čeprav se del sproščene toplote porablja za dehidrogenacijo, in ker poteka pri adiabatnih pogojih, je kontrola temperature zelo

pomembna. Dobro kontrolo temperature se dosega z uporabo presežnega metanola, ki se reciklira, in z dodatkom pare k napajalni zmesi.

Enako pomemben industrijski postopek, kot je zgoraj opisani, je proces, ki temelji izključno na reakciji parcialne oksidacije metanola, pri katerem se uporabljajo metal-oksidni katalizatorji. Ta proces poteka s presežnim zrakom. V tem primeru destilacija za odstranjevanje metanola ni potrebna, saj je konverzija metanola v prisotnosti prebitnega kisika čez 99 %.

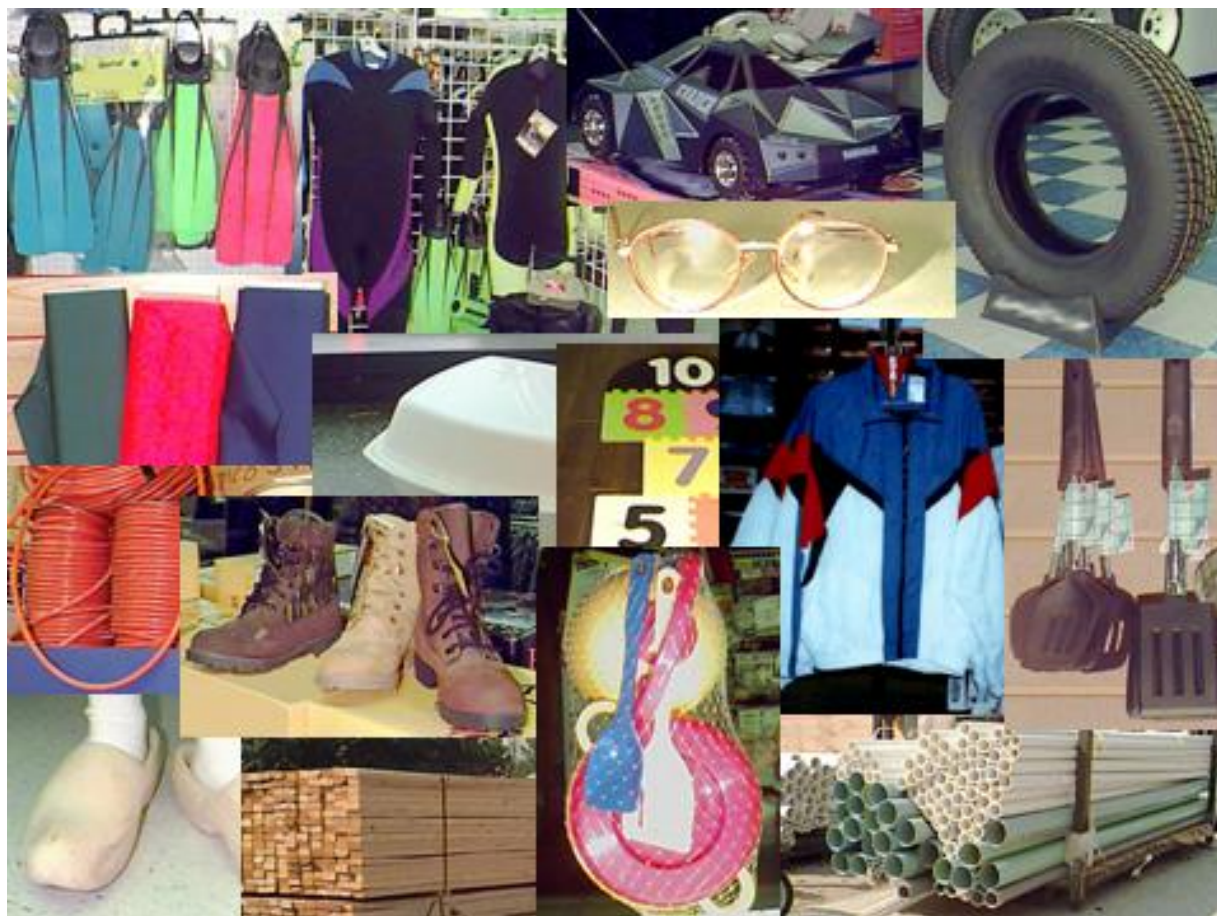


## POLIMERIZACIJE IN POLIMERI

### Uvod

- Dolgo (do začetka 20. stoletja) kemiki niso verjeli, da se lahko majhne molekule kemijsko povezujejo v velike molekule. Mislili so, da se majhne molekule med seboj lahko povezujejo samo s sekundarnimi vezmi (interakcije oz. fizikalne sile) v večje skupke.
- **Šved Brazelius (1833)** poimenuje polimere snovi, ki jih ni mogoče prekristalizirati, ker nastane lepljiva masa, ali pa se talijo v širokem temperaturnem območju.
- **Nemec Staudinger (1924)** uvede pojem makromolekule in postavi teorijo o polimerih kot visokomolekularnih spojinah, ki nastanejo iz velikega števila nizkomolekularnih spojin (monomerov) s kemijskim povezovanjem s kovalentnimi vezmi. Za svoje delo je leta 1953 prejel Nobelovo nagrado.
- **Naravni polimeri**, kot so polisaharidi (škrob, celuloza), proteini, peptidi, encimi, polipeptidi (volna, svila, usnje), les (kompozit celuloznih vlaken in zamreženega lignina kot veziva, mehčalo je voda), naravni kavčuk, naravne smole itd.
- **Modificirani naravni polimeri**, so se pojavili v 19. stoletju. Z nitriranjem in acetiliranjem celuloze so dobili nitrocelulozo (eksploziv) ali acetat celuloze (uporaba za vlakna). Celuloid je nitroceluloza, omehčana s kafro. Usnje, ki ga dobimo s strojenjem živalskih kož, je prvi poznani modificirani naravni polimer.
- **Sintetični (umetni) polimeri** so rezultat raziskav kemikov v 19. in 20. stoletju. Njihova komercializacija se je začela z izumom vulkanizacije naravnega kavčuka (Goodyear, 1839). Prvi industrijski polimer je bakelit. Razcvet polimerne industrije pa se je zgodil pred in po 2. svetovni vojni. Sintetične polimere množično uporabljamo nekaj desetletij.
- Za polimere je značilna velika raznolikost lastnosti: različne gostote, različne mehanske lastnosti, različne odpornosti proti toploti in drugim dejavnikom.
- Polimerne materiale v vsakdanjem življenju srečujemo pod imenom **plastika** ali plastični materiali (*plastein* = grško oblikovati, ponazarja enostavno predelavo in oblikovanje). Uporabljajo se za različne namene na vseh področjih človekovega udejstvovanja. Zamenjujejo klasične materiale (kovina, les, steklo).
- Prednosti polimernih materialov pred "klasičnimi" materiali so: nizka gostota (okrog  $1000 \text{ kg/m}^3$ ), elektroizolacijske lastnosti, nizka toplotna prevodnost, odpornost proti raznim vplivom (ni jih potrebno korozijsko zaščititi), lažja predelava (injekcijsko stiskanje, ekstrudiranje, vlečenje) s širokimi možnostmi pri oblikovanju, krajši čas izdelave, manjša poraba energije na enoto proizvoda, možnost recikliranja, cenenost,... Pomanjkljivosti polimernih materialov pa so največkrat: gorljivost, slabša toplotna obstojnost, nagnjenost k degradaciji ali krhkost.
- V prihodnosti bo trend zamenjave klasičnih materialov s polimernimi še bolj izrazit, saj bomo znali načrtovati lastnosti polimerov in polimernih materialov ter jih prirediti za izbrani namen uporabe.
- V preteklosti je razvoj na področju polimernih materialov temeljil predvsem na sintezi novih polimerov. Danes gre razvoj v smeri izboljšanja lastnosti poznanih polimerov.

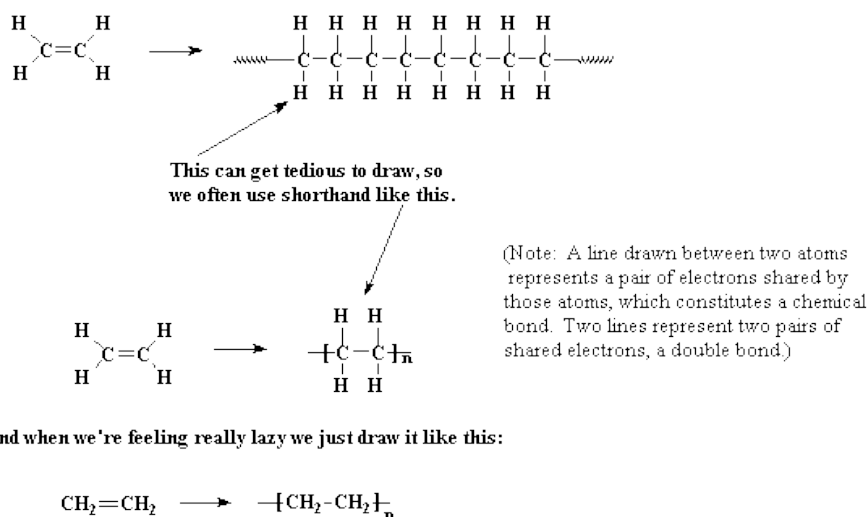
Optimizirajo se postopki sinteze. Pripravljajo se nove polimerne mešanice. V zadnjem desetletju pa se velika pozornost posveča razvoju polimernih nanokompozitov.



Slika: Polimerni materiali

## Osnovni pojmi

- **Polimeri** (*poli* – grško mnogo, *meros* – grško delci) so makromolekule, ki jih sestavlja veliko število istovrstnih ponavljajočih se (oz. monomernih) enot z nizko molsko maso.
- **Makromolekule** (*makros* – grško velik, *molecula* – latinsko majhna masa) so velike molekule, ki jih sestavlja veliko število atomov. Izraza polimer in makromolekula se pogosto uporabljata enakovredno.
- **Monomeri** (*mono* – grško en) so spojine nizke molske mase z reaktivnimi skupinami, ki sestavljajo polimer. Monomere pridobivamo iz nafte, zemeljskega plina, premoga, rastlinskega olja, itd..
- **Polimerizacija** je kemijska reakcija, pri kateri se monomeri med seboj povežejo v polimerne verige s kovalentnimi kemijskimi vezmi.
- **Verižna polimerizacija** je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri, ki imajo nenasičene dvojne ali trojne vezi. Reaktivne skupine monomerov so nenasičene dvojne ali trojne vezi.



Slika: Z verižno polimerizacijo etilena (etena) dobimo polietilen (polieten)

Pri verižni polimerizaciji (POLIADICIJA) aktivno mesto na koncu verige reagira z nenasičeno molekulo monomera tako, da se po reakciji aktivno mesto na koncu verige obnovi.

Aktivna mesta  $R^\bullet$  so lahko:

- PROSTI RADIKAL (nevezani elektron) pri polimerizaciji s prostimi radikali
- KARBOANION pri anionski polimerizaciji
- KARBOKATION pri kationski polimerizaciji
- KOORDINATIVNA VEZ S KOVINAMI PREHODA pri koordinativnih polimerizacijah.

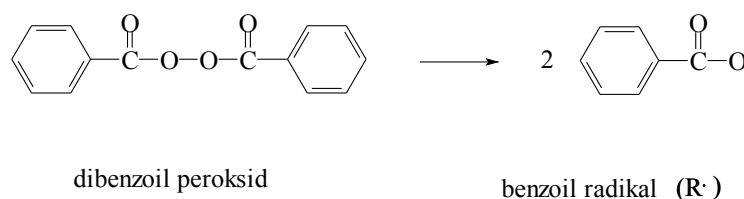
INICIATORJI so spojine, ki sprožijo polimerizacijo.

Pri verižni polimerizaciji sočasno poteka več reakcij:

- INICIACIJA ALI ZAČETEK: nastanek aktivnega mesta na molekuli monomera
- PROPAGACIJA ALI RAST VERIGE: z adicijo monomernih enot na aktivno mesto polimerna veriga raste
- TERMINACIJA ALI ZAKLJUČEK: rast verige se zaključi, aktivnega mesta ni več. Deaktivacija aktivnega centra poteka pri različnih verižnih polimerizacijah različno.
- REAKCIJE PRENOSA: aktivno mesto se premakne z makromolekule (s tem se zaključi rast verige) na drugo molekulo, ki je lahko monomer, topilo, polimerna molekula, iniciator,... Če se aktivno mesto prenese na polimerno verigo, se lahko njena rast ponovno začne.

## Primer: Verižna radikalska polimerizacija vinilacetata. Iniciator je dibenzoil peroksid.

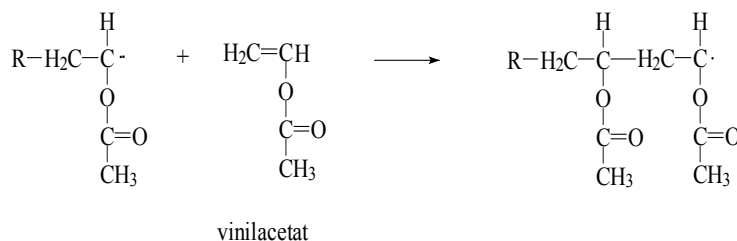
Termični razpad  
iniciatorja na  
radikale –  
disociacija  
iniciatorja



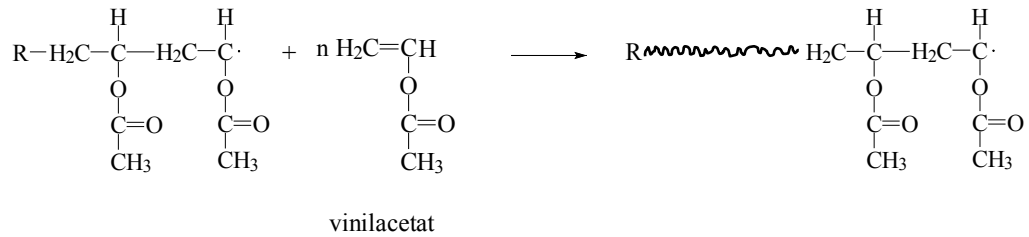
Iniciacija –  
nastanek  
aktivnega mesta  
(radikala) na  
monomeru



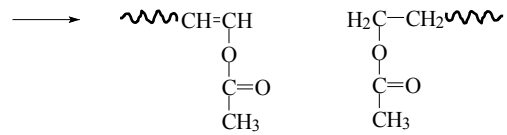
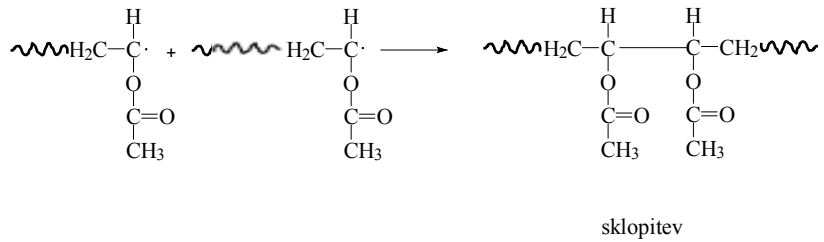
Propagacija –  
dodajanje novih  
monomernih enot  
na aktivno  
mesto



## Propagacija



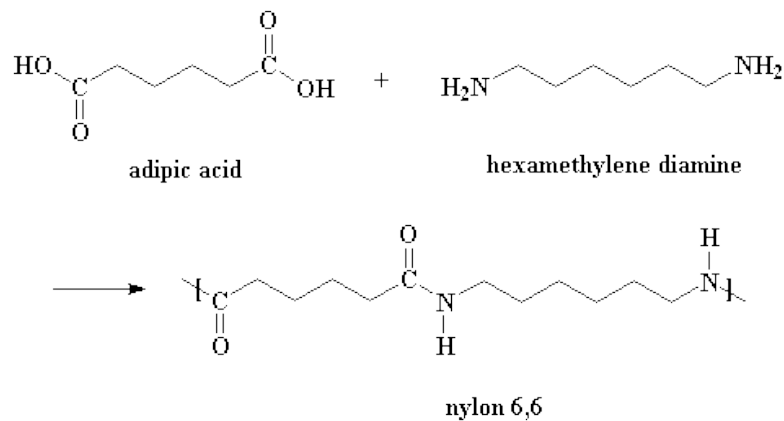
Terminacija – zaključek rasti verige s kombinacijo in disproporcionacijo. Aktivnega mesta po terminaciji ni več.



disproporcionacija

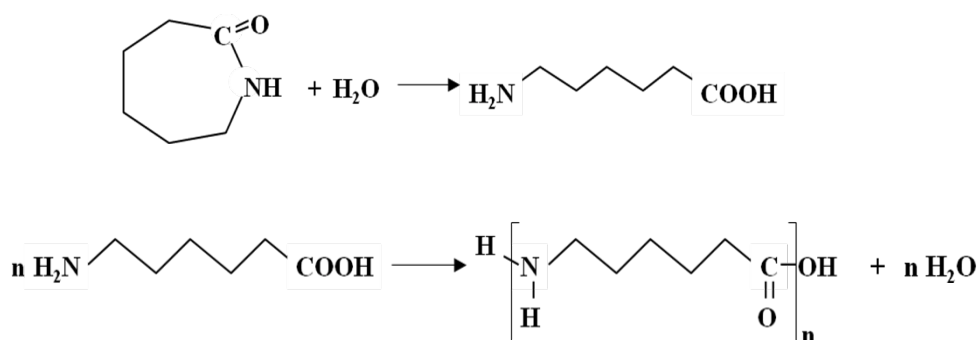
- **Stopenjska polimerizacija** je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri, ki imajo funkcionalne skupine (npr.: -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NCO, ...). Pri polimerizaciji funkcionalne skupine reagirajo med seboj. Glede na funkcionalne skupine, ki jih monomeri vsebujejo poznamo dva primera:

- primer 1: V polimerizaciji lahko sodelujta dva različna monomera, ki imata različne funkcionalne skupine (vsaj dve funkcionalni skupini: dvo- ali večfunkcionalni monomeri). Funkcionalne skupine iz monomera A reagirajo s funkcionalnimi skupinami iz monomera B.



Slika: Sinteza Nylona 6,6 (poliamid 6,6) iz adipinske kisline in heksametilen diamina

- primer 2: V polimerizaciji lahko sodeluje samo en monomer, ki pa mora imeti obe funkcionalni skupini, ki pri polimerizaciji reagirata in tvorita kovalentno vez.



Slika: Sinteza Nylona 6 (poliamid 6) iz  $\epsilon$ -kaprolaktama in heksametilen diamina

- **Ponavljajoče se enote**

Pri verižni polimerizaciji etena (etilena) nastane polieten (polietilen) s ponavljajočo se enoto:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Pri stopenjski polimerizaciji adipinske kisline in heksametilen diamina nastane poliamid 6,6 s ponavljajočo se enoto:  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$

Pri stopenjski polimerizaciji  $\epsilon$ -kaprolaktama nastane poliamid 6 s ponavljajočo se enoto:  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-$

- **Stopnja polimerizacije ( $X_n$ ,  $DP_n$ )**

Stopnja polimerizacije je definirana kot razmerje med številom molekul na začetku polimerizacije in številom molekul po določenem času polimerizacije. Stopnja polimerizacije pove število ponavljajočih se enot v polimerni verigi.

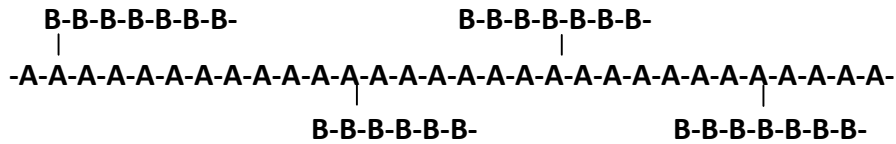
- **Oligomeri** (*oligo* – grško nekaj) so polimeri z nizko stopnjo polimerizacije, ki vsebujejo nekaj ponavljajočih se enot.

- **Homopolimeri** so sestavljeni iz enakih ponavljajočih se monomernih enot. Sintetizirani so iz ene vrste monomerov

- **Kopolimeri** so sestavljeni iz dveh ali več ponavljajočih se monomernih enot. Sintetizirani so iz dveh ali več vrst monomerov. Glede na razporeditev monomernih enot so kopolimeri lahko:

- **Naključni (statistični) kopolimeri:** monomeri se naključno vključujejo v polimerno verigo: **-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-**

- Izmenjujoči se (alternirajoči) kopolimeri: monomera se izmenoma vključujeta v polimerno verigo: **-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B**
- Blokkopolimeri: sestavljeni so iz dolgih sekvenc (blokov) istovrstnih monomerov:  
**-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-A-**
- Kopolimeri s pripajanjem: glavno verig sestavljajo monomeri ene vrste (A), stranske



verige pa monomeri druge vrste (B):

- Da nastanejo polimeri, morajo biti monomeri dvo- ali več funkcionalni. Ko je funkcionalnost monomerov enaka 2, so polimeri linearni, če je višja od 2, so polimeri razvejeni ali zamreženi.

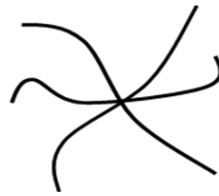
**- Linearni polimeri:**



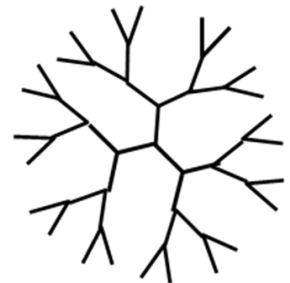
**- Razvejeni polimeri:**



razvejeni

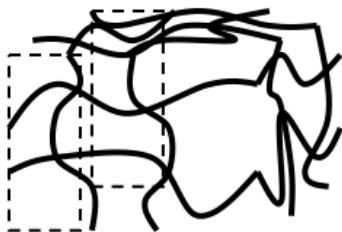


zvezdasti



dendrimeri

**- Zamreženi polimeri**



visoko zamreženi



rahlo zamreženi



lestvasti

## Razvrstitev polimerov

Polimeri so lahko organski ali anorganski, naravni ali sintetični.

Naravni anorganski polimeri: sljuda, azbest, glina, ...

Naravni organski polimeri: celuloza, lignin, polisaharidi, proteini, keratin, encimi, naravni kavčuk,...

Sintetične polimere lahko razvrstimo glede na:

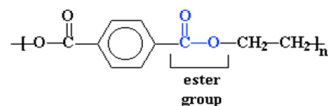
- vrsto polimerizacije s katero jih sintetiziramo,
- vrsto ponavljajočih se enot,
- obliko makromolekul,
- urejenost polimernih verig,
- lastnosti pri povišanih temperaturah,
- proizvodnjo in potrošnjo,
- področje uporabe.
  
- Delitev glede na vrsto polimerizacije:
  - **Stopenjski polimeri**
  - **Verižni polimeri**
  
- Delitev glede na obliko makromolekul:
  - **Linearni polimeri**
  - **Razvejeni polimeri**
  - **Zvezdasti polimeri**
  - **Dendrimeri**
  - **Lestvasti polimeri**
  - **Zamreženi polimeri**
  
- Delitev glede na urejenost polimernih verig:
  - **Amorfni polimeri**: polimerne verige so neurejene in prepletene.
  - **Kristalinični polimeri**: polimerne verige so urejene, zlagajo se v lamele in sferulite. Stopnjo urejenosti polimernih verig opišemo s stopnjo kristaliničnosti.



- Delitev glede na lastnosti pri povišanih temperaturah: plastomeri, duromeri in elastomeri

– **Plastomeri (ali termoplasti)**

- So linearni ali razvejeni.
- So amorfni ali kristalinični (z večjo ali manjšo stopnjo kristaliničnosti).
- So topni.
- So taljivi, kar pomeni, da se pri visokih temperaturah zmečajo in takrat jih lahko oblikujemo. Ko se ohladijo, se strdijo in zadržijo obliko. Lahko jih večkrat preoblikujemo.
- Lahko jih mehansko recikliramo in ponovno uporabimo za predelavo.
- Večino polimerov uvrščamo med plastomere. Značilni predstavniki so: polietilen, polipropilen, polistiren, polivinilklorid, polimetilmetakrilat, polietilentereftalat, ...



polietilentereftalat

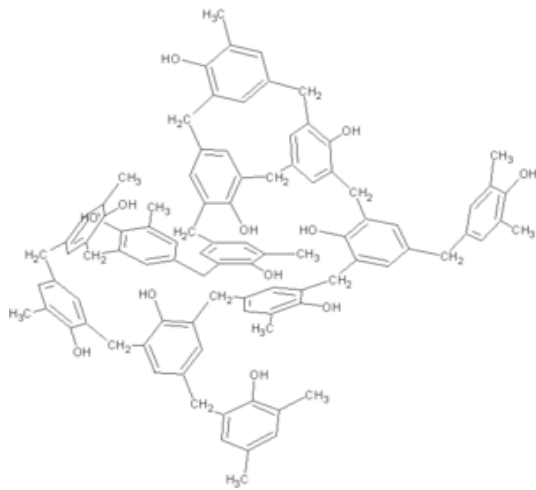


Slika: Polietilentereftalat je plastomer

– **Duromeri**

- So visoko zamreženi polimeri.
- So amorfni.
- So netopni.
- So netaljivi.
- So trdi in togi.
- Ne moremo jih preoblikovati tako kot plastomere, ker so zamreženi. Pri višjih temperaturah poteka njihov razpad.
- Po mehanskem recikliranju jih lahko uporabimo le kot polnila.

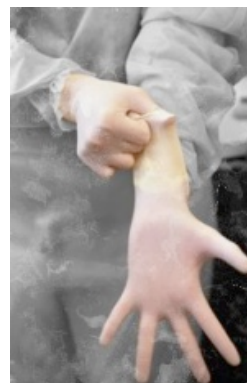
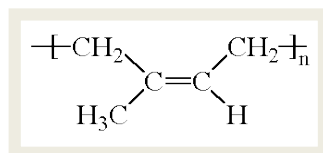
- Značilni predstavniki so: fenol-formaldehidne smole, sečninsko-formaldehidne smole, melaminsko-formaldehidne smole, epoksidne smole.



Slika: Bakelit (fenol-formaldehidna smola) je plastomer

#### – Elastomeri

- Imajo visoko elastične lastnosti. Deformacija je že pri majhnih obremenitvah velika in povratna.
- So rahlo zamreženi polimeri – imajo nizko stopnjo zamreženja.
- So netopni, vendar nabrekajo v topilih.
- So netaljivi.
- Značilni predstavniki so naravni in sintetični kavčuki.
- Poznamo tudi termoplastične elastomere, ki so taljivi, ker rahle zamreženosti ne omogočajo kovalentne vezi med polimernimi verigami ampak sekundarne interakcije ali ionske vezi. Pri povišani temperaturi te vezi razpadejo.)



Slika: Poliizoprenski kavčuk je elastomer

- Delitev glede na proizvodnjo in potrošnjo:
  - **Polimeri za široko potrošnjo** so ceneni polimeri z visoko letno proizvodnjo in porabo (80 % vseh polimerov). V to skupino uvrščamo polietilen, polipropilen, polistiren, polivinilklorid.
  - **Inženirski polimeri (ali tehnični polimeri)** imajo boljše mehanske lastnosti kot polimeri za široko potrošnjo.
  - **Polimeri s posebnimi lastnostmi** so polimeri s posebnimi ali izboljšanimi lastnostmi, kot so:
    - mehanske lastnosti,
    - električne lastnosti (prevodni polimeri s konjugiranimi dvojnimi vezmi),
    - izboljšana temperaturna obstojnost,
    - optične lastnosti (polimerni tekoči kristali),
    - magnetne lastnosti (konjugirani oligoradikali, kovinski kompleksi),
    - biodegradabilni polimeri,
    - biokompatibilni polimeri,...
  
- Delitev glede na področje uporabe:
  - **polimerni materiali (plastika),**
  - **polimerna vlakna,**
  - **elastomeri,**
  - **lepila (adhezivi),**
  - **premazi,...**

## PROIZVODNJA FENOL-FORMALDEHIDNIH SMOL

Fenol-formaldehidne (PF) smole (fenolne smole) so prvi sintetični polimeri, ki so jih začeli izdelovati industrijsko (BAKELIT, 1910). Poznamo dve vrsti PF smol: novolak in rezol.

Novolaki se uporabljajo kot mase za stiskanje (izdelki za široko potrošnjo, deli aparatov), smole za ulivanje (livarstvo), vezivo za abrazivne materiale in zavorne obloge (skupaj z rezoli), ...

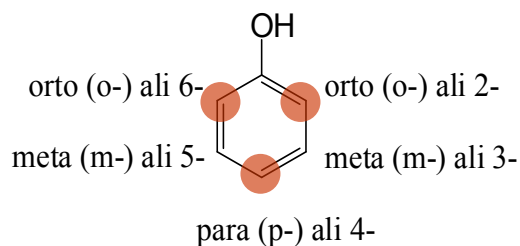
Rezoli se uporabljajo kot impregnacija nosilnih plasti (elektro-, strojna in pohištvena industrija), veziva v lesni industriji in gradbeništvu, premazi (industrija barv in lakov), izolacijski materiali (pene, plasti iz steklenih ali mineralnih vlaken), dodatki kavčukom (zamreževala), ....



Slika: Uporaba fenol-formaldehidnih smol

PF smole nastajajo pri stopenjski polimerizaciji (polikondenzacija) fenolov in aldehydov, od katerih sta najbolj znana predstavnika fenol in formaldehid.

Fenoli in njegovi derivati lahko reagirajo z aldehydi na orto (2,6) in para (4) mestu aromatskega obroča glede na fenolno hidroksilno skupino.



Slika: Reaktivna mesta na fenolu

V vodni raztopini je formaldehid (HCHO) pretežno v hidratirani obliki – metandiol oz. metilenglikol (HO-CH<sub>2</sub>-OH).

Hitrosti adicije formaldehida na fenol in nastanka oligomerov sta odvisni od pH vrednosti medija. V kislem nastajajo PF smole, ki jih imenujemo **novolaki**, v alkalnem pa nastajajo PF smole, ki jih imenujemo **rezoli**.

Pri sintezi PF smol potekajo naslednje reakcije:

- Adicija formaldehida na fenol
- Nastanek oligomerov
- Zamreženje.

Novolake zamrežujemo z dodatkom spojin, ki sproščajo formaldehid. Saj so oligomeri praktično brez funkcionalnih skupin, preko katerih bi lahko potekalo zamreženje.

Rezole, ki imajo veliko število metilolnih skupin (-CH<sub>2</sub>OH) lahko zamrežujemo brez dodatkov pri višjih temperaturah (130-200°C), ali pa z dodatkom katalizatorjev (kisline, NH<sub>4</sub>Cl) pri nižjih temperaturah.

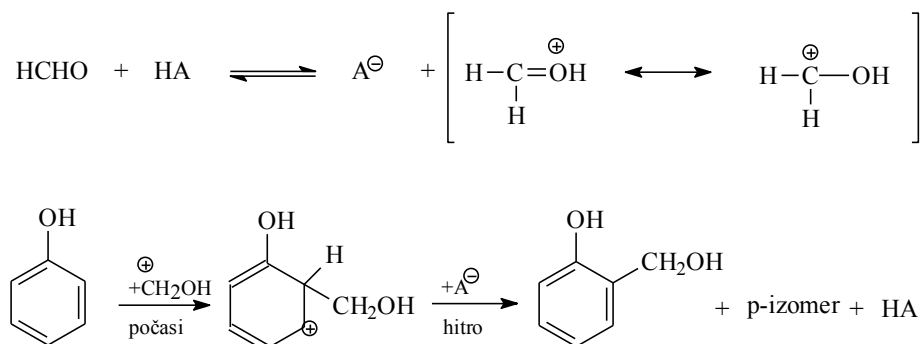
## Sinteza novolaka

### Pogoji pri sintezi:

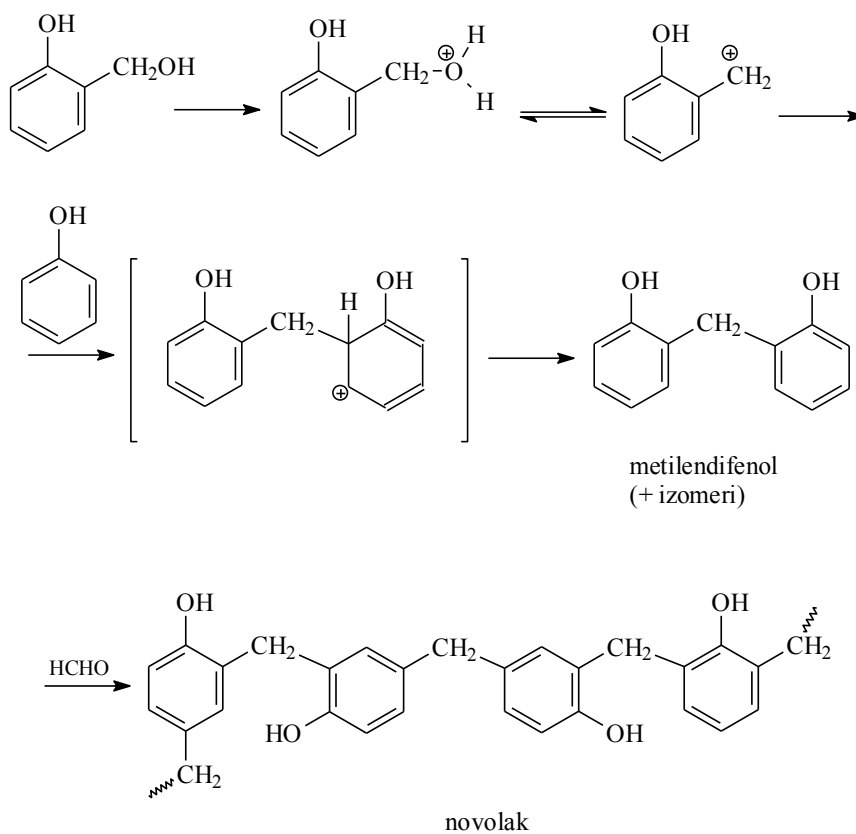
- pH = 1 – 4
- Prebitek fenola; molsko razmerje fenol/formaldehid = 1/0,7-0,85
- Katalizatorji: oksalna kislina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p-toluensulfonska kislina

### Potek reakcije:

1. Nastanek karbokationa in adicija karbokationa na fenol. Pri tem nastane orto ali para hidroksimetilfenol:

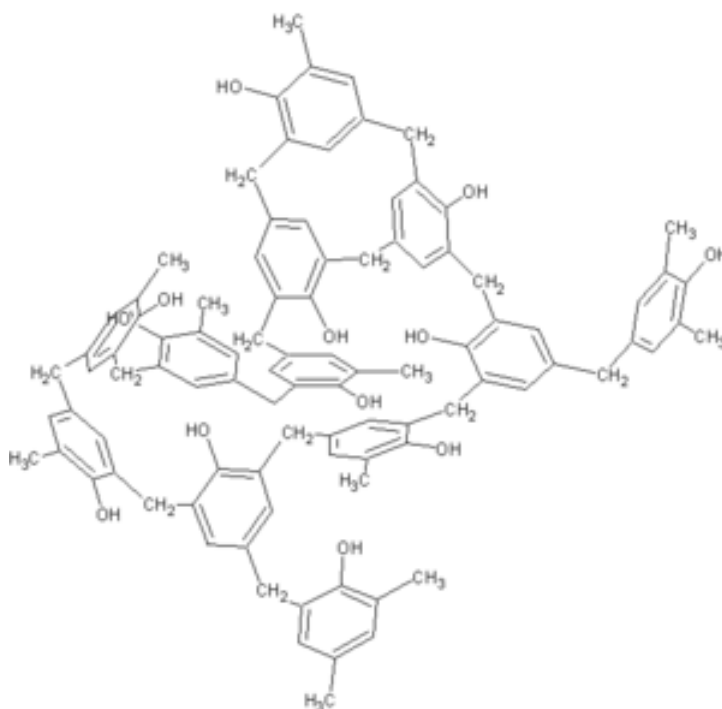


2. Rast verige oz. nastanek oligomerov: Molekule hidroksimetilfenola so v kislem mediju zelo reaktivne in nestabilne, takoj reagirajo s preostalim fenolom in tvorijo metilendifenole. Metilendifenoli reagirajo z dodatnim formaldehidom in dobimo novolak. Vezi med fenolnimi molekulami so **izključno metilenske**. Oligomeri novolaka niso topni v vodi.



3. Zamreženje: poteka z dodatkom heksametilentertamina (HMTA), ki v vodi razpade na amoniak in formaldehid. Zamreženje omogoča formaldehid.

Zamrežen novolak je duromer.



Slika: Zamrežen novolak

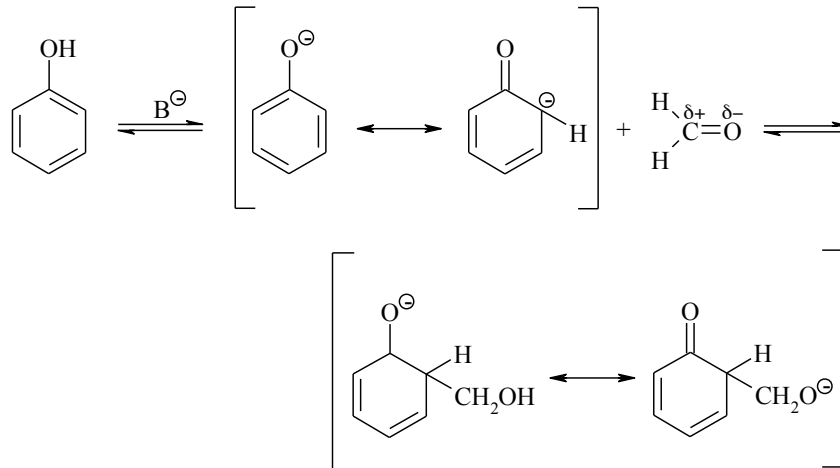
## Sinteza rezola

### Pogoji pri sintezi:

- pH = 7 – 11
- Prebitok formaldehida; molsko razmerje fenol/formaldehid = 1/1,5 - 3,0
- Katalizatorji: NaOH, NH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, CaO, MgO, BaO, terciarni amini

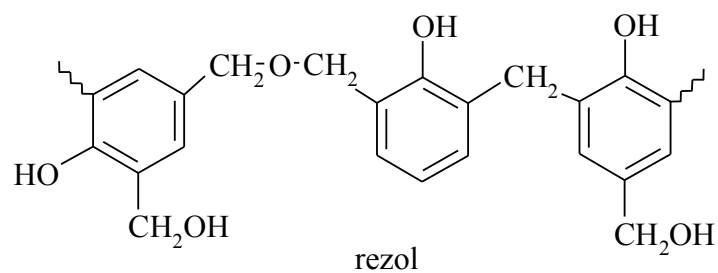
### Potek reakcije:

#### 1. Nastanek karboaniona in adicija formaldehida na karboanion

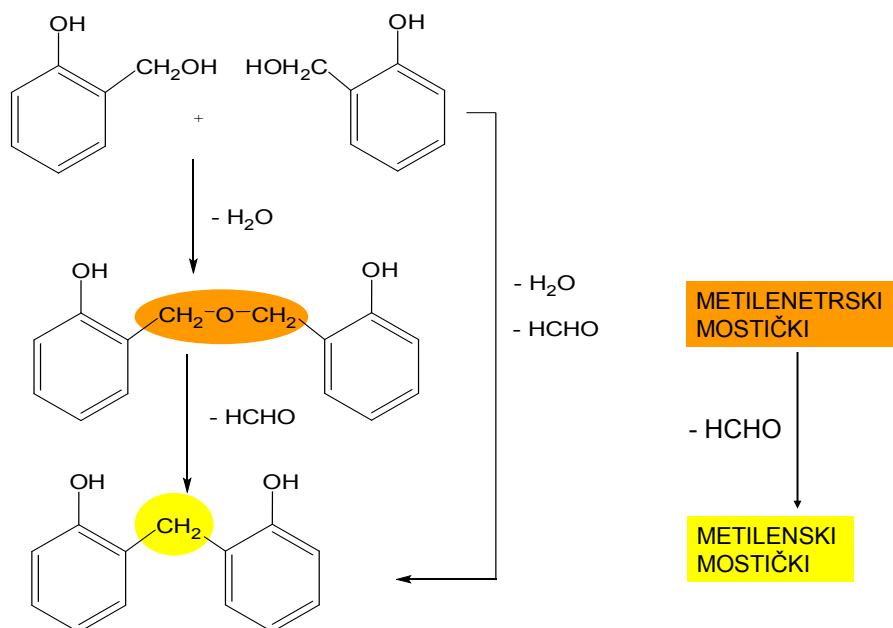


Hidroksimetilne skupine ( $-CH_2OH$ ) so pretežno vezane na orto položaj, vendar so zaradi prebitka formaldehida na en fenol vezane po dve ali tri  $-CH_2OH$  skupine. Produkti so tako mono-, di- in trihidroksimetilfenoli. Nastale  $-CH_2OH$  skupine so relativno stabilne v alkalnem mediju.

2. Rast verige (kondenzacija): Pri nadaljnji stopenjski polimerizaciji med seboj reagirajo hidroksimetilne skupine. Nastajajo metilenetrski in metilenski mostički. Dobimo rezol. Rezol še vedno vsebuje proste hidroksimetilne skupine. Oligomeri rezola so topni v vodi.

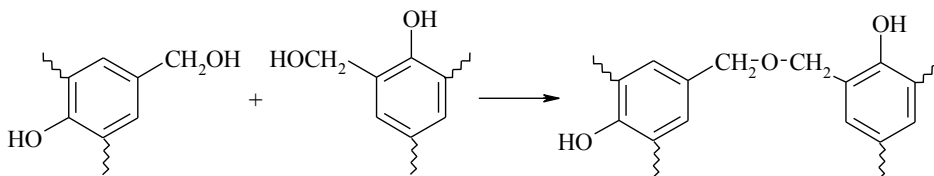


Slika: Rezol

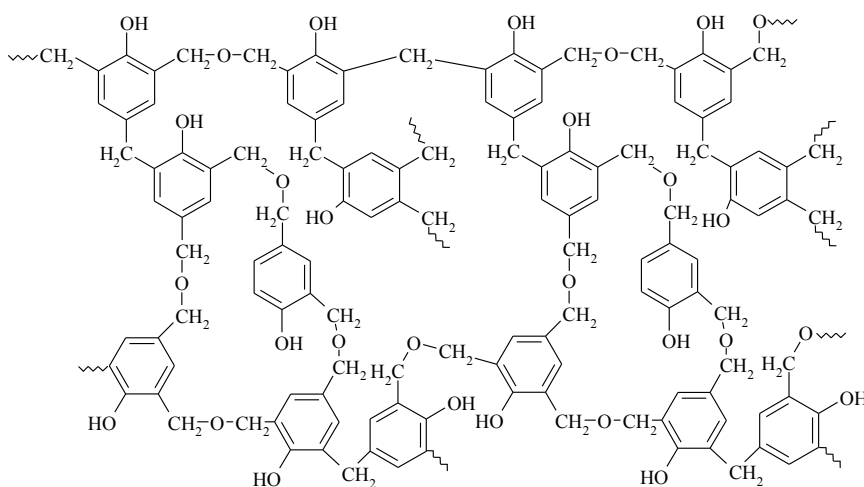


Slika: Polikondenzacija, nastanek metilenetrskih in metilenskih mostičkov

3. Zamreženje: Zaradi prostih hidrosimetilnih skupin se tekoča rezolna smola nepravilno zamreži v trd polimer (duromer) pri 130 °C tudi brez dodatka katalizatorja. Pri tem se makromolekule rezola povežejo med seboj sprva z metilenetrskimi mostički, z nadaljnjim segrevanjem pa se odcepi formaldehid, in pri tem nastanejo termodinamično stabilnejši metilenski mostički.

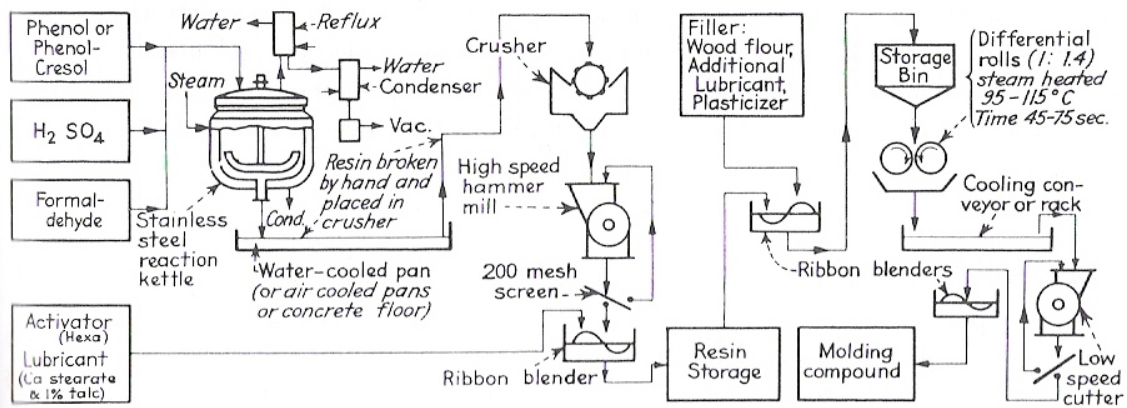


Slika: Zamreževanje rezola



Slika: Zamrežen rezol





In order to produce 100 kg of finished molding compound of a typical kind, the following materials (in kilograms) are required.

Phenol	42	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1
Formaldehyde	27	Black dye (Nigrosin)	1.3
Wood flour	52	Ca stearate	0.7
Hexa	3.7		

Fig. 34.7. Flowchart for production of a molding compound of the phenol-formaldehyde type.

Slika: Procesna shema za sintezo novolaka [vir 2]

Rezol se lahko prodaja tudi kot vodna raztopina (veziva v lesarstvu).

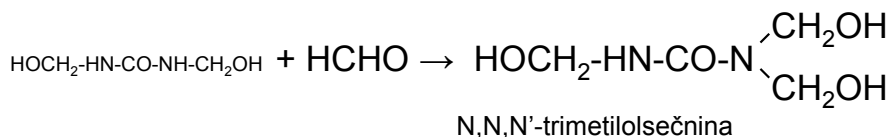
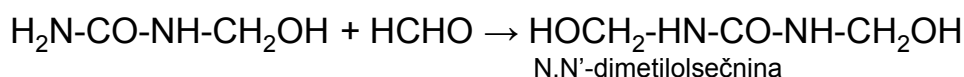
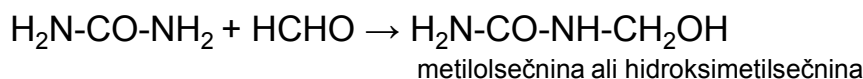
## PROIZVODNJA SEČNINSKO-FORMALDEHIDNIH SMOL

Sečninsko-formaldehidni (SF) smole pripadajo skupini **aminoplastov**. Sintetiziramo jih s stopenjsko polimerizacijo sečnine in formaldehida. Molsko razmerje med sečnino in formaldehidom je 1/1,8-2,0.

Podobno kot fenol-formaldehidni polimeri tudi sečninsko-formaldehidni polimeri nastajajo v dveh stopnjah. V prvi stopnji nastanejo linearni oligomeri, ki so primerni za oblikovanje proizvodov, v drugi stopnji pa pride do njihovega zamreženja, pri katerem nastanejo trdni duromeri.

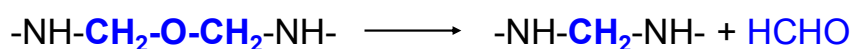
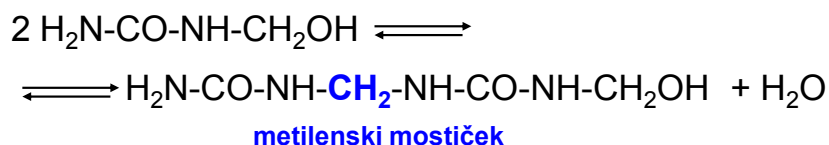
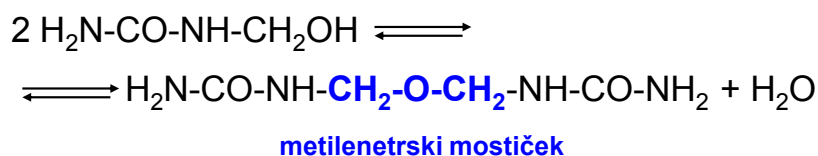
Čeprav je sečnina glede na formaldehid štiri-funkcionalna, ima namreč štiri reaktivne vodikove atome, dosežemo optimalne lastnosti polimerov z dihidroksilsečnino, ker dobimo z njo pri reakciji polikondenzacije ustrezne linearne oligomere.

Prvo fazo pri sintezi sečninskih smol predstavlja adicija formaldehida v vodnem mediju, pri čemer nastane hidroksimetil sečnina. Reakcija običajno poteka v slabo alkalni raztopini:



Slika: Sečnina je glede na formaldehid tetrafunkcionalna

V drugi fazi, ki poteka v kislem mediju, metilolsečnine kondenzirajo, pri tem nastajajo metilenetrski in metilenski mostički, in se pod vplivom toplote zamrežijo, dobimo duromer:



Slika: Kondenzacija metilolsečnine

Hidroksimetil sečnina in vodotopni predkondenzati sečninskih smol se dajo z dodatki katalizatorjev, ki sproščajo kisline (npr. amonklorid), zamrežiti že pri sobni temperaturi.

Poleg molskega razmerja med sečnino in formaldehidom (1:1,8-2) vplivajo na sestavo oligomerov tudi temperatura, čas polikondenzacije, pH vrednost reakcijske zmesi in vrsta katalizatorja. V alkalnem mediju nastane predvsem monometilolsečnina, v kislem mediju pa poteka reakcija kondenzacije in nastajajo oligomeri. Zaradi nizkega deleža hidroksimetilnih skupin  $-CH_2OH$  so ti oligomeri, še posebno v alkalnem mediju, obstojni dalj časa tudi v vodnih raztopinah in se v taki obliki (približno 60 % raztopina) uporabljajo za lepljenje lesa, izdelavo ivernih plošč in impregnacijo tekstila.

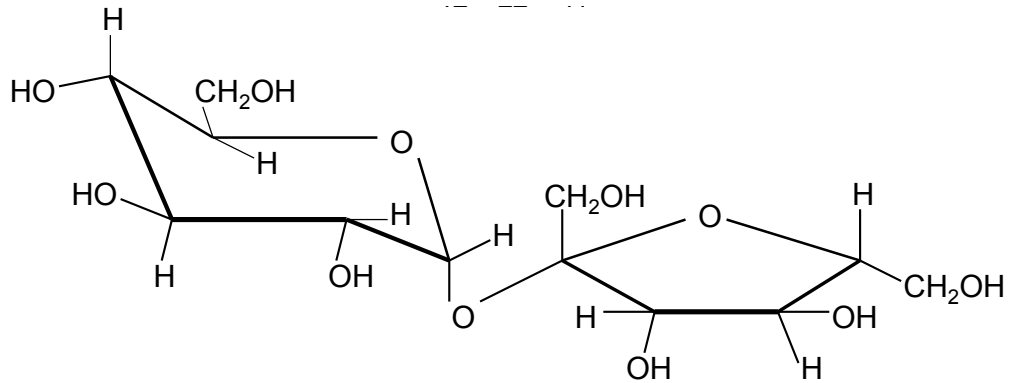
Smolo lahko takoj po sintezi posušimo v prašno obliko, ki je časovno mnogo bolj obstojna kot v obliki vodne raztopine.



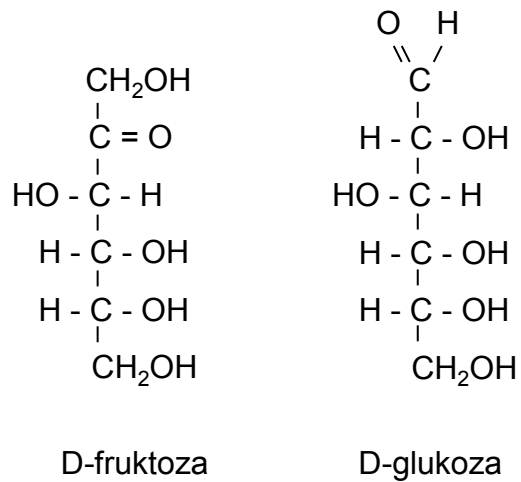
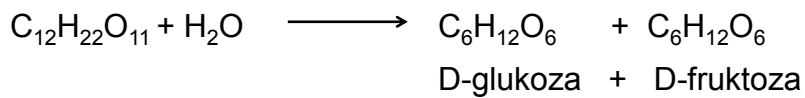
Slika: Uporaba sečninsko-formaldehidnih smol

## PROIZVODNJA SLADKORJA

Saharoza je disaharid  $C_{12}H_{22}O_{11}$ :



Saharoza hidrolizira na monosaharida, D-glukozo in D-fruktozo:



### INVERTNI SLADKOR

Svetovne potrebe po sladkorju naraščajo:

Leta 1970: 73 milijonov ton

Leta 1980: 91 milijonov ton

Leta 1997: 125 milijonov ton

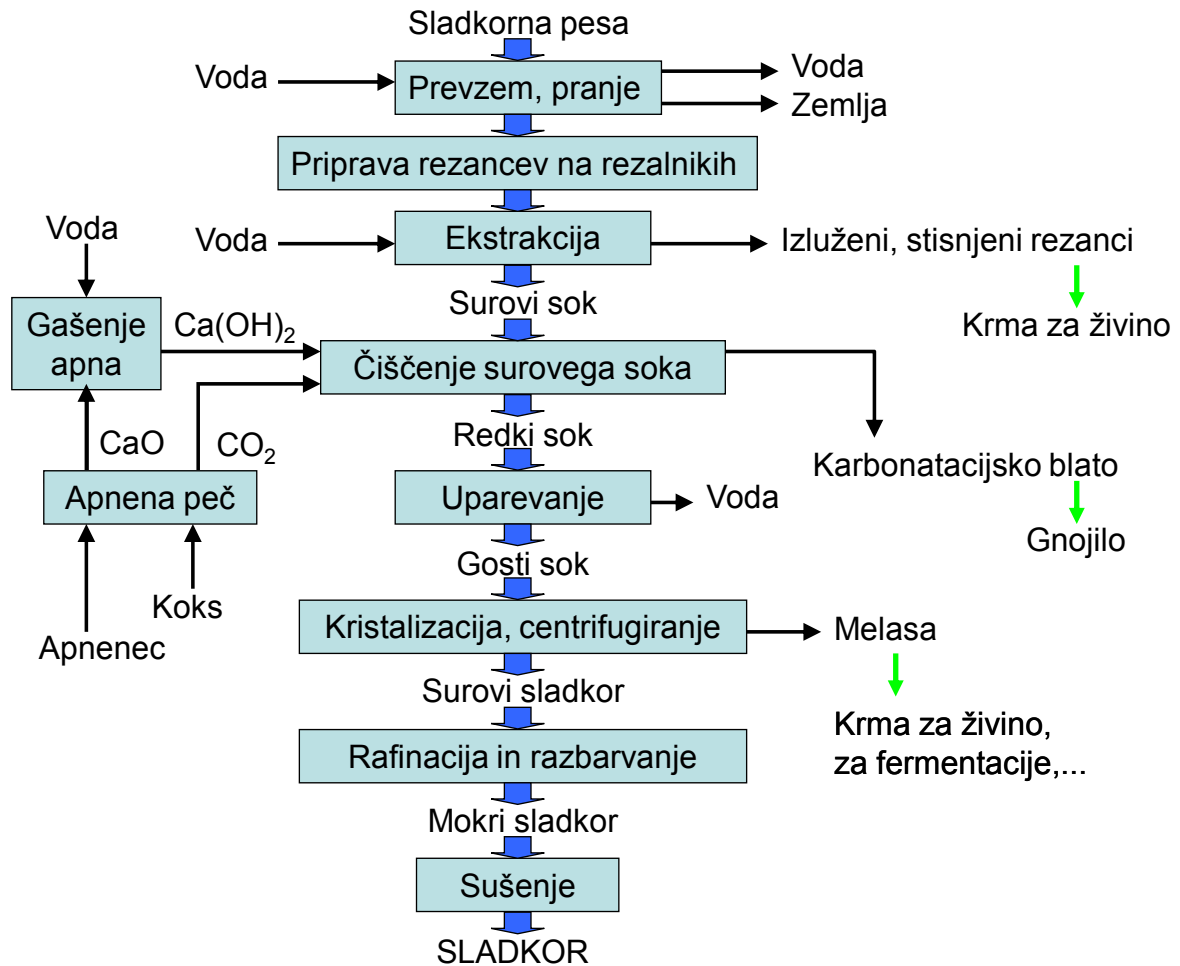
Svetovna proizvodnja sladkorja iz sladkornega trsa (60 %) in iz sladkorne pese (40 %)

V Sloveniji so sladkor proizvodili iz sladkorne pese v Ormožu. Leta 2000 so v Tovarni sladkorja Ormož predelali 477 000 ton sladkorne pese in pri tem proizvedli 64 000 ton sladkorja, 16 000 ton melase in 21 000 ton pesnih rezancev.



Slika: Bivša tovarna sladkorja v Ormožu.

Proizvodnja sladkorja, mora biti zaradi cenenosti produkta izredno optimizirana, da je ekonomsko smiselna.



Slika: Poenostavljena shema proizvodnje sladkorja iz sladkorne pese

## SLADKORNA PESA IN PREVZEM PESE

Sladkorna pesa Je dvoletna rastlina, ki v prvem letu rasti oblikuje zadebeljen koren v zemlji, v katerem nalaga sladkor, v drugem letu pa razvije cvetno steblo, na katerem oblikuje seme. Sladkor se sintetizira v listih pese ob pomoči vode, hranil in sončne svetlobe.

FOTOSINTEZA:  $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$



Sladkorna pesa

Slika: Sladkorna pesa

Sladkorna pesa vsebuje 95 % soka in 5 % netopnih snovi.

V soku je 15-20 % sladkorja, pod 2 % drugih organskih snovi (kislina, maščobe, dušikove spojine, saponini, betain,...) in pod 1 % anorganskih snovi (Na, K, P, ...)

Netopne snovi so: celuloza, pektin, lignin, proteini, ...

Datum začetka spravila (jeseni) se določi na osnovi tehnološke zrelosti pese, količine pričakovanega pridelka in predelovalne kapacitete tovarne.

Za predelavo se uporablja samo osrednji del pese, predvsem zaradi manjše vsebnosti nečistoč (invertni sladkor, Na, K, škodljivi N). Zato kombajn najprej odreže pesne liste, nato izruje koren in ga po čiščenju odloži v zbiralnik pese na kombajnu. Pesno listje lahko uporabijo kot živinsko krmo ali pa kot vir hranilnih snovi – kot gnojilo ostane na njivi.





Slika: Spravilo pese

V kolikor pese ne predelajo takoj, jo morajo primerno uskladiščiti. Za kakovostno skladiščenje je pomembno, da peso čim bolj očistimo in jo čim manj poškodujemo.

Pesa ne sme biti preveč izpostavljena negativnim vplivom vremenskih sprememb. V kupih skladiščena pesa pomrzne pri  $-3$  do  $-5$  °C. Celice v pomrznjenih korenih popokajo; v taki pesi se naselijo različne glive in/ali bakterije, ki povzročajo gnitje. Koreni izgubljajo tako sladkor kot tudi težo. Taka pesa ni več primerna za predelavo.

Prevzem se vrši na podlagi Splošnih pogojev za kontrolo kvalitete in količine pri prevzemu sladkorne pese.

Na odkupnih postajah se vizualno ocenjujejo primesi in odvzamejo vzorci za določanje kvalitete pese.

Pri prevzemu v tovarni pa se iz vsakega tovornega vozila vzame vzorec, oziroma dva, če gre za pridelovalca z manjšo površino.

Vzorci gredo na analizo v laboratorij, kjer se izmeri količina primesi, količina sladkorja in tehnološka kakovost korenov (vsebnost kalija, natrija in  $\alpha$ -amino dušika). Te lastnosti so osnova za plačilo predane sladkorne pese.



## PRANJE PESE

V tovarno pripeljana pesa najprej operejo in jo očistijo primesi, ki se pojavljajo v obliki zemlje, kamenja, peska, listja pese in trave.

Raztovarjanje in pranje pese potekata istočasno. Pesa lebdi v (umazani) vodi, kamenje, pesek in zemlja se posedajo na dno. Za odstranjevanje nitastih snovi (trava, plevel) uporabljajo posebne grablje.

Nato pesa potuje na rotacijski pralnik, kjer pesa brizgajo z umazano vodo.

Nato pesa s čisto vodo še enkrat preperejo.

Sledi kratkotrajno skladiščenje pri  $T \geq -5^{\circ}\text{C}$ . Med skladiščenjem pesa izgublja 0,01 % sladkorja/dan.

Po skladiščenju gre pesa po vodnih kanalih, kjer se še enkrat opere, v tovarno.

Najprej gre pesa na paličaste pralnike, ki odstranjujejo kamenčke, da ne poškodujejo nožev v procesu rezanja pese.



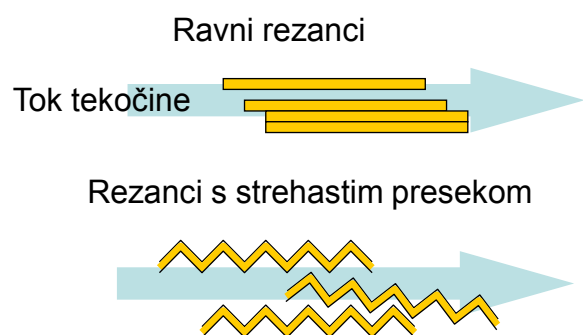
Slika: Potovanje pese po vodnih kanalih.

## REZANJE PESE NA REZANCE

Za rezanje pese uporabljajo rezalnike pese (3 m visoki stolpi, na dnu so vrteči se noži). Bistveni del rezalnikov so posebni noži.

Čisto peso narežejo na rezance strehastega preseka, debeline nekaj mm in dolžine okrog 7 cm.

“Strehasta” oblika rezancev zagotavlja večjo površino rezancev in bolj učinkovito ekstrakcijo sladkorja v tekočino (vodo). Ravni rezanci bi se zlagali eden na drugega.



Slika: Rezanci

## EKSTRAKCIJA

Sladkor se nahaja v celicah pese. V celični steni, ki je iz lignina in celuloze, je polprepustna membrana, ki omogoča prehod sladkorja v celice in preprečuje izhajanje sladkorja iz celice. Da lahko sladkor ekstrahirajo iz celic, morajo najprej poškodovati celično membrano, da ta postane prepustna. To dosežejo tako, da rezance segrejejo nad temperaturo 65°C. Takrat beljakovine v membrani koagulirajo. Temperatura pa ne sme biti višja od 80°C, ker bi se takrat začel raztapljati pektin.

Zato vodijo rezance najprej v **protitočni parilnik**, kjer jih poparijo z vročim surovim sokom iz ekstrakcijskega stolpa, ki je ogret na 70-75°C. Sok se v parilniku ohladi, en del soka nadaljuje pot proti čiščenju ekstrakcijskega (surovega) soka, večji del pa nadaljuje pot skupaj s poparjenimi rezanci na ekstrakcijo.

V fazi ekstrakcije poteka proces **difuzije**. Gre za prehajanje snovi celičnega soka pese, torej sladkorja in nesladkorjev preko celične membrane pese. Difuzija poteka zato, ker je s **protitokom** rezancev in vode doseženo, da je v celicah vedno večja koncentracija celične vsebine kot v vodi. Tako je zagotovljen potreben potencial za ekstrakcijo.

Poparjeni rezanci (skupaj s sokom iz parilnika) vstopajo v okrog 20 m visok ekstrakcijski stolp s temperaturo 72 – 75°C. Rezanci vstopajo v ekstrakcijski stolp na dnu in se dvigujejo po

cilindričnem stolpu proti vrhu (1h), kjer stolp odcejeni zapustijo. V stolp od zgoraj dovajajo svežo, ogreto in nakisano vodo (pH: 5,6-5,8), ki pa se pomika v stolpu proti dnu. Tukaj, skozi sita sok zapušča stolp in teče po ceveh proti parilniku. Celični sok iz rezancev na poti v stolpu prehaja v vodo, kjer na dnu stolpa doseže največjo koncentracijo in sicer okrog 14,5 % suhe snovi. Koncentracija celičnega soka v rezancih, na poti po stolpu navzgor pada in na vrhu stolpa rezanci skoraj več ne vsebujejo sladkorja.

Za ekstrakcijo uporabljajo nakisano vodo, da zavirajo rast mikroorganizmov in hidrolizo saharoze.

Po ekstrakciji dobijo **surovi sok**, ki ga vračajo v protitočni parilnik.

Rezanci, ki zapuščajo ekstraktor gredo na stiskalnico. Iz njih se iztisne sok s približno 0,6% sladkorja.

Sok iz rezancev se filtrira na odcejevalnikih. Nato se mu uravna pH vrednost na 5,6-5,8 (z apnenim mlekom), se dezinficira (s formaldehidom), ogreje in vrača v ekstrakcijski stolp na mesto, kjer je koncentracija sladkorja v soku 0,6%.

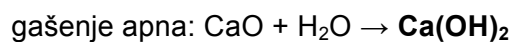
Stisnjeni rezanci se uporabljajo za krmo.

## ČIŠČENJE SUROVEGA SOKA

Surovi sok, ki zapušča parilnik vsebuje 12-15% suhe snovi, od tega 85-91% saharoze. Ostalo so polisaharidi in druge organske snovi.

Surovi sok vodijo na čiščenje – odstranjevanje nesladkornih primesi s pomočjo apnenega mleka (suspenzija  $\text{Ca(OH)}_2$  v vodi) in  $\text{CO}_2$ .

Tovarna sladkorja ima svojo apnenico, v kateri žgejo apnenec in pridobivajo žgano apno ( $\text{CaO}$ ) ter  $\text{CO}_2$ . Za žganje apnenca uporabljajo koks.



V fazi čiščenja potekajo fizikalni, kemijski in fizikalno-kemijski procesi, ki:

- odstranijo iz soka drobne delce rezancev,
- redki sok nevtralizirajo,
- nekatere nesladkorje razgradijo,
- nekatere nesladkorje oborijo,
- nekatere nesladkorje absorbirajo ali adsorbirajo na kristalih, v tej fazi nastalega kalcijevega karbonata, ki jih je mogoče v fazi filtracije izločiti iz procesa.

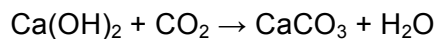
Ti procesi iz soka odstranijo glavnino nečistoč, razbarvajo sok in ga naredijo stabilnega za nadaljnje faze procesa.

V fazi čiščenja odstranijo okrog ene tretjine nesladkorjev, ki so bili v ekstrakcijskem soku, ostali del ostane v raztopini in v fazi kristalizacije z melaso zapusti proces. Dobljeni sok, ki mu pravimo **redki sok**, je bister, svetlo rumene barve in vsebuje okrog 14% suhe snovi, od tega je okrog 92-94% sladkorja.

#### Postopek čiščenja surovega soka:

Surovi sok pomešajo z apnenim mlekom, mešanico postopoma ogrejejo nad 80°C. Dodajanje apnenega mleka povzroči postopen dvig pH vrednosti na 11,4. Nekatere nesladke sestavine se oborijo, nekatere pa razkrojijo. Topnost Ca(OH)<sub>2</sub> s temperaturo pada, zato se nekatere nečistoče adsorbirajo na izpadli Ca(OH)<sub>2</sub> ali obdajo z njim.

Sledi 1. faza karbonatacije: v mešanico uvajajo CO<sub>2</sub>. Pri tem iz Ca(OH)<sub>2</sub> nastanejo drobni kristali CaCO<sub>3</sub> (tudi na površini nečistoč), ki jih v fazi filtracije, skupaj z oborjenimi nesladkorji izločijo. Pri filtraciji nastala pogača karbonatacijskega apna je odlično sredstvo za izboljšanje rodnih lastnosti zemlje in se v ta namen tudi porabi.



Sledi 2. faza karbonatacije: pri tej fazi iz očiščenega soka odstranijo čim več kalcijevih ionov, da ti pozneje ne bi motili procesa zgoščevanja. To dosežejo s ponovnim uvajanjem CO<sub>2</sub> v sok do optimalne pH vrednosti okrog 8,5 in pri temperaturi okrog 85 °C. Tej fazi sledi ponovna filtracija soka, da se odstrani izločeni kalcijev karbonat.

Preostale kalcijeve soli pa odstranijo iz soka na ionskih izmenjevalcih (Ca<sup>2+</sup> zamenjano z Na<sup>+</sup>), da preprečijo nastajanje oblog v uparjalnikih.

## **UPARJANJE**

Z namenom, da bi iz redkega soka odstranili vodo in zgostili sok do koncentracije okrog 65% sladkorja, vodijo redki sok v **večstopenjsko odparjalno postajo**. Ta faza služi tudi razporeditvi pare za ogrevanje sokov v različnih fazah procesa.

Redki sok vodijo v prvo stopnjo, ki jo ogrevajo s svežo paro iz kotlovnice. Paro, ki jo pridobivajo v parnih kotlih, vodijo preko parne turbine, nato pa ohlajeno do prve stopnje odparjalne postaje. Tukaj kondenzira in odda toploto soku. Nad sokom, ki vre v prvi stopnji uparjalne postaje nastaja para, ki jo vodijo v drugo stopnjo, da jo ogreva in do drugih porabnikov pare za ogrevanje. Isto se dogaja v naslednjih stopnjah.

Največji porabniki tako nastale pare so kuhalniki (kristalizatorji) različnih faz kristalizacije sladkorja, ki sledi uparjanju. Pred kristalizacijo, vodijo gosti sok še na ionske izmenjevalce, kjer Na<sup>+</sup> ponovno zamenjajo s Ca<sup>2+</sup>.



## KRISTALIZACIJA IN CENTRIFUGIRANJE

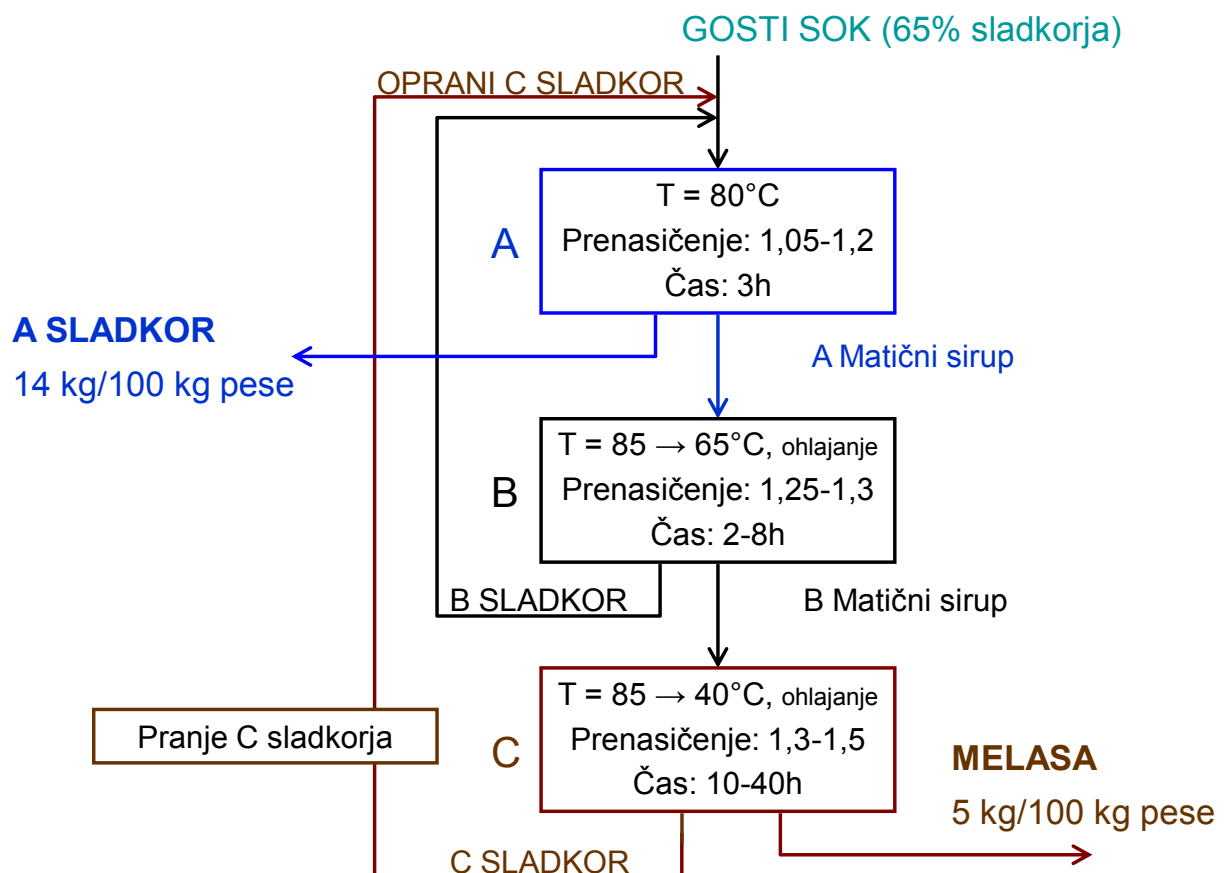
Naloga kristalizacije je, da se v gostem soku raztopljeni sladkor v čim večji meri izloči v obliki belega kristalnega sladkorja.

S procesi kristalizacije se iz prenasičenih raztopin sladkorja izločajo kristali, v nasičenih matičnih sirupih pa ostajajo nesladkorji.

Izbor pogojev kristalizacije: pri kristalizaciji želimo nizko topnost sladkorja, ki narašča s temperaturo in hitro kristalizacijo, ki je hitrejša pri visoki temperaturi, ko je viskoznost raztopine sladkorja nižja in so zato difuzijske omejitve manjše. Kristalizacijo vodijo pri temperaturi približno 80°C - optimum oz. kompromis med topnostjo in difuzivnostjo.

Procesi kristalizacije se dogajajo v **tankoplastnih vakuumskih uparjalnikih**, da ni pregrevanja, v treh stopnjah. Najprej gosti sok v uparjalniku doseže 110% prenasičenje, nato pa ga cepijo z izopropanolno raztopino sladkorja. Izopropanol izhlapi in nastanejo kali za kristalizacijo. Kristalizacijo vodijo dokler koncentracijo trdih delcev ne doseže 50%. Nad to koncentracijo se začne zmes kristalov in raztopine strjevati. Na centrifugah nato iz sladovin, to je iz mešanic kristalov in matičnih sirupov, ločijo kristale od sirupov. Kristali ostanejo na mreži.

Tri stopnje kristalizacije:



Slika: Tri stopnje kristalizacije



- V treh stopnjah kristalizacije, A, B in C, nastanejo sladovine, iz katerih na centrifugah ločijo kristale od sirupov. Po prvi stopnji, A- kuhanju, dobimo na centrifugah beli sladkor, po zadnji, C-kuhanju pa je odločeni matični sirup - melasa, v katerem so poleg raztopljenega sladkorja še vsi, po fazi čiščenja v soku preostali nesladkorji.
- **Melasa** je gosta, viskozna, temno rjava tekočina, ki vsebuje okrog 50% sladkorja, 30% nečistoč in 20% vode. Uporabljajo jo predvsem za krmo.
- **C- sladkor** (97% sladkor) sestavljajo fini, svetlo rjavi, vlažni kristali, umazani z melaso.
- **B- sladkor** (99% sladkor) sestavljajo precej fini kristali, bež barve.
- **A- sladkor** je končni produkt, beli kristalni sladkor (skoraj 100% sladkor), ki ga vodimo v sušilno - hladilni boben, od tod pa preko sita za ločevanje grud in prahu v silose.



Slika: Centrifuga

## RAFINACIJA, BELJENJE IN SUŠENJE SLADKORJA

**AFINIRAN SLADKOR:** sladkor po centrifugiranju in filtraciji je po površini vlažen – omočen z matičnim sirupom. Zato ga po površini operejo z vročo vodo ali paro, centrifugirajo, filtrirajo in potem posušijo v vodoravnih rotirajočih bobnih, v katere uvajajo vroči zrak.

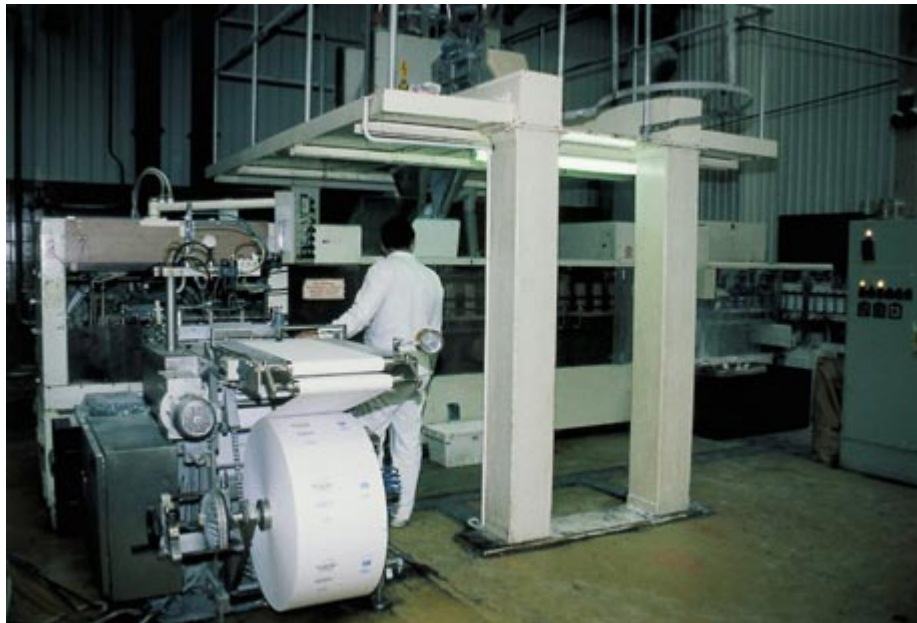
**RAFINIRAN SLADKOR:** afiniran sladkor raztopljen v vodi, filtriran preko aktivnega oglja in ponovno kristaliziran. Po rafinaciji in razbarvanju dobimo čist brezbarvni sok = mokri sladkor, katerega je potrebno še posušiti, da dobimo končni produkt.

## PAKIRANJE SLADKORJA

Kristali sladkorja so veliki od 0,2 do 2 mm.

Sladkor ločijo po velikosti - sejejo in nato pakirajo.

Če so kristali sladkorja preveliki, sladkor meljejo. Mletje sladkorja poteka nad zgornjo eksplozijsko mejo (spodnja eksplozijska meja =  $20 \text{ g/m}^3$ , zgornja eksplozijska meja =  $7-13 \text{ kg/m}^3$ ).



Slika: Pakiranje sladkorja



## MEHANSKE IN TERMODIFUZIJSKE OPERACIJE V PROIZVODNJI SLADKORJA

Mehanske operacije:

- rezanje,
- stiskanje,
- centrifugiranje,
- filtracija,
- sejanje,
- mletje.

Termodifuzijske operacije:

- ekstrakcija (fazni prehod: trdno-tekoče),
- uparjanje (fazni prehod: tekoče-plin),
- kristalizacija (fazni prehod: tekoče-trdno),
- raztapljanje (rafinacija in razbarvanje) (fazni prehod: trdno-tekoče),
- sušenje (fazni prehod: tekoče-trdno).