



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

**Majda KRAJNC**

# **SINTEZA PROCESOV**

zbrano gradivo

2. dopolnjena in popravljena izdaja

MARIBOR, 2015

Copyright 2015.

1. izdaja 1999

2. (dopolnjena in popravljena) izdaja 2015

## **Majda Krajnc, Sinteza procesov**

Avtorica: doc. dr. Majda Krajnc

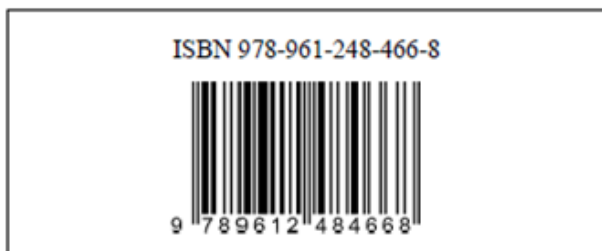
Vrsta publikacije: zbrano gradivo

Založnik: FKKT Univerze v Mariboru

Naklada: On-line

Dostopno na naslovu: <http://www.fkkt.um.si/egradiva/egradiva.php>  
in na univerzitemem učnem okolju Moodle pri predmetu  
Sinteza procesov.

**Gradiva iz publikacije, brez dovoljenja avtorice, ni dovoljeno kopirati, reproducirati, objavljati ali prevajati v druge jezike.**



CIP - Kataložni zapis o publikaciji  
Univerzitetna knjižnica Maribor

66.02(075.8)

KRAJNC, Majda

Sinteza procesov [Elektronski vir] : zbrano gradivo / Majda Krajnc. - 2. dopolnjena in popravljena izd. - Maribor : Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2015

ISBN 978-961-248-466-8

COBISS.SI-ID [80378113](#)

## Predgovor k drugi izdaji

Ker se je v petnajstih letih, odkar je izšla 1. izdaja zbranega gradiva Sinteza procesov, marsikaj spremenilo na strokovnem in tehničnem področju, je pred vami nova, dopolnjena in popravljena izdaja v elektronski obliki. Čeprav so popravki in dopolnila nastajali od začetka 1. izdaje do danes, pa je bil korenit poseg v vsebino opravljen s pričetkom bolonjske študijske reforme. Ker se je predmetu znižalo število kontaktnih ur iz 75 na 60 in se je vsebina 4. poglavja prekrivala z vsebino predmeta Analiza procesov, smo poglavje izpustili in tako delno kompenzirali primanjkljaj ur.

V novi izdaji ni več za vsakim poglavjem besedil problemov, katerih rešitve so bile v prilogi B. Zaradi preglednosti in praktičnosti je s temi problemi vzporedno nastajala Zbirka rešenih nalog. V učbeniku so sedaj samo naloge, ki jih študentje rešujejo v skupinah ali posamično med predavanji. Tako se sproti razrešijo nerazumljeni deli vsebine.

Zbrano gradivo v tej izdaji je bolj sistematično urejeno. Vrstni red poglavij Integracijska naloga in Kemijska reakcijska tehnika sta zamenjana. Po vsakem poglavju so teoretična vprašanja za utrjevanje snovi in pripravo bodisi na elektronsko preverjanje znanja, bodisi klasični ustni zagovor. V prilogi A so, prav tako kot v prvi izdaji, predstavljeni grafični simboli procesnih enot za risanje procesnih shem po ISO standardu 10628.

V zahvalo sodobni tehnologiji, smo lahko vse slike in grafe pretvorili v elektronsko obliko, kar je prizadevno izvedel in oblikoval sodelavec ing. Igor Gros in se mu na tem mestu lepo zahvaljujem.

V zadnjih desetih letih so se pri predmetu Sinteza procesov pokazali zelo dobri rezultati dela. Na koncu semestra imajo praktično skoraj vsi študentje opravljen izpit. Vzrok je verjetno v ne tradicionalnem načinu dela, ki ga študentje sicer niso vajeni, a so ga dobro sprejeli. To je predvsem sprotno delo in reševanje problemov med predavanji v skupinah (sodelovalno delo), sprotno preverjanje teoretičnega znanja (e-testi, pisni testi) in izdelava domačih nalog.

Upam, da vas bo nova oblika in vsebina gradiva pritegnila k študiju in kreativnemu delu. Če boste v tekstu našli kakšno napako, mi prosim sporočite. Tako bom lažje in bolj kakovostno pripravila gradivo za naslednje generacije.

Veliko uspehov in dobrih ocen vam želim.

doc. dr. Majda Krajnc

Maribor, januar 2015.



## Predgovor k prvi izdaji

Zbrano gradivo Sinteza procesov je namenjeno, kot osnovno gradivo, študentom tretjega letnika strokovne smeri študija kemijske tehnologije, kar pomeni, da je za obsežnejše znanje potrebno študirati še iz drugih virov. Študentje pri predmetu spoznajo idejno pot načrtovanja procesa s katerim bi lahko proizvedli zelen produkt. Zanimivo je zgodnje ovrednotenje različnih reakcijskih poti, ki nas sicer vse privedejo do zelenega produkta, vendar ene bolj druge manj uspešno. Temu sledi obnavljanje predhodnih znanj (preračunavanje snovnih bilanc, izbira separacijskih tehnik) in uporaba le-teh v novih, neznanih področjih. Velik pomen je posvečen toplotni integraciji procesov. Z ušcipno metodo energetsko optimiramo proces že v zelo zgodnji fazi ter tako prikažemo prihranke pri investicijskih sredstvih in stroških obratovanja. Da je predstavitev procesa popolna, je v zadnjem poglavju prikazana še metoda ovrednotenja glavnih procesnih enot in pogonskih sredstev.

Predmet je obsežen tako teoretično kot praktično in ga spoznavamo en cel semester. Po vsakem poglavju opravimo praktične računske vaje in tako razjasnimo še marsikateri problem ter poglobimo znanje. V zadnji tretjini semestra se posvečamo praktičnim vajam. V laboratoriju študenti spoznavajo različne tipe reaktorjev in kinetiko, v terminalski učilnici pa dobro polovico vaj izvajajo s simulatorjem, kjer ob postavljanju snovnih in energetskih bilanc ter ekonomskih parametrov spoznavajo tako možnosti uporabe simulatorja kot sam sistem komponent obravnavanega problema.

Viri, iz katerih sem črpala gradivo, so bili različni, pogostokrat tuji, ker je take vrste domače literature malo. Posebej so mi bili v pomoč zapiski kolega dr. Zdravka Kravanje, ki je predmet predaval kar nekaj let pred mojo nastavitvijo. Zahvaljujem se mu za tovrstno pomoč, ki mi je bila v bistvu kašipot za nadaljnje delo. Teorijo o toplotni integraciji sem črpala iz angleške literature in zapiskov prof. dr. Petra Glaviča ter tako lažje dodala še svoje ideje. Prav tako so mi bili za poglavje o reakcijski tehniki v veliko pomoč zapiski in učbenik o reakcijski tehniki prej omenjenega avtorja, ki je sicer namenjen študentom univerzitetnega študija.

Na koncu vsakega poglavja je navedena literatura, od koder je črpano gradivo, tako da lahko študent še dodatno poglobi in razširi svoje znanje. Ker je predmet zelo obširen in zahteven sem se odločila, da podam še dodatne probleme k vsakemu poglavju, katerih rešitve so v prilogi na koncu učbenika. Tako se lahko študent res temeljito pripravi tako za pisni kot tudi ustni del izpita.

Ob tej priložnosti bi se rada zahvalila recenzentu prof. dr. Željku Knezu, ki je imel toliko volje in energije, da se je prebil skozi obsežno gradivo in mi podal dobronamerno kritiko, ki je pripomogla h kvalitetnejši vsebini snovi. Zahvala velja tudi prof. dr. Petru Glaviču in mag. Andreju Nosetu za predlagane izraze v dodatku A, kjer so predstavljeni grafični simboli procesnih enot za risanje procesnih shem po ISO standardu. Prav tako se želim zahvaliti svojim sodelavcem, Sonji Roj za pomoč pri vnosu teksta, Simoni Tretnjak za opremo nekaterih slik s slovenskim tekstom ter Samu Simoniču za risanje preostalih, zelo zahtevnih slik in oblikovanje naslovne strani.

Na koncu naj zaželim študentom veliko delovnega elana in uspeha pri študiju ter seveda kasneje v praksi z upanjem, da jim bo pridobljeno znanje čim bolj koristilo.

doc. dr. Majda Krajnc

Maribor, 1999



<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>1. TEHNIKA PROCESNIH SISTEMOV</b>	<b>3</b>
1.1. Uvod	3
1.2. Asimilacija zračnega dušika	3
1.3. Tehnologija predelave beljakovin	6
1.4. Splošni vzorec odkritij pri sintezi procesov	6
1.4.1. Sinteza reakcijske poti	7
1.4.2. Razvrstitev kemijskih komponent	8
1.4.3. Izbira separacijske naloge	9
1.4.4. Kemijska reakcijska tehnika	10
1.4.5. Integracijska naloga	10
1.4.6. Ovrednotenje investicije in obratovalnih stroškov	11
1.5. Povzetek	12
1.6. Literatura	12
<b>2. SINTEZA REAKCIJSKIH POTI</b>	<b>13</b>
2.1. Uvod	13
2.2. Strategija molekulske sinteze	13
2.3. Tehnološki podatki za reakcijske poti	19
2.4. Preliminarni ekonomski izračun	20
2.4.1. Proizvodno-porabna analiza	21
2.5. Reakcijske poti z obtoki	23
2.6. Zaključek	25
2.7. Literatura	25
Preverjanje znanja	25
Naloge za utrjevanje snovi	26
<b>3. SNOVNE BILANCE IN RAZPOREJANJE KEMIJSKIH KOMPONENT</b>	<b>29</b>
3.1. Uvod	29
3.2. Zakon o ohranitvi mase	29
3.3. Načini postavljanja in preračunavanja snovnih bilanc	34
3.3.1. Prikaz snovnih bilanc v procesnih shemah in preglednicah	34
3.3.1.1. Različni prikazi procesa	34
3.3.2. Izračun masnih bilanc z veznimi komponentami	39
3.3.3. Reševanje snovnih bilanc procesov z obtoki	42
3.4. Sinteza snovnih tokov	46
3.5. Možne razporeditve	52
3.6. Zaključek	57
3.7. Literatura	57
Preverjanje znanja	57
Naloge za utrjevanje snovi	57
<b>4. IZBIRA SEPARACIJSKE NALOGE</b>	<b>61</b>
4.1. Uvod	61
4.2. Zmanjšanje obremenitve separacije	64
4.3. Začetne separacije	71
4.4. Težavno separacijo izvedemo nazadnje	75
4.5. Izbira separacijske lastnosti	77
4.6. Odmik od atmosferskih pogojev	79
4.7. Predelava odpadne sirotke v različne produkte	82
4.8. Zaključek	86
4.9. Literatura	87
Preverjanje znanja	87
Naloge za utrjevanje snovi	88

<b>5. KEMIJSKA REAKCIJSKA TEHNIKA</b>	<b>91</b>
5.1. Uvod	91
5.2. Uvod k enofaznim kemijskim reaktorjem	95
5.2.1. Enostavne vrste reaktorjev	96
5.2.2. Enačba proizvodnosti	97
5.2.2.1. Vpliv temperature na proizvodnost	98
5.2.2.2. Vpliv sestave na proizvodnost	100
5.2.3. Nomenklatura	102
5.2.3.1. Diskontinuirni reaktor	102
5.2.3.2. Kontinuirni reaktorji	104
5.3. Šaržni ali diskontinuirni reaktor	107
5.3.1. Integrirane oblike za šaržni reaktor s konstantno prostornino	113
5.4. Mešalni pretočni reaktor	118
5.4.1. Posebne oblike enačb obratovanja za mešani tok	120
5.4.2. Pripombe	122
5.5. Cevni reaktor	125
5.5.1. Integrirane oblike za cevni reaktor	127
5.5.2. Pripombe	128
5.6. Zaključek	130
5.7. Literatura	130
Preverjanje znanja	130
Naloge za utrjevanje snovi	131
<b>6. INTEGRACIJSKA NALOGA</b>	<b>137</b>
6.1. Uvod	137
6.2. Pomožne operacije	137
6.3. Energetska bilanca	142
6.4. Toplota	143
6.5. Energija sprememb agregatnih stanj	146
6.6. Energija kemijskih reakcij	149
6.7. Omrežje toplotnih prenosnikov	150
6.8. Toplotna integracija procesov z uščipno metodo	154
6.8.1. Omrežja za vračanje toplote	155
6.8.2. Omrežje toplotnih prenosnikov	158
6.8.2.1. Sestavljena krivulja	158
6.8.2.2. Problemska tabela	160
6.8.2.3. Pomen uščipa	163
6.8.2.4. Mrežni diagram	164
6.8.2.5. Kriteriji dopustnosti ob uščipu	164
6.8.2.6. Vpliv uščipa na investicijska sredstva	168
6.8.2.7. Poenostavitev načrta	169
6.8.3. Izbira $\Delta_{\min} T$ - optimiranje	171
6.8.4. Pogonska sredstva	173
6.8.4.1. Velika sestavljena krivulja	173
6.8.4.2. Načrtovanje z več pogonskimi sredstvi	174
6.8.5. Pragovni problemi	175
6.9. Zaključek	177
6.10. Literatura	177
Preverjanje znanja	178
Naloge za utrjevanje snovi	178
<b>7. OVREDNOTENJE INVESTICIJE IN OBRATOVALNIH STROŠKOV</b>	<b>181</b>
7.1. Ovrednotenje procesnih modulov ali enot po Guthrieju	181
7.1.1. Procesne peči in grelniki z direktnim zgorevanjem (gorilniki)	184
7.1.2. Toplotni prenosniki (TP)	188

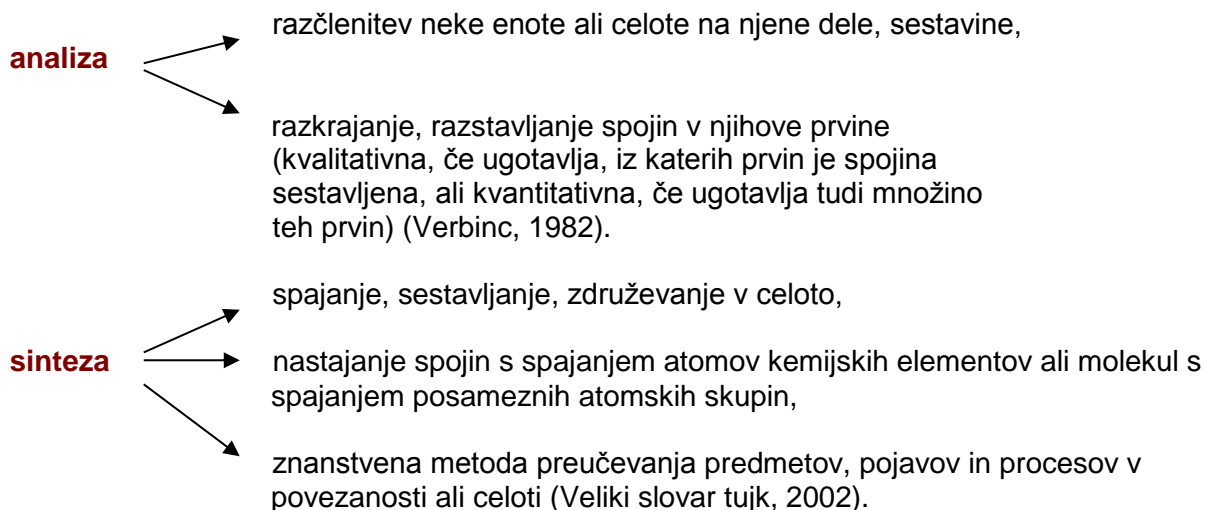


7.1.3. Plinski kompresorji s pogonom	190
7.1.4. Tlačne posode, kolone in reaktorji	192
7.1.5. Prekati in polnila	193
7.2. Obratovni stroški	195
7.3. Izračun ekonomskega potenciala	196
7.4. Zaključek	197
7.5. Literatura	198
Preverjanje znanja	198
Naloge za utrjevanje snovi	198
<b>Priloga A:</b> Grafični simboli za procesne enote po ISO standardu 10628	199



# Uvod

Razvoj industrije je odvisen od medsebojne povezave sinteze in analize, za kar so potrebne izkušnje tehnologov. Kakšna definicija obstaja za izraza sinteza in analiza v slovarjih oziroma kako ju definira kemijski inženir?



## Torej v kemijski tehniki:

- pri **sintezi** sestavljamo ali kombiniramo različne procesne operacije oziroma enote v katerih se te operacije vršijo, v novo celoto ali proces s katerim proizvedemo nove produkte,
- z **analizo** preiskujemo celotni proces, posamezne elemente oziroma enote in odnose med njimi.

Po drugi svetovni vojni se je kemijska tehnika razvijala predvsem v smeri analize, tj. raziskav posameznih procesnih operacij in pojavov (transportnih pojavov, osnovnih operacij, procesne regulacije, reakcijske tehnike idr.). Cilj izobraževanja je bil razlaga obstoječega in delovanje notranjih principov. Na žalost ni bilo vzporednega razvoja sinteze procesov.

Šele raziskave koncem šestdesetih in v začetku sedemdestih let prejšnjega stoletja so podale osnutek na področju sinteze. Postalo je jasno, da je le kombinacija analize in sinteze procesov pravilna pot pri razvoju procesov. Vsak korak pri sintezi je postavil nov problem v analizi, ki ga je bilo potrebno rešiti, da smo lahko proces sintetizirali naprej. Ugotovitev je bila splošna in usodna.

Znanstveniki, ki so se ukvarjali s tem problemom, so ugotovili, da je primerno in priporočljivo, da nove poglede osvojijo študentje že v nižjih letnikih študija kemijske tehnike. Cilj študija naj bi bilo obvladovanje sinteze procesnih shem in njihovo kvantitativno ovrednotenje. To pomeni:

- razumevanje razvoja (zgodovine) procesov,
- izbiro reakcijskih, ekonomsko privlačnih poti,
- postavitve ustreznih snovnih bilanc,

- tehnološko razporeditev snovnih tokov potrebnih za izvedbo določenega kemijskega procesa,
- razumevanje osnov, primarnosti separacijskih tehnik,
- izbiro separacijskih lastnosti, ki vodijo k ekonomičnemu procesu,
- uporabo principov toplotne integracije s katerimi je mogoče dosežati ekonomičnejše obratovanje,
- določanje kinetike kemijskih reakcij in načrtovanje reaktorjev ter
- ovrednotenje investicij in obratovalnih stroškov.

Osvojena znanja lahko nato študentje uporabijo pri reševanju realnih problemov.

Na naši fakulteti poslušajo teoretične osnove sinteze procesov študentje v tretjem letniku visoke strokovne smeri, nato pa uporabijo in poglobijo svoje znanje v okviru računalniških in laboratorijskih vaj ter izdelavi domačih nalog.

### Literatura

Verbinc F., Slovar tujk, sedma izdaja, Cankarjeva založba v Ljubljani, Ljubljana, 1982.

Veliki slovar tujk, 1. izdaja, Cankarjeva založba v Ljubljani, Ljubljana, 2002.

# 1. TEHNIKA PROCESNIH SISTEMOV

## 1.1. Uvod

Civilizirani človek je od nekdaj želel ustvariti nekaj svojega, umetnega. Strukture, oblačila, hrana, zdravila, prevoz in drugi izdelki so njegova lastna stvaritev. Uporabljal je naravne (obstoječe) snovi in jih pretvarjal v bolj uporabne (želene) snovi, kot so npr. produkti nafte, papir, guma, sintetična vlakna, zdravila, steklo, kovine, plastika, elektrika itd.

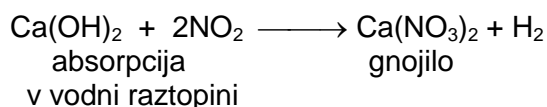
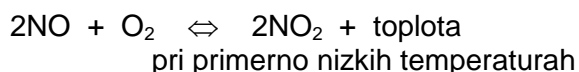
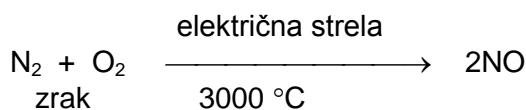
Tako je npr. uporabil:

- nizkokvalitetne rastlinske beljakovine za proizvodnjo mesnega nadomestka,
- zračni dušik za proizvodnjo gnojil itd.

V vsakem takšnem procesu obstajajo problemi povezani s snovnimi tokovi in obvladovanje teh problemov zahteva profesionalni pristop. V nadaljevanju bomo navedli splošne principe sinteze procesov, ki so priznani in veljavni za večino industrijskih procesov. Pričeli bomo s študijem končnega produkta nekega procesa. Izbrali smo dva obsežna procesa, kjer so nizki stroški snovne predelave. Pri tem bodimo pozorni na izbrane kemijske reakcije, na načine separacij snovi in na vpliv ekonomike na učinkovitost uporabe snovi in energije.

## 1.2. Asimilacija zračnega dušika

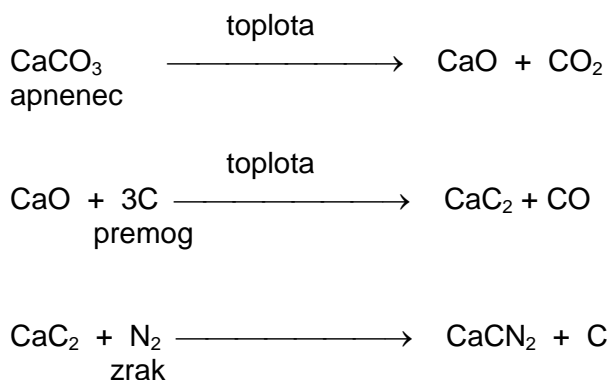
Za rast rastlin so potrebni trije glavni elementi: dušik, fosfor in kalij od katerih je najvažnejši dušik. Večina rastlin asimilira dušik v obliki anorganskih  $\text{NH}_4^+$  ali  $\text{NO}_3^-$  ionov. Pred 19. stoletjem je večina teh snovi nastajala z biološko razgradnjo rastlin in živalskih odpadkov. Neposredna asimilacija zračnega dušika ni bila mogoča vse do pomembnih znanstvenih odkritij. Tako je leta 1895 Ragleigh odkril, da nastaja dušikov oksid, NO, pri prehodu **zraka skozi električno nevihtno strelo**. Dušikov dioksid nastaja z reverzibilno reakcijo pri oksidaciji dušikovega oksida. Pri tem se sprošča toplota. Leta 1900 sta Birkeland in Eyde na osnovi teh reakcij razvila proces pridobivanja gnojila (slika 1.1).



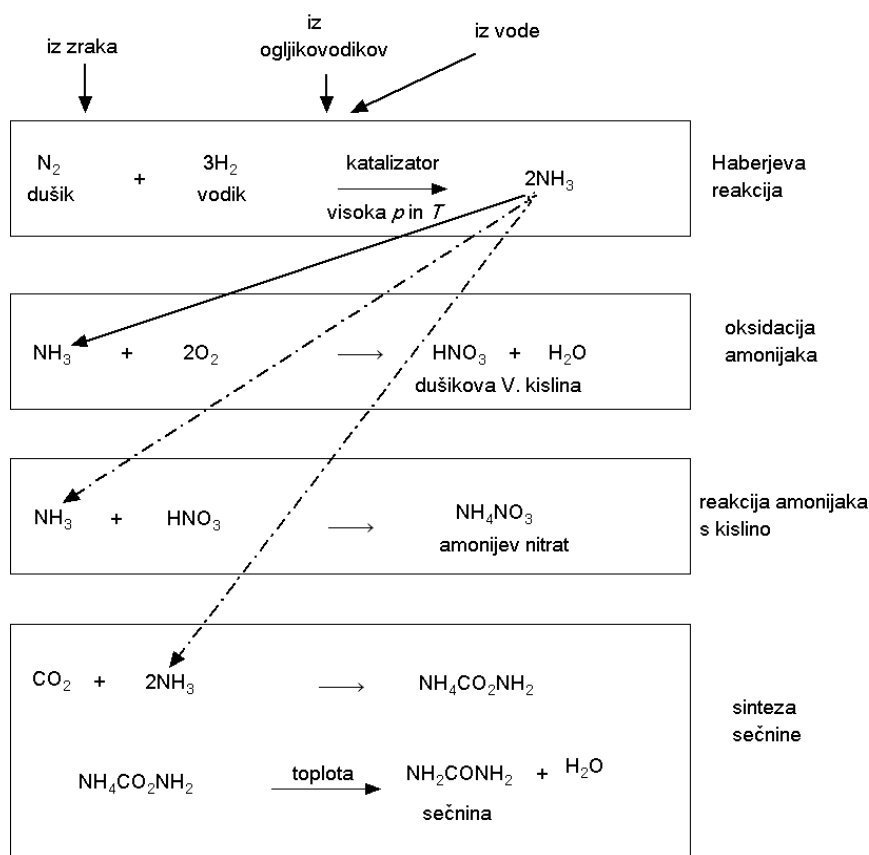
**Slika 1.1:** Birkeland-Eydenova reakcijska pot asimilacije zračnega dušika.

Prikazan postopek je bil osnova dvanajstim procesom sintetičnega pridobivanja umetnih gnojil, kar je usodno vplivalo na razvoj agroživitstva.

Drugi zgodovinsko pomembni postopek asimilacije zračnega dušika prikazuje reakcija med  $\text{CaC}_2$  (kalcijev karbid) in dušikom pri čemer nastaja cianamid. Reakcijsko pot nastanka Ca-cianamida prikazuje slika 1.2. Kljub toksičnim lastnostim Ca-cianamida so postopek na široko uporabljali.

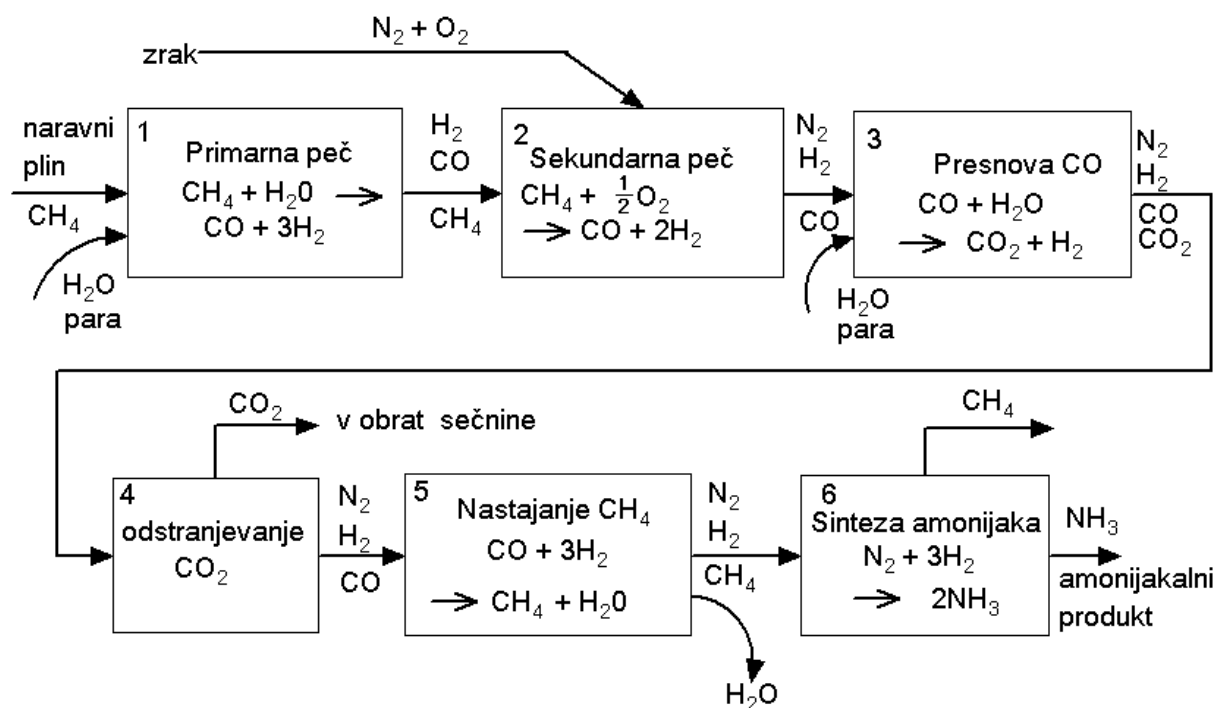


**Slika 1.2:** Cianamidna reakcijska pot pri asimilaciji zračnega dušika.



**Slika 1.3:** Variante reakcijskih poti Haberjevega procesa pridobivanja amonijaka iz zračnega dušika. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Leta 1918 je Fritz Haber prejel Nobelovo nagrado za kemijo, ker je razvil postopek proizvodnje amonijaka iz dušika in vodika. Reakcija je še danes osnova večini trenutno obstoječih proizvodenj umetnih gnojil, ki so posredno dušikovi produkti (slika 1.3). Shematski prikaz velikokapacitetne proizvodnje dušičnih gnojil po izboljšanem postopku prikazuje slika 1.4. Kellogg je namreč 1967. leta postavil pol cenejši postopek pri katerem je uporabil za osnovo reakcijo proizvodnje amonijaka iz zračnega dušika in lahkih ogljikovodikov.



**Slika 1.4:** Industrijski proces pridobivanja amonijaka. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

#### Opis procesa:

- osnova: visokotlačni, katalitični postopek iz leta 1914 (Haber-Bosch),
- vodik pridobijo s prvo reakcijo iz metana (zemeljski plin). Plin, ki nastane, ima veliko vsebnost vodika,
- v drugi stopnji uvajajo zračni dušik. Kisik se presnuje do CO s parcialnim sežigom z metanom,
- CO reagira s paro v tretji stopnji,
- $\text{CO}_2$ , ki nastane, odstranijo v četrti stopnji in ga lahko uporabijo v drugem procesu,
- sledove CO odstranijo v peti stopnji,
- pri določeni temperaturi in tlaku, ob prisotnosti katalizatorja, reagirata v šesti stopnji vodik in dušik do amonijaka  $\text{NH}_3$ .

### 1.3. Tehnologija predelave beljakovin

Predvsem v zadnjem desetletju, ko je vse več ljudi pričelo posegati po vegetarijanski hrani, se je močno razvila tudi proizvodnja predelave beljakovin. Gre v bistvu za pretvorbo rastlinskih beljakovin v nadomestke živalskih beljakovin.

Obrok iz razmaščenih sojinih zrn je npr. le polkvalitetna beljakovina. Če sojo vodijo v reaktor, pridobijo le 7%-no učinkovito beljakovino. Sojinih beljakovin ne pridobivajo direktno zaradi neprijetnega okusa in vsebnosti neprebavljivih ali težko prebavljivih ogljikohidratov. Za primerjavo je podana preglednica 1.1, v kateri so zbrani podatki o vsebnosti beljakovin v različnih beljakovinskih virih (Rudd, Powers, Sirola, 1973).

**Preglednica 1.1:** Ocenjene vrednosti različnih virov beljakovin.

Vir	delež beljakovine w/%	cena USD/kg beljakovine
sojina zrna	44	0,20
razmaščena sojina moka	50	0,30
ribji beljakovinski koncentrat	80	0,50
sojin beljakovinski koncentrat	70	0,57
arašidna moka	60	0,92
posneto mleko v prahu	37	1,20
sveže mleko	3,5	3,52
govedina	16	8,8

Slika 1.5 prikazuje procesno shemo procesa v katerem predelujejo sojino moko v beljakovino podobno mesni beljakovini. S postopkom predelajo 70% sojinih beljakovin in ne samo 7% kot v reaktorju.

#### **Opis postopka:**

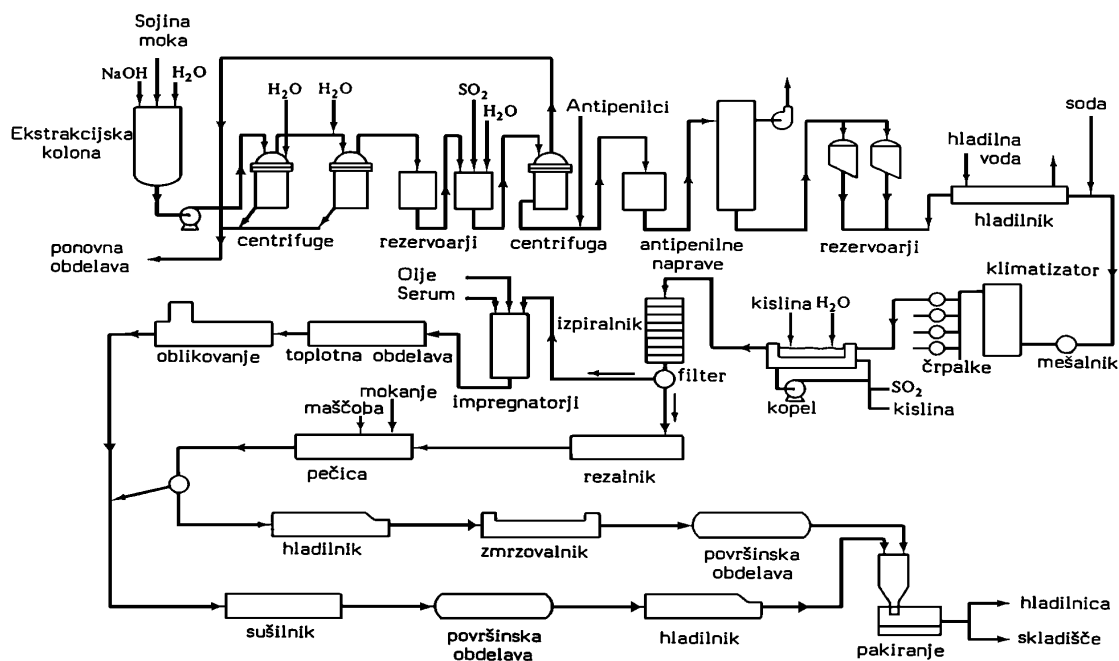
- topne beljakovine iz razmaščene sojine moke ekstrahirajo v alkalnem mediju. Netopne snovi odstranijo s centrifugiranjem,
- dodatek SO<sub>2</sub> zniža pH (izobarjanje),
- dodatno centrifugiranje, izpiranje in razredčevanje omogoča čiščenje oborine, ki predstavlja 95% beljakovin.

S predelavo v obliko mesno-analognega tkiva ali mlečnega izdelka so izdelali produkte, ki jih uporabniki niso ločili po okusu od pravega mesa oziroma mleka.

### 1.4. Splošni vzorec odkritij pri sintezi procesov

Pogost praktični in učinkoviti pristop pri reševanju obsežnih problemov je razdelitev problema na podprobleme, ki so lažje rešljivi in katerih rešitve so hkrati tudi rešitve osnovnega problema. V razdelku bomo spoznali vrsto problemov na katere razdelimo težavni problem pri sintezi procesov.





**Slika 1.5:** Predelava sojine moke v mesno-analogeno beljakovino. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

### 1.4.1. Sinteza reakcijske poti

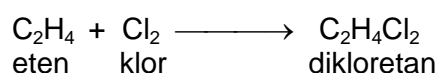
Večina komercialnih procesov sloni na **kemijski predelavi snovi**. Zato je kemijsko procesiranje začetna točka razvoja procesov. Ko so kemiki odkrili nove reakcije, je stekla proizvodnja novih produktov. S tem so bile odprte ustrežnejše poti za proizvodnjo znanih produktov. Večina produktov je za več reakcij oddaljenih od razpoložljivih surovin. Zaporedje reakcij s katerimi premostimo te razlike imenujemo **reakcijska pot**.

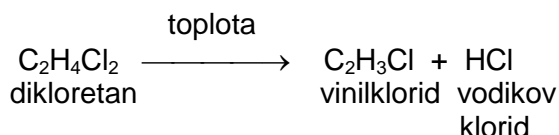
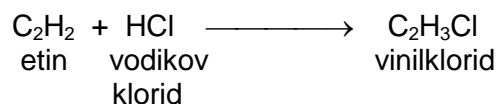
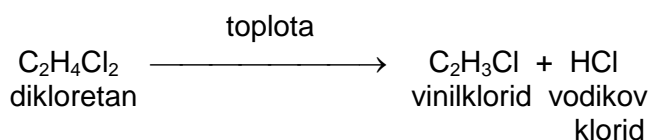
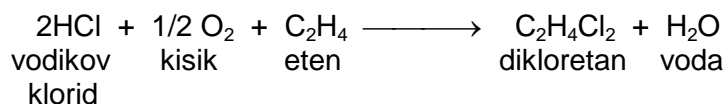
Ponavadi obstaja več neodvisnih reakcijskih poti s katerimi je mogoče pridobiti želen produkt. V praksi se je izkazalo, da večina laboratorijsko lahko dosegljivih in izvedenih reakcijskih poti ni ekonomsko privlačnih v masovni proizvodnji. Ker je pomembno ugotavljati ekonomsko privlačnost različnih reakcijskih poti, lahko postopek izvedemo le z hkratnim analiziranjem in sintetiziranjem procesov. Pri tem je nujno sodelovanje kemika-raziskovalca in procesnega tehnologa.

#### **Primer 1.1:** Reakcijske poti do vinilklorida.

Primer prikazuje možne reakcijske poti za sintetiziranje PVC, ki so jih razvili v laboratorijskem merilu. Vprašanje je, katera pot je najekonomičnejša in nasploh izvedljiva v masovni proizvodnji?

#### **Pot 1:**

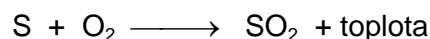


**Pot 2:****Pot 3:****1.4.2. Razvrstitev kemijskih komponent**

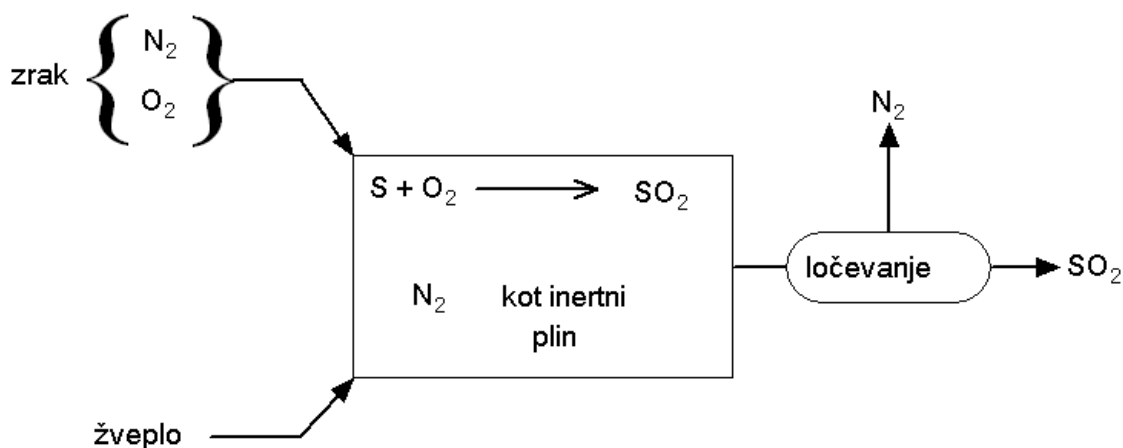
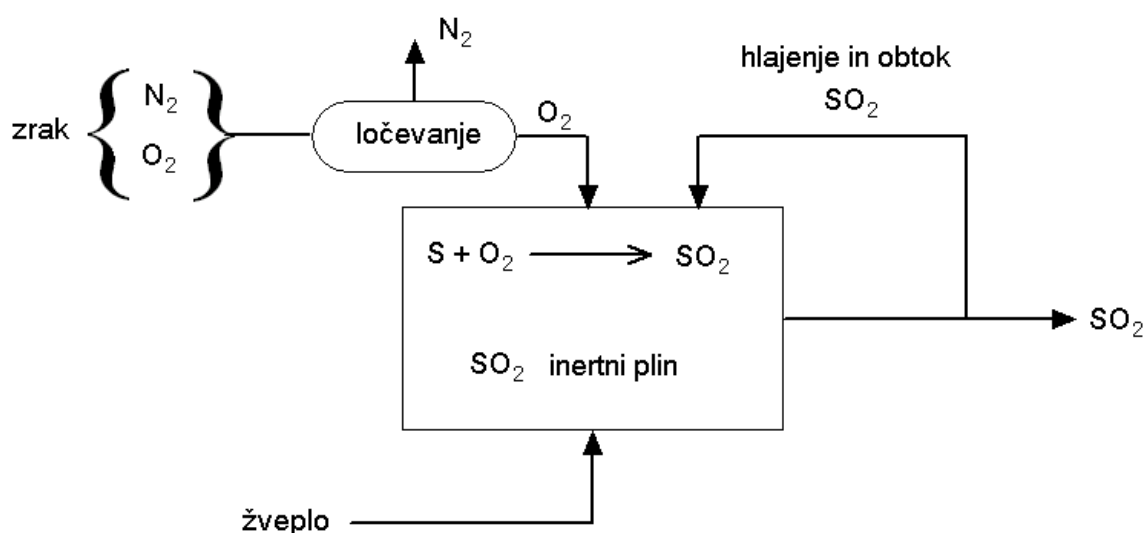
Različne reakcije, ki sestavljajo vsako reakcijsko pot, lahko opazujemo kot izolirane reakcije pri posebnih obratovalnih pogojih ( $T$ ,  $p$ ,  $c$ ) preko katerih premostimo razliko-razdaljo med surovino in želenim produktom. Tako v reaktorje vtekajo snovi z določeno koncentracijo, temperaturo in tlakom. Nadalje so te reakcije lahko popolnoma specifične. Tako lahko reaktorje zapuščajo produkti in reaktanti različnih sestav.

Med razvrščanjem komponent lahko določimo pot vsake komponente od njenega izvora do namena-cilja s pomočjo preprostih pravil. Podobno kot reakcijske poti, določa razvrstitev kemijskih komponent obliko končnega procesa.

**Primer 1.2:** Razvrstitev kemijskih komponent pri sintezi  $\text{SO}_2$ .  
Komerzialno pridobivamo  $\text{SO}_2$  s sežigom žvepla:



Temperaturo plamena moramo znižati, da zaščitimo gorilnik, zato s kisikom dovajamo hladni inertni plin. Slika 1.6 prikazuje dve možni razporeditvi kemijskih komponent pri sintezi  $\text{SO}_2$ . Prva razporeditev prikazuje problem ločevanja  $\text{SO}_2$  od dušika in druga odstranjevanje kisika od dušika. Katera razporeditev je ustrežnejša?

**1. razporeditev:**  $N_2$  kot inertni plin.**2. razporeditev:**  $SO_2$  kot inertni plin.

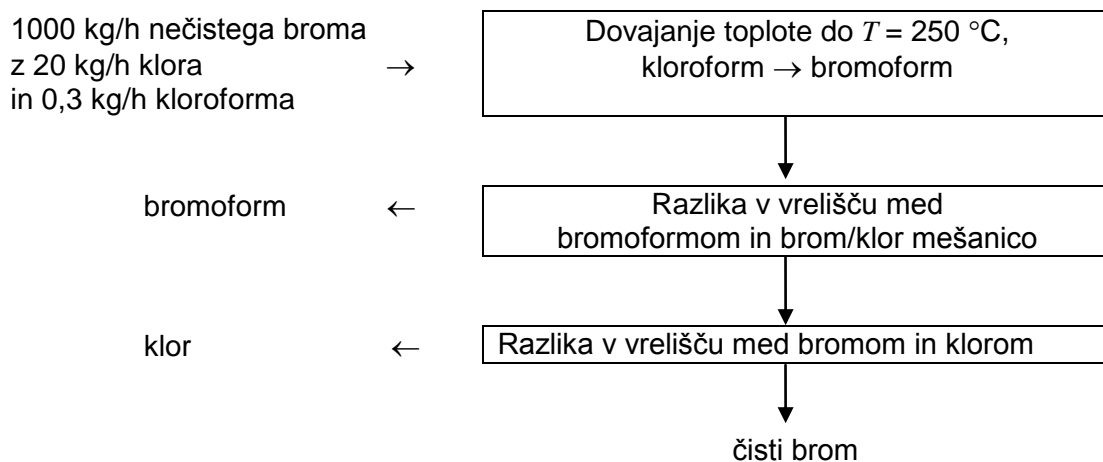
**Slika 1.6:** Možne razporeditve komponent pri sintezi  $SO_2$ . (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

**1.4.3. Izbira separacijske naloge**

Snovi lahko ločujemo tako, da izkoristimo različne kombinacije razlik med njihovimi lastnostmi. Ko te lastnosti opazimo, izberemo oziroma določimo separacijsko nalogo, ki najbolj ustreza našemu problemu. Separacijsko nalogo ponavadi določimo s hevrističnimi pravili, s katerimi kreiramo **separacijsko shemo**, ki najbolj ustreza našim potrebam.

**Primer 1.3:** Čiščenje broma.

Nečisti brom vsebuje  $w = 2\%$  klora in  $w = 300$  ppm (parts per million =  $10^{-6}$  kg/kg) kloroforma. Ker potrebujemo čisti brom, ga moramo očistiti teh nečistoč. Prikažite stopnje separacije pri čiščenju broma!



Slika 1.7: Zaporedje čiščenja broma.

#### 1.4.4. Kemijska reakcijska tehnika

Ko določimo najatraktivnejšo reakcijsko pot, pričnemo izvajati temeljito analizo reakcijskega sistema. Pri tem ugotavljamo kakšen način obratovanja bi bil primeren za proizvodnjo zelenega produkta, kateri tip reaktorjev bi izbrali, njihovo velikost, material in optimalne pogoje obratovanja.

Vse omenjene naloge bomo spoznali v 5. poglavju, v katerem bomo na idealnih reaktorjih spoznali malo širše področje kemijske reakcijske tehnike. Razvijali bomo industrijske reaktorje ter spoznali, kako je področje povezano s kemijsko termodinamiko, kemijsko kinetiko, mehaniko fluidov, prenosom snovi in prenosom toplote.

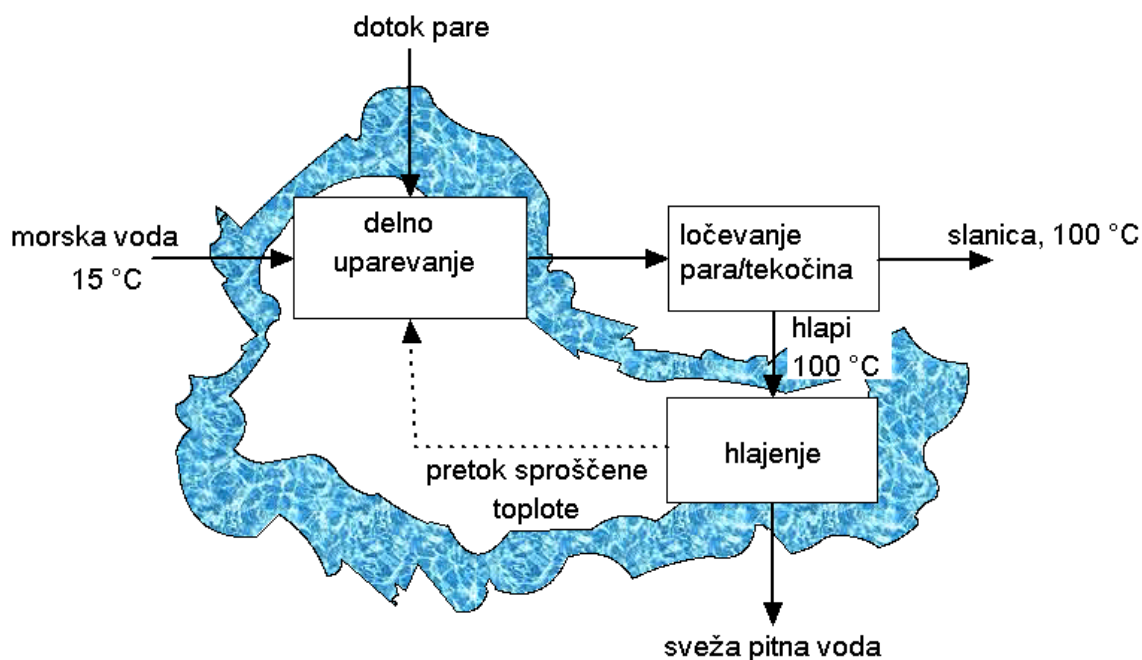
#### 1.4.5. Integracijska naloga

Med izbiranjem potrebnih poti za doseganje določenih nalog je potrebno, razen postavljanja in reševanja zapovrstnih stopenj od določanja reakcijske poti, do izbire separacijske naloge, upoštevati še ekonomski vidik in vidik možnosti učinkovitega vodenja procesov.

Obratovne stroške lahko velikokrat znižamo, če recimo zunanje vire segrevanja (para), hlajenja (voda, hladiva), električno in surovine delno eliminiramo na tak način, da procesne naloge-operacije med seboj integriramo. Stremimo za racionalno porabo pogonskih sredstev (vode, hladiva, pare itd.), izbiro in predelavo surovin, varnost vodenja in nadzоровanja procesa, upoštevati moramo ekološke zahteve, izbrati primerno lokacijo itd., da bomo dosegli končni cilj, tj. kemijski proces (sredstvo za doseganje cilja) v danih možnostih in omejitvah.

**Primer 1.4:** Destilacija morske vode.

Slika 1.8 prikazuje postopek pridobivanja sveže pitne vode iz morske vode. Morsko vodo delno uparimo, ter hlapo odločimo od tekočine v parno/tekočinskem ločilniku. Hlapo hladimo dokler totalno ne kondenzirajo. Tako dobimo svežo pitno vodo. Množino pare, s katero segrevamo/uparevamo morsko vodo lahko znižamo, če v ta namen uporabimo toploto, ki se je sprostila pri kondenzaciji hlapov. Integracijska naloga poteka v toplotnem prenosniku. Da bi bil proces ekonomsko privlačen, bi morala biti cena proizvedene vode nižja kot 0,13 USD/1000 L (Rudd, Powers, Sirola, 1973). Ugotovili so, da je proces še vedno predrag in ga bo potrebno razvijati še naprej.



**Slika 1.8:** Energetska integracija procesa pridobivanja sveže vode iz morske vode. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

#### 1.4.6. Ovrednotenje investicije in obratovalnih stroškov

Ko si proces zamislimo kot celoto, ko poznamo pogoje obratovanja ter velikost in vrsto opreme, se lotimo preliminarne ekonomske analize, s katero ocenimo vrednost investicije. Za analizo lahko uporabimo različne **ocenjevalne metode**. Eno znanih metod je razvil Guthrie in jo bomo spoznali v 7. poglavju.

Ker mora v končni procesni shemi veljati zakon o ohranitvi mase in energije, lahko ocenimo tudi porabo pogonskih sredstev in ovrednotimo obratovalne stroške. Šele sedaj se zamislimo nad svojimi željami.

## **1.5. Povzetek**

Pri sintezi procesov moramo biti pozorni na naslednje stopnje:

1. Sintezo reakcijskih poti.
2. Razvrstitev kemijskih komponent.
3. Izbiro separacijske naloge.
4. Kemijsko reakcijsko tehniko.
5. Integracijsko nalogo.
6. Ovrednotenje investicije in obratovalnih stroškov.

## **1.6. Literatura**

Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.

## 2. SINTEZA REAKCIJSKIH POTI

### 2.1. Uvod

Inovacijski dosežki v kemiji so imeli velik vpliv na razvoj procesov. Odkritja novih reakcij oziroma reakcijskih poti so revolucionirala veliko število pomembnih procesov. Seveda vsako novo odkritje neke reakcije ali njenega dela ni imelo praktičnega pomena, saj so pogoji in okolje, v katerih so tehnologi izvajali neko inovacijsko reakcijo, lahko bili povsem drugačni od tistih v laboratoriju.

V tem poglavju bomo spoznali povezavo med znanostjo na eni strani in tehnološkimi postopki na drugi strani. Pri tem bomo ugotovili interakcije, ki se nujno pojavljajo pri sintezi reakcijskih poti. Reakcijska pot v osnovi predstavlja povezavo ustreznih surovin (ki so na razpolago) z zelenimi produkti. Čeprav so postopki v čisti kemiji pomembni pri razvijanju procesa, jih pri tem predmetu ne bomo študirali (uporabili bomo znanje iz predmetov Anorganska kemija, Organska in Analizna kemija), pač pa bomo poskušali osvojiti in razviti **ocenjevanje** tehnološke pomembnosti alternativnih reakcijskih poti z vidika tehnologa – praktika.

V naslednjem razdelku bomo spoznali postopke v kemiji, s katerimi je mogoče iznajti nove reakcijske poti in prikazali kako prenašamo informacije od čistega kemika do tehnologa. Osvojili bomo izhodiščne metode in kriterije za zavrnitev komercialno nepriljubljenih reakcijskih poti. **Osnovna kriterija komercialnega izkoriščanja** neke reakcijske poti sta njena **tehnološka in ekonomska izvedljivost**. Tehnološka pomeni, da reakcije potekajo pod razumnimi pogoji in da je produkt ustrezne kvalitete. Ekonomska pomeni, da mora prihodek od prodaje produkta presegati vse proizvodne stroške.

### 2.2. Strategija molekulske sinteze

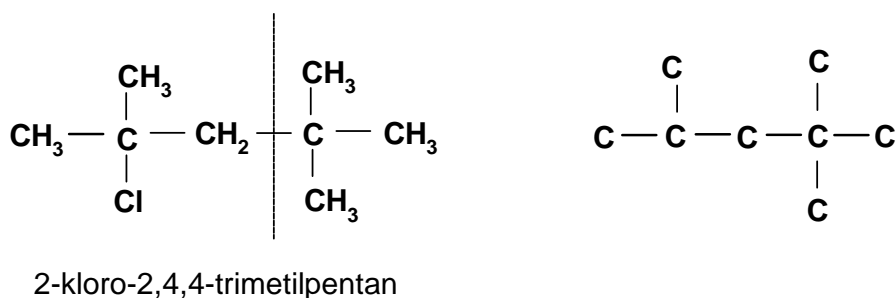
Kemijske vezi, ki povezujejo atome v molekulah, so vir različnih kemijskih in fizikalnih lastnosti molekularnih delcev. Specifično obnašanje teh vezi določa, katere reakcije pri določenih pogojih potekajo in katere ne. Zato lahko rečemo, da sintetiziranje molekul ni preprosto mehansko delo. Kemik mora preučiti obnašanje molekul in jih vzdrževati v takšnih pogojih, pri katerih molekule težijo k oblikovanju željenih kemijskih vezi. Proučevanje teh posebnih pogojev je osrednja naloga raziskovalne kemije.

Pogosto molekule delimo na reaktivne enote, ki jih poimenujemo funkcionalne skupine. Za vsako vrsto funkcionalnih skupin poznamo veliko reakcij, ki potekajo pri natanko določenih pogojih. Pri učinkoviti sintezi reakcijskih poti moramo upoštevati na tisoče takšnih reakcij. Sintezo neke molekule je pogosto možno doseči le z zaporednim izvajanjem večih reakcijskih stopenj v strogo določenem razporedu. Na splošno večje in kompleksne molekule odstranimo kasneje kot cenejše in lahko razpoložljive snovi.

Kemijsko sintezo začnemo z izbiranjem zelene ali **ciljne molekule**. Pri tem pregledamo podrobnosti, ki so pomembne za izvajanje sinteze. V nadaljevanju preverimo vse posamezne molekulske spremembe, ki nastanejo pri oblikovanju ciljne molekule iz predhodnih molekul (predhodnika). Predhodniki so molekule, iz katerih je lahko oblikovana

ciljna molekula. Pogosto imajo enostavnejšo kemijsko strukturo. Vsak od predhodnikov, ki se oblikujejo v ciljno molekulo, je sintetiziran iz še enostavnejših molekul, in tako naprej, vse do lahko dosegljivih surovinskih substanc. Potek lahko predstavimo z **drevesom sinteze**, v katerem je vsaka stopnja reakcijske poti (od ugotovljene surovine do produkta) možna reakcijska pot, iz katere bi lahko razvili proces. Navedene ugotovitve bomo prikazali na primerih.

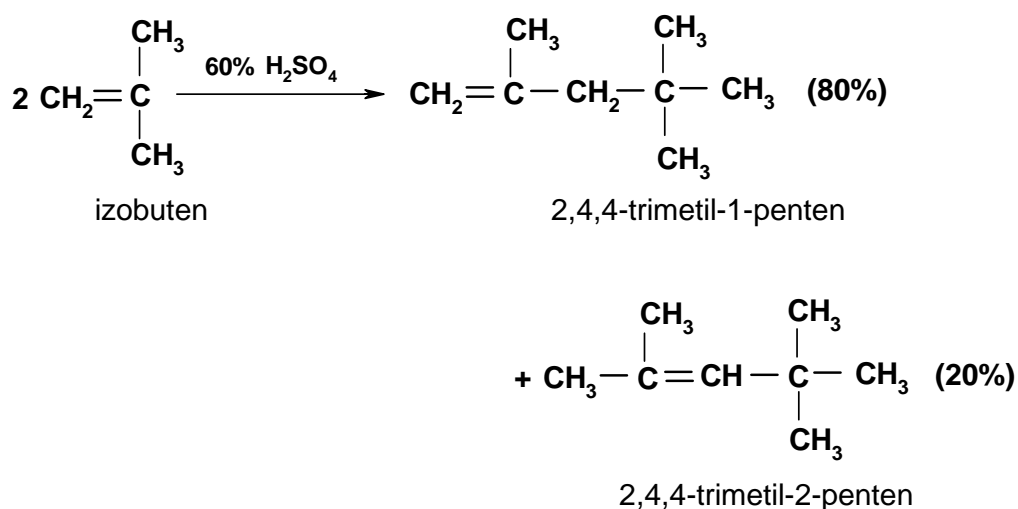
**Primer 2.1:** Sinteza 2-kloro-2,4,4-trimetilpentana.  
Zelena ali ciljna molekula ima naslednjo strukturo:



Struktura molekule je ogljikov veržni skelet, ki ga lahko delimo v dve izobutanski strukturi. Skelet lahko sestavimo na dva načina:

**Reakcija 1:**

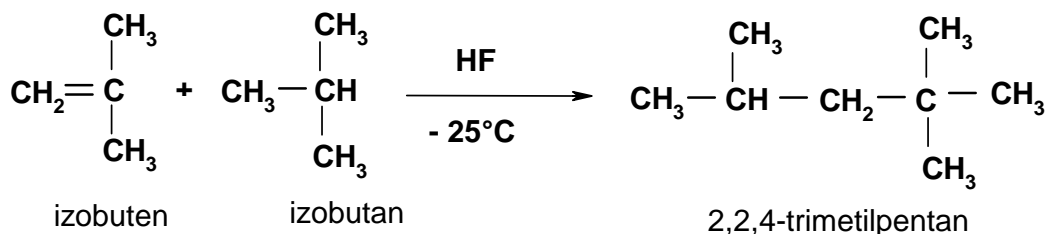
Izobuten dimerizira v prisotnosti  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v zmes 2,4,4-trimetil-1-penten in 2,4,4-trimetil-2-penten, ki sta v razmerju 80 : 20.



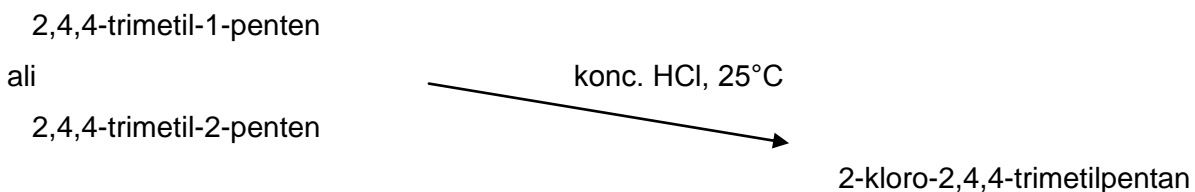
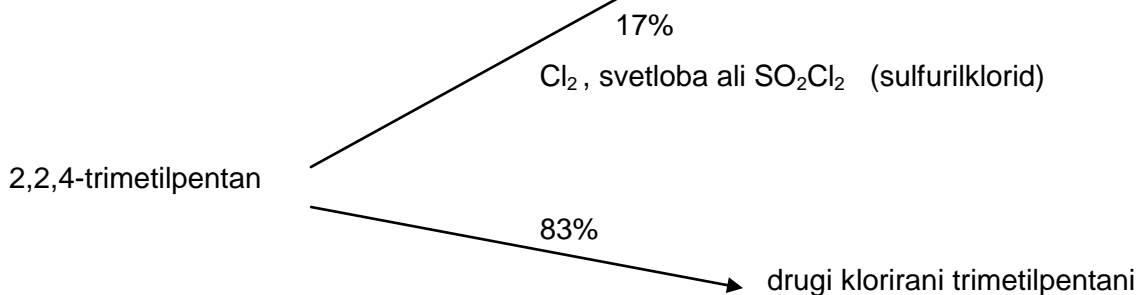


**Reakcija 2:**

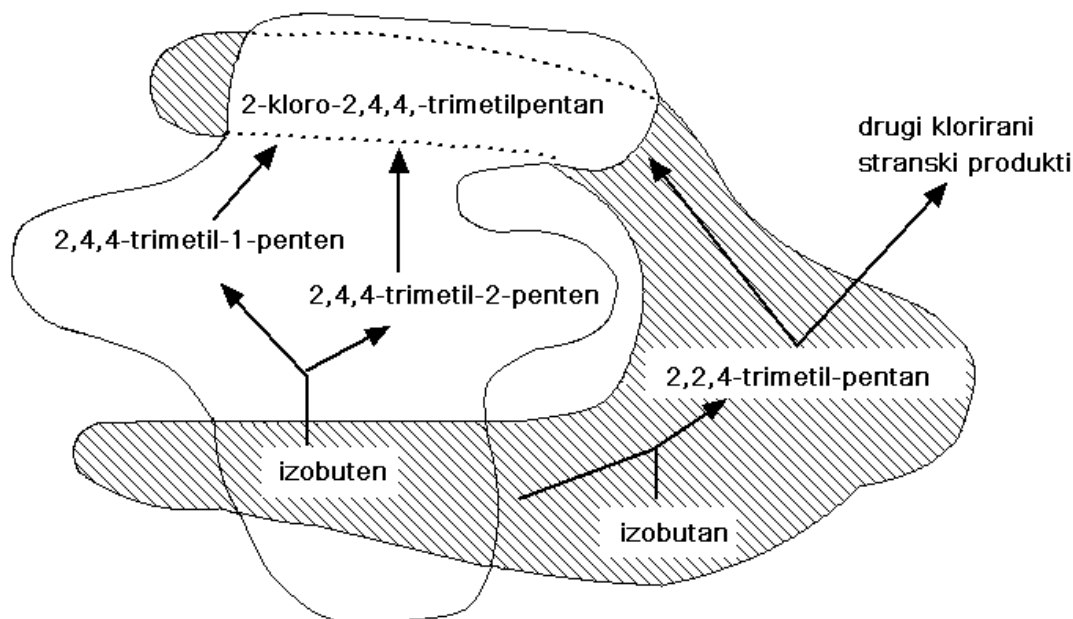
Po drugi strani pa izobuten in izobutan v prisotnosti katalizatorja HF tvorita 2,2,4-trimetilpentan.



Dodatek klora na ustrezno mesto oktanskega skeleta lahko vnesemo z adicijo vodikovega klorida (HCl) na trimetilpentenske izomere ter s fotokemijskim ali toplotnim kloriranjem 2,2,4-trimetilpentana s prostimi radikali ali tudi s sulfurilkloridom,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

**Reakcija 3:****Reakcija 4:**

Omenjene reakcijske poti lahko prikažemo v obliki drevesa sinteze, kot ga prikazuje slika 2.1.



**Slika 2.1:** Možne poti pridobivanja 2-kloro-2,4,4-trimetilpentana. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs New Jersey, 1973).

**Razlaga:**

Leva reakcijska pot proizvede (80 : 20) zmes trimetilpentenskih izomerov s podobnimi lastnostmi, kar povzroči težko ločitev (separacijo) obeh izomer. Na srečo nadaljna reakcijska stopnja vodi do skupnega kloriranega produkta.

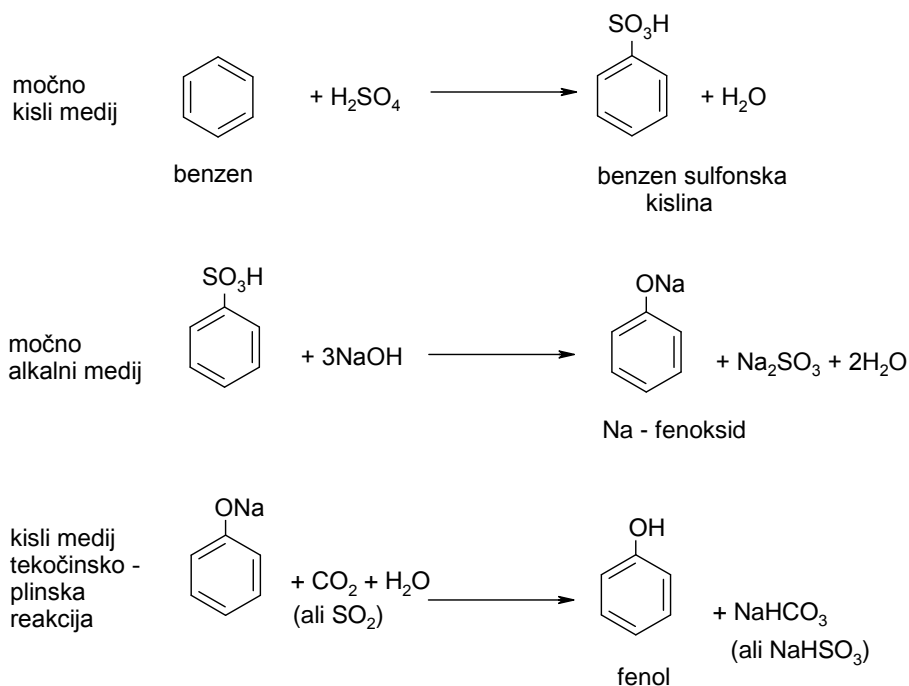
Z desno reakcijsko potjo proizvedemo monomer trimetilpentan. Vendar je kloriranje do želenega produkta dokaj nespecifično. Z reakcijo nastane le 17% želenega produkta. Separacija želenega produkta od zelo podobnih izomer je težavna.

Na osnovi rezultatov lahko ugotovimo, da na tej začetni stopnji procesne sinteze še ni na razpolago dovolj informacij za natančno izbiro komercialno ustrežnejše reakcijske poti.

**Primer 2.2:** Sinteza fenola.

Primer prikazuje različnost reakcijskih poti, ki vodijo od lahko dosegljivih surovin do želenih produktov. Prikazanih je pet reakcijskih poti do želenega produkta – fenola. Poti potekajo pri različnih pogojih prav tako se pojavljajo različni separacijski problemi. Vseh pet možnih reakcijskih poti prikazuje slika 2.2.

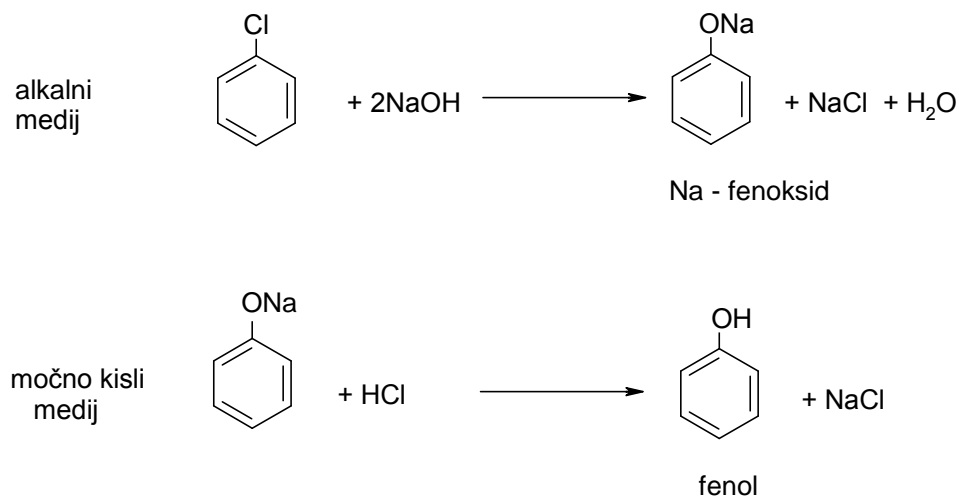
**1. Sulfonacijski proces:**



**Slika 2.2.a:** Sulfonacijski proces.

Benzen reagira s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do benzensulfonske kisline. Pod drastičnimi pogoji razklopa z NaOH (temperatura je nad 300°C) preide benzensulfonska kislina v natrijev fenoksid. Produktu razklopa dodajo vodo in odfiltrirajo Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Nato natrijev fenoksid reagira v fenol. Ker v tej reakcijski poti nastajajo različne raztopine soli, morebiti ta pot ni privlačna za masovno proizvodnjo.

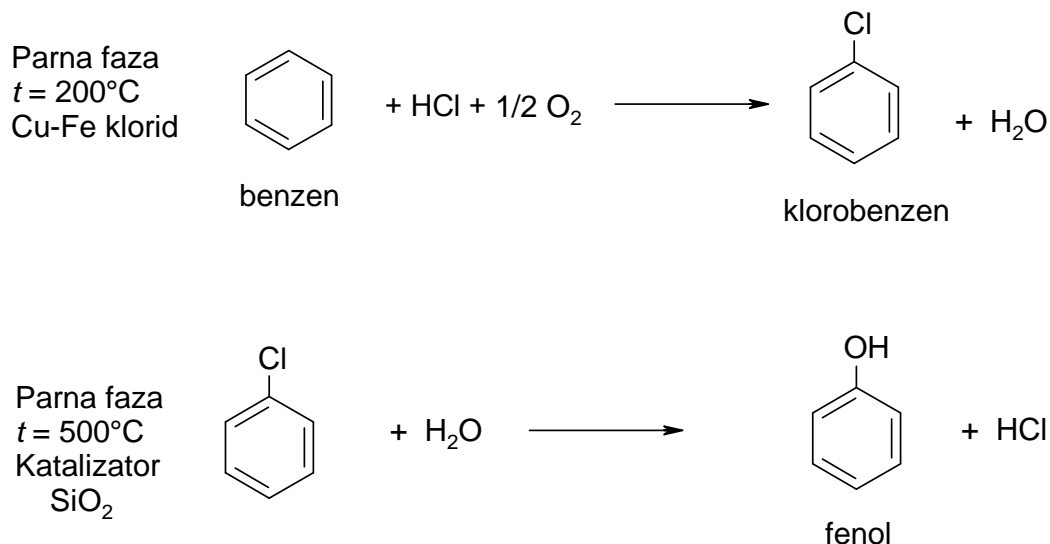
**2. Klorobenzenski proces:**



**Slika 2.2.b:** Klorobenzenski proces.

Zmes NaOH in klorobenzena ( $p=350$  bar,  $t=350^{\circ}\text{C}$ ) reagira do natrijevega fenoksida, ki v zelo kislem mediju preide v fenol. Ta reakcijska pot je trenutno komercialna pot sinteze fenola.

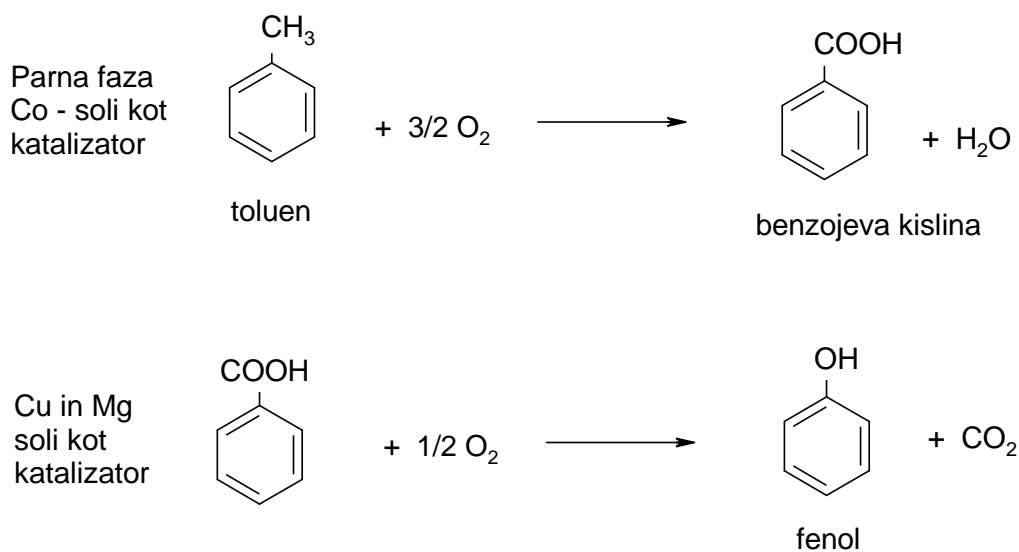
### 3. Katalitski proces:



Slika 2.2.c: Katalitski proces.

Reakcija poteka v plinasti fazi, kjer v prisotnosti katalizatorja kloriramo benzen, ki nato naprej reagira do fenola. Ta reakcijska pot priporoča kontinuiran, visokotlačni proces.

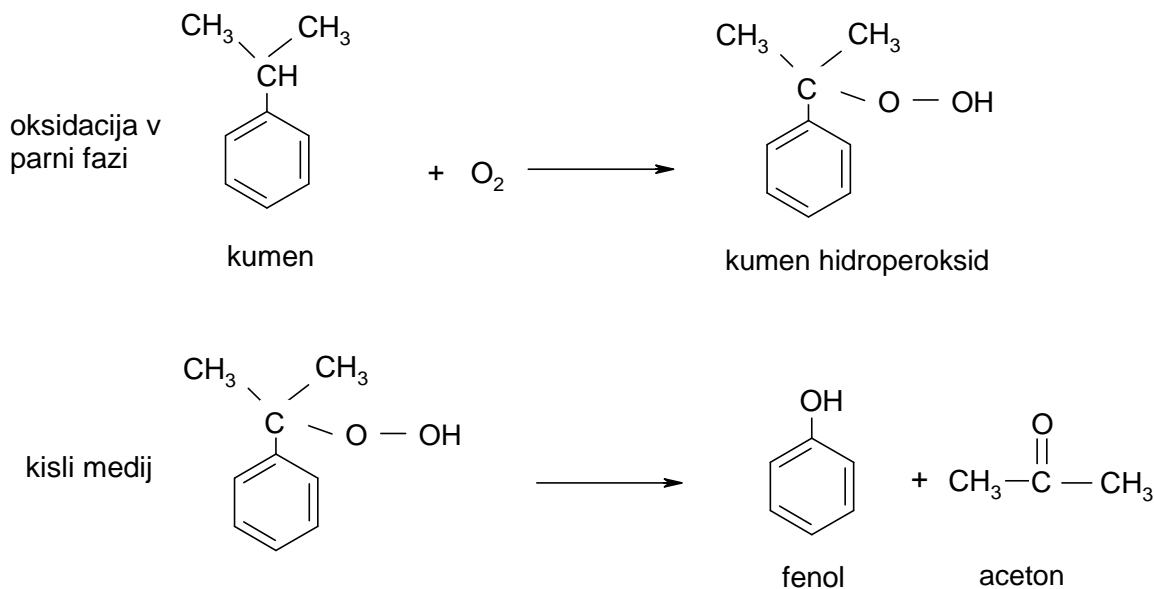
### 4. Proces oksidacije toluena:



Slika 2.2.d: Proces oksidacije toluena.

Toluen parcialno oksidira v prisotnosti kobaltove soli kot katalizatorja do vmesnega produkta benzojeve kisline, katera v prisotnosti Cu in Mg-soli oksidira v fenol in ogljikov dioksid. Ta proces je komercialno ugodnejši od prejšnjega. Zakaj?

### 5. Kumen hidroperoksidni proces:



**Slika 2.2.e:** Kumen hidroperoksidni proces.

Ta reakcijska pot je sestavljena iz oksidacije plinastega kumena in nadaljne pretvorbe kumenovega hidroperoksida v kislem mediju do fenola in acetona. Ta pot je lahko komercialna, če koristimo kumen, kot stranski produkt neke druge proizvodnje in zaradi pridobljenega acetona.

### 2.3. Tehnološki podatki za reakcijske poti

Cilj procesne sinteze je sintetizirati želeni produkt iz čim lažje dosegljivih cenениh surovin čim učinkoviteje in čim ekonomičneje. Ostri reakcijski pogoji v reakcijskih poteh povzročajo težke tehnološke probleme in onemogočajo ekonomičnost direktnih kemijskih poti. Kar je učinkovito v laboratoriju je lahko zelo neučinkovito v masovni proizvodnji.

Nadalje, vsaka stopnja v reakcijskem nizu lahko zmanjša količino proizvedenega produkta. Npr.: dobit končnega produkta 15 stopenjske reakcijske poti, pri kateri je dobit vmesnih stopenj 20%, znaša le en bilijonti del procenta. Tudi, če dosežemo 90% dobit vmesnih stopenj, je celotna dobit končnega produkta  $(0,90)^{15}$  oziroma okoli 20%. Tipičen primer proizvodnje z dolgimi reakcijskimi potmi je proizvodnja antibiotikov.

Končno odločitev o komercialni vrednosti reakcijske poti lahko izvedemo le, ko je celotni proces že znan in preanaliziran. Del podatkov, s katerimi tehnolog razpolaga in jih uporablja, dobi od čistih kemikov. To so predvsem informacije o značilnostih reakcijskih poti. Pri taki izmenjavi informacij med čistim kemikom in tehnologom je koristno uporabiti naslednja vprašanja:

1. Katera je glavna reakcija in katere so najznačilnejše stranske reakcije?
2. V kakšni fazi potekajo reakcije in v kakšnih fazah obstajajo čisti reaktanti in čisti produkti?
3. Pri kateri temperaturi in tlaku potekajo reakcije?
4. Ali je potreben katalizator in kakšne so njegove lastnosti?
5. Ali je potrebno uporabljati topila? Če ja, zakaj: za razredčevanje, separacijo, toplotno absorpcijo, reakcijsko kinetiko, varnost?
6. Kakšna je bila kvaliteta uporabljenih reaktantov za reakcijo v laboratorijskem merilu? Ali je bila kvaliteta podobna kvaliteti industrijskih surovin? Katere reakcije se lahko pojavijo s prisotnimi nečistočami? Kakšni so sledovi in morebitni vplivi na lastnosti produkta?
7. Kakšna je dosežena dobit produkta in glavnih stranskih produktov? Koliko substanc so ugotovili v produktu, s katerimi metodami in pri katerih koncentracijah? Kako dolgo je reakcija potekala, kaj se zgodi, če reakcija poteka daljši ali krajši čas?
8. Kakšne so fizikalne, kemijske, varnostne in toksične lastnosti vseh prisotnih substanc, tudi intermediatov, ki se lahko pojavijo med reakcijami?
9. Potrebno je z nekaj detaili predstaviti laboratorijsko sintezo in čiščenje produkta!
10. Ali so poznane tudi druge reakcijske poti do željenega produkta? Če je reakcija npr.:  $A \rightarrow B \rightarrow X$  in je B željeni produkt, ali je možno prereagirano material X s povratno reakcijo prevesti v B?

Ko so ta vprašanja razrešena, je naslednja stopnja pregled oziroma razširitev problematike, s čemer tehnolog postavi osnove za komercializacijo reakcijske poti.

## 2.4. Preliminarni ekonomski izračun

Če je za proizvodnjo nekega produkta možno izvesti več različnih reakcijskih poti, je potrebno že v začetni fazi sinteze procesa izbrati eno ali največ dve najprivlačnejši. Kriterija komercializacije sta **ekonomski učinek** in **izvedljivost procesa**. Če med alternativami izbere ne opravimo že v začetni fazi, se v nadaljnjih fazah soočimo z ogromnim balastom nepotrebne dela, npr.: če obstaja deset reakcijskih poti in bi izdelali deset načrtov za proizvodnjo nekega produkta, ekonomski izračun pa bi izdelali na koncu, ko so znani že vsi obratovalni parametri, oprema, vrednost investicije itd., bi 90% celotnega vloženega načrtovalskega dela zavrgli, saj na koncu med desetimi izberemo le eno najprivlačnejšo varianto.

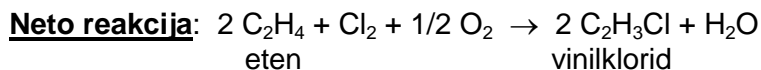
Preliminarni ekonomski izračun pa ne uporabljamo le za izbiro najprivlačnejše variante, temveč tudi za preliminarno ugotavljanje ekonomske privlačnosti projekta. Velikokrat celo najprivlačnejša alternativa ekonomsko ni privlačna, ker račun pokaže, da so izdatki večji od prihodkov. V takem primeru se aktivnosti na projektu ustavijo.

Naša želja je razvijati procese, katerih prihodki so čim večji, torej čim učinkovitejše procese. Učinkovitost ugotavljamo z ekonomskim potencialom, ki ga lahko izrazimo na naslednji način:

$$\text{letni ekonomski potencial} = \text{letni prihodek od prodaje produkta} - \text{letni stroški surovin} \\ - \text{letni stroški amortizacije} - \text{letni obratovalni stroški} \quad (2.1)$$

Največji vpliv na letni ekonomski potencial imata prva dva izraza na desni strani enačbe 2.1 in predstavljata pomemben kriterij pri predhodni ekonomski izbiri reakcijskih poti. **Po svoji definiciji je ekonomski potencial neposredno odvisen od reakcijske poti.** Če je reakcijska pot

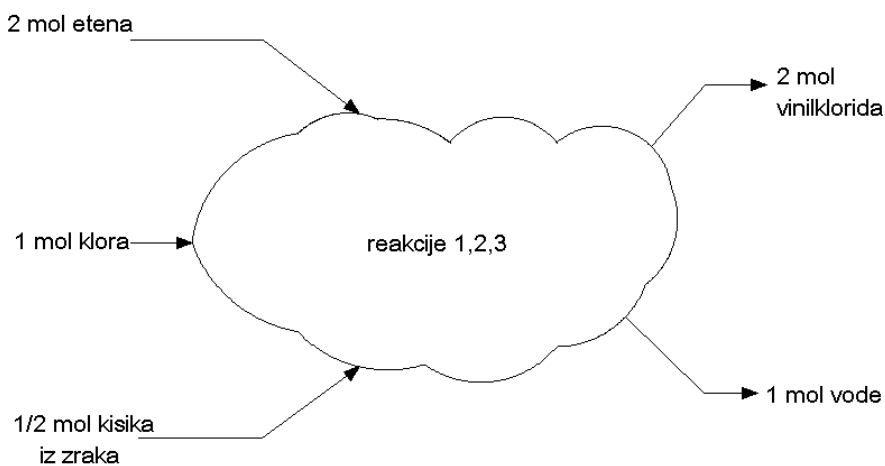


**Razlaga:**

Vsaka vrsta v preglednici ustreza eni od reakcij; navadno jih napišemo po vrstnem redu. Številke predstavljajo stehiometrijske koeficiente v **urejenih reakcijah**. Za produkte so številke pozitivne, za reaktante negativne.

Če številke neke vrste pomnožimo ali delimo z neko konstanto, se stehiometrija reakcije ohrani. Naša želja je, da ne proizvedemo vodikovega klorida, HCl. To izvedemo tako, da podvojimo snovno bilanco 1. in 2. reakcije (obe vrstici množimo s konstanto 2). Preverimo stolpec za vodikov klorid in vrednosti seštejemo. Neto vrednost HCl sedaj znaša 0.

Tako smo določili bilanco celotne reakcijske poti. Množino posameznih komponent prikazuje zadnja vrstica v preglednici. Za proizvodnjo dveh molov vinilklorida porabimo dva mola etena, en mol klora, pol mola kisika pri čemer nastane en mol vode. Končno stanje prikazuje slika 2.3.



**Slika 2.3:** Končno stanje proizvodnje in porabe snovi reakcijske poti pridobivanja vinilklorida.

Končno stanje reakcijske poti smo torej izdelali tako, da je nastalo minimalno intermediatov in stranskih produktov oziroma smo se jim izognili. Podatke za izračun **ekonomskega potenciala** (prva dva izraza en. 2.1) reakcijske poti pridobivanja vinilklorida prikazuje preglednica 2.2.

**Preglednica 2.2:** Osnovni ekonomski podatki za komponente.

Komponenta	USD/kg
Eten	0,066
Klor	0,088
Vinilklorid	0,110
Kisik	Zrak



Ker so reakcije urejene glede na množinska razmerja in ne na masna, je primernejše proizvodnjo in porabo podati v enoti mol ali kmol. Vrednosti so zbrane v preglednici 2.3.

**Preglednica 2.3:** Vrednosti posameznih komponent.

Komponenta	M(kg/kmol) *	USD/kg	= USD/kmol
Eten	28	0,066	1,85
Klor	71	0,088	6,25
Vinilklorid	62,5	0,110	6,88

Ekonomski potencial ugotovimo tako, da v končni bilanci reakcijske poti (zadnja vrstica v preglednici 2.1) upoštevamo cene snovi oziroma posameznih komponent:

$$EP = -2 \text{ kmol} \cdot 1,85 \text{ USD/kmol} + (-1 \text{ kmol} \cdot 6,25 \text{ USD/kmol}) + (-\frac{1}{2} \cdot 0) + 2 \text{ kmol} \cdot 6,88 \text{ USD/kmol} + 1 \cdot 0 = -3,7 - 6,25 + 13,76 = \underline{\underline{3,81 \text{ USD/2 kmol vinilklorida}}}$$

eten    klor    vinilklorid

Ekonomski potencial znaša 1,905 USD/kmol proizvedenega vinilklorida. Zaključimo lahko, da je preanalizirana reakcijska pot **potencialna** (primerna) za uporabo v praksi, ker so produkti več vredni od surovin.

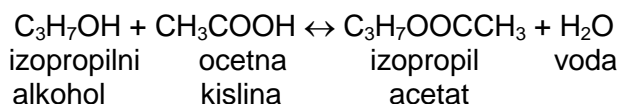
## 2.5. Reakcijske poti z obtoki

Veliko reakcij ne poteče do popolne presnove. V takih primerih se reaktanti pojavijo med produkti. Te kemijske komponente se v preglednicah proizvodno – porabne analize pojavijo dvakrat. Včasih je nezreagirani reaktant odstranjen kot nečistoča ali odpadek. Boljšo ekonomičnost dosežemo, če nezreagirani reaktant iz reaktorskega iztoka ločimo in z **obtokom** vračamo v reaktorski vtok. Učinek obtoka moramo ustrezno upoštevati v proizvodno – porabni analizi. Z obtakanjem dosežemo boljše dobit reakcije. **Dobit je razmerje med moli nastalega produkta in moli kupljenega reaktanta.** Z drugimi besedami, če uvedemo obtok za enako množino produkta, porabimo manj kupljenega ali svežega reaktanta, kot če obtoka ne uporabimo.

V proizvodno – porabni preglednici moramo množino nezreagiranega reaktanta v reaktorskem iztoku zmanjšati za množino, ki jo vračamo v reaktor z obtokom. Na podoben način je potrebno stehiometrijske koeficiente začetnega vtoka nezreagiranega reaktanta zmanjšati za množino, ki je v obtoku.

### Primer 2.3: Proizvodnja izopropil acetata.

*Izopropil acetat, široko uporabljen kot topilo in ekstrakcijski agent, lahko proizvedemo z reakcijo esterifikacije med izopropilnim alkoholom in očetno kislino. Kot večina esterifikacij, je tudi ta reakcija reverzibilna in poteče s 60% presnovo:*



Ali je proizvodnja izopropil acetata po tej reakciji ekonomsko uspešna, če je cena za:

- izopropilni alkohol 0,16 USD/kg oziroma 9,6 USD/kmol
- očetno kislino 0,20 USD/kg oziroma 12,0 USD/kmol
- izopropil acetat 0,27 USD/kg oziroma 27,5 USD/kmol

Preglednica 2.4 prikazuje proizvodno – porabno analizo omenjenega procesa.

**Preglednica 2.4:** Proizvodno – porabna analiza procesa pridobivanja izopropil acetata.

Komponenta						
	Alkohol	Kislina	Acetat	Voda *	Alkohol *	Kislina *
Reakcija	- 1	- 1	0,6	0,6	0,4	0,4
Neto	- 1	- 1	0,6	0,6	0,4	0,4

\* odpadek

Zaradi nepopolne presnove lahko reakcijo zapišemo na naslednji način:

**alkohol + kislina → 0,6 acetat + 0,6 vode + 0,4 alkohol + 0,4 kislina**

Kot lahko vidimo, se alkohol in kislina v preglednici pojavita dvakrat:

- kot reaktanta in
- kot produkta iste reakcije.

Če voda, alkohol in kislina v produktu nimajo vrednosti, je ekonomski potencial:

$$EP = -1 \cdot 9,6 + (-1 \cdot 12) + 0,6 \cdot 27,5 = -5,1 \text{ USD}/0,6 \text{ kmol izopropilacetata}$$

ali

$$= -8,5 \text{ USD}/\text{kmol izopropil acetata.}$$

Vidimo lahko, da je ekonomski potencial negativen, zato reakcijska pot ekonomsko ni privlačna.

Poskusimo sedaj izboljšati ekonomiko procesa z uvedbo obtoka tako, da kar 80% nezreagirane reaktanta vračamo v reaktor. Novo proizvodno – porabno analizo prikazuje preglednica 2.5.

**Preglednica 2.5:** Proizvodno – porabna analiza procesa pridobivanja izopropil acetata z obtokom.

Komponenta						
	Akohol	Kislina	Acetat	Voda	Alkohol	Kislina
Reakcija	- 1	- 1	0,6	0,6	0,4	0,4
Obtok	0,32	0,32	0	0	-0,32	-0,32
Neto	- 0,68	- 0,68	0,6	0,6	0,08	0,08

Množino alkohola in kisline v produktu in reaktantu zmanjšamo za množino v obtoku (za 80% od 0,4 = 0,32 kmol). Predpostavimo, da voda in preostali nezreagirani reaktanti nimajo vrednosti.

**Ekonomski potencial** sedaj znaša:

$$\begin{aligned} EP &= -0,68 \cdot 9,6 + (-0,68 \cdot 12) + 0,6 \cdot 27,5 = \\ &\quad \text{alkohol} \quad \text{kislina} \quad \text{acetat} \\ -6,53 - 8,16 + 16,5 &= 1,81 \text{ USD}/0,6 \text{ kmol acetata} \\ &\quad \text{ali } 3 \text{ USD/kmol acetata} \end{aligned}$$

*Kot lahko vidimo je ekonomski potencial pozitiven zato je reakcijska pot z obtokom primernejša za komercialne namene.*

## 2.6. Zaključek

V tem poglavju se vprašanja ponavadi kar vrstijo, kar je logično, saj gre za znanost na eni (čisti kemik v laboratoriju) in uporabno tehniko v industriji (kemijski tehnolog) na drugi strani. Večkrat pride med njima do nesoglasij kot npr. kakšna je pomembnost ekonomike pri sintezi procesov.

V laboratoriju se sinteza vrši z malimi količinami surovin in jih znanstvenik – kemik zato z ekonomske plati kar zanemari. V proizvodnji so stroški za surovine in vse ostalo kar pride postavljeno, izredno pomembni in včasih zelo visoki. V laboratoriju sintezo neke reakcijske poti vrši kemik na šaržni način, kar pomeni najprej pridobi z neko operacijo en produkt, nato pripravi aparaturo za naslednjo operacijo v kateri se vrši nekaj drugega itd. V praksi so procesi večkrat neprekinjeni, zato je tudi potek reakcije, zaradi prisotnih primesi popolnoma drugačen kot v laboratoriju. Prav tako je s pogoji obratovanja, ki se v laboratoriju gibljejo po navadi okrog temperature okolice in normalnega tlaka. V praksi, kjer se vrši masovna proizvodnja, so odmiki od teh pogojev zelo pogosti.

Zato na koncu postavitve procesa ni čudno, da znanstvenik – kemik iz laboratorija niti ne prepozna več svojega opravljenega dela.

## 2.7. Literatura

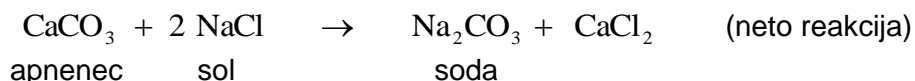
Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1973, str. 23.

## Preverjanje znanja

1. Kaj predstavlja reakcijska pot?
2. Katera osnovna kriterija komercialnega izkoriščanja reakcijske poti poznamo in kaj pomenita?
3. Kaj je ciljna molekula?
4. Kako je sestavljeno drevo sinteze?
5. Kateri so najvažnejši tehnološki podatki za reakcijske poti (izmenjava informacij: čisti kemik → kemijski tehnolog)?
6. Kako izvedemo predhodni (preliminarni) ekonomski izračun?
7. Kaj je proizvodno – porabna analiza in kako jo izvedemo?
8. Kako vplivajo reakcijske poti z obtoki na ekonomski potencial?

**Naloge za utrjevanje snovi (aktivno delo med predavanji):****Podpoglavje 2.4:****1. Naloga: Solvayev postopek pridobivanja sode.**

Na žalost naslednja reakcija ne poteka direktno.



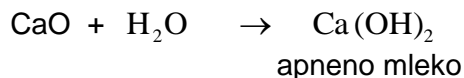
Sodo na veliko uporabljajo v industriji stekla, papirja in drugod. Ernest Solvay je razvil naslednjo krožno reakcijsko pot, ki nas pripelje v končni fazi do gornje rešitve.

**1. reakcija: Kalciniranje apnenca.**

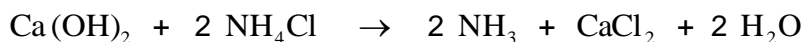
Pri 1000 °C razpade apnenec na apno in ogljikov dioksid.

**2. reakcija: Gašenje apna.**

Če dodajamo apno v vodo dobimo apneno mleko.

**3. reakcija: Proizvodnja amoniaka.**

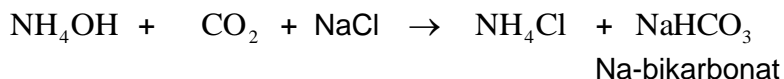
Če dodamo apneno mleko k amonijevem kloridu se sprošča amoniak in nastaja kalcijev klorid.

**4. reakcija: Absorpcija amoniaka.**

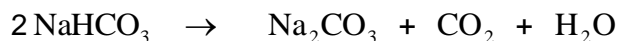
Z absorpcijo amoniaka v vodi dobimo raztopino amonijevega hidroksida.

**5. reakcija: Proizvodnja bikarbonata.**

Amonijev hidroksid, sol in ogljikov dioksid reagirajo v raztopini do amonijevega klorida in natrijevega bikarbonata.

**6. reakcija:** Razpad bikarbonata.

S kalciniranjem natrijevega bikarbonata proizvedemo sodo in ogljikov dioksid.



Izvedite proizvodno – porabno analizo tako, da dobite v končni fazi gornjo neto reakcijo. Kakšen je ekonomski potencial na eno tono proizvedene sode?

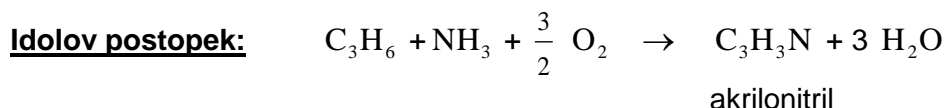
Ekonomski podatki:

Komponenta	Vrednost/(USD/t)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40
CaCO <sub>3</sub> (apnenec)	15
NaCl (kamena sol)	20

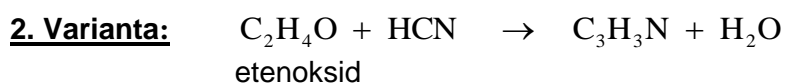
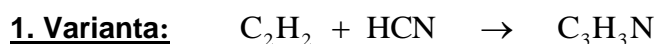
(Rezultat: EP = 3,77 USD/t proizvedene sode)

**2. Naloga:** Akrilonitril iz propena.

Marca, leta 1957, je J. D. Idol polnil propen, amoniak in zrak v pilotni reaktor s fluidizirano plastjo ( $h = 30 \text{ cm}$ ,  $r = 60 \text{ cm}$ ), ki je bil napolnjen z delci katalizatorja bizmutovega fosfomolibdata. Nastal je akrilonitril, kot je razvidno iz reakcije:



Akrilonitril je osnova orlonskih sintetičnih vlaken, sintetične gume in raznih drugih polimernih snovi. Okrog tega leta je bila v ZDA poraba akrilonitrila  $70 \times 10^6 \text{ kg/a}$ , (leta 1971 pa  $1,8 \times 10^9 \text{ kg/a}$ ). Alternativni komercialni poti sta bili v tem obdobju še:



Z ekonomskimi podatki, ki so zbrani v preglednici, prikažite učinkovitost reakcijske poti v letu 1971, ki jo je razvil Idol in jo primerjajte z ostalima variantama.

Komponenta	Vrednost /(USD/kg)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,04
NH <sub>3</sub>	0,07
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	0,31
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,44
HCN	0,24
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0,15

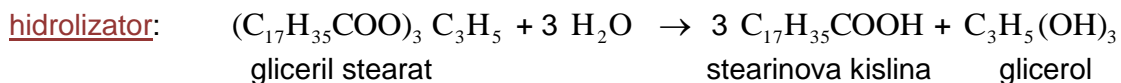
**(Rezultat:** Idolov postopek: EP = 13,5 USD/kmol C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N ,

1. Varianta: EP = - 1,5 USD/kmol C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N ,

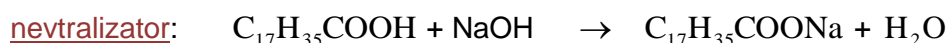
2. Varianta: EP = 3,3 USD/kmol C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N ).

### **3. Naloga: Spodnja meja cene mila.**

Mila so natrijeve ali kalijeve soli različnih maščobnih kislin v glavnem oljeve, stearinove, palmitinove in ostalih. V principu so osnovne surovine pri pridobivanju mila loj in razna olja. V hidrolizatorju se vrši hidroliza gliceril stearata, v katerem odstranijo produkta, ki nastaneta po naslednji reakciji:



V mešalnem nevtralizatorju poteče po naslednji reakciji izsoljevanje mila:



Cene vrednih komponent so podane v preglednici:

Komponente	Vrednost/(USD/kg)
(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO) <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	0,4
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0,44
NaOH	0,2

Ugotovite, kakšna bi bila najnižja možna prodajna cena Na-mila! Najnižja možna cena pomeni, kdaj bi bil ekonomski potencial enak nič.

**(Rezultat:** Najnižja prodajna cena,  $x = 113,2$  USD/kmol)

## 3. SNOVNE BILANCE IN RAZPOREJANJE KEMIJSKIH KOMPONENT

### 3.1. Uvod

Ko izberemo reakcijske poti, ki jih spoznamo kot potencialne za masovno proizvodnjo, se soočimo z obsežnim spletom novih problemov. Na tej stopnji tehnolog razume proces le kot zaporedje določenih kemijskih reakcij, ki potekajo pod določenimi pogoji, z določeno čistostjo reaktantov in da je produkte mogoče skoncentrirati in jih pod laboratorijskimi pogoji z določeno separacijsko tehniko ustrezno očistiti. Od te stopnje pa do ekonomične proizvodnje velike kapacitete obstaja velik razkorak.

Prvi problem, na katerega mora biti tehnolog pozoren, je **tehnološka razporeditev** različnih snovi (snovnih tokov) skozi načrtovani proces, npr.: vse kemijske komponente, ki sodelujejo v kemijski reakciji kot reaktanti, morajo biti na razpolago iz ustreznega vira, ta vir je lahko surovina, iztok reaktorja neke prejšnje reakcije, tudi stranski produkt neke druge proizvodnje, ali obtok nezreagiranih reaktantov. Podobno je z reakcijskimi produkti: ločimo končne produkte, nezreagirane reaktante, ki jih lahko vračamo v proces z obtokom ali zavržemo, in stranske produkte, ki jih lahko zavržemo, prodamo, če na tržišču zanje vlada povpraševanje, ali sami izkoristimo v svoji proizvodnji.

Kombinacij tehnoloških razporeditev kemijskih komponent je lahko zelo veliko. Vsaka varianta na specifični način vpliva na nadaljnjo fazo sinteze procesa, tj. izbiro separacijskih tehnik in načrtovanja njihovega zaporedja.

**Primer:** predpostavimo, da želimo industrijske odpadke obdelati s čistim kisikom. Pri tem planiramo uporabo zračnega kisika. Taka tehnološka razvrstitev kemijskih komponent povzroča separacijski problem in sicer ločitev kisika od dušika. Torej moramo pri postavljanju snovnih tokov oziroma njihovi tehnološki razporeditvi hkrati že razmišljati tudi o separacijskih problemih. Nekatere separacijske tehnike so zelo drage, posebno pri izvajanju popolne separacije in lahko zmanjšajo ekonomski potencial (en. 2.1).

Za razumevanje tehnološke razporeditve kemijskih komponent je potreben dober pregled snovnih tokov. Tak pregled si ustvarimo s postavljanjem snovnih bilanc, katerih osnova je zakon o ohranitvi mase.

### 3.2. Zakon o ohranitvi mase

V kemijskih in mehanskih procesih se atomi ne spreminjajo. Atomi, ki vtekajo v procesno enoto se ali tam zadržijo ali pa jo zapustijo. Takšno dogajanje predstavimo s snovno bilanco (en. 3.1), ki velja za vse atomske delce v kateremkoli delu procesa:

$$\text{celoten vtok atomskih delcev } i - \text{celoten iztok atomskih delcev } i = \text{akumulacija atomskih delcev } i \quad ; \quad \text{za vse delce } i \quad (3.1)$$

Celotna snovna bilanca je vsota bilanc za delce i:

$$\text{celotna masa vtoka} - \text{celotna masa iztoka} = \text{celotna akumulacija} \quad (3.2)$$

Zakon o ohranitvi mase lahko izkoristimo tudi za postavljanje molekulskih bilanc. Pogoji je, da se te molekule v procesu ne spreminjajo (niti ne nastanejo, niti se porabljajo). Za te primere velja enačba 3.1, kjer i pomeni različne molekule. Če molekule v kemijski reakciji nastajajo ali se porabljajo velja naslednja zveza:

$$\begin{aligned} \text{celoten vtok mol. delcev i} - \text{celoten iztok mol. delcev i} + \text{množina delcev i nastalih v kemijski reakciji} - \\ - \text{množina delcev i, razgrajenih v kemijski reakciji} = \text{akumulacija molekulskih delcev i} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Snovna bilanca se lahko vrši v kateremkoli časovnem trenutku.

Pri kontinuiranih procesih bi bilo mogoče priporočljivo napisati bilanco za vsak mali prirastek časa. Rezultat je bilanca snovnih tokov:

$$\begin{aligned} \text{pretok delcev i na vtoku} - \text{pretok delcev i na iztoku} + \text{hitrost nastajanja delcev i s kemijsko reakcijo} - \\ - \text{hitrost razgradnje delcev i s kemijsko reakcijo} = \text{hitrost akumulacije delcev i} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Če je hitrost akumulacije negativna pomeni, da se množina molekul v procesni enoti, za katero postavljamo snovno bilanco, zmanjšuje. Poseben primer je, ko je hitrost akumulacije nič, tedaj ni niti neto dobiti niti neto izgube opazovane molekule. Ker se stanje časovno ne spreminja, je sistem v **stacionarnem stanju**.

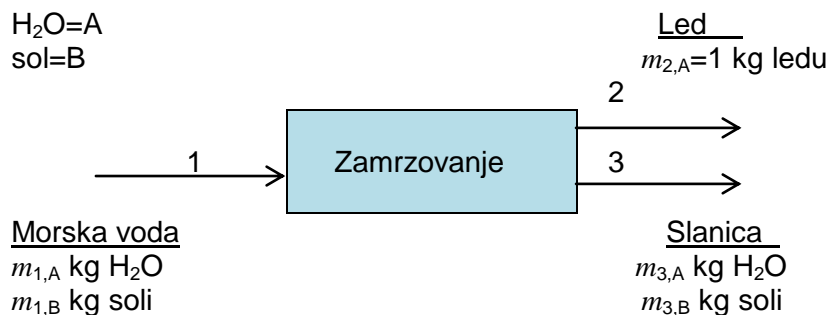
Podane so le osnovne ideje. Postavljanje snovnih bilanc je zahtevna naloga. Reševanje problemov kot npr. kdaj, kje in zakaj postavljati snovne bilance, je mogoče šele z dolgoletno prakso in z razvijanjem izkušenj.

V nadaljevanju poglavja bodo prikazani primeri različnih načinov reševanja snovnih bilanc. V nekaterih primerih je uporabljen sistematični način reševanja v nekaterih bolj logični način.

**Primer 3.1:** Zamrzovanje morske vode.

*Pri pridobivanju sveže pitne vode iz morske vode, morsko vodo delno zamrznejo, da nastane led, preostali del, slanica, je koncentrirana voda s soljo. Morska voda vsebuje  $w(\text{sol}) = 3,5\%$ , slanica  $w(\text{sol}) = 7\%$ . Koliko morske vode moramo dovesti v proces, za tvorbo 1 kg ledu? Predpostavimo, da se niti voda niti led v procesu ne akumulirata. Osnova pri izračunu je 1 kg ledu.*





*Bilanca soli:*  $m_{1,B} = m_{3,B}$  (1)

*Bilanca vode:*  $m_{1,A} = 1 + m_{3,A}$  (2)

Na osnovi znanih podatkov o koncentraciji morske vode in slаницe lahko zapišemo:

$$\frac{m_{1,B}}{m_{1,B} + m_{1,A}} = 0,035 \quad (3)$$

$$\frac{m_{3,B}}{m_{3,B} + m_{3,A}} = 0,07 \quad (4)$$

Imamo problem 4. enačb s štirimi neznankami, katerih rešitev nam da neznane vrednosti mas:

$$\begin{aligned} m_{1,B} &= 0,035 m_{1,B} + 0,035 m_{1,A} \\ m_{1,B} - 0,035 m_{1,B} &= 0,035 m_{1,A} \\ m_{1,B} &= 0,0363 m_{1,A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{3,B} &= 0,07 m_{3,B} + 0,07 m_{3,A} \\ m_{3,B} - 0,07 m_{3,B} &= 0,07 m_{3,A} \\ m_{3,A} &= 13,286 m_{3,B} \end{aligned}$$

če je:

$$\begin{aligned} m_{1,A} &= 1 + m_{3,A} = 1 + 13,286 m_{3,B} \quad \text{in} \\ m_{3,B} &= m_{1,B} \\ \text{potem je:} \\ m_{1,A} &= 1 + 13,286 m_{1,B} \end{aligned}$$

in dalje:

$$\begin{aligned} m_{1,A} &= 1 + 13,286 \cdot 0,0363 m_{1,A} \\ m_{1,A} &= 1 + 0,482 m_{1,A} \\ m_{1,A} - 0,482 m_{1,A} &= 1 \\ 0,518 m_{1,A} &= 1 \\ m_{1,A} &= \underline{1,93 \text{ kg}} \end{aligned}$$

in dalje:

$$m_{1,B} = 0,0363 \quad m_{1,A} = 0,0363 \cdot 1,93 = \underline{0,07} \text{ kg}$$

$$m_{3,B} = m_{1,B}$$

$$m_{3,B} = \underline{0,07} \text{ kg}$$

$$m_{3,A} = 13,286 \quad m_{3,B} = \underline{0,93} \text{ kg}$$

**Rezultat:**

Za tvorbo 1 kg ledu torej potrebujemo 2 kg morske vode v kateri je raztopljene 0,07 kg morske soli. V tem primeru vsebuje slanica 0,93 kg vode in 0,07 kg soli. Rezultate ponazorimo v preglednici:

**Preglednica 3.1:** Snovna bilanca procesa zamrzovanja morske vode.

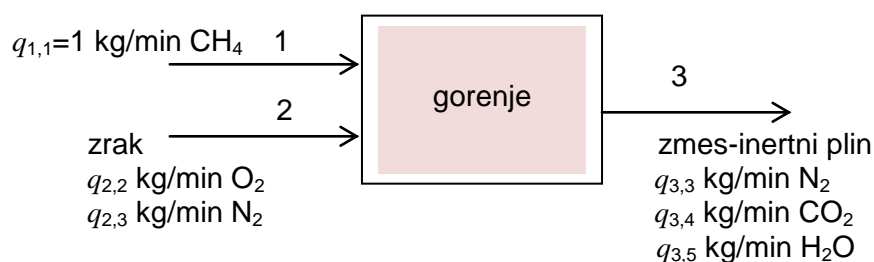
Masa snovi $m/\text{kg}$			
Komponenta \ Tok	Morska voda tok 1	Led tok 2	Slanica tok 3
Voda	1,93	1	0,93
Sol	0,07	0	0,07
Skupaj	2	1	1

**Primer 3.2:** *Proizvodnja inertnega plina.*

Da bi ustvarili inertno atmosfero v reakcijski posodi, sežigamo metan, pri čemer z reakcijo nastane mešanica  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ . V kakšnem razmerju naj napajamo metan in zrak v gorilnik, da dosežemo želene pogoje?

Dušik pri reakciji ne sodeluje. Osnova je 1 kg/min vtekajočega metana.

Snovna bilanca je naslednja:



- $\text{CH}_4 = 1$
- $\text{O}_2 = 2$
- $\text{N}_2 = 3$
- $\text{CO}_2 = 4$
- $\text{H}_2\text{O} = 5$

Masna bilanca elementov:

Dušik:  $q_{2,3} = q_{3,3}$  (1)

Ogljik: prisoten je v metanu v razmerju 12 : 16 in ogljikovem dioksidu, CO<sub>2</sub>, v razmerju 12 : 44. Bilanca se zato glasi:

$$1 \left( \frac{12}{16} \right) = q_{3,4} \left( \frac{12}{44} \right) \quad (2)$$

Vodik: iz metana se po reakciji pojavi v vodi:

$$1 \left( \frac{4}{16} \right) = q_{3,5} \left( \frac{2}{18} \right) \quad (3)$$

Kisik: iz zraka se po reakciji pojavi v CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O:

$$q_{2,2} = q_{3,4} \left( \frac{32}{44} \right) + q_{3,5} \left( \frac{16}{18} \right) \quad (4)$$

Masno bilanco elementov predstavljajo štiri enačbe s petimi neznankami:  $q_{3,4}$ ,  $q_{3,5}$ ,  $q_{3,3}$ ,  $q_{2,3}$  in  $q_{2,2}$ . Zato moramo podati še nek vir informacije, da bomo lahko rešili problem.

Poznano je, da zrak vsebuje  $w(\text{O}_2) = 23\%$ . S tem podatkom lahko izrazimo še eno enačbo, ki ponazarja delež kisika v zraku:

$$\frac{q_{2,2}}{q_{2,2} + q_{2,3}} = 0,23$$

**Rezultat** se sedaj glasi:

$$q_{2,2} = 4 \text{ kg/min O}_2$$

$$q_{2,3} = 13,4 \text{ kg/min N}_2 \quad \left. \vphantom{q_{2,3}} \right\} \text{zrak}$$

$$q_{3,3} = 13,4 \text{ kg/min N}_2$$

$$q_{3,4} = 2,75 \text{ kg/min CO}_2$$

$$q_{3,5} = 2,25 \text{ kg/min H}_2\text{O} \quad \left. \vphantom{q_{3,5}} \right\} \text{inertni plin}$$

Za vsak kg metana, ki vteče vsako minuto, je potrebno  $q_{2,2} + q_{2,3} = 17,4 \text{ kg/min}$  zraka. Podatke in rezultate strnemo v preglednico 3.2.

**Preglednica 3.2:** Snovna bilanca zgorevanja metana.

Snovni tokovi $q$ /(kg/min)			
Komponenta \ Tok	Metan tok 1	Zrak tok 2	Inertni plin tok 3
Metan	1	0	0
Kisik	0	4	0
Dušik	0	13,4	13,4
Ogljikov dioksid	0	0	2,75
Voda	0	0	2,25
Skupaj	1	17,4	18,4

### 3.3. Načini postavljanja in preračunavanja snovnih bilanc

Zakon o ohranitvi mase je le osnovni princip za postavljanje snovnih bilanc. Spoznali bomo njegovo uporabnost skozi različne načine reševanja snovnih bilanc v kompleksnih primerih.

#### 3.3.1. Prikaz snovnih bilanc v procesnih shemah in preglednicah

Celo pri reševanju relativno enostavnih problemov je ugodno narisati diagram ali procesno shemo, s katero predstavimo problem. V kompleksnih primerih je uporaba procesnih shem (angl. flow diagram) nujna. Navadno v procesnih shemah prikažemo razporeditev procesnih enot, v katerih potekajo razne procesne operacije, ter tokove, ki te procesne enote povezujejo. V osnovno shemo vnesemo razpoložljive podatke, ki so potrebni za izračun snovne bilance. Ko snovno bilanco analiziranega procesa razrešimo, opremimo procesno shemo z rezultatom v obliki preglednice.

V večini primerov je ugodno izbrati ustrezno **osnovo** za računanje. Navadno to osnovo izberemo glede na zahtevo naloge in je največkrat nek izbran pretok, navadno pretok vtoka oziroma produkta. Zaradi poenostavitve našega razmišljanja izbiramo tono produkta, 100 L vtoka na uro ali karkoli ustreznega in enostavnega.

##### 3.3.1.1. Različni prikazi procesa

Prikaz poteka nekega procesa mora biti jasen in natančen. Prikažemo ga lahko na različne načine:

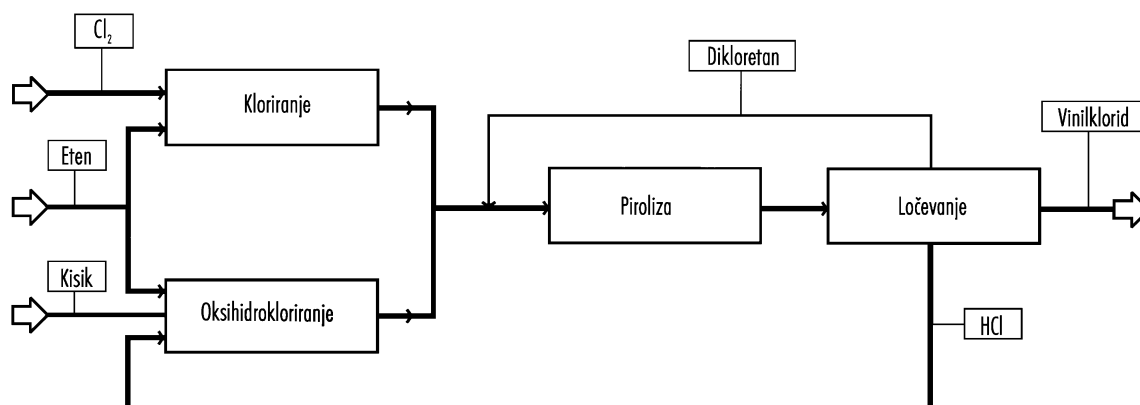
###### **A.) Blokovna shema**

Je najenostavnejši prikaz procesa oziroma procesnih operacij. S pravokotniki, v katerih so ustrezni opisi in jih povezujejo črte (tokovnice), lahko prikažemo procesno enoto, osnovne operacije, stopnje procesa ali več procesov. Tokovnice lahko predstavljajo snovne in energijske tokove. V blokovni shemi moramo podati vsaj naslednje informacije:

- opis procesa, procesne operacije oziroma procesne enote, ki ga zapišemo v pravokotnik,
- opis vtočnih in iztočnih snovnih in energijskih tokov,
- smernost glavnih tokov med pravokotniki.

Dodatne informacije so še lahko:

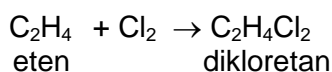
- opis glavnih tokov med pravokotniki,
- množina oziroma količina vtočnih in iztočnih snovi,
- toplotni tokovi na vtoku in iztoku,
- vrednosti glavnih tokov med pravokotniki,
- glavni obratovalni pogoji ( $T, p$ ).



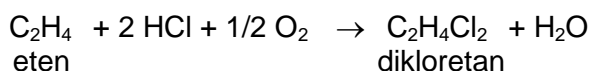
**Slika 3.1:** Blokovna shema z osnovnimi informacijami procesa pridobivanja vinilklorida.

Slika 3.1 prikazuje glavne stopnje procesa pridobivanja vinilklorida iz etena. Vsak pravokotnik predstavlja reaktor in razne druge procesne enote. V reaktorjih potekajo naslednje reakcije (Sinnott R. K., 1993):

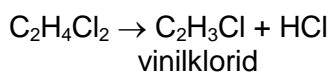
Kloriranje:



Oksihidrokloriranje:



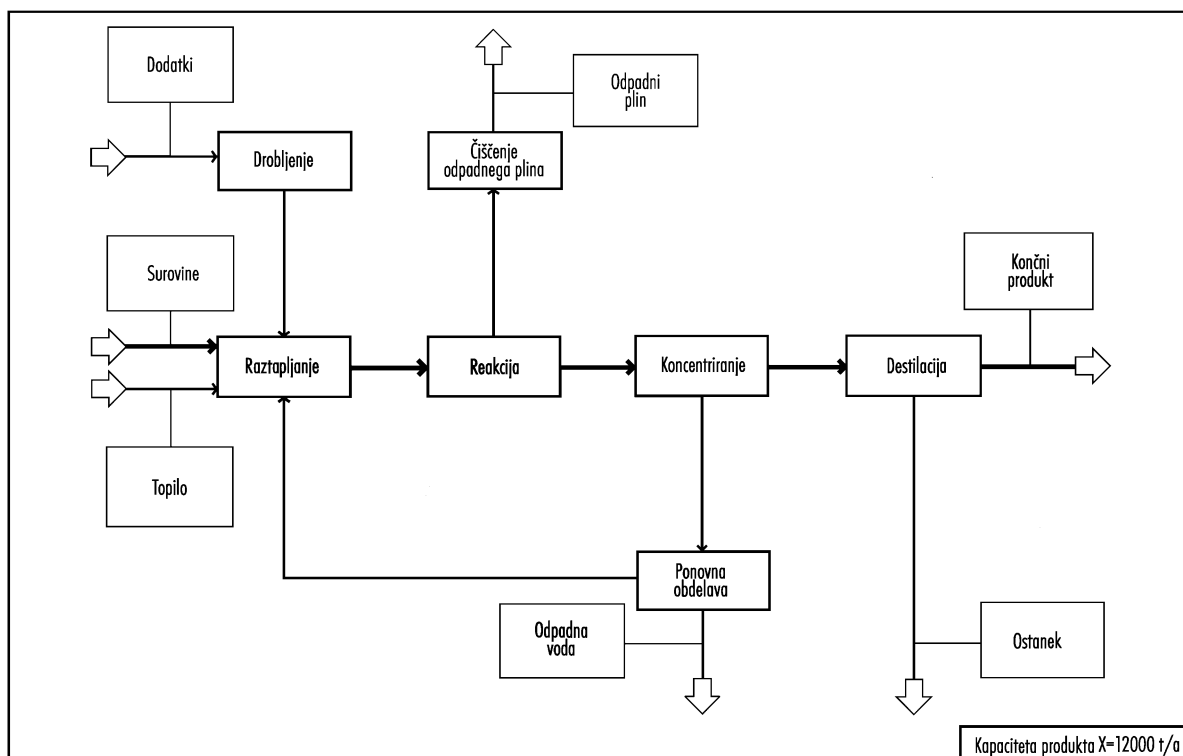
Piroliza:



HCl, ki nastaja v piroliznem reaktorju, vračamo v reaktor (v katerem poteka oksihidrokloriranje), kjer je pomembni reaktant. Pretok etena v reaktor, kjer poteka kloriranje in v reaktor, kjer poteka oksihidrokloriranje, uravnavamo tako, da je množina proizvedenega HCl v piroliznem reaktorju uravnotežena z množino etena v reaktorju, kjer poteka oksihidrokloriranje. Presnova v piroliznem reaktorju ni popolna ( $X = 55\%$ ), zato nezreagirani dikloreten ločimo in vračamo na vtok v pirolizni reaktor.

Na osnovi blokovne sheme si lažje predstavljamo, kaj se v procesu dogaja. Iz znanih podatkov (presnove v reaktorjih, količini proizvedenega produkta itd.) nato rešimo snovno bilanco posameznih blokov oziroma celotnega procesa.

Blokovno shemo z osnovnimi informacijami nekega procesa ter blokovno shemo z osnovnimi in dodatnimi informacijami prikazujeta tudi sliki 3.2 in 3.3 (ISO 10628).



**Slika 3.2:** Blokovna shema nekega procesa z osnovnimi informacijami. (Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov – splošna pravila, 2002)

## B) Procesna shema

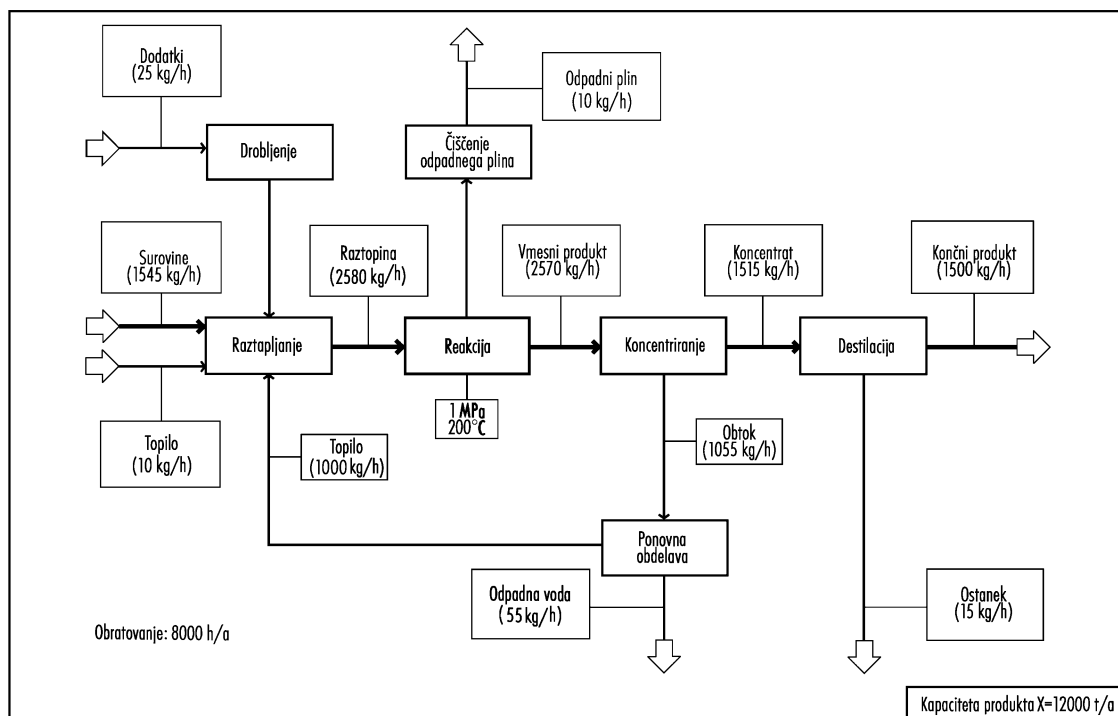
Na natančnih procesnih shemah so procesne enote prikazane v grafični obliki s primernimi grafičnimi simboli, ki jih povezujejo tokovnice. Tokovnice predstavljajo snovne in energijske tokove. Simboli so definirani s standardi, ki se v raznih deželah sveta razlikujejo. Tako Angleži uporabljajo drugačne simbole kot Nemci in ti drugačne kot Američani. V prilogi A so prikazani grafični simboli, ki so definirani z ISO standardom (ISO 10628).

Na primeru procesa na slikah 3.2 in 3.3 pogledimo uporabo grafičnih simbolov in potrebne osnovne podatke, ki jih mora vsebovati procesna shema (slika 3.4). Podatki so naslednji:

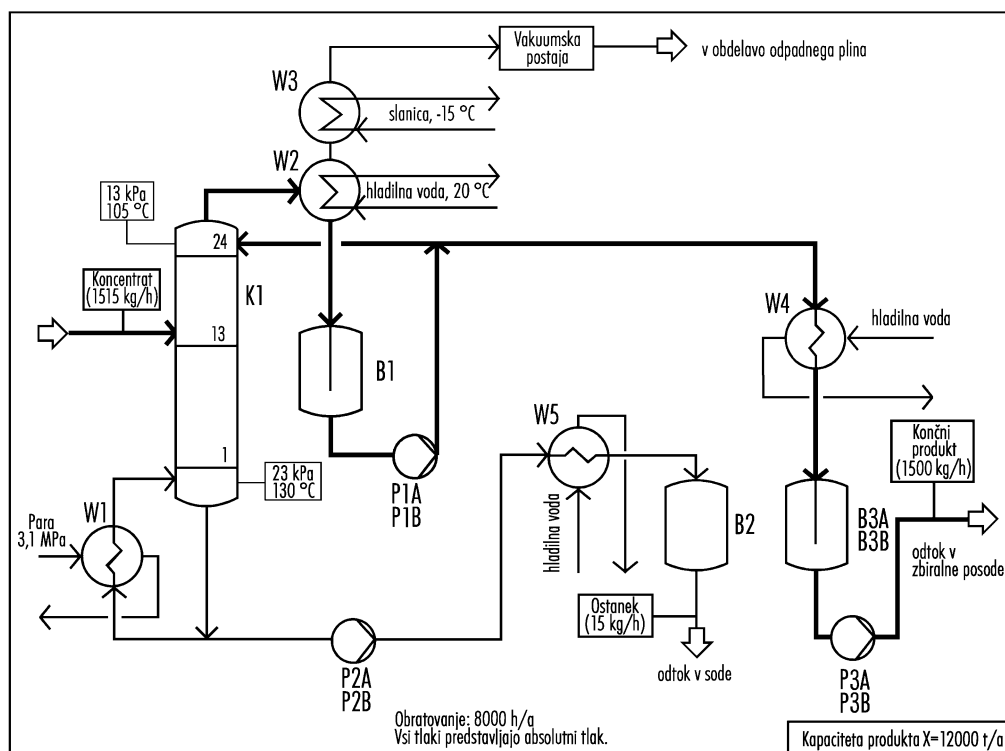
- vrsta procesne enote (brez pogona),
- smernost snovnih in energijskih tokov,
- oznake in vrednosti pretokov vhodnih in izhodnih snovi,
- energijski tokovi in pogonska sredstva in
- glavni obratovalni pogoji.

Dodatno lahko vnesemo v procesno shemo ventile in druge regulacijske merilnike, dodatne obratovalne pogoje, legendo procesnih enot in lego procesnih enot (slika 3.5). Procesne enote označimo z oznakami, kot so npr. prikazane na tej sliki.

V ta osnovni prikaz procesne sheme vnesemo na koncu še ocevje in ostalo instrumentacijo, s katerimi prikažemo tehnično realizacijo procesa. Pri našem načrtovanju, ki je idejno zasnovano, bomo upoštevali samo osnovni prikaz procesne sheme brez ocevja in instrumentacije.



**Slika 3.3:** Blokova shema nekega procesa z osnovnimi in dodatnimi informacijami. (Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov – splošna pravila, 2002).



**Slika 3.4:** Procesna shema z osnovnimi informacijami. (Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov – splošna pravila, 2002).

### **Pravila risanja (ISO 10628)**

Kadar rišemo procesno shemo moramo biti pozorni na realno medsebojno razmerje velikosti uporabljenih grafičnih simbolov. Procesne enote za katere vemo, da bodo locirane nad tlemi, rišemo v zgornjem delu sheme, enote, ki bodo locirane na tleh pa v spodnjem delu procesne sheme.

### **Debelina črt**

- 1 mm za glavne tokove,
- 0,5 mm za:
  - a) grafične simbole procesnih enot (razen ventili),
  - b) pravokotnike v blokovni shemi,
  - c) stranske tokove in
  - d) energijske tokove in pogonska sredstva.
- 0,25 mm za:
  - a) za ventile in dodatne merilnike in
  - b) ostale pomožne črte.

Razdalja med vzporednimi tokovnicami naj bo vsaj dvakratna debelina najdebelejših črt (2 mm), priporočljiva je več kot 10 mm.

### **Smernost tokov**

Glavni tokovi tečejo od leve proti desni in od vrha proti dnu. Za prikaz vtokov in iztokov glavnih komponent (surovine, produkti) uporabljamo posebne puščice. Manjše puščice nakazujejo smernost toka v notranjosti procesne sheme (npr. vtok ali iztok procesne enote).

### **Razpoznavanje procesnih enot**

Po ISO standardu uporabljamo posebne oznake za procesne enote (priloga A). Grafični simboli, kakor tudi imenujemo te oznake, so podloženi z 2,5 mm mrežo. Višina črk, ki so definirane s posebnim standardom (ISO 3098-1:1974), naj bo 5 mm za glavne procesne enote in 2,5 mm za ostalo. Oznake naj bodo prikazane v bližini procesne enote vendar ne v notranjosti. Podrobne podatke lahko prikažemo ločeno v preglednici (slika 3.5).

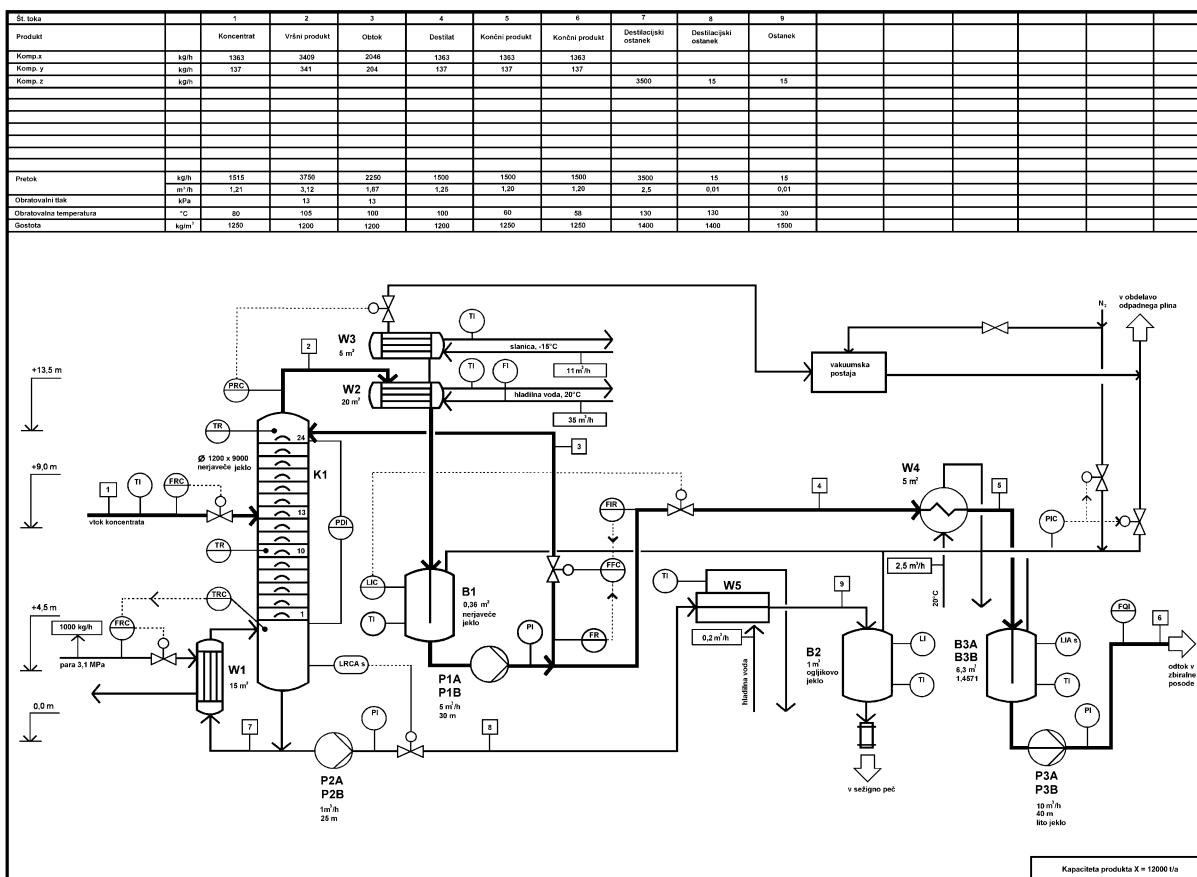
Oznake procesnih tokovnic (ponavadi so to številke v okvirjih) naj bodo nad tokovnico oziroma vzporedno z vodoravnimi tokovnicami in levo oziroma vzporedno z navpičnimi tokovnicami. Okvir in tokovnico povezuje črta.

Vrednosti pretokov, temperaturo, tlak in ostale termofizikalne lastnosti lahko prikažemo v pravokotniku (okvirju) ali ločeno v preglednici. Če podatke prikažemo v preglednici, v okvirje vnesemo zaporedne številke, ki označujejo tokovnice (slika 3.5).

### **Natančnost podatkov**

Celotni pretok ali tokove posameznih komponent normalno ne podajamo zelo natančno. Po navadi je dovolj, če podamo pretok na eno ali dve decimalni mesti. Vendar moramo biti pazljivi, kadar imamo prisotne komponente v malih množinah oziroma sledovih. Za take komponente lahko podamo sestavo v ppm (parts per million) oziroma ne smemo prikazati ničelne prisotnosti, če ima npr. komponenta odločilni vpliv na obratovanje. Že zelo nizke koncentracije takšnih komponent lahko namreč povzročijo zastupljanje katalizatorja ali moramo zaradi njih izbrati posebni konstrukcijski material.





Slika 3.5: Procesna shema z osnovnimi in dodatnimi informacijami. (Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov – splošna pravila, 2002).

### 3.3.2. Izračun masnih bilanc z veznimi komponentami

Nekateri vzorci, ki se pojavljajo pri reševanju snovnih bilanc, so zelo uporabni. V vsakem takem vzorcu so **vezne komponente**. Te so lahko elementi, molekule, atomi, atomske skupine, deli molekul, ki potujejo skozi določeno procesno območje v nespremenjeni obliki oziroma količini. Te komponente so vezne zato, ker povezujejo različna procesna območja, za katera izvajamo, zaradi enostavnosti, snovne bilance posebej. V stacionarnih pogojih, če je pretok neke vezne komponente poznan na meji bilančnega območja, je ta poznan tudi na vstopu v naslednje bilančno območje. Vzorec, ki je posebno priporočljiv, je sestavljen iz vezne komponente, ki potuje skozi del procesa, kjer je pretok znan, in skozi preostali del, kjer je poznana celotna sestava. Tako je mogoče z lahkoto izračunati pretoke delcev oziroma kemijskih komponent v toku znane sestave.

V naslednjih primerih bomo prikazali uporabo veznih komponent, s katerimi bomo lahko razširili osnovne podatke, ki smo jih v začetku podali na procesni shemi.

#### Primer 3.3: Pridobivanje bakra.

Bakrovo rudo, ki vsebuje  $w = 7\%$  elementarnega bakra, obdelujejo z  $H_2SO_4$ . Ves baker preide v kislinsko fazo, iz katere ga ekstrahirajo z organskim topilom. Topilo zapušča ekstraktor z  $w = 20\%$  bakra. Baker nato odločijo od topila, topilo pa z obtokom vračajo v

proces ekstrakcije. Če zapusti proces 800 t/d jalovine, koliko topila vračajo z obtokom v proces ekstrakcije?

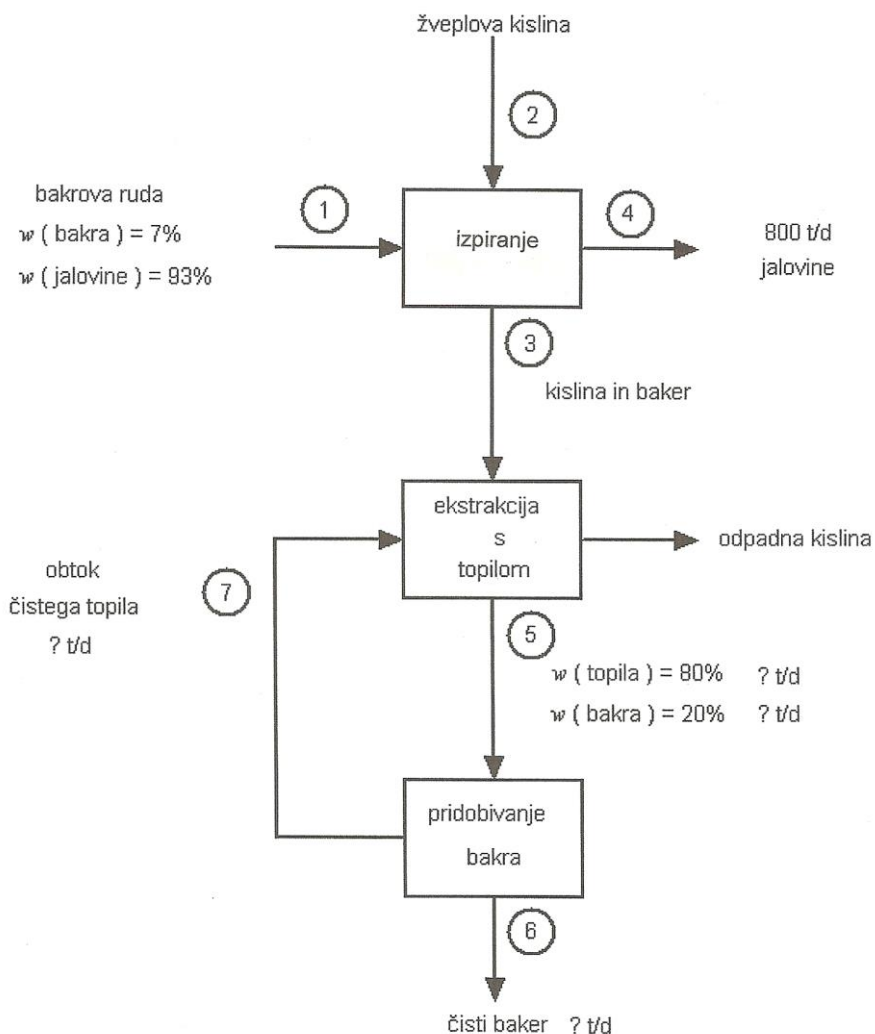
Slika 3.6 prikazuje procesno shemo z znanimi podatki iz naloge. Poznani so: pretok jalovine, sestava rude in sestava ekstrakta (topilo + baker).

Vez obstaja med rudo in jalovino, od koder lahko takoj vidimo, da z rudo vteka v proces 800 t/d jalovine. Ker je v rudi  $w = 93\%$  jalovine in  $w = 7\%$  bakra, vteka z rudo v proces:  $800 \cdot (7/93) = 60$  t/d bakra.

Baker kot vezna komponenta, v celoti prehaja skozi ves proces (slika 3.7). Ker je znana sestava ekstrakta ( $w(\text{topila}) = 80\% + w(\text{bakra}) = 20\%$ ), lahko izračunamo pretok topila:  $60 \cdot (80/20) = 240$  t/d.

Naslednja vezna komponenta, ki obstaja, je topilo, ki zapušča ekstraktor in se vrača kot obtok nazaj v proces ekstrakcije. Torej bomo 240 t/d topila obtakali.

Končno snovno bilanco prikazuje preglednica 3.3, slika 3.7 pa vezne komponente procesa.



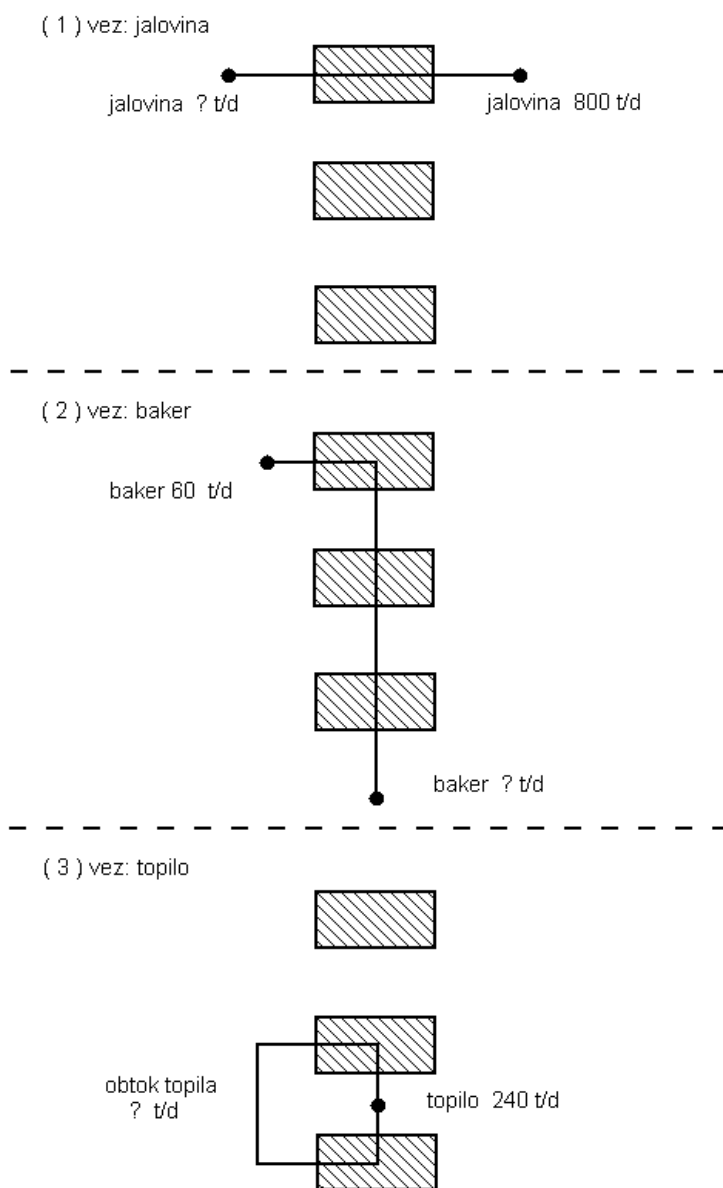
Slika 3.6: Poenostavljena blokovna shema pridobivanja bakra z začetno snovno bilanco.

**Preglednica 3.3:** Snovna bilanca procesa pridobivanja bakra.

Snovni tokovi $q/(t/d)$							
Komponenta \ Tok	Tok 1	Tok 2	Tok 3	Tok 4	Tok 5	Tok 6	Tok 7
Baker	60	0	60	0	60	60	0
Jalovina	800	0	0	800	0	0	0
Kislina	0	*	*	*	0	0	0
Topilo	0	0	0	0	240	0	240

\* nedefiniran pretok kisline.

V tem primeru smo obdelali tri vzorce veznih komponent. Njihovo zaporedje smo ugotovili s postopnim ugotavljanjem pretokov (kjer niso bili znani) iz znanih sestav.



**Slika 3.7:** Zaporedje uporabe treh veznih komponent. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

### 3.3.3. Reševanje snovnih bilanc procesov z obtoki

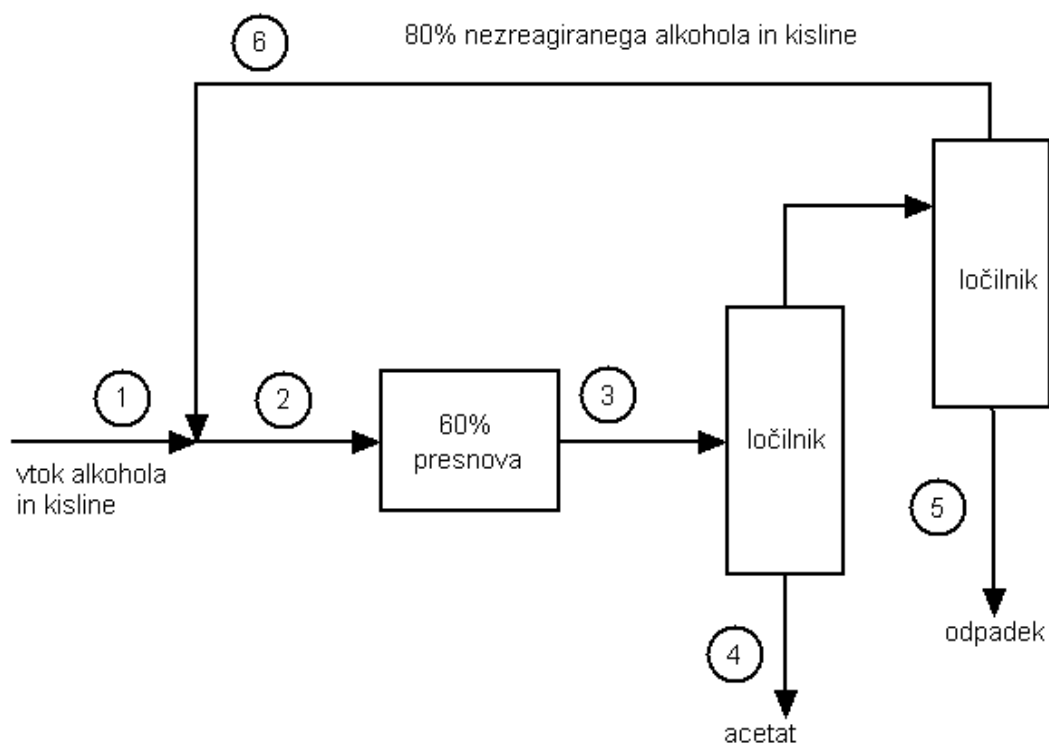
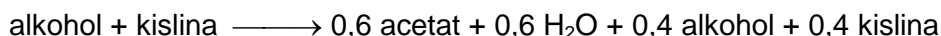
Posebno zanimivi primeri reševanja snovnih bilanc so procesi, v katerih se snovni tokovi iz sotočne lege (kot obtok) zasučejo v protitočno. V takih primerih protitočnega dela procesa ni mogoče rešiti, dokler ne rešimo sotočnega in obratno. Navadno ta pojav povzroči potrebo po hkratnem (simultanem) reševanju snovnih bilanc za več delov procesa.

**Primer 3.4:** *Proizvodno – porabna analiza z obtokom.*

Že v primeru 2.3 smo v proizvodno – porabni analizi obravnavali ravnotežno reakcijo z delnim obtokom nezreagiranih reaktantov. Sedaj želimo na osnovi uporabe snovnih bilanc dokazati, da smo pri analizi izbrali pravilno pot, ko smo množino obtoka odšteli od reaktorskega iztoka in prvotnega vtoka. V tem primeru predstavimo proces s poenostavljeno blokovno shemo.

Naloga pravi, da pri reakciji med izopropilnim alkoholom in očetno kislino nastajata izopropil acetat in voda. Presnova je  $X = 60\%$ .

Torej:



**Slika 3.8:** Proces pridobivanja izopropil acetata.

**Preglednica 3.4:** Osnovni podatki procesa.

Komponenta \ Tok	1	2	3	4	5	6
Alkohol	z	1	0,4	0,0	$0,2 \cdot (0,4)$	$0,8 \cdot (0,4)$
Kislina	z	1	0,4	0,0	$0,2 \cdot (0,4)$	$0,8 \cdot (0,4)$
Acetat	0	0	0,6	0,6	0	0
H <sub>2</sub> O	0	0	0,6	0	0,6	0

V preglednici so podani vsi znani pretoki za vsakih 0,6 mol proizvedenega acetata. Ker sta alkohol in kislina povsod v istem razmerju, je mogoče za ti dve komponenti postaviti le eno neodvisno snovno – bilančno enačbo.

Ker reaktor obratuje pri  $X = 60\%$  presnovi je za proizvodnjo 0,6 mol acetata potrebnih na vtoku 2 po 1 mol kisline in alkohola. V iztoku reaktorja 3 bo po 0,4 mol nezreagiranih kisline in alkohola. Z obtokom vrnemo v proces 80% nezreagiranih reaktantov, torej  $0,8 \cdot 0,4$  mol. Snovno bilanco za stičišče tokov 1 in 6 lahko zapišemo:

$$z + 0,8 \cdot 0,4 = 1$$

tok 1   tok 6   tok 2

$z = 0,68$  mol kisline ali alkohola.

Množina reaktantov v toku 1 je torej stehiometrijski koeficient zmanjšan za množino obtoka. Na podoben način ugotovimo z bilanco 'odpadnega' separatorja množino odpadka:

$$\text{odpadek} = 0,4 - 0,8 \cdot (0,4) = 0,4 \cdot (1 - 0,8)$$

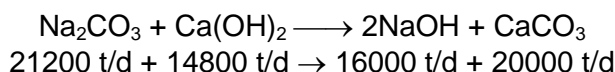
ali izguba = **0,08 mol**

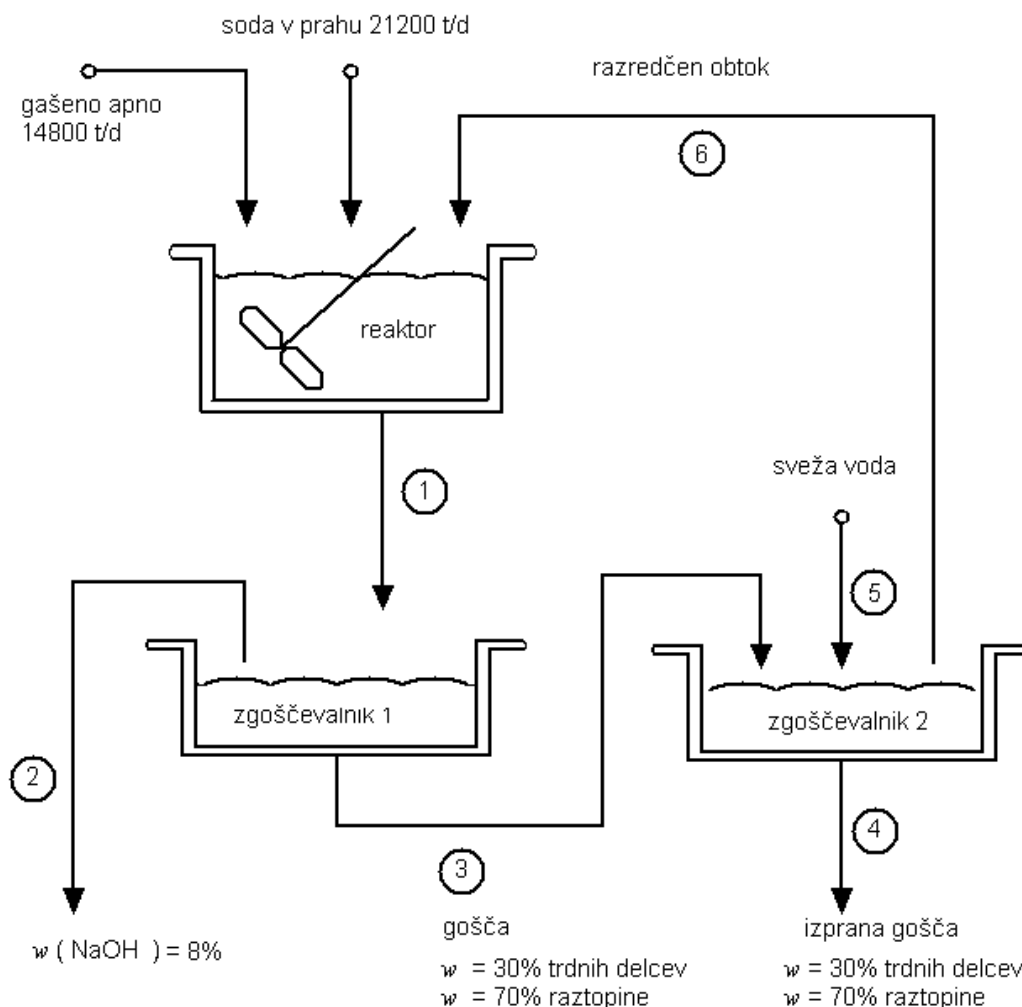
Enake rezultate smo dobili tudi s postopkom proizvodno – porabne analize.

V kompleksnejših procesih z obtoki, ko večina pretokov ni poznanih, izrazimo snovne bilance z algebrskimi izrazi teh nepoznanih tokov. Lahko pa obtočne snovne bilance rešujemo tudi numerično, navadno z uporabo računalnika. Predpostavimo nepoznane pretoke in ugotovimo neravnovesnost snovne bilance. Smer neravnovesnosti nakazuje smer, v katero moramo spremeniti predpostavljene pretoke. Ta pristop je pogosto najlažji za reševanje obtokov.

**Primer 3.5:** Proizvodnja NaOH (kaustične sode).

Za proces, ki ga prikazuje slika 3.9 potrebujejo dnevno 21200 t sode v prahu (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ki reagira z 14800 t/d gašenega apna (Ca(OH)<sub>2</sub>) pri čemer proizvedejo 16000 t/d kaustične sode (NaOH) in 20000 t/d netopnega karbonata (CaCO<sub>3</sub>):





**Slika 3.9:** Proizvodnja kaustične raztopine. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Reakcija poteka v razredčeni raztopini v reaktorju, kjer se izobari  $\text{CaCO}_3$ . Glavni produkt je vodna raztopina  $\text{NaOH}$  z  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ . Nekaj ga ostane v karbonatni gošči, ki vsebuje  $w = 30\%$  netopnega  $\text{CaCO}_3$  in  $w = 70\%$  raztopine  $\text{NaOH}$ . Iz prvega zgoščevalnika se gošča pretaka v drugi zgoščevalnik, v katerega priteka sveža voda. Raztopino  $\text{NaOH}$ , razredčeno z vodo, vračamo v reaktor. Nekaj razredčene raztopine izgubimo z izprano goščo. Gošča vsebuje  $w = 30\%$  netopnega karbonata in  $w = 70\%$  raztopine. Koliko sveže vode moramo dodati, da uravnotežimo snovno bilanco in proizvedemo raztopino z  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ ?

Izračun pričnemo z znanimi podatki.

Pri reakciji nastane  $20000 \text{ t/d CaCO}_3$  in se pretaka v tokovih 1, 3 in 4. Gošča po prvem zgoščevalniku vsebuje  $w = 30\%$  trdnega  $\text{CaCO}_3$  in  $w = 70\%$  raztopine  $\text{NaOH}$  (z  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ ). Torej je celotna količina raztopine  $\text{NaOH}$  v toku 3:  $20000 \cdot \left(\frac{70}{30}\right) = 46666 \text{ t/d}$  od tega je:

$$\begin{aligned} \text{NaOH} &= 46666 \cdot 0,08 = \mathbf{3733 \text{ t/d}} \text{ in} \\ \text{vode H}_2\text{O} &= 46666 - 3733 = \mathbf{42933 \text{ t/d}}. \end{aligned}$$

Te prve informacije zapišemo v preglednico 3.5:

**Preglednica 3.5:** Osnovni podatki za pretoke  $q/(t/d)$ .

Komponenta \ Tok	1	2 $w(\text{NaOH}) = 8\%$	3	4	5	6
H <sub>2</sub> O			42933	46666*		
NaOH			3733		0	
CaCO <sub>3</sub>	20000	0	20000	20000	0	0

\* raztopina NaOH

Opozoriti je potrebno, da je izračunan tudi tok 4, tj. 46666 t/d raztopine, ki jo izgubimo z goščo, vendar je njena sestava neznan.

Problem, ki se pojavi je, da nam obtok za nastanek raztopine NaOH z  $w(\text{NaOH}) = 8\%$  ni poznan. Prav tako ni znana sestava obtoka. Zato nalogo rešujemo s poskušanjem. Najprej predpostavimo pretok dodane sveže vode, izračunamo sestavo raztopine v 2. zgoščevalniku in nato izračunamo sestavo iztoka iz reaktorja, ki nastane z obtokom pravkar izračunane sestave. Če sestava iztoka reaktorja ni raztopina z  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ , je bila prvotna predpostavljena vrednost za pretok sveže vode napačna in izberemo novo, ustrežnejšo.

**Postopek izračuna** (številke v oklepaju podpisa pomenijo številko toka):

**1. korak:** predpostavimo,

$$\text{H}_2\text{O}_{(5)} = 100000 \text{ t/d.}$$

**2. korak:** izračunamo sestavo raztopine v zgoščevalniku 2:

$$\begin{aligned} \text{celokupni vtok NaOH} &= \text{NaOH}_{(3)} = \underline{\underline{3733 \text{ t/d}}} \\ \text{celokupni vtok H}_2\text{O} &= \text{H}_2\text{O}_{(3)} + \text{H}_2\text{O}_{(5)} = 42933 + 100000 \\ &= \underline{\underline{142933 \text{ t/d.}}} \\ w(\text{NaOH}) &= (3733/142933) \cdot 100 = \underline{\underline{2,6\%}} \end{aligned}$$

**3. korak:** izračunamo izhodne tokove iz 2. zgoščevalnika:

$$\begin{aligned} &46666 \text{ t/d raztopine,} \\ &\text{raztopina z } w(\text{NaOH}) = 2,6\% \text{ izteka z izprano goščo} \\ \text{NaOH}_{(4)} &= 46666 \cdot 0,026 = \underline{\underline{1167 \text{ t/d}}} \\ \text{H}_2\text{O}_{(4)} &= 46666 - 1167 = \underline{\underline{45499 \text{ t/d}}} \end{aligned}$$

Izračunamo obtok:

$$\begin{aligned} \text{NaOH}_{(6)} &= \text{NaOH}_{(3)} - \text{NaOH}_{(4)} \\ &= 3733 \text{ t/d} - 1167 \text{ t/d} = \underline{\underline{2566 \text{ t/d}}} \\ \text{H}_2\text{O}_{(6)} &= \text{H}_2\text{O}_{(3)} + \text{H}_2\text{O}_{(5)} - \text{H}_2\text{O}_{(4)} \\ &= 42933 + 100000 - 45499 = \underline{\underline{97434 \text{ t/d}}} \end{aligned}$$

**4 korak:** izračunamo izhodno sestavo toka iz reaktorja in primerjamo z rešitvijo, ki bi bila  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ :

$$\begin{aligned} \text{celokupna pretoka NaOH v reaktorju} &= 16000 \text{ t/d} + \text{NaOH}_{(6)} = \\ &\quad \text{z reakcijo} \quad \text{obtok} \\ &= 16000 + 2566 = \mathbf{18566 \text{ t/d}} \end{aligned}$$

$$\text{celokupni pretok H}_2\text{O v reaktor} = \text{H}_2\text{O}_{(6)} = \mathbf{97434 \text{ t/d}}$$

$$\text{Sestava raztopine } w(\text{NaOH}) = (18566/116000) \cdot 100 = \mathbf{16\%}$$

kar je dvakrat več od koncentracije končne raztopine z  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ .

Iz rezultata lahko sklepamo, da smo predpostavili prenizko vrednost dodane sveže vode. Celoten izračun moramo ponoviti. Rezultate pri predpostavljenih pretokih sveže vode (200000 in 210000 t/d) prikazuje preglednica 3.6.

**Preglednica 3.6:** Približevanje k pravilni sestavi.

Iteracija	Predpostavljen pretok $\text{H}_2\text{O}_{(6)}$ (t/d)	Sestava raztopine iz reaktorja $w(\text{NaOH})/\%$
1	100000	16
2	200000	8,8
3	210000	8,4
.	.	.
.	.	.
.	.	.

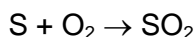
Iz rezultatov lahko vidimo, da se pri dodani količini sveže vode 210000 t/d že precej približamo pravilnemu rezultatu. Rešitev je verjetno pri približno 225000 t/d dodane sveže vode. Čim večja je natančnost rezultata, tem več izračunov (iteracij) je potrebno izvesti. V takih primerih je uporaba računalnika neizogibna.

### 3.4. Sinteza snovnih tokov

Analiza snovnih tokov v nekem procesu je pasivna aktivnost, dočim je sinteza kreativna aktivnost. Pri sintezi velikokrat nastanejo novi procesi, ki so ekonomsko zelo učinkoviti. Izkušen tehnolog pri tem uporablja **natančne** (ekzaktne) prijeme, pri čemer koristi naravne zakone. Lahko pa uporablja tudi hevristične prijeme, ki temeljijo na praktičnih izkušnjah.

V tem poglavju bomo na primerih prikazali uporabo omenjenih prijemov pri reševanju tehnološke razporeditve kemijskih komponent.

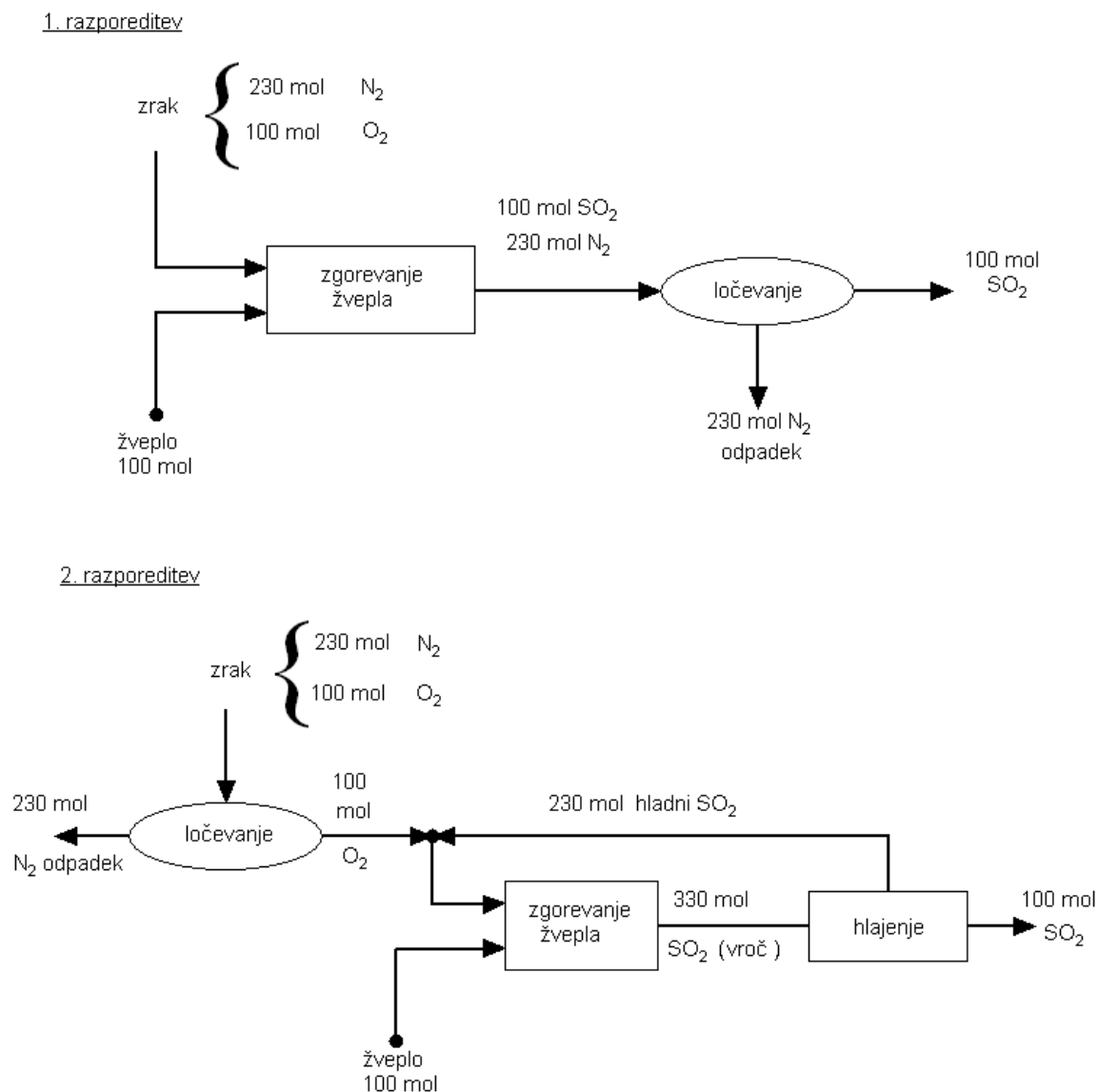
**Primer 3.6:** Pridobivanje  $\text{SO}_2$  z direktno oksidacijo.  
 $\text{SO}_2$  pogosto pridobivajo z direktno oksidacijo žvepla:



Da obdržimo tako nizko temperaturo, pri kateri ne uničimo ali poškodujemo gorilnika, razredčimo, pri vtoku v gorilnik, kisik s hladnim inertnim plinom. Sestava mešanice s kisikom bi naj bila:  $x(\text{inertnega plina}) = 70\%$  in  $x(\text{kisika}) = 30\%$ . Surovina za kisik je zrak. Kakšna bi bila možna razporeditev kemijskih komponent, če bi za razredčevanje uporabili  $\text{SO}_2$  oziroma dušik?



Slika 3.10 prikazuje dve možni razporeditvi dušika, kisika, žvepla in žveplovega dioksida. Podane množine so v bistvu množinski pretoki snovi v stacionarnem stanju.



**Slika 3.10:** Možne razporeditve kemijskih komponent pri oksidaciji žvepla. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Pri **prvi razporeditvi** reagirata zrak in žveplo direktno pri čemer nastane mešanica žveplovega dioksida in dušika. Da dobimo zeleni produkt  $\text{SO}_2$ , vodimo mešanico v ločilnik, kjer ju med seboj ločimo.

Pri **drugi razporeditvi** najprej ločimo kisik in dušik. Čisti kisik pomešamo s hladnim povratnim tokom  $\text{SO}_2$  in tako razredčen kisik napajamo v gorilnik. V tem primeru se izognemo čiščenju  $\text{SO}_2$ , ki je bilo potrebno v prvi varianti.

Obe razporeditvi ustrezata tehnološkim zahtevam po dovolj nizki temperaturi v gorilniku. Med obema razporeditvama izberemo ugodnejšo na podlagi prevladujočih medsebojnih razlik.

### **Razlike v ločevanju (separaciji)**

Razporeditev 1 zahteva ločevanje mešanice  $N_2$  in  $SO_2$  v  $SO_2$  ( $t_v = -10\text{ }^\circ\text{C}$ ) in  $N_2$  ( $t_v = -195\text{ }^\circ\text{C}$ ). Razliki med temperaturama vrelišč sta veliki, zato ločevanje ni težavno.

Razporeditev 2 zahteva ločevanje mešanice  $N_2$  ( $t_v = -195\text{ }^\circ\text{C}$ ) in  $O_2$  ( $t_v = -183\text{ }^\circ\text{C}$ ) v čista  $N_2$  in  $O_2$ . Razliki med temperaturama sta mali, zato je ločevanje težavnejše kot pri prvi razporeditvi.

Ker v obeh primerih ločujemo 330 mol snovi, izberemo za proces pridobivanja  $SO_2$  prvo razporeditev, ki omogoča lažje ločevanje kemijskih komponent.

### **Dopustnost vtočnih motenj**

Nenadne spremembe vtočnih tokov in njihove kvalitete povzročajo ali višek  $O_2$  ali žvepla v gorilniku.

Druga razporeditev zahteva popolno stehiometrijsko razmerje vtokov, v nasprotnem primeru  $SO_2$  ni čisti. Takšno razmerje je zelo težko regulirati.

V prvi razporeditvi vpliv vtočnih motenj ni težko nadzorovati in odstraniti. Ker poteka ločevanje za reaktorjem, lahko odstranimo odvečne reaktante.

Ponovno lahko ugotovimo, da je primernejša prva razporeditev.

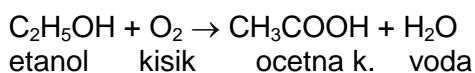
V tem primeru smo lahko videli pomembnost tehnološkega sklepanja. V obeh razporeditvah sta ustrezali snovni bilanci, zato smo morali izbrati druge faktorje, ki so imeli vpliv in z njimi nadaljevali raziskovanje procesa.

V naslednjem primeru bodo ideje razširjene na zahtevnejši problem.

### **Primer 3.7:** Pridobivanje etilacetata iz etanola.

Etilacetat, široko uporabljeno topilo, lahko pridobivamo iz etanola z dvostopenjsko reakcijsko potjo. Pri prvi reakciji dobimo s parcialno oksidacijo etanola, očetno kislino in vodo. Pri drugi reakciji reagira očetna kislina z dodatnim etanolom do etilacetata in vode.

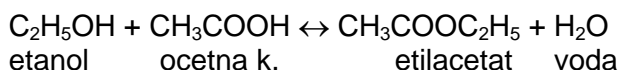
#### **Reakcija 1:** Oksidacija etanola.



#### **Pogoji:**

- visok tlak, plinska faza, katalitska reakcija,
- v vtoku mora biti vsaj  $x(N_2) = 50\%$  kot razredčila,
- v vtoku ne sme biti etilacetata; voda je lahko prisotna,
- kisik mora biti v 20 % prebitku glede na celotno množino etanola.

#### **Reakcija 2:** Esterifikacija.



#### **Pogoji:**

- reakcija poteka v raztopini pri sobnih pogojih,
- presnova je 60 %. V vtoku ne sme biti prisoten kisik; dovoljena sta voda in dušik.

Kot lahko vidimo, so reakcijski pogoji dokaj ostri, zato moramo biti pozorni na razporejanje kemijskih komponent. Tehnolog mora ugotoviti voljnost (fleksibilnost) reakcijskih pogojev in presnove.

### **Surovine**

- vodna raztopina z  $x(\text{etanol}) = 70\%$  in
- zrak ( $x(\text{N}_2) = 80\% + x(\text{O}_2) = 20\%$ ) kot surovina za kisik.

### **Produkti**

Glavni produkt je etilacetat, ki ga proizvedemo 1000 mol/h. Proces ne smejo zapustiti: etanol, očetna kislina in etilacetat, ker tako narekujejo ekološke omejitve.

### **Katere koristne informacije zajema problem?**

#### **Določitev procesa z znanimi podatki**

Edini vir etilacetata je 2. reakcija. Ker je presnova  $X = 60\%$  je za 1000 mol/h nastalega etilacetata potrebnih 1667 mol/h etanola oziroma očetne kisline. Z reakcijo nastane tudi 1000 mol/h vode, kot stranskega produkta.

Reaktorski iztok bo vseboval:

- 1000 mol/h etilacetata,
- 1000 mol/h vode,
- primesi iz vtoka in
- po 667 mol/h nezreagiranih etanola in očetne kisline.

Potrebo po 1667 mol/h očetne kisline za 2. reakcijo zagotovimo iz dveh virov:

- iz prve reakcije in
- iz nezreagiranih reaktantov 2. reakcije.

Poraba reaktantov za  $z$  mol/h očetne kisline v 1. reakciji je naslednja:

- $z$  mol/h etanola,
- $1,2 \cdot z$  mol/h  $\text{O}_2$  (20 % prebitek  $\text{O}_2$  glede na etanol) in najmanj
- $2,2 \cdot z$  mol/h  $\text{N}_2$  kot razredčila.

Iztok iz reaktorja vsebuje:

- $z$  mol/h očetne kisline,
- $z$  mol/h vode + voda, ki vteka v reaktor,
- $0,2 \cdot z$  nezreagiranega kisika in
- $2,2 \cdot z$  mol/h dušika.

Za  $z$  predpostavimo, da je najmanj 1000 mol/h in največ 1667 mol/h (minimalna vrednost, če vso očetno obtakamo za 2. reakcijo in maksimalna vrednost, če ni obtoka). Ob upoštevanju ekoloških omejitev ne smemo očetne kisline spuščati iz procesa (razen, če jo primerno obdelamo z nevtralizacijo, sežigom, ...) zato je bolje, da jo v celoti vračamo v 1. in 2. reaktor. Obtok vršimo direktno v 2. reaktor ali indirektno preko 1. reaktorja. V vsakem primeru je končni rezultat obtok v 2. reaktor.

Rekli smo že, da je očetna kislina eden od treh onesnaževalcev okolja, ki ne sme zapuščati proces. Ta zahteva povzroči, da postavimo  $z = 1000$  mol/h.

Določene snovne tokove prikazuje slika 3.11, kjer je razporeditev komponent le delno prikazana. Dokončno razporeditev določimo, ko upoštevamo parametre, s katerimi bi dosegli ekonomičnejši proces.

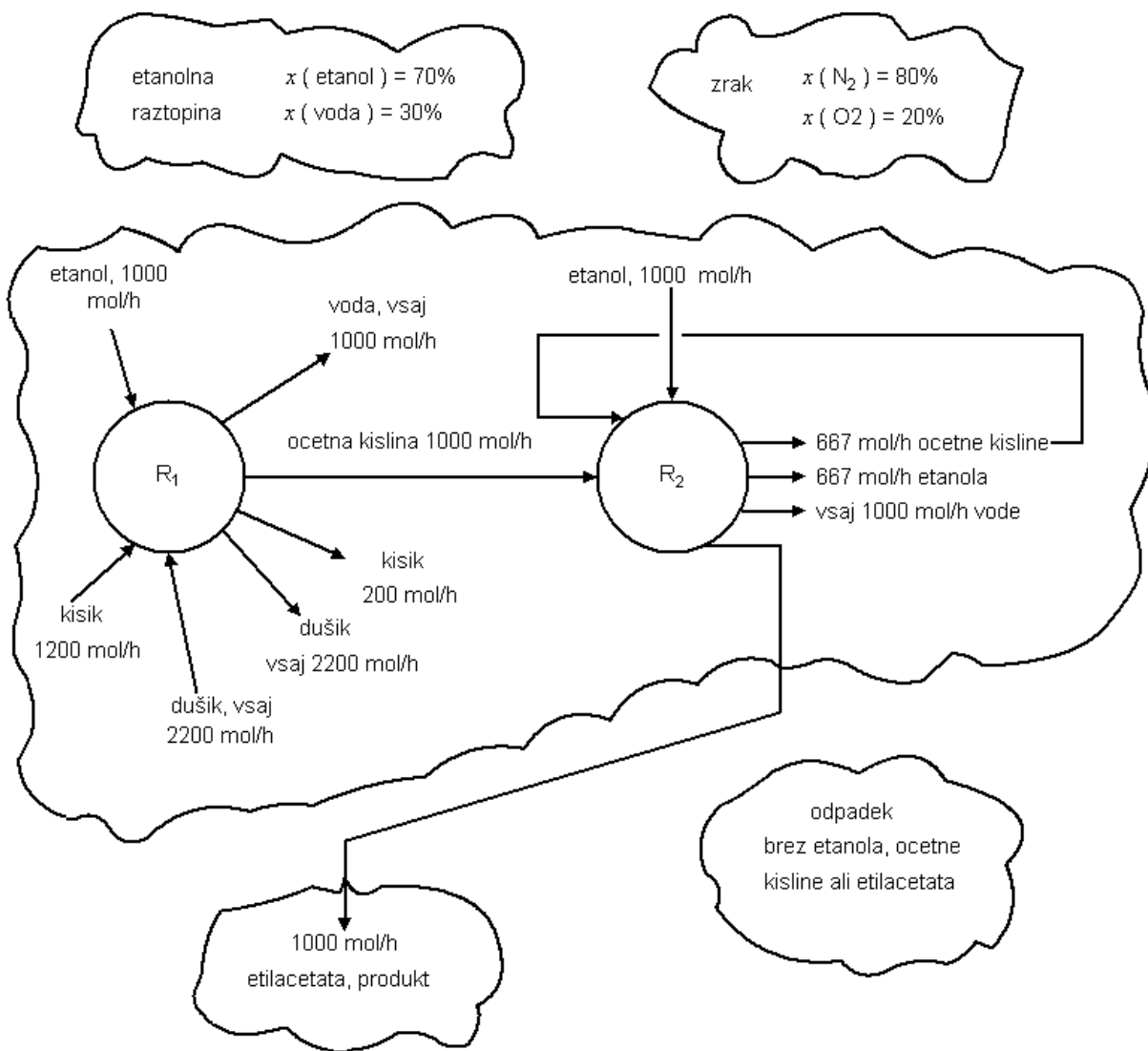
Za 1000 mol/h etanola obstajata dva vira:

- vodna raztopina z  $x(\text{etanol}) = 70\%$  in
- nezreagiran etanol po drugi reakciji.

**Kateri vir izberemo?**

Ker je etilacetat v vtoku za 1. reakcijo prepovedan, bi pri obtoku reakcije 1 morali paziti, da ne vračamo v proces etilacetata. Ker pa etilacetat v vtoku 2. reakcije ni prepovedan, obtok 2. reakcije ni problematičen.

Sklepamo lahko, da je etanolna raztopina ustrezen vir etanola za 1. reakcijo.



**Slika 3.11:** Osnovni deli razporejanja komponent v procesu pridobivanja etilacetata. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

### **Ali moramo odstraniti vodo iz etanolne raztopine pred vtokom v reaktor?**

Ker voda tako ali tako nastaja med reakcijo, je verjetno najustreznejše voditi v 1. reakcijo kar etanolno raztopino. Ob teh ugotovitvah sedaj lahko rečemo, da predstavlja vtok etanolne surovine 1000 mol/h etanola in 430 mol/h vode ( $x(\text{etanol}) = 70\% + x(\text{voda}) = 30\%$ ).

Za kisik obstajata 2 vira:

- zrak in
- 200 mol/h viška kisika po 1. reakciji.

Najmanj 1000 mol/h  $O_2$  moramo dovesti iz zraka, zato je verjetno najenostavnejše, da vseh 1200 mol/h  $O_2$  dovedemo iz zraka.

### **Ali bi tedaj bilo dovolj $N_2$ kot razredčila?**

Iz razmerja  $N_2 : O_2$  ugotovimo, da bi za 1200 mol/h  $O_2$  z zrakom uvedli 4800 mol/h  $N_2$  (razmerje 1 : 4), kar je precej nad 2200 mol/h minimalne množine  $N_2$ .

S temi ugotovitvami lahko postavimo vtok 1200 mol/h  $O_2$  in 4800 mol/h  $N_2$  v 1. reaktor.

Snovna bilanca za 1. reakcijo kaže, da je v iztoku: 1000 mol/h očetne kisline, 200 mol/h  $O_2$ , 4800 mol/h  $N_2$  in 1430 mol/h vode.

### **Kaj naj napravimo s temi produkti?**

Očetna kislina in voda sta tekočini,  $O_2$  in  $N_2$  sta plina. Obe fazi ni težko ločiti. Ker je za 2. reakcijo  $O_2$  prepovedan in očetna kislina potrebna, fazi morata biti ločeni. Postopek je najbolje izvesti po 1. reakciji.

### **Ali naj ločimo zmes vode in očetne kisline?**

Ker voda v 2. reakciji nastaja, je verjetno najustreznejše voditi v 2. reakcijo zmes, torej je ne ločujemo.

Ob teh ugotovitvah lahko rečemo, da vodimo 1000 mol/h očetne kisline in 1430 mol/h vode iz prvega reaktorja v drugega. 200 mol/h  $O_2$  in 4800 mol/h  $N_2$  izpustimo v izpuh (ločitev teh dveh komponent je problematična, zato je ne izvedemo).

Viri za 1667 mol/h etanola in 667 mol/h dodatne očetne kisline so:

- po 667 mol/h etanola in očetne kisline vračamo z obtokom nazaj v reakcijo,
- ostalih 1000 mol/h etanola dobimo iz surovine, ki vnaša v proces 430 mol/h vode.

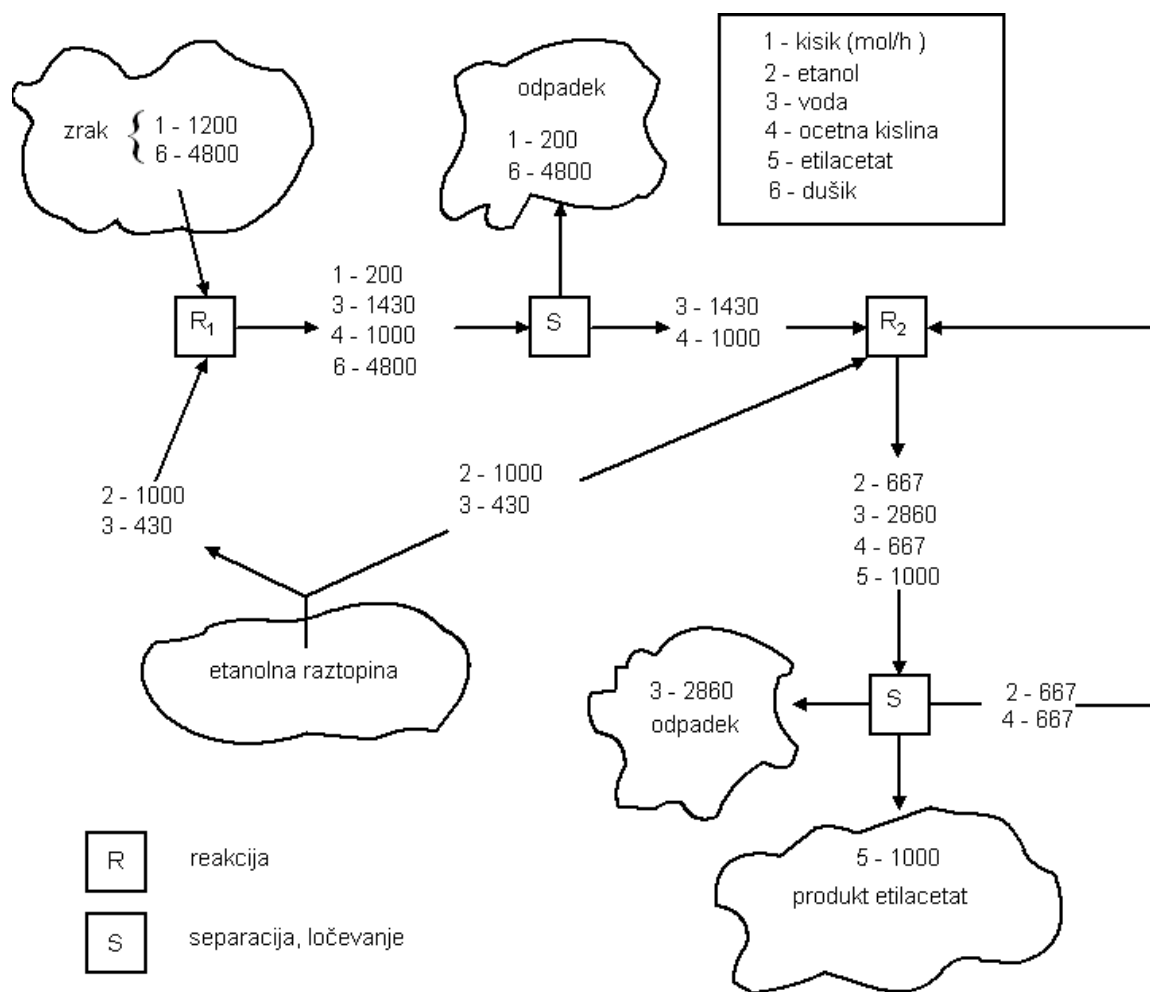
S takimi odločitvami je iztok iz 2. reaktorja sestavljen iz:

- 1000 mol/h etilacetata, 667 mol/h očetne kisline, 667 mol/h etanola in 2860 mol/h vode.

Te tokove moramo ločiti v:

- 1000 mol/h produkta,
- 2860 mol/h vode, ki jo odvržemo in
- obtok, ki ga vračamo v 2. reaktor.

S tem smo zaključili snovno razporejanje, ki je prikazano na sliki 3.12. Takšna razporeditev kemijskih komponent je dobra osnova za odkrivanje ekonomičnosti procesnega načrta.



**Slika 3.12:** Ena od mnogih možnih razporeditev kemijskih komponent. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Primer kaže, kako razporeditev kemijskih komponent, ki je povezala surovine, reaktorje in procesne tokove, določa separacijsko nalogo, ki jo je potrebno rešiti. Razporeditev komponent smo izbrali tako, da je bilo ločevanje (separacija) čim bolj enostavno.

### 3.5. Možne razporeditve

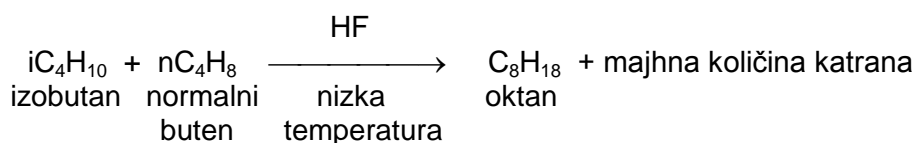
V prejšnjem razdelku smo spoznali, kako snovne bilance, reakcijska stehiometrija in tehnološka presoja določajo razporeditev kemijskih komponent oziroma snovnih tokov, kar bi naj povečalo učinkovitost procesa. Medtem ko snovne bilance in reakcijska stehiometrija dajejo en in enkraten rezultat, pa tehnološka presoja vnaša v proces inovativnost in fleksibilnost. Precejšnji del snovnih tokov je namreč podvrženih spremembam, kar lahko izboljša učinkovitost procesa.

V tem razdelku povdarjamo druge možne razporeditve. Splošno, razporeditev kemijskih komponent vodi do več možnih procesnih konceptov, ki jih med seboj težko primerjamo. V takih primerih mora tehnolog takšne neprimerljive možnosti podvreči nadaljnemu študiju.

**Primer 3.8:** Pridobivanje oktana iz butanov.

Priporočljiva je proizvodnja oktana ( $C_8H_{18}$ ) za motorno gorivo, iz surovine, ki vsebuje  $x = 40\%$  izobutana ( $iC_4H_{10}$ ) in  $x = 60\%$  nbutana ( $nC_4H_{10}$ ). S takšnimi molekulskimi modifikacijami v modernih petrokemijskih procesih proizvedejo iz malovrednih ogljikovodikov visokovredne.

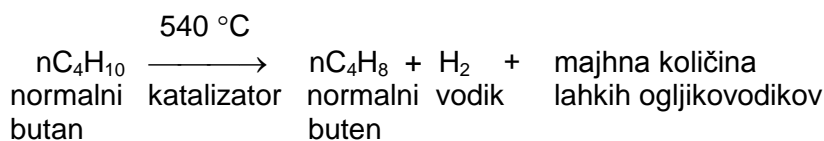
**1. reakcija:** Alkilacija.



**pogoji:**

- da bi preprečili polimerizacijo  $nC_4H_8$  morata biti  $iC_4H_{10}$  in  $nC_4H_8$  v toku v razmerju 8:1. Ves  $nC_4H_8$  se porabi.  $nC_4H_{10}$  v tej reakciji ne sodeluje in je dovoljena nečistota.

**2. reakcija:** Dehidrogenacija.

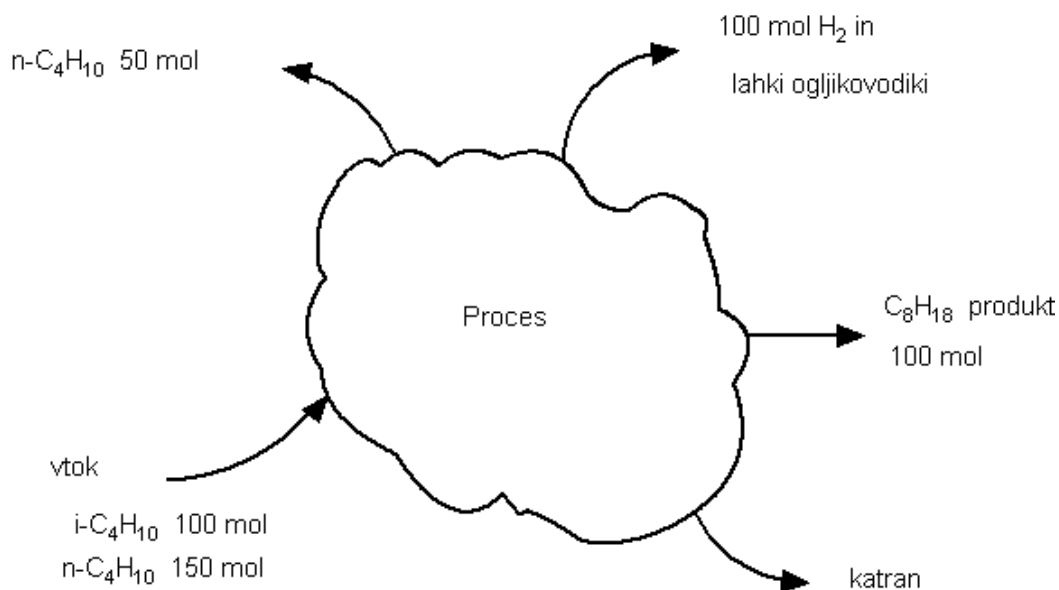


**pogoji:**

- ker v surovini ni butena, ga proizvedemo z dehidrogenacijo iz normalnega butana,
- temperatura reakcije je  $540\text{ }^\circ\text{C}$  in poteka v porah katalizatorja  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  pri nizkem tlaku,
- da bi preprečili uničenje katalizatorja, vtok ne sme vsebovati ogljikovodikov težjih od butana,
- poleg vodika nastane še manjša količina lahkih ogljikovodikov,
- presnova v reaktorju je  $X = 30\%$ .

Celokupno snovno bilanco, ki smo jo dobili s proizvodno – porabno analizo, prikazuje slika 3.13.

Za osnovo vzamemo 100 mol proizvedenega  $C_8H_{18}$ . Za takšno proizvodnjo potrebujemo po 100 mol  $iC_4H_{10}$  in  $nC_4H_{10}$ . Ker pa je razmerje  $iC_4H_{10}$  proti  $nC_4H_{10}$  v surovini 4:6, je dejanski vtok 100 mol  $iC_4H_{10}$  in 150 mol  $nC_4H_{10}$ . 50 mol  $nC_4H_{10}$  v procesu ne reagira in gre v izpuh. Prav tako gredo v izpuh: 100 mol  $H_2$ , katran in lahki ogljikovodiki. Malih količin katrana in ogljikovodikov v bilanci ne upoštevamo. Če proces obratuje kontinuirano (v stacionarnem stanju) pomenijo množine v bistvu množinske tokove snovi.



**Slika 3.13:** Celokupna snovna bilanca procesa pridobivanja oktanov. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

**Osrednji problem**, pri razporejanju kemijskih komponent, mora zagotoviti:

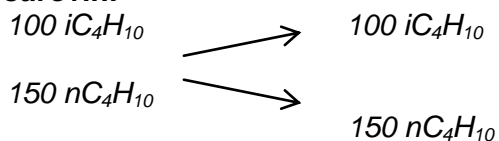
- vtok v reaktor, kjer poteka dehidrogenacija, tj. 333 mol  $nC_4H_{10}$ . Pri presnovi  $X = 30\%$  proizvedemo v reaktorju 100 mol  $nC_4H_8$  in 100 mol  $H_2$ , 233 mol nezreagiranega  $nC_4H_{10}$  in lahke ogljikovodike.
- 800 mol  $iC_4H_{10}$  in 100 mol  $nC_4H_8$  (razmerje 8:1) za alkilacijo. V tem reaktorju proizvedemo 100 mol  $C_8H_{18}$ , 700 mol nezreagiranega  $iC_4H_{10}$  in katran.

Slika 3.14 prikazuje tri možne razporeditve kemijskih komponent. Vsako razporeditev bomo podrobneje preučili in pri tem ugotavljali možnosti še drugih razporeditev, ki bi nas prav tako lahko pripeljale do učinkovitega procesa.

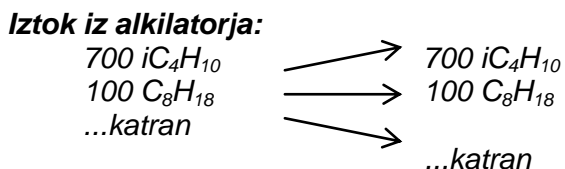
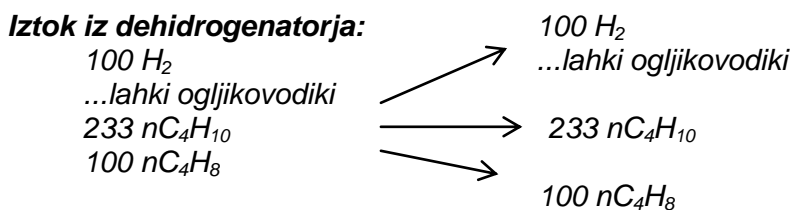
### 1. razporeditev:

Vhodna surovina je razdeljena na  $iC_4H_{10}$ , ki vteka v reaktor, in na  $nC_4H_{10}$ , katerega del zapišča proces, drugi del vodimo v reaktor, kjer poteka dehidrogenacija.  $nC_4H_{10}$ , ki ga obtakamo iz dehidrogenatorja, dodajamo k surovini na vtoku, da zadovoljimo potrebe po vtočni množini snovi v reaktor. Višek  $iC_4H_{10}$  po alkilnem reaktorju uporabimo (kot obtok) v vtoku v alkilni reaktor. Takšna razporeditev povzroči **tri separacijske probleme**:

#### **Vtok surovin:**

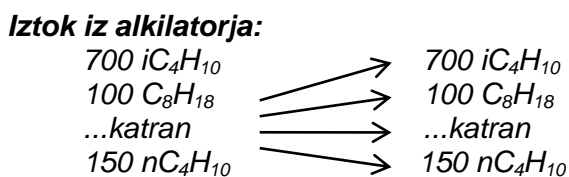
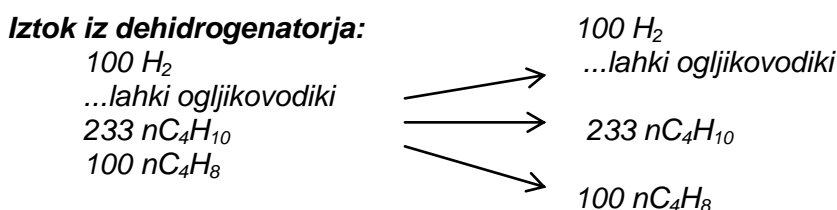






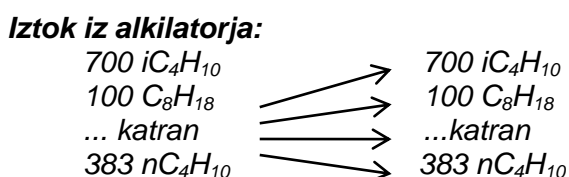
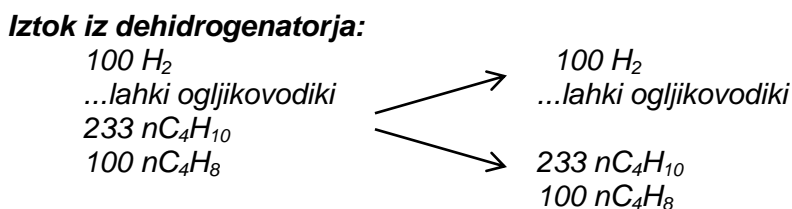
**2. razporeditev:**

Surovina vteka direktno v alkilirni reaktor. To je mogoče, ker je nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> dovoljena nečistota in v reakciji ne sodeluje. Takšna razporeditev vodi v naslednja separacijska problema:



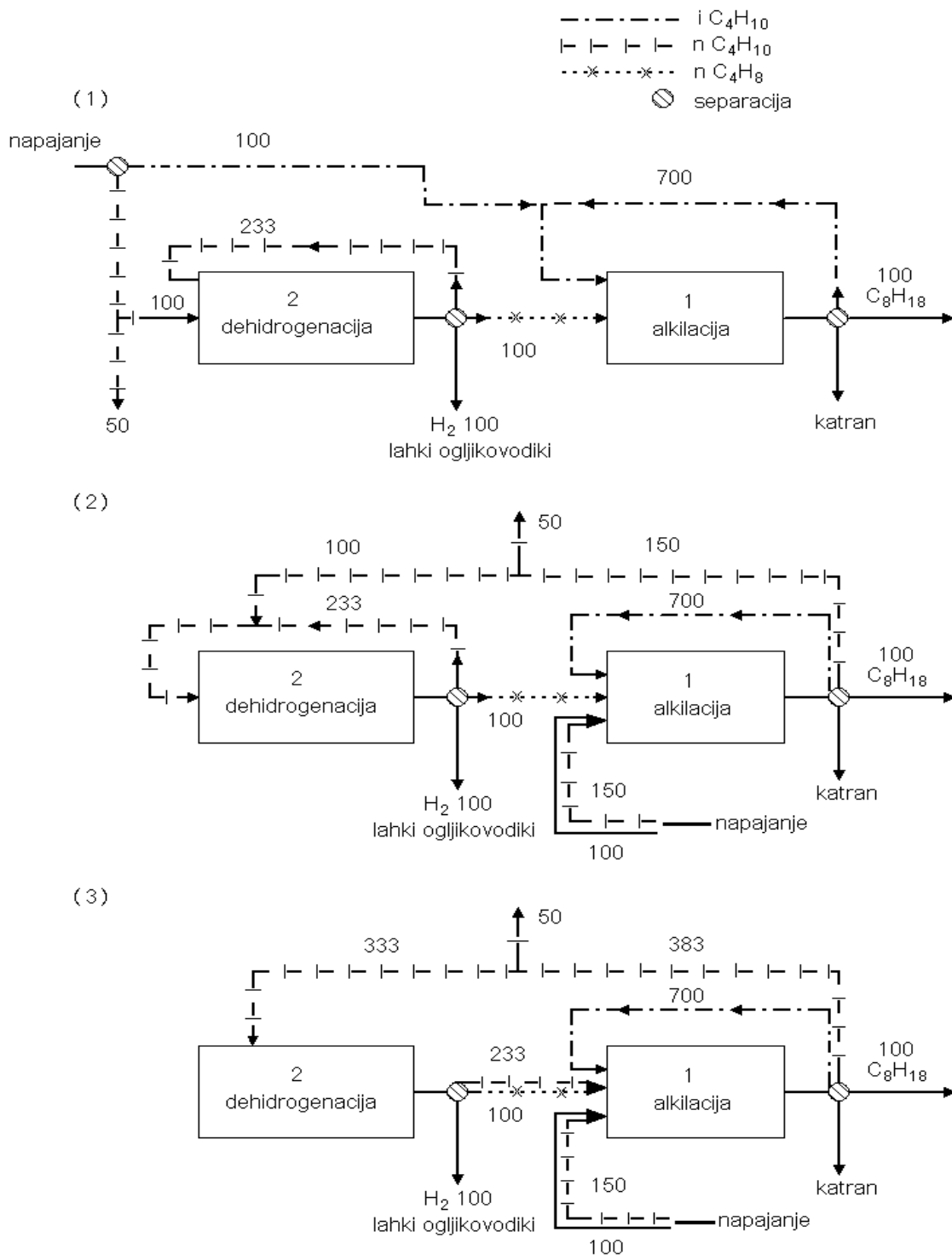
**3. razporeditev:**

Je modifikacija 2. razporeditve. Nezreagiran nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> iz dehidrogenatorja se najprej pretaka skozi alkilirni reaktor, šele nato ga z obtokom vračamo v dehidrogenator. Separacijska problema sta naslednja:



Katera od treh razporeditev je najenostavnejša?

Na tej stopnji na to vprašanje še ne moremo odgovoriti, ker še ne poznamo lastnosti različnih separacijskih tehnik, ki jih bomo spoznali v naslednjem poglavju.



**Slika 3.14:** Tri možne razporeditve kemijskih komponent v procesu pridobivanja oktana. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

### 3.6. Zaključek

Prav na začetku poglavja smo bili pozorni predvsem na kemijske poglede pri sintezi procesov. Spoznali smo, da zakon o ohranitvi mase določa obstojanje snovnih tokov v študiranem procesu. Razvili smo tehniko postavljanja snovnih bilanc, s katero smo analizirali te tokove. Tehnološko razvrstitev kemijskih komponent, ki je navadno več variantna, določamo s presojanjem in s takšno dopustnostjo vnašamo v sintezo procesno inovativnost. Najpomembnejši učinek pri razporejanju kemijskih komponent je ta, da nudi možnost različnih separacijskih problemov. Tako najpomembnejši element presojanja postane ugotavljanje relativno lahkih separacij kemijskih komponent. Informacije, potrebne za ocenjevanje težavnosti separacij, bomo spoznali v enem od naslednjih poglavij.

### 3.7. Literatura

- Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1973, str. 58.
- Sinnott R. K., Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Vol. 6, Chemical Engineering Design, Pergamon Press, Oxford, 1993, str. 119.
- Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov – Splošna pravila, Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2002.

### Preverjanje znanja

1. Kateri osnovni naravni zakon moramo upoštevati pri postavljanju snovnih bilanc?
2. Kaj je značilno za stacionarno oziroma konstantno delovno stanje?
3. Na kakšne načine lahko postavljamo oziroma preračunavamo snovne bilance?
4. Kako prikažemo proces v blokovni shemi?
5. Katere osnovne informacije podamo v blokovni shemi?
6. Katere dodatne informacije lahko podamo v blokovni shemi?
7. Na kratko opišite proces prikazan v procesni shemi!
8. Kateri ISO standard uporabljamo za risanje procesnih shem?
9. Na kratko razložite pravila risanja procesnih shem po ISO 10628 !
10. Kaj je značilno za vezno komponento?
11. Kako na osnovi veznih komponent rešujemo masno bilanco nekega procesa?
12. Kaj je značilno za procese z obtoki?

### Naloga za utrjevanje snovi (aktivno delo med predavanji in doma):

#### Podpoglavje 3.3:

##### 1. Naloga: Risanje blokovne in procesne sheme.

Narišite blokovno shemo z osnovnimi in dodatnimi informacijami in procesno shemo z osnovnimi informacijami v kateri uporabite primerne grafične simbole za naslednji proces: 800 kg/h osnovne surovine raztopimo v topilu, ki ima pretok 1000 kg/h. Raztapljanje poteka pri temperaturi 40 °C in tlaku 1 bar. Nato surovina v topilu reagira z neko drugo surovino (dodatek, pretok  $q_m = 350$  kg/h), ki jo moramo predhodno zmlati. Temperatura v reaktorju je 80 °C in tlak 1 bar. Po končani reakciji moramo dobljen končni produkt ločiti od topila. Pri ločevanju dobimo 700 kg/h topila. Temperatura destilacijskega ostanka – produkta je 108 °C in tlak 1 bar.

### 2. Naloga: Kristalizacija.

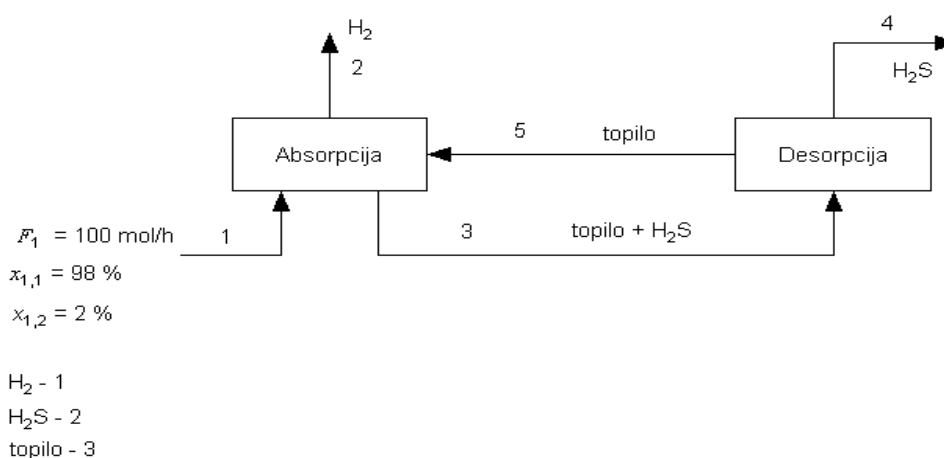
Eno tono vroče raztopine, ki vsebuje 35 % raztopljenih trdnih delcev hladimo, da se tvori usedlina. Pri temperaturi hlajenja je v raztopini samo še 10 % prvotno raztopljenih delcev. Koliko trdnih delcev se izloči pri tej temperaturi? Določite maso hladne raztopine!

(Rezultat: masa izločenih delcev:  $m = 315$  kg, masa hladne raztopine:  $m = 685$  kg)

### 3. Naloga: Odstranjevanje $H_2S$ .

Plin  $H_2S$  odstranjujemo iz plinastega vodika s procesom absorpcije in desorpcije. V absorberju se  $H_2S$  absorbira v topilo. Zmes vodimo v desorber, kjer v celoti odstranimo  $H_2S$ . Čisto topilo brez plina obtakamo v absorber. Koliko  $H_2S$  plina zapušča desorber? Podatki so razvidni iz slike.

(Rezultat:  $F_4 = 2$  mol/h)



### 4. Naloga: Čiščenje sladkorja.

V izparilniku proizvedemo  $w = 70$  % sladkorno raztopino iz  $w = 30$  % raztopine. Koliko kg vode moramo upariti, da dobimo 1t  $w = 70$  % sladkorne raztopine? Določite vezno komponento!

(Rezultat: masa uparjene vode:  $m = 1333$  kg)

### 5. Naloga: Olje in pogača iz semen.

Rastlinske beljakovine najdemo v sojinih zrnih, bombaževčevih zrnih, sončnici, sezamu in ostalih. Na splošno ločujemo olje in beljakovinsko pogačo s solventno (trdno-tekoče) ekstrakcijo. Analiza bombaževčevega semena je pokazala, vsebnost  $w = 4$  % umazanije,  $w = 10$  % luščin,  $w = 37$  % pogače in  $w = 49$  % olja. Za ekstrakcijo porabimo približno 2 kg topila (heksana) za vsak kg prečiščenih semen. Izračunajte, koliko kg/h olja in pogače brez olja proizvedemo iz 1 t surovega semena, ki ga dovedemo vsako uro v proces? Koliko kg/h heksana obtakamo za ekstrakcijo? Rezultate podajte v obliki preglednice.

(Rezultat:  $q_{m,olje} = 490$  kg/h,  $q_{m,pogača} = 370$  kg/h,  $q_{m,heksan} = 1720$  kg/h)

### 6. Naloga: Odstranjevanje $H_2S$ .

$H_2S$  odstranjujemo v absorberju iz plinskega toka, ki vsebuje  $x = 25$  %  $H_2S$  in  $x = 75$  % dušika. Koliko kg/h  $H_2S$  lahko odstranimo za vsak kg/h vtekajočega plina? Osnova je  $F = 100$  kmol/h vtekajočega plina.

(Rezultat:  $q_{m,H_2S} = 0,288$  kg/h na 1kg vtekajočega plina)

### 7. Naloga: Dodatek vode k milu.

Pri proizvodnji tekočega mila so ugotovili, da vsebuje 30 t šarža  $w = 10$  % vode. Po standardu bi morala šarža vsebovati  $w = 25$  % vode. Koliko vode moramo dodati, da dobimo tekoče milo zahtevane kakovosti? Katera komponenta je vezna komponenta?

(Rezultat:  $m = 6$  t  $H_2O$ )

### 8. Naloga: Proizvodnja butena iz butana.

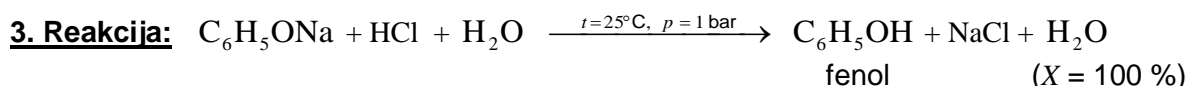
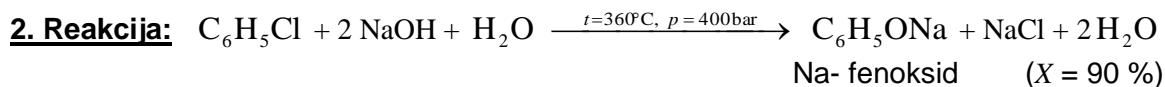
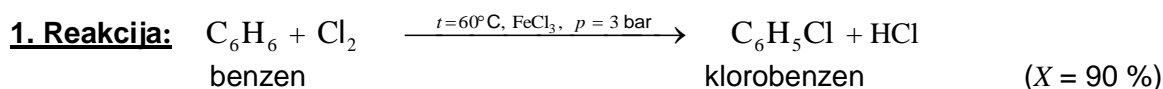
Butan dehidrogeniramo do butena v katalitskem reaktorju. 5 % butana se presnuje v buten, nezreagirano množino vračamo na vtok reaktorja. Na kolikšen vtok naj bo dimenzioniran reaktor, da bo proizvodnja butena 100 mol/h. Sveži vtok butana je 100 mol/h.

(Rezultat: vtok v reaktor:  $F = 2000$  mol/h)

## Podpoglavje 3.5:

### 9. Naloga: Pridobivanje fenola.

Fenol proizvajajo iz benzena, klora, NaOH in HCl po naslednji reakcijski poti:



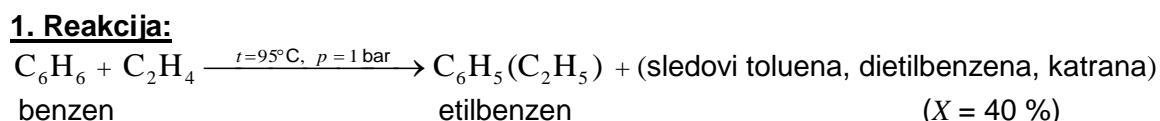
#### Pomembni podatki:

- V vtoku v 1. reaktor sta lahko prisotna samo  $C_6H_6$ ,  $Cl_2$ .
- Samo  $C_6H_5Cl$ , NaOH in  $H_2O$  lahko vtekajo v 2. reaktor.
- $C_6H_5ONa$ , HCl,  $H_2O$ , NaCl,  $C_6H_5Cl$  in NaOH lahko vtekajo v 3. reaktor.

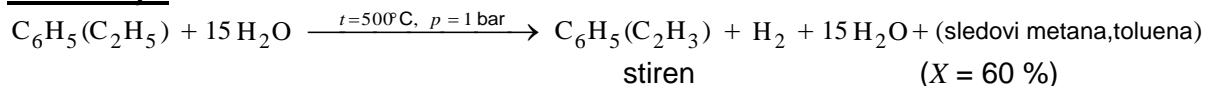
Določite možno razporeditev kemijskih komponent in ugotovite morebitne težave, ki bodo pri ločevanju nastale. Predpostavite, da je proizvodnja fenola 100 kmol/h in da vse nezreagirane komponente vračate (obtakate) v proces. Izvedite proizvodno – porabno analizo.

### 10. Naloga: Proizvodnja stirena.

Stiren pridobivajo iz etena in benzena po naslednjih reakcijah:



**2. Reakcija:**



Sintetizirajte možne razvrstitve kemijskih komponent za katere mislite, da bi bile ekonomsko privlačne! Predpostavite, da bo na uro proizvedenih 100 mol stirena.

Pomembni podatki:

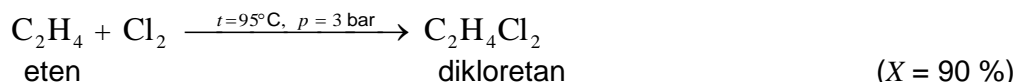
- Surovi benzen vsebuje  $x = 2 \%$  vode.
- Samo čisti benzen in eten sta dovoljena za potek 1. reakcije.
- Samo etilbenzen, voda in sledovi toluena so dovoljeni v 2. reakciji.
- V produktu stirena so dovoljene nečistoče.

Izvedite proizvodno – porabno analizo. Predpostavite, da vse nezreagirane komponente obtakate v proces.

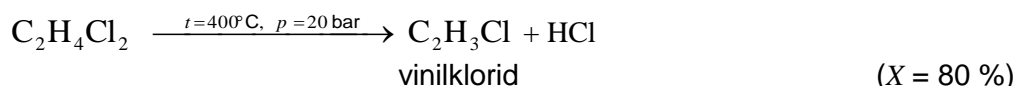
**11. Naloga: Proizvodnja vinilklorida.**

Prikažite možno shemo razporeditve komponent proizvodnje vinilklorida iz etena, kisika in klora. Reakcije so naslednje:

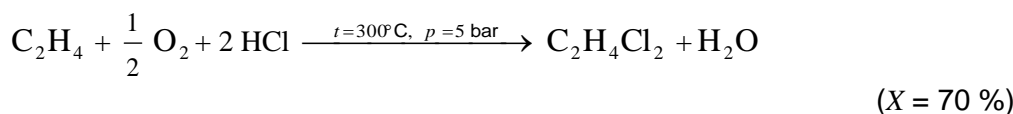
**1. Reakcija:** kloriranje.



**2. Reakcija:** piroliza.



**3. Reakcija:** oksihidrokloriranje.



Pomembni podatki:

- V produktu vinilklorida niso dovoljene nečistoče.
- Surovina eten vsebuje  $x = 2 \%$  delcev ogljika.
- Samo čista klor in eten sta dovoljena na vtoku v prvi reaktor.
- Samo čisti dikloretan sme vtekati v 2. reaktor.
- Vtok v 3. reaktor mora biti čist.

Izvedite proizvodno – porabno analizo. Predpostavite, da vse nezreagirane reaktante (razen kisika) obtakate nazaj v proces.

## 4. IZBIRA SEPARACIJSKE NALOGE

### 4.1. Uvod

Na tej stopnji procesne sinteze je potrebno ugotoviti zaporedje fizikalnih in kemijskih operacij, ki bi jih naj izvedli na vsakem procesnem toku. V prejšnjih stopnjah procesne sinteze smo pridobili potrebne podatke o kemizmu (2. poglavje) in razvili procesno shemo snovnih tokov, v kateri so razvidni viri in cilji vsakega procesnega toka (3. poglavje).

V tem poglavju se sočasno ukvarjamo s problemom ureditve razlik, ki lahko obstajajo med viri in cilji vsakega procesnega toka. Npr. vir broma, potrebnega za potek neke reakcije, je lahko onečiščen s klorom ali kloroformom, za reakcijo pa je potreben čisti brom. Vsebnost nečistot ( $\text{Cl}_2$  in kloroforma) v viru in njihova odsotnost v cilju je razlika, ki jo je potrebno urediti. S kakšnim zaporedjem te separacijske naloge bi najučinkoviteje odstranili nečistoče? Najučinkoviteje je mišljeno tudi najekonomičneje.

Najprej bomo pozorni na razlike v sestavah kemijskih komponent, šele nato bomo urejevali razlike v temperaturah, tlaku, velikostih delcev in drugih lastnostih. Urejanje oziroma odpravljanje teh razlik je pomožna naloga in je podrejena prevladujoči, tj. separaciji komponent v zmesi.

**Osnova poglavja je naslednja hevristika: med vsemi razlikami, ki lahko obstajajo med tokovnimi viri in cilji, so razlike sestave prevladujoče. Najprej je zato potrebno oblikovati separacijsko nalogo.**

Hevristiko definiramo po Websterju: (grško heuriskein = odkrivati) hevristika pomaga voditi, usmerjati, razvijati, odkrivati. Je pomembna pri empiričnih raziskavah (izkustvenih raziskavah), vendar nedokazljiva.

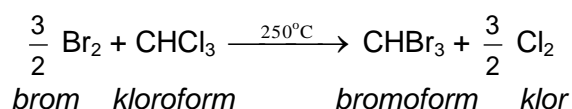
V procesu izbire separacijske naloge moramo najprej preučiti raznovrstne podatke o kemijskih in fizikalnih lastnostih komponent pomembnih za proces. Podatki morajo npr. vsebovati točke vrelišča, zmrzišča, hlapnosti, topnosti v različnih topilih, gostoto, fazo, magnetne in elektrostatične lastnosti in podatke o kemijski reaktivnosti. Izbira separacijske osnove je dokaj težavna. Izbiro opravimo hevristično, pri čemer razmišljamo o različnih značilnostih vsake lastnosti. Separacijske sheme določimo s sistematičnim izbiranjem, razvrščanjem in razmišljanjem o fizikalno–kemijskih lastnostih. Pri tem smo pozorni na položaj snovi, ki jih nameravamo ločiti, v seznamu različnih lastnosti.

#### **Primer 4.1:** *Odstranjevanje sledov nečistoč v bromu.*

*V proizvodnji finih kemikalij, farmacevtskih proizvodov in prehrabnenih produktov, moramo biti posebej pozorni na to, da preprečimo vtok nečistoč, ki jih vsebujejo surovine, v proces. Tako je npr. potrebno odstraniti sledove kloroforma ( $w = 300 \text{ ppm}$ ) in večjo količino klora ( $w = 2\%$ ) iz tekočega broma, ki ga uporabljamo kot surovino pri pridobivanju finih kemikalij. Kako bi odstranili te nečistote?*

*Najprej ugotovimo glavne kemijske in fizikalne lastnosti vseh snovi.*

*V preglednici 5.1 so podane vrednosti o vreliščih in topnostih v različnih topilih za brom, klor, kloroform in bromoform. Bromoform je nova komponenta in je ni v surovini. Je produkt reakcije, ki poteče, in ga je potrebno iz zmesi produkta ločiti.*



Če vzamemo za osnovo 1000 kg/h broma s prisotnimi nečistotami, moramo odstraniti iz zmesi 20 kg/h klora in 0,3 kg/h kloroforma, da dobimo čisti brom.

**Preglednica 4.1:** Fizikalne lastnosti komponent.

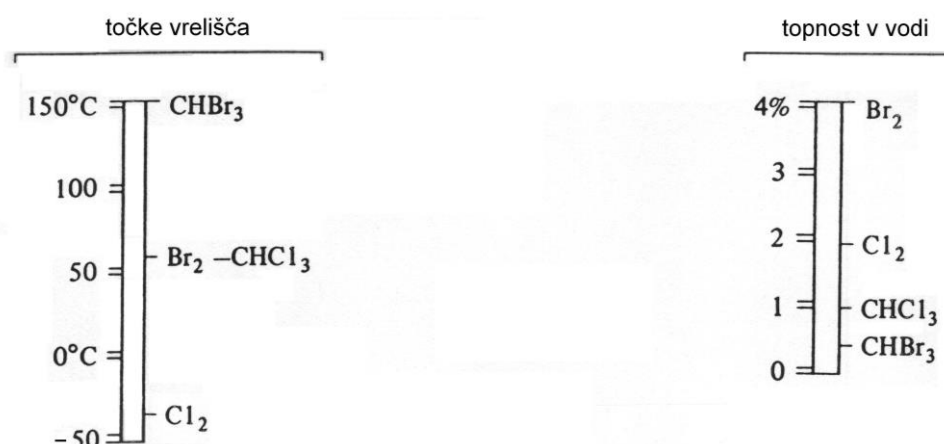
Komponenta	M (g/mol)	$T_v/^\circ\text{C}$	Topnost v					
			Br <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHBr <sub>3</sub>	Eter	H <sub>2</sub> O (kg/100 kg)
Brom, Br <sub>2</sub>	160	59	-	t	t	t	t	4
Klor, Cl <sub>2</sub>	71	-34	t	-	t	t	t	2
Kloroform, CHCl <sub>3</sub>	119	61	t	t	-	t	t	1
Bromoform, CHBr <sub>3</sub>	252	150	t	t	t	-	t	0,5

*t* – topen

Preglednica 4.1 prikazuje vir separacijskega problema: medsebojno topnost Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> in kloroforma. Poglejmo različne lastnosti snovi!

#### Topnost v vodi

Slika 4.1 prikazuje topnost komponent v vodi. Ali so razlike njihovih topnosti pomembne za procesno separacijo? Br<sub>2</sub> je najbolj vodotopen, zato obstaja težnja obogatitve vodne faze z bromom. Preostala bromova tekočina se obogati z nečistotami, tj. klorom in kloroformom. Kakršnokoli izpiranje ali ekstrakcija z vodo ni dobra rešitev, ker vodi v obratno smer. To razliko v lastnostih bi lahko uporabili, če bi odstranjevali sledove broma od klora in kloroforma in ne obratno.



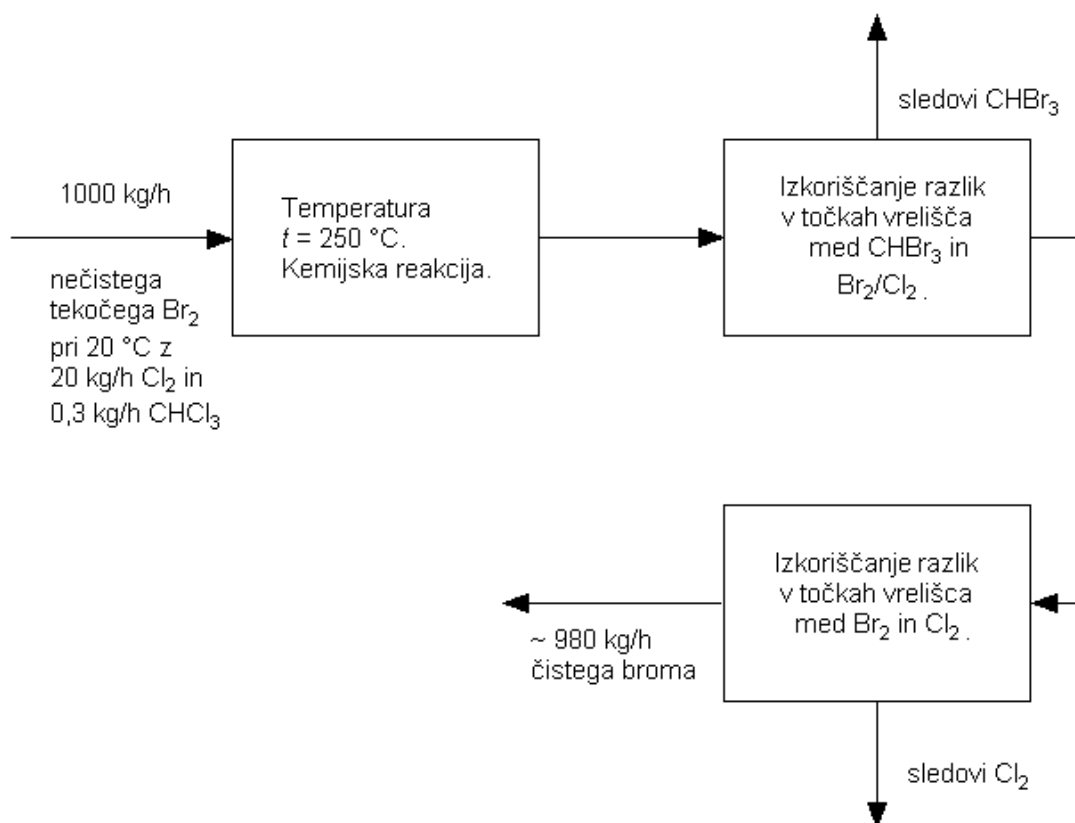
**Slika 4.1:** Razvrščanje pomembnih razlik v lastnostih.

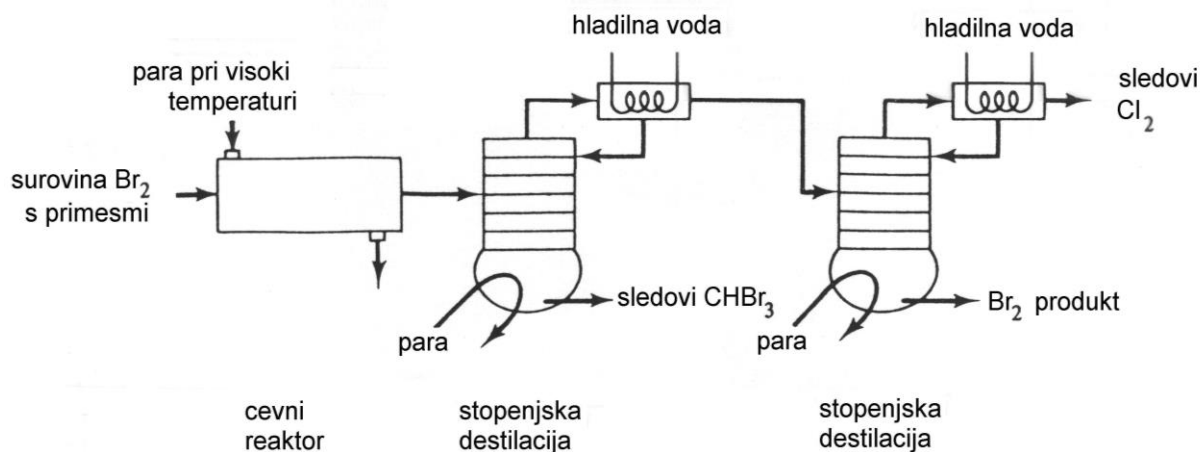


**Razlika v vreliščih**

Odstranjevanje klora od broma z destilacijo bi bilo zelo zanimivo, saj je razlika v vreliščih  $93^{\circ}\text{C}$ . Ker pa je razlika v vreliščih broma in kloroforma zelo mala ( $2^{\circ}\text{C}$ ), bi zaradi tega bila destilacija težko izvedljiva. Razlika v vreliščih kloroforma in bromoforma bi lahko pomenila rešitev problema. Zato bi kloroform z reakcijo presnovali v bromoform in klor in ju z destilacijo uspešno ločili.

Slika 4.2 prikazuje procesno shemo, ki ponazarja zaporedje operacij, s katerimi bi učinkovito odstranili klor in kloroform. Najprej bi surovi brom pri  $250^{\circ}\text{C}$  uparili, nato bi v cevnem reaktorju potekla presnova kloroforma v bromoform. Zatem bi v večstopenjskem destilacijskem zaporedju pridobili čisti brom. V prvi koloni je hlapni produkt mešanica broma in klora, tekoči produkt je bromoform. V drugi koloni odstranimo iz mešanice broma in klora sledove klora.





**Slika 4.2:** Procesna shema zaporedja čiščenja broma. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

O podobnih problemih bomo govorili v tem poglavju.

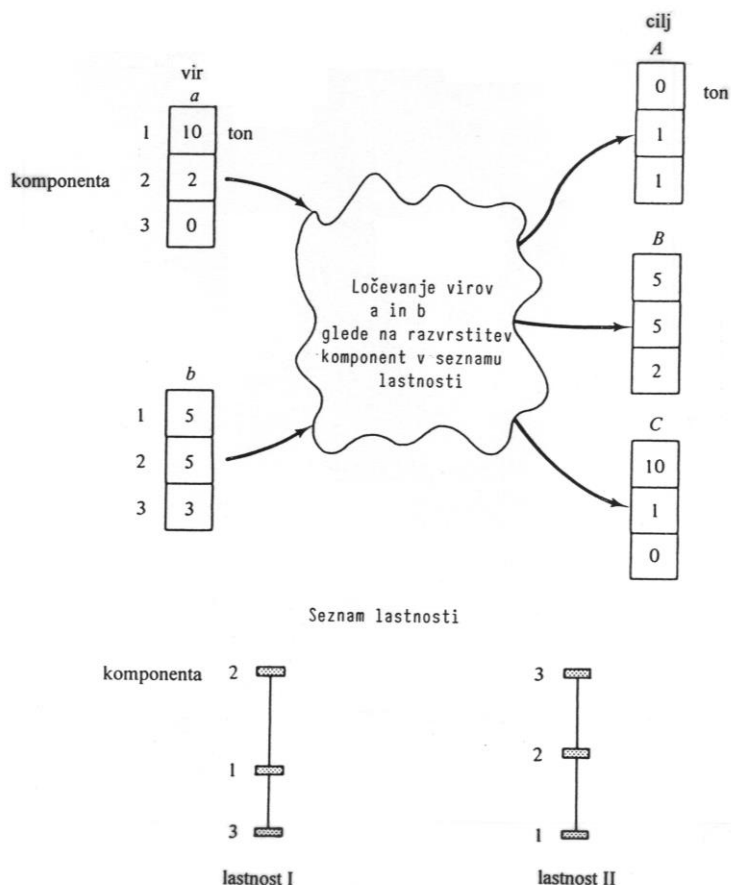
## 4.2. Zmanjšanje obremenitve separacije

Na mnogih področjih procesne tehnike lahko količino snovi, ki bi jo bilo potrebno ločevati na komponente, zmanjšamo z cepljenjem in mešanjem tokov. Npr. pri proizvodnji letalskih in motornih goriv so zahtevane določene lastnosti (oktansko število, točka razpenjanja), ki jih namesto z ločevanjem neustreznih komponent iz snovi, dosežemo z mešanjem različnih ogljikovodikov. S tem se npr. izognemo preveliki porabi pogonskih sredstev pri ločevanju snovi.

V tem razdelku bo veljalo hevristično pravilo:

- če je le mogoče, zmanjšaj obremenitev ločevanja z mešanjem ali cepljenjem procesnih tokov.

V predstavljenem separacijskem problemu, prikazanem na sliki 4.3, morata biti zmesi **a** in **b** razvrščeni v različne cilje, tj. A, B in C. Količine posameznih komponent *i*, se morajo pojaviti v vsakem cilju in jih določimo z razporeditvijo kemijskih komponent. Kako lahko takšno razporeditev dosežemo z najustreznejšim zaporedjem separacij?



**Slika 4.3:** Ločevanje komponent glede na njihove kemijske in fizikalne lastnosti. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

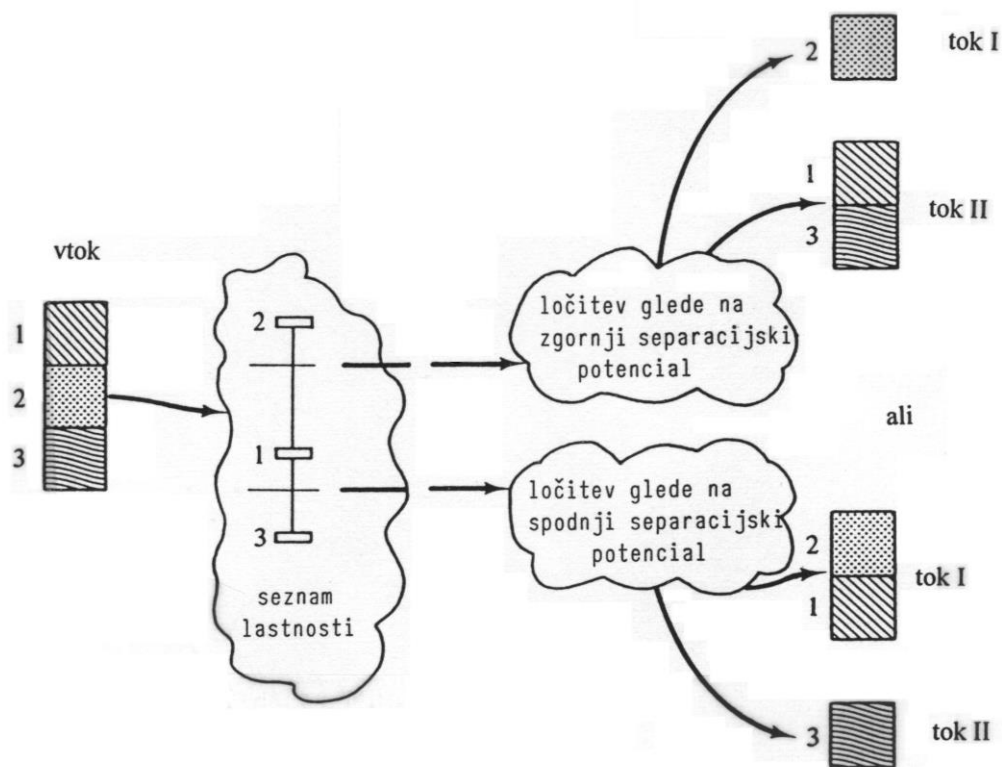
Če ni zahteve po tokovih z različnimi sestavami, lahko surovinski tok cepimo na toliko delov, kot je potrebno. Prav tako lahko več tokov enake sestave združimo. Obe operaciji ne povzročata stroškov.

Popolnoma drugačen pa je pristop, če je potrebno surovinski tok razcepiti v tokove različnih sestav (separacija kemijskih komponent). Separacija je povezana s stroški in jo je zato potrebno izvesti pazljivo in po določeni poti. To določeno pot ugotovimo iz zaporedja razvrstitve kemijskih komponent v seznamu fizikalno–kemijskih lastnosti. Takšen pristop nam je osnova za separacijo snovi.

Pri **enostopenjski separaciji** lahko zmes razdelimo v dva toka:

- enega, ki vsebuje kemijske komponente z določenimi lastnostmi nad separacijskim potencialom in
- drugega s kemijskimi komponentami pod separacijskim potencialom.

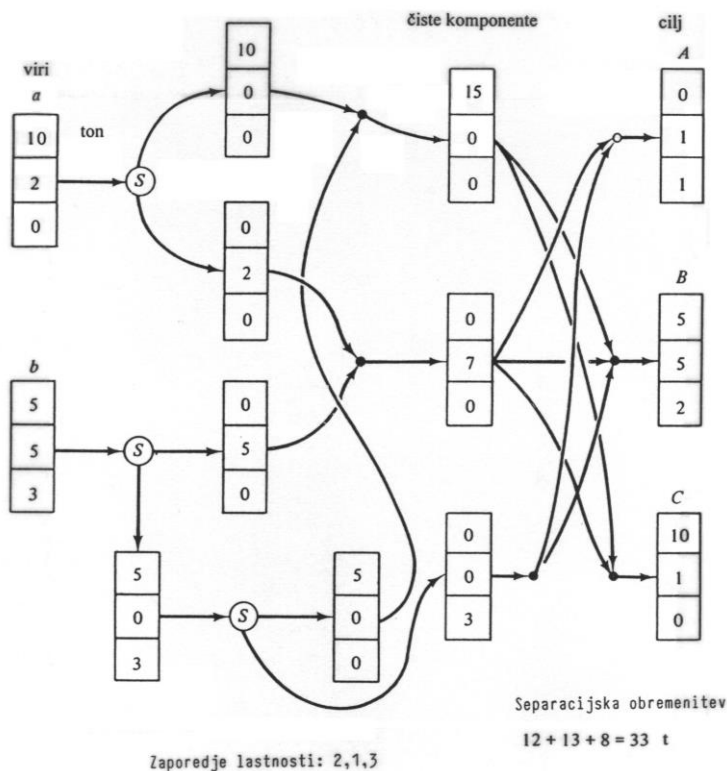
Na primer, seznam z lastnostjo, ki je osnova za separacijo (slika 4.4), vsebuje komponente 1, 2 in 3. Komponente, ki so v vtoku, lahko ločimo po dveh možnih poteh, glede na separacijski potencial. Po prvi poti komponento 2 ločimo od komponent 1 in 3, po drugi pa komponento 3 od komponent 1 in 2. To sta edini možni separaciji, ki ju lahko izvedemo.



**Slika 4.4:** Enostopenjska možnost ločevanja trikomponentne mešanice. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

V praksi večina separacij ni popolnih, saj se tokova obogatita tudi s komponentami, ki so nad oziroma pod separacijskim potencialom v seznamu lastnosti. Vendar v tem trenutku predpostavimo, da je separacija popolna.

Če separacije ni mogoče doseči v eni stopnji, je potrebno izvesti **večstopenjsko separacijo**. Predpostavimo, da so stroški oziroma težavnost ločevanja proporcionalni s količino predelane snovi. Tako so stroški večstopenjske separacije proporcionalni vsoti mase snovi, ki vteka v vsako stopnjo. Naš namen je poiskati takšno zaporedje stopenj, da zmanjšamo to vsoto. Na primer problem prikazan na sliki 4.3, ki izkorišča prvo lastnost, lahko rešimo s popolno separacijo vseh komponent in mešanjem teh čistih komponent v zelene produkte (slika 4.5). Vsota snovnih tokov v treh separacijskih operacijah je 33 t, kar je nedvomno preveč in so zato stroški po nepotrebnem previsoki.



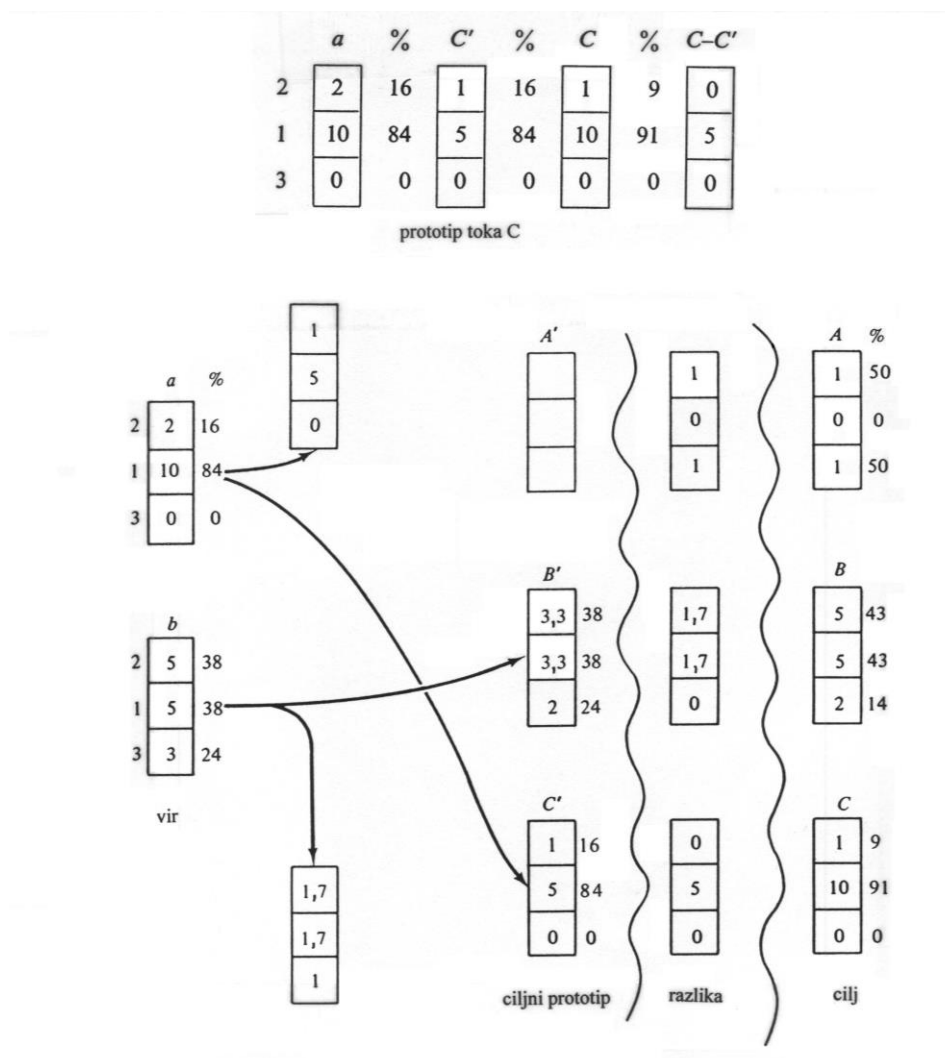
**Slika 4.5:** Celotno zaporedje ločevanja zmesi (neprimerna odločitev). (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

V nadaljevanju je prikazan način, kako je mogoče zmanjšati obremenitev separacije. Surovinske vtoke poizkusimo cepiti in mešati tako, da dobimo tokove, katerih sestave in pretoki so karseda podobni ciljnim oziroma želenim. Pri tem se izognemo uporabi separacije. Za tem bomo spoznali, kako uporabiti separacijo na najučinkovitejši način, da končamo proces.

Slika 4.6 prikazuje začetek sinteze izboljšanega separacijskega postopka. Najprej so komponente razvrščene v zaporedje 2, 1 in 3 glede na njihovo razvrstitev v seznamu lastnosti. S tem si izboljšamo preglednost učinka separacije. Izračunamo odstotno sestavo vsakega toka; odstotnost se ne spremeni, če se tokovi cepijo in je uporabna za primerjanje tokov podobne sestave. Npr. surovinski vtok **a** je podoben ciljnemu toku **C** in vtok **b** ciljnemu iztoku **B**.

	<table border="1" style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><th style="padding: 2px;">a</th><th style="padding: 2px;">%</th></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">2</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">16</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">1</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">84</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">3</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">0</td></tr> </table>	a	%	2	16	1	84	3	0		<table border="1" style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><th style="padding: 2px;">C</th><th style="padding: 2px;">%</th></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">2</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">9</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">1</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">91</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">3</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">0</td></tr> </table>	C	%	2	9	1	91	3	0
a	%																		
2	16																		
1	84																		
3	0																		
C	%																		
2	9																		
1	91																		
3	0																		
	sestava podobna	→																	
	sestava podobna	→																	
	<table border="1" style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><th style="padding: 2px;">b</th><th style="padding: 2px;">%</th></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">2</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">38</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">1</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">38</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">3</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">24</td></tr> </table>	b	%	2	38	1	38	3	24		<table border="1" style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr><th style="padding: 2px;">B</th><th style="padding: 2px;">%</th></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">2</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">43</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">1</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">43</td></tr> <tr><td style="text-align: center; padding: 2px;">3</td><td style="text-align: center; padding: 2px;">14</td></tr> </table>	B	%	2	43	1	43	3	14
b	%																		
2	38																		
1	38																		
3	24																		
B	%																		
2	43																		
1	43																		
3	14																		

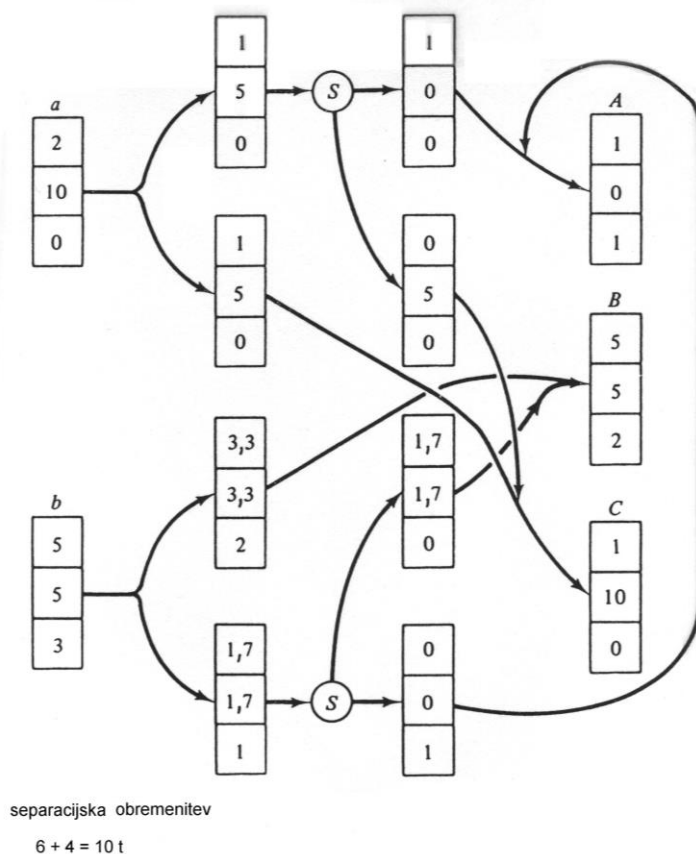
Zdaj poskušamo iz surovinskih vtokov zgraditi prototipe ciljnih tokov tako, da bodo sestave in pretoki oziroma količine teh prototipnih tokov čim bolj podobni ciljnim, vendar jih količinsko ne bodo prekašali. Npr., če razcepimo vtok *a* na pol, dobimo prototip *C'*, ki vsebuje želeno količino komponent 2 in 3, vendar ne dosega želene količine za komponento 1.



**Slika 4.6:** Prototipi tokov dobljeni s ceplenjem. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Razlika med ciljnim tokom in njegovim prototipom kaže potrebo po dodatnem toku, ki ga moramo ali najti v procesni okolici ali pa proizvesti s separacijo. Po mešanju tega toka s prototipnim tokom dobimo zahtevani ciljni tok. Vidimo, da tok  $C-C'$  (razlika) kaže potrebo po 5 t čiste komponente 1.

Slika 4.6 prikazuje začetni razvoj prototipnih tokov in njihove razlike do dejanskih ciljnih tokov. Zaradi razlik je potrebno definirati nove tokove, s katerimi bi dosegli ciljne. Na sliki 4.7 je prikazano, kako dobimo te dodatne tokove s separacijo iz surovinskih viškov. Po novem je vsota snovnih tokov v separaciji le 10 t, torej trikrat manj kot v prvi separacijski shemi zato so tudi stroški trikrat manjši.



**Slika 4.7:** Zaporedje z zmanjšano obremenitvijo. Separacijska obremenitev je samo 10 t snovi. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

**Primer 4.2:** Sintetično posneto mleko.

Posneto mleko vsebuje:  $w = 93\%$  vode,  $w = 1,8\%$  kazeina,  $w = 0,7\%$  beljakovin iz sirotke,  $w = 4\%$  laktoze in  $w = 0,5\%$  soli. Proizvodnja sira poteka tako, da sesirijo skuto (obarjanje kazeina). Pri tem ostane sirotka z vsemi drugimi komponentami naslednje sestave:  $w = 94,7\%$  vode,  $w = 0,7\%$  beljakovin (iz sirotke),  $w = 4,1\%$  laktoze in  $w = 0,5\%$  soli.

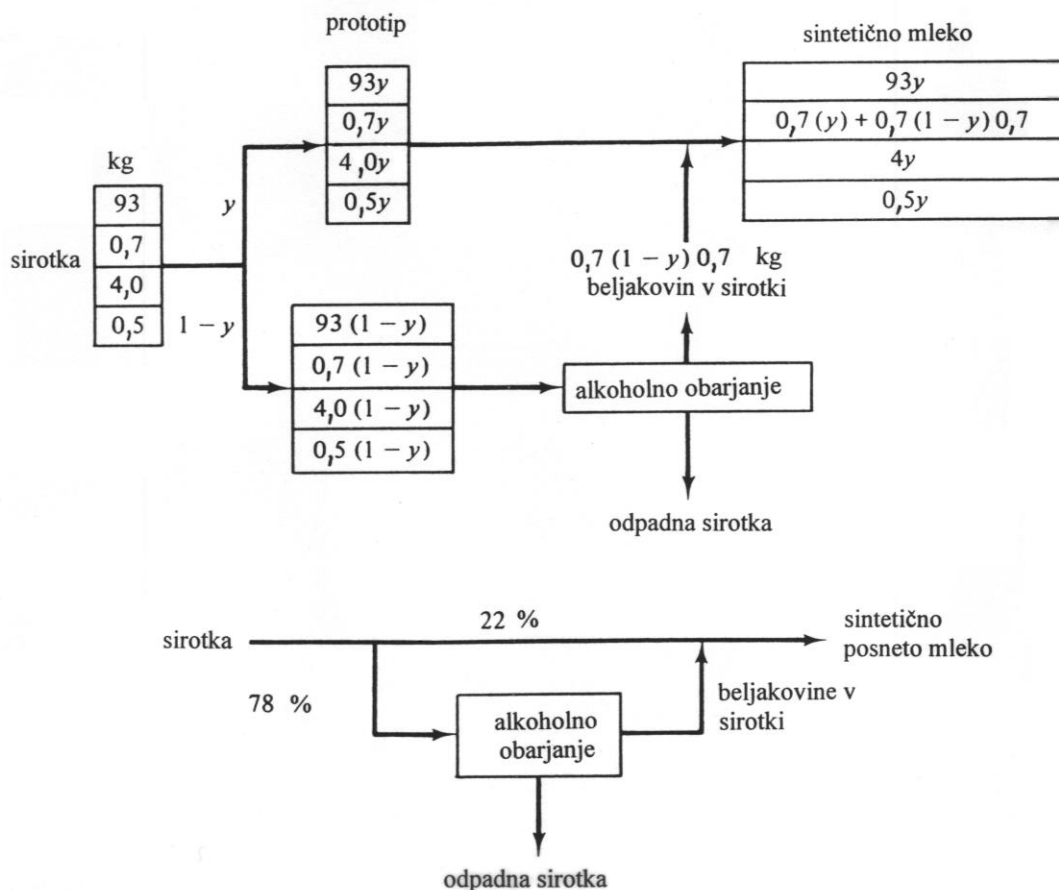
Naloga je, iz beljakovin iz sirotke pridobiti sintetično mleko. Če obdelamo sirotko z alkoholom, se izloči 70 % vseh beljakovin. Kakšno naj bo zaporedje delovnih operacij pri proizvodnji sintetičnega mleka?

Pri izračunu snovne bilance vzamemo za osnovo 100 kg posnetega mleka, torej zmes 93 kg vode, 0,7 kg beljakovin, 4 kg laktoze in 0,5 kg soli, iz katerega odstranimo 1,8 kg kazeina za sir. Iz te zmesi je potrebno pridobiti produkt, ki vsebuje  $w(\text{vode}) = 93\%$ ,  $w(\text{beljakovin}) = 2,5\%$ ,  $w(\text{laktoze}) = 4\%$  in  $w(\text{soli}) = 0,5\%$ .

Slika 4.8 prikazuje surovinske in ciljne podatke;  $x$  so kg regeneriranih beljakovin ( $0 \leq x \leq 0,7$ , pri tem je  $x$  najverjetneje kar vseh 70 % od 0,7 kg, torej približno 0,5 kg).

Tok sirotke razcepimo na dva dela in sicer na prvi tok, ki je prototip ciljnega toka - sintetičnega mleka in na drugega iz katerega izoborimo 70 % beljakovin. Tok beljakovin po izobarjanju dodamo prototipnemu toku in dobimo sintetično mleko. Delež prvega toka je  $y$ , drugega  $1-y$ .

sirotka		sintetično mleko	
	kg		želen %
voda	93,0	37x	93,0
beljakovine v sirotki	0,7	x	2,5
laktoza	4,0	1,6x	4,0
sol	0,5	0,2 x	0,5



**Slika 4.8:** Pridobivanje sintetičnega mleka. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Primerjava surovinskih tokov s ciljnim daje naslednje zveze:

$$\begin{aligned}
 93y &= 37x & \text{voda} \\
 0,7y + 0,7(1-y)0,7 &= x & \text{beljakovine} \\
 4y &= 1,6x & \text{laktoza} \\
 0,5y &= 0,2x & \text{sol}
 \end{aligned}$$

**Rešitev** sistema je:

$$\begin{aligned}
 4y &= 1,6x \\
 y &= (1,6/4)x \\
 y &= 0,4x
 \end{aligned}$$



torej

$$0,7 [0,4x + (1 - 0,4x) 0,7] = x$$

$$0,7 [0,4x + 0,7 - 0,28x] = x$$

$$0,7 [0,12x + 0,7] = x$$

$$0,084x + 0,49 = x$$

$$0,49 = x - 0,084x$$

$$0,49 = 0,916x$$

$$x = \underline{\underline{0,535}}$$

in iz gornje enačbe:

$$y = 0,4 \cdot 0,535 = \underline{\underline{0,214}}$$

Torej le približno 22 % sirotke direktno porabijo za sintetično mleko in kar 78 % je potrebno podvreči alkoholnemu obarjanju. Kljub temu pa je shema očitno boljša od tiste, kjer bi celotno količino sirotke v procesu separacije skoncentrirali v sintetično mleko.

V razdelku 4.6 bomo videli, da obstajajo še drugi pristopi, tj. še učinkovitejše in ekonomsko privlačnejše sheme.

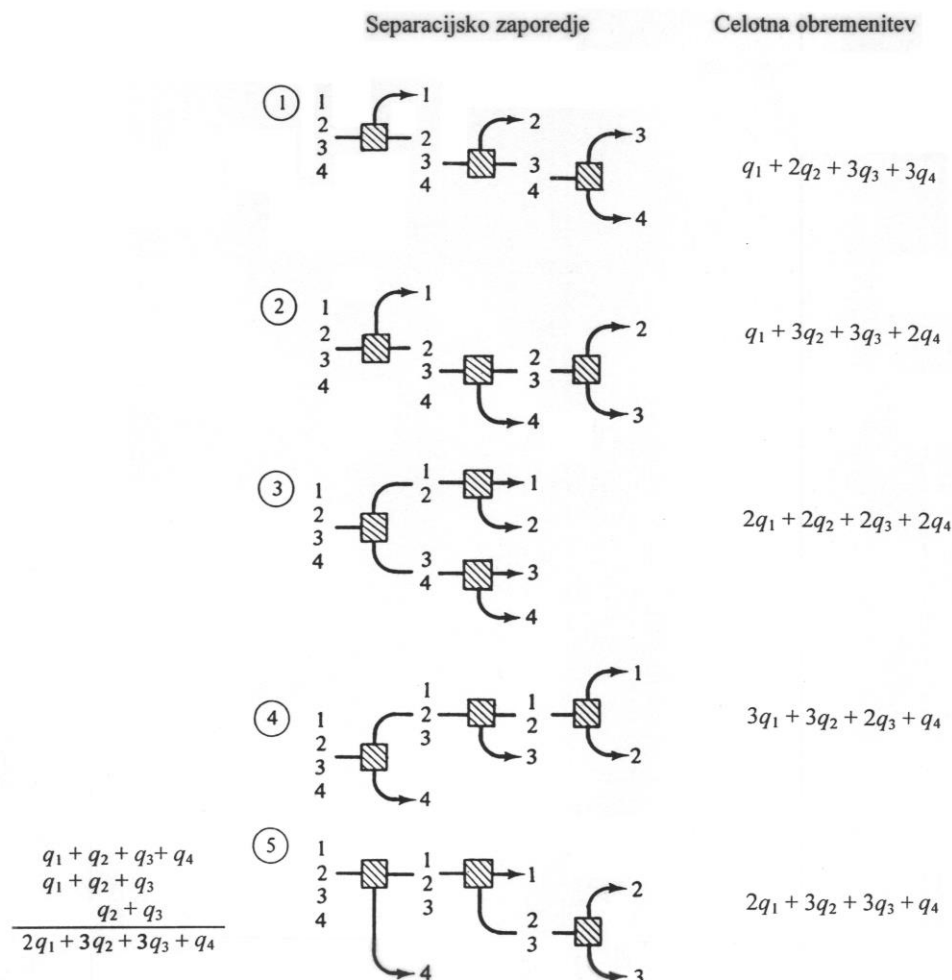
### 4.3. Začetne separacije

Zatem, ko smo se izognili separacijskemu problemu, kolikor je le bilo mogoče, z ceplenjem in mešanjem tokov, je naš nadaljni cilj zmanjšati ponavljajoče predelovanje tokov, kar se pogosto dogaja med izvajanjem večstopenjske separacije. Upoštevamo naslednje hevristično pravilo:

- če so po vseh lastnostih, razen po količini, komponente med seboj podobne, najprej ločimo tisto, ki je največ.

Predpostavimo naslednje omejitve: tok je sestavljen iz štirih komponent 1, 2, 3 in 4, ki so razporejene z ozirom na razlike v lastnosti, ki naj bi jo izkoristili za separacijo (npr. po rastočih točkah vrelišča, padajočih topnostih itd). Njihova količinska prisotnost v toku je  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  in  $q_4$ . Separacija bi potekala do čistih komponent. Pravtako predpostavimo, da je enako težko ločiti 1 kg zmesi v dva tokova pri kateremkoli od treh možnih separacijskih potencialov v seznamu lastnosti.

Glede na omejitve, je obremenitev separacije proporcionalna vsoti snovnih tokov, ki vtekajo na separacijo. Ker so prisotne štiri komponente in ločevanje izvajamo v enostopenjskih separatorjih, lahko oblikujemo le dva toka (enega z lastnostmi nad in enega pod določenim separacijskim potencialom). Skupno so potrebni trije separatorji. Naša želja je postaviti separatorje tako, da minimiziramo vsoto separacijske obremenitve. To nas privede do hevrističnega načela, da izločimo najprej tisto komponento, ki je največ.



**Slika 4.9:** Možne poti ločevanja štiri-komponentne mešanice. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Slika 4.9 prikazuje možne poti ločevanja in celotne količine snovi. Npr. v separacijskem zaporedju 1, odstranimo komponento 1 v prvem ločilniku, zato je njen prispevek k celotni količini snovi  $q_1$ . Komponenta 2 prehaja skozi ločilnik, v katerem smo odločili čisto komponento 1 in prav tako skozi drugi ločilnik, v katerem odločimo čisto komponento 2. Zato je prispevek komponente 2 k celotni količini snovi  $2q_2$ . Na tak način lahko določimo celotno obremenitev za vsako separacijsko zaporedje. Če je vseh pet zaporedij med seboj enakovrednih razen v obremenitvi, moramo izbrati zaporedje z najmanjšo obremenitvijo. Kako to izvedemo?

V izrazih za celotne obremenitve na sliki 4.9 lahko opazimo, da so koeficienti pred  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  in  $q_4$  največji pri komponentah, ki so ločene nazadnje. Zato bomo najprej izločili komponento, ki je največ, da je ne bi po nepotrebnem prenašali skozi več separacijskih stopenj in tako zviševali celotno obremenitev. V primerih, ko se vsebnosti posameznih komponent malo razlikujejo ali pa se sploh ne, je potrebno za vsako alternativno razvrstitev izračunati celotno obremenitev. Npr. če bi bile vse komponente prisotne v enakih količinah npr.  $q$  v t/h, bi ugotovili naslednje vrednosti:

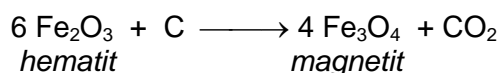
zaporedje	celotna obremenitev
1	9q
2	9q
3	8q !!
4	9q
5	9q

Vidimo, da je tretje zaporedje najustrežnejše. V preliminarni separaciji dobimo dva dvokomponentna toka, ki ju v sekundarni separaciji ločimo na čiste komponente. Izboljšanje je le 11 %, vendar pa lahko dosežemo tudi 100–200 % izboljšanje v primeru velikih razlik v sestavi. Majhne razlike je mogoče spremeniti z drugimi faktorji separacije (v naslednjih poglavjih). Velja hevristično pravilo:

- če so količine izenačene, separiramo v enake dele.

**Primer 4.3:** Sejanje hematita.

Rudo z nizko vsebnostjo železa v obliki hematita koncentrirajo z redukcijskim praženjem, magnetno separacijo in granulacijo (peletizacijo). Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nima feromagnetnih lastnosti, zato ga z redukcijskim praženjem presnovijo v  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tj.  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit, ki je magneten:



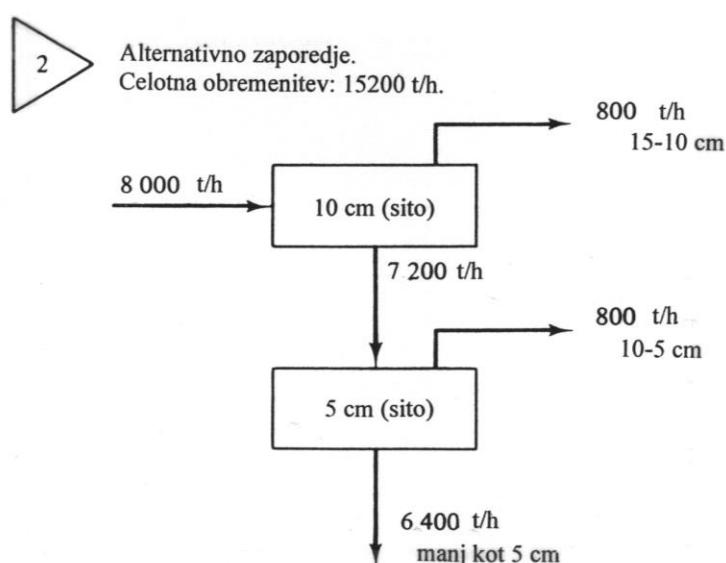
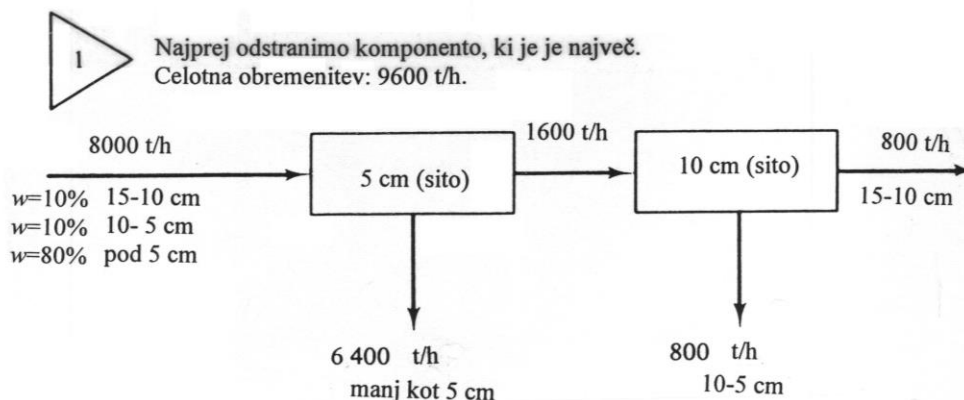
Prah magnetita odstranijo iz jalovine z magnetno separacijo in peletizirajo za uporabo v nadaljni predelavi. Začetna obdelava rude je njeno drobljenje na zrnatost:

- med 15 in 10 cm → w = 10 %
- med 10 in 5 cm → w = 10 % in
- pod 5 cm → w = 80 %.

Če v eni uri predelajo 8000 t rude, kako oziroma v kakšnem zaporedju izvesti sejanje?

Vidimo, da je največ delcev z zrnatostjo pod 5 cm. Zato moramo najprej odsejati na situ z odprtini 5 cm snov pod 5 cm velikosti delcev in v naslednjem sejanju s sitom 10 cm preostali dve zrnatosti. Ta razvrstitev je prikazana na sliki 4.10 (zgoraj). Njena obremenitev je 9600 t/h.

Prikazana je tudi druga razvrstitev, pri kateri odstranimo najprej grobe delce (slika 4.10, spodaj). Celotna obremenitev znaša 15200 t/h. Tako smo s hevrističnim pristopom v prvem primeru zmanjšali obremenitev na 2/3.



Slika 4.10: Sejanje rude.

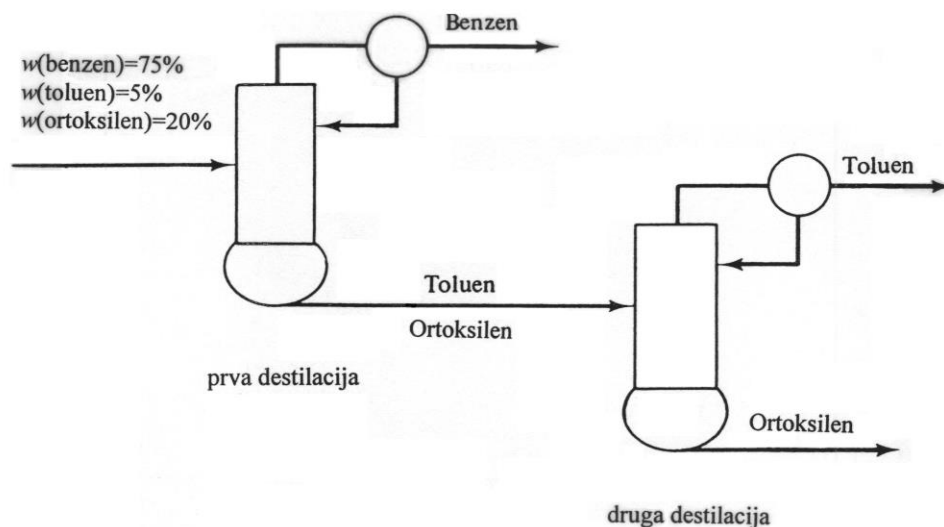
**Primer 4.4:** Separacija benzena, toluena in ortoksilena.

Toluen in ortoksilen sta produkta adicije metilne skupine na benzenov obroč, zato se vsi trije nahajajo v reaktorskem iztoku. Kako jih ločiti?

Vrelišča benzena, toluena in ortoksilena so 80, 110 in 144°C. So dokaj različna, zato predlagamo večstopenjsko destilacijo.

Ker so razlike vrelišč med zaporedno vse hlapnejšemi komponentami zelo podobne (30 in 34°C) je težavnost destilacije praktično neodvisna od razlik v lastnostih med komponentami. Zato je odločujoča njihova vsebnost.

Kakšno separacijsko zaporedje bo najučinkovitejše, če je v toku  $w = 75\%$  benzena,  $w = 5\%$  toluena in  $w = 20\%$  ortoksilena. Rezultat z najmanjšo obremenitvijo je prikazan na sliki 4.11.



**Slika 4.11:** Ločevanje benzena, toluena in ortoksilena. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Razen težnje po odstranitvi komponente, ki je največ, moramo vedno odstraniti najprej vse toksične, nevarne in korozivne snovi. Oprema, ki je v stiku z agresivnimi snovmi, mora biti nekoroziivna, kar poveča stroške.

V podobnih primerih velja: **odstraniti je potrebno najprej korozivne in toksične snovi.**

#### 4.4. Težavno separacijo izvedemo nazadnje

V primerih, ko obstajajo razlike v težavnosti ločevanja oziroma separiranja snovi, moramo pri načrtovanju separacijske naloge te razlike ustrezno upoštevati. V takih primerih velja naslednje hevrstično pravilo:

- **najbolje je težavne separacije izvesti na koncu.**

Težavna je tista separacija, pri kateri so si lastnosti kemijskih komponent na obeh straneh separacijskega potenciala zelo podobne. V takih primerih sta možna dva izhoda:

- proces načrtujemo z večjo toleranco ali
- uvedemo rigorozno separacijo, kot npr. večstopenjsko destilacijo, dokler ne dobimo produktov želene čistoče. V takih primerih je potrebno večje število prekatov v koloni in sicer tem večje čim bolj se manjša razlika v vreliščih komponent. Premer kolone in množina vročih in mrzlih pogonskih sredstev (voda, zrak, para....) so večje, čim večja je obremenitev destilacijskih kolon.

Na osnovi ugotovitev lahko postavimo prvo začetno poenostavitev, ki podaja zvezo med stroški in separacijskimi obratovalnimi parametri:

Vtok

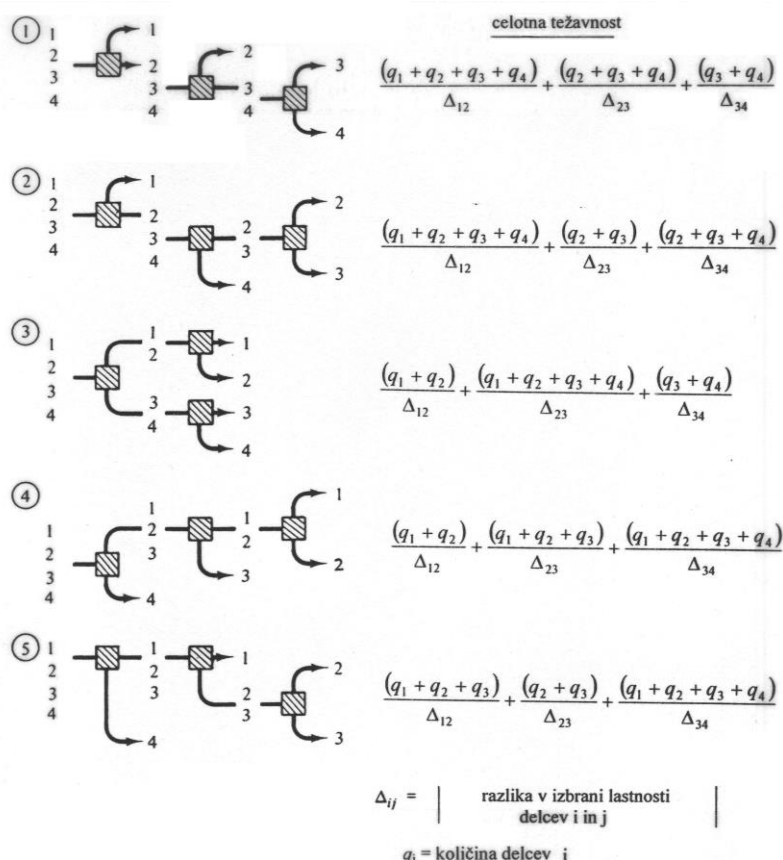
$$\text{destilacijski (separacijski) stroški} \propto \frac{\text{Vtok}}{\text{razlika vrelišč komponent}}$$

Podobno velja za vsako posamezno separacijo:

$$\text{separacijski stroški} \propto \frac{\text{vtok}}{\text{razlika v lastnostih med komponentama (glede na separacijski potencial)}} = \frac{q}{\Delta}$$

Z navedeno zvezo lahko pri okvirnem načrtovanju separacijske naloge upoštevamo dovolj natančno tako razlike vsebnosti posameznih komponent kakor tudi razlike v težavnosti separacije.

Štirikomponentni separacijski problem, iz prejšnjega razdelka, ponovno obdelamo tako, da upoštevamo tudi razlike težavnosti separacije (slika 4.12). Npr. v prvi separacijski stopnji 1. zaporedja je števec vsota vseh vtokov, tj.  $q_1 + q_2 + q_3 + q_4$ , imenovalc pa  $\Delta_{12}$ , ker je separacijski potencial med prvo in drugo komponento. Na enak način določimo težavnost za vsako stopnjo in jih v zaporedju seštejemo ter tako dobimo celotno težavnost.



**Slika 4.12:** Težavnosti ločevanja štirikomponentne mešanice. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Predpostavimo, da so količine komponent enake, tj.  $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q$  in da je separacija med prvo in drugo komponento podobna drugim, tj.  $\Delta_{12} = \Delta_{34} = \Delta$ , vendar  $\Delta_{23} = \Delta/3$ . Rezultati celotnih težavnosti za vsa zaporedja so:

Zaporedje	Celotna težavnost
1	$(q/\Delta) \cdot (4 + 9 + 2) = (q/\Delta) \cdot (15)$
2	$(q/\Delta) \cdot (4 + 6 + 3) = (q/\Delta) \cdot (13)$
3	$(q/\Delta) \cdot (2 + 12 + 2) = (q/\Delta) \cdot (16)$
4	$(q/\Delta) \cdot (2 + 9 + 4) = (q/\Delta) \cdot (15)$
5	$(q/\Delta) \cdot (3 + 6 + 4) = (q/\Delta) \cdot (13)$

Najslabša je 3. razvrstitev, kjer najprej poteče separacija z najmanjšo razliko v lastnosti,  $\Delta_{23}$ . Najučinkovitejši sta 2. in 5. zaporedje, kjer poteka najtežavnejša separacija nazadnje. Seveda si moramo zapomniti, da so gornje enačbe, ki smo jih izpeljali, le predhodna ocena, na osnovi katere lahko v grobem predpostavimo zaporedje ločevanja. Šele ekonomska analiza nam da pravilno zaporedje.

**Primer 4.5:** Separacija metana, benzena, toluena in ortoksilena.

Imamo vtok z naslednjimi temperaturami vrelišča in sestavo:

- metan  $-161\text{ }^\circ\text{C}$   $w = 50\%$
- benzen  $80\text{ }^\circ\text{C}$   $w = 10\%$
- toluen  $110\text{ }^\circ\text{C}$   $w = 10\%$
- ortoksilen  $144\text{ }^\circ\text{C}$   $w = 30\%$ .

Katera razvrstitev oziroma zaporedje podanih vrelišč daje najučinkovitejšo separacijo?

Najtežja bo separacija benzena, toluena in ortoksilena, zato jo je potrebno izvesti nazadnje. Razen tega je največ metana in že zato ga moramo najprej odstraniti. Tako po obeh hevrstičnih pravilih najprej odstranimo metan.

Ker je razlika vrelišč med benzenom in toluenom zelo podobna ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) razliki med toluenom in ortoksilenom ( $34\text{ }^\circ\text{C}$ ), je odločujoči faktor pri načrtovanju separacijskega zaporedja količina komponent. Tako predlagamo naslednje:

- odločiti metan – najlažja ločitev najizobilnejše komponente,
- odločiti ortoksilen (naslednja obilna komponenta) s težavno separacijo,
- ločiti benzen in toluen – težavna separacija najmanj prisotnih komponent.

#### 4.5. Izbira separacijske lastnosti

Razlike atomskih in molekulskih struktur, ki povzročajo razlike v lastnostih, uporabne za separacijske namene, redko povzročijo le eno razliko v lastnostih npr., če se komponente razlikujejo v vrelišču, se lahko tudi v zmrzišču, difuzijskih lastnostih in drugih fizikalno–kemijskih lastnostih. Zato moramo izmed več takih razlik izbrati najustreznejšo, da bo separacija čim učinkovitejša.

V prejšnjih razdelkih smo razvili pravila za razvrščanje večkomponentnih separacij, ki jih prav tako upoštevamo pri izboru separacijske lastnosti, npr. najpogosteje bomo izbrali tisto razliko, pri kateri je najizobilnejša komponenta na vrhu ali na dnu seznama lastnosti. V tem razdelku razširimo hevrstiko takole:

- **izogibajmo se separacijam, ki potrebujejo komponente, ki jih proces normalno ne presnavlja; če pa je uporabljena tuja komponenta zato, da izboljša separacijsko učinkovitost, odstranimo to komponento čimprej.**

Splošno lahko separacije delimo v dve kategoriji, v **neposredne**, ki ne potrebujejo tujih komponent, in **posredne**, za katere so potrebne tuje substance, da izvedejo separacijo. Destilacija, izparevanje, tlačne membranske separacije, sejanje in kristalizacija so neposredne separacije. Tekočinska ekstrakcija, solventna plinska absorpcija, luženje, azeotropska destilacija in ionska izmenjava so posredne separacije, ki potrebujejo tuje komponente, ki normalno niso prisotne v procesnem presnavljanju.

Če je separacija izvedena s posredno metodo, je naslednja stopnja odstranitev tuje komponente. Takšno zgodnje odstranjevanje tujih komponent je v industriji prisotno kar v 85 %. Dodatek tuje komponente za posredno separacijsko metodo predstavlja vrsto problemov. Npr. za tekočinsko ekstrakcijo se topilo ne sme raztapljati v začetni zmesi, zato je od komponent v začetni zmesi kemijsko drugačno. To lahko povzroči korozijske probleme (povečanje vrednosti naložbe ali investicije za odpornejšo opremo). Nadalje, za regeneracijo te tuje komponente je potrebna dodatna oprema. Regeneracija je lahko nepopolna, kar povzroča stroške zaradi izgube komponente. Dodatni problem je kontaminacija izhodnih produktov, v kolikor separacija tuje komponente ni popolna. Po drugi strani, pa dodatek kemijsko različne tuje komponente povzroči učinkovitejšo separacijo. Dejansko je učinkovitost bolj odvisna od kemijskega kot fizikalnega karakterja, zato je npr. tekočinska ekstrakcija tako zelo privlačna. Navadno je tekočinska ekstrakcija privlačnejša od neposrednih separacijskih metod iz dveh razlogov:

## **1. Ker je nadomestna metoda večim neposrednim metodam, ki so dražje.**

### **a) Ločevanje komponent s podobnimi vrelišči iz tekoče mešanice.**

Značilni primer je ločevanje butadiena ( $t_v = -4,74\text{ °C}$ ) od butilenov ( $t_v$  so od  $-5$  do  $-6\text{ °C}$ ), ki bi bilo z destilacijo zelo drago. Lažjo ločitev komponent dosežemo z tekočinsko ekstrakcijo ob dodatku vodne raztopine bakrovega amonijevega acetata.

### **b) Ločevanje komponent z nizkimi relativnimi hlapnostmi iz tekoče mešanice.**

Značilni primer je ločevanje oetne kisline in vode. Čeprav med komponentama obstaja velika razlika v vreliščih, pa je njuna hlapnost zelo nizka. Upariti bi morali veliko množino vode, če bi hoteli pridobiti oetno kislino. Ekstrakcija oetne kisline z etilacetatom ali z mešanico etilacetata z benzenom močno poceni proces.

### **c) Kot nadomestna metoda za drago izparevanje.**

Benzojevo kislino lahko iz razredčene raztopine pridobimo z izparevanjem vode ( $\Delta H_{izp} = 2256\text{ kJ/kg}$ ). Lahko pa jo ekstrahiramo z benzenom in nato izparimo benzen, ki ima nižjo izparilno entalpijo ( $\Delta H_{izp} = 400\text{ kJ/kg}$ ).

## **2. Ker neposredna metoda ni izvedljiva.**

### **a) Ločevanje toplotno – občutljivih substanc.**

Penicilin in večino antibiotikov, v razredčeni raztopini fermentacijske brozge, ne smemo koncentrirati z izparevanjem vode pri normalni temperaturi vrelišča, zaradi termične razgradnje produkta. Ker jih moramo ločiti od ostalih substanc, jih ekstrahiramo ter čistimo in koncentriramo v organskih topilih.



**b) Ločevanje mešanic, ki tvorijo azeotrope.**

Takšne zmesi ne moremo ločiti z neposredno destilacijo. Tako lahko npr. metiletilketon in vodo ločimo z ekstrakcijo vode v koncentrirano, vodno raztopino  $\text{CaCl}_2$  ali ketona v triklorethanu.

Razen omenjenih so še druge prednosti tekočinske ekstrakcije npr. povečanje dobiti produkta z izvajanjem reakcije v tekoči fazi ali neposredna toplotna menjava med obema tekočima fazama z direktnim stikom.

**4.6. Odmik od atmosferskih pogojev**

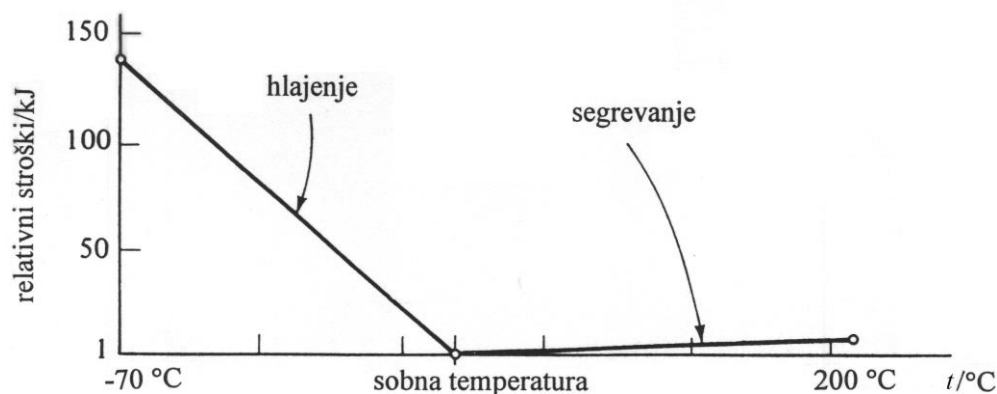
V prejšnjem razdelku smo razvili praktično načelo, da se je potrebno izogniti uporabi tuje komponente, če je možno izvesti neposredno separacijo. V nekaterih separacijah je eden od tokov izpostavljen ostrejšim pogojem kot drugi tokovi. Npr. v destilacijski koloni se v spodnjem (izganjalnem) delu lahko pojavijo razkrojni produkti. Pogosto se pojavi drugačna barva in nizka hlapnost. Ugotovitve nam dajo naslednjo hevristično pravilo:

- **pri izbiri zaporedja destilacij ali podobnih separacij postavimo razporeditev, pri kateri nazadnje odstranimo najvrednejšo komponento ali zahtevani produkt v destilatu.**

V mnogih primerih uporabljajo "končno" destilacijsko kolono, da željeni produkt izločijo kot destilat od neželenih snovi, nastalih po nesreči. Navadno poteka neposredna separacija pod pogoji različnimi od atmosferskih. Za take odmike velja naslednje hevristično pravilo:

- **izogibajmo se odmikov od atmosferske temperature in tlaka, vendar pa raje uporabimo višje kot nižje.**

Slika 4.13 prikazuje povečanje oziroma zmanjšanje relativnih stroškov v odvisnosti od odmika od sobne temperature. Vidimo, da so nižje temperature neprimerno dražje kot višje. Podobno je razmerje med visokotlačno in vakuumsko opremo. Vakuumske pogoje in opremo je težje vzdrževati kot visokotlačno. Zato se raje usmerimo k procesom, ki potekajo pri višjih tlakih in temperaturah.



**Slika 4.13:** Prikaz odvisnosti stroškov od temperature. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

**Primer 4.6:** Pridobivanje sveže vode z zamrzovanjem ali vretjem.

Tako led kot para, ki nastajata iz morske vode, ne vsebujeta soli. S katero operacijo (uparevanje, zamrzovanje) učinkoviteje regeneriramo svežo vodo iz morske?

Če obratujemo pri atmosferskem tlaku, bi zamrzovanje zahtevalo temperaturni odmik na  $-2^{\circ}\text{C}$  in uparevanje na  $100^{\circ}\text{C}$ , pri energijskih stroških  $1,5 \text{ USD}/10^9 \text{ J}$  in  $0,5 \text{ USD}/10^9 \text{ J}$ . Vendar pa je sprememba entalpije zamrzovanja  $335 \text{ kJ/kg}$  in sprememba entalpije uparevanja  $2256 \text{ kJ/kg}$ . S hevrističnim pristopom moramo razen kvalitete energetskih potreb upoštevati tudi njihovo množino. Zato izračunamo stroške na enoto, tj. kg vode:

**zamrzovanje:**  $(1,5 \text{ USD}/10^9 \text{ J}) \cdot 3,35 \times 10^5 \text{ J/kg} = 0,5 \text{ USD/t}$  in

**uparevanje:**  $(0,5 \text{ USD}/10^9 \text{ J}) \cdot 2,256 \times 10^6 \text{ J/kg} = 1,13 \text{ USD/t}$ .

Na osnovi tega kriterija je zamrzovanje ustrežnejše od vretja.

Hevristika s katero raje izbiramo višje temperature in tlake kot nižje vodi do zanimivih principov, s katerimi določamo izvedbo posameznih vrst separacije, npr. destilacijo.

**Če so količine in lastnosti komponent podobne, damo prednost (če uporabimo destilacijo) razporeditvi, s katero zaporedoma odstranjujemo komponente v vršnem produktu.**

Za pogon destilacijske kolone je potrebno energijo v vrelniku dovajati (delno ali celotno uparevanje) in v kondenzatorju odvajati (delna ali celotna kondenzacija). Dovajanje poteka pri vrelišču spodnjega toka, ki vsebuje manj hlapne komponente, odvajanje pa pri kondenzacijski temperaturi vršnega toka, ki vsebuje bolj hlapne komponente. Na sliki 4.13 vidimo, da stroški ohlajevanja hitro rastejo, če se temperatura niža. Zato je razumno najprej v vršnem produktu odstraniti najhlapnejšo komponento in tako zvišati temperaturo na vrhu kolone v naslednji destilacijski stopnji. Seveda ta hevristika velja, če so kondenzacijske temperature nižje od sobne.

**Primer 4.7:** Proizvodnja etena in propena.

Slika 4.14 prikazuje destilacijsko zaporedje, ki ga uporabljajo pri ločevanju mešanice lahkih ogljikovodikov. Sestava je naslednja:

$w = 18 \%$  vodika,

$w = 15 \%$  metana,

$w = 24 \%$  etena,

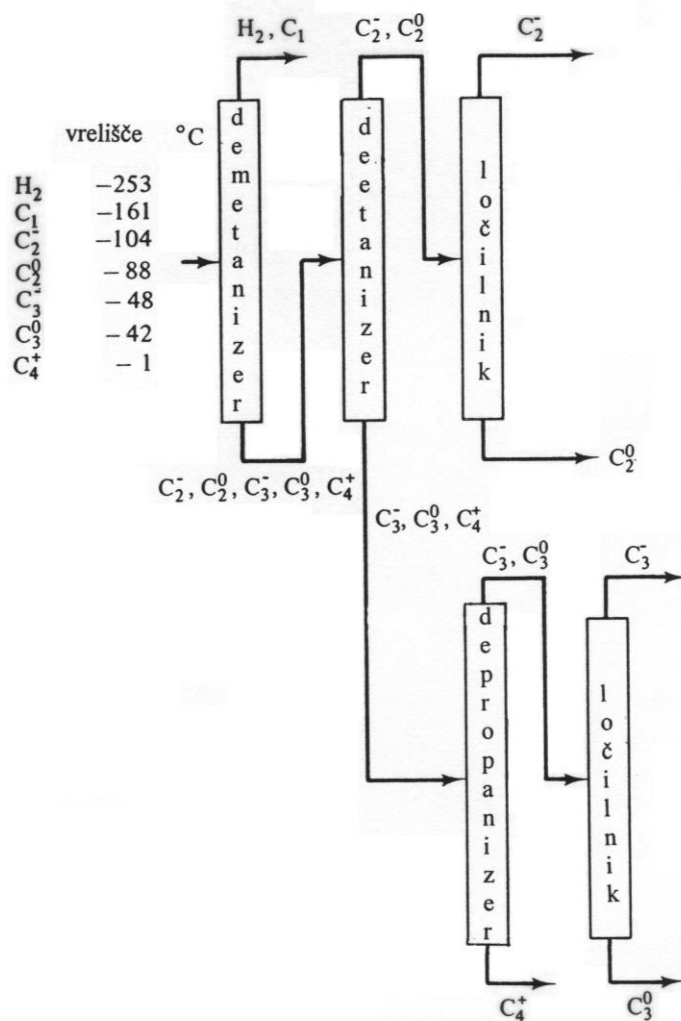
$w = 15 \%$  etana

$w = 14 \%$  propena,

$w = 6 \%$  propana in

$w = 8 \%$  težkih ogljikovodikov.

Procesno zaporedje poteka po naslednjih separacijskih hevrističnih pravilih:



**Slika 4.14:** Značilno separacijsko zaporedje ločevanja lahkih ogljikovodikov. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

- Nazadnje izvesti težavno separacijo.** Vrelišči propana ( $t_v = -42^\circ\text{C}$ ) in propena ( $t_v = -48^\circ\text{C}$ ) sta zelo blizu. Ločevanje  $C_3$  ogljikovodikov bomo zato izvedli nazadnje. Naslednja težavna separacija bo potekala med etanom ( $t_v = -88^\circ\text{C}$ ) in etenom ( $t_v = -104^\circ\text{C}$ ). Ločevanje  $C_2$  ogljikovodikov bo prav tako potekalo nazadnje.
- Odstranjevanje v vršnem produktu.** Da lahko izvedemo  $C_2$  in  $C_3$  separacije, moramo najprej odstraniti manj in bolj hlapne komponente. Najprej odstranimo najhlapnejšo komponento, da znižamo temperaturo vršnega produkta v koloni pri nadaljnem ločevanju. V prvi destilacijski koloni tako odstranimo najhlapnejša vodik ( $t_v = -253^\circ\text{C}$ ) in metan ( $t_v = -161^\circ\text{C}$ ) v vršnem produktu. V "depropanizerju" odstranimo najtežje hlapne  $C_4^+$  ogljikovodike v destilacijskem ostanku ( $t_v > -1^\circ\text{C}$ ) pred težavnejšo zadnjo destilacijo.
- Odstranimo vredni produkt v destilatu.** Da zagotovimo čistost produkta in se izognemo obarvanim snovem morajo  $C_2^-$  in  $C_3^-$  produkti izhajati kot vršni produkti, tako kot je prikazano na sliki 4.14.

S temi tremi hevrističnimi pravili smo opisali glavni princip industrijskega separacijskega procesa. Kot zanimivost naj povemo, da sta eten in propen vredna produkta, ki ju pridobivamo s katalitičnim krekingom zmesi etana in propana. Eten in propan, ki ju odločimo, obtakamo za dodatni kreking. Metan in vodik uporabljamo kot gorivo, ostale težke produkte pa v motornih gorivih.

#### 4.7. Predelava odpadne sirotke v različne produkte

V tem razdelku predstavljamo uporabnost in omejenost postavljenih hevrističnih pravil na realnem problemu. Ugotavljali bomo ustrezno pot predelave odpadne sirotke, pri proizvodnji sirov, v koristne prehranske produkte.

Posneto mleko vsebuje  $w = 3 - 3,5$  % kazeina,  $w = 0,5 - 0,8$  % beljakovin iz sirotke,  $w = 0,1 - 0,2$  % polipeptidov z nizko molsko maso, amino kisline, sečnino (nebeljakovinske dušikove spojine),  $w = 4 - 5$  % laktoze, mlečno kislino in vitamine. Med proizvodnjo sira, koaguliran kazein odstranimo kot skuto, pri čemer ostane sirotka, ki je skoraj podobna posnetemu mleku z odstranjenim kazeinom. Na kg proizvedenega sira nastane 8 – 10 kg sirotke. V sedemdesetih letih prejšnjega stoletja so večino sirotke spuščali na odlagališča, zelo malo so je prodali. Izgube dragocenih sestavin so bile ogromne. V USA so proizvedli okoli  $13 \times 10^6$  t sirotke na leto. Problemi odlaganja sirotke so ekološke narave, saj povprečna proizvodnja sirarne v Mariboru (100 t/d sirotke) povzroči biološko porabo kisika ekvivalentno obdelavi fekalij mesta s 40 000 prebivalci.

Suha sirotke nima praktične uporabnosti, ker laktoza v večjih koncentracijah deluje odvajalno. Zato je potrebno sirotko frakcionirati v beljakovinsko in v laktozno frakcijo, ki sta v suhem stanju dokaj uporabni v prehranski in kemijski industriji. Povpraševanje po beljakovinah je ogromno, dočim je povpraševanje po laktozi manjše. V zadnjem času se je povpraševanje po laktozi povečalo predvsem v proizvodnji poliuretana in farmacevtski industriji. Rešitev izkoriščanja laktoze je cepljenje laktoze z bakterijo *Saccharomyces fragilis*. Ta bakterija se prehranjuje z laktozo in jo predela v kvasne beljakovine. Na ta način se izognemo separaciji laktoze od sirotke, ker jo kar v sirotki z biokemijsko reakcijo predelamo v dragocenejšo beljakovino. Kljub temu pa si pogledjmo pretvorbo surove sirotke v beljakovinsko in laktozno bogata suha produkta, ki sta demineralizirana.

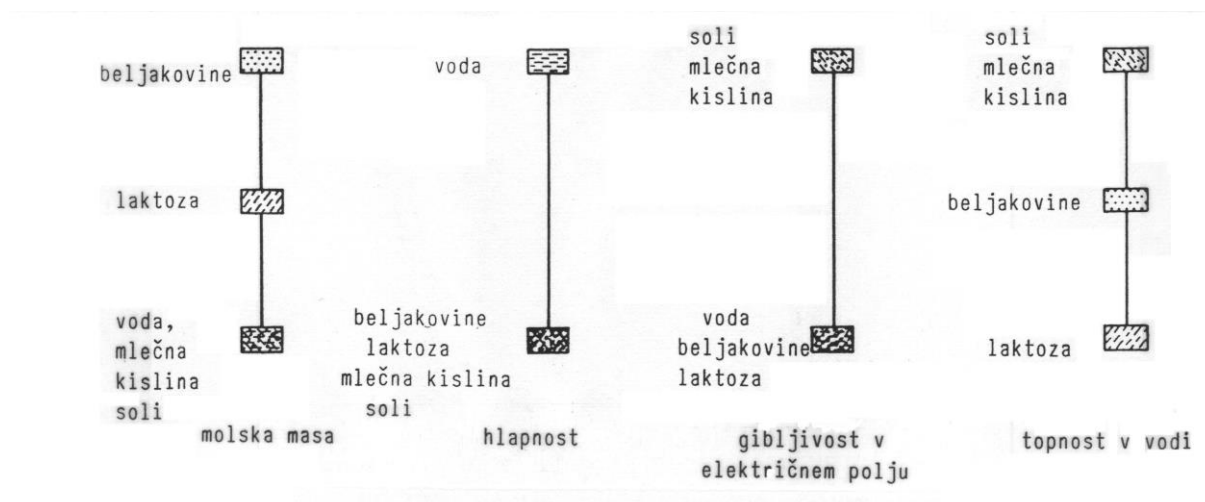
Sestava sirotke je podana v preglednici 4.2, pomembnejše lastnosti njenih komponent pa v preglednici 4.3. Laktoza se od beljakovin razlikuje značilno le v molski masi in topnosti v vodi. Ti lastnosti sta uporabni pri separaciji laktoze od beljakovin. Izkoriščamo lahko razlike v hlapnostih, npr. z uparevanjem odstranimo vodo od preostalih komponent, ki so tako neločene. Z električno gibljivostjo bi ločili iz sirotke le soli in mlečno kislino. Najobetavnejše pa so razlike v molskih masah. S primerno separacijsko tehniko bi dobili tri frakcije: dokaj čiste beljakovine, laktozo ter preostalo zmes. Prav takšna razporeditev kemijskih komponent v različne frakcije je želena.

**Preglednica 4.2:** Poprečna sestava sirotke.

Komponenta	w/%
voda	93,4
beljakovine	0,9
laktoza	5,0
mlečna kislina	0,2
anorganske mineralne soli	0,5

**Preglednica 4.3:** Glavne lastnosti komponent v sirotki.

Komponenta	Molska masa	Hlapnost	Električna gibljivost v raztopini	Topnost v vodi
voda	18	primerna	zanemarljiva	–
beljakovine	10000–200000	nehlapne	zanemarljiva	do 50 % trdnih delcev
laktoza	342	nehlapna	zanemarljiva	do 10 % trdnih delcev
mlečna kislina	90	nehlapna	dokaj gibljiva	zelo topna
soli	20–100	nehlapne	zelo gibljive	zelo topne



Beljakovine predstavljajo v glavnem  $\alpha$ -laktalbumin in  $\beta$ -laktoglobulin. Mlečna kislina nastaja pri reakciji bacila *Bacillus acidilactici* na mlečni sladkor–laktozo. Je brezbarvna viskozna tekočina topna v vodi, etanolu in etru. Mineralne soli so v glavnem anorganske Na in Ca soli z molsko maso v območju 50–100 g/mol. V raztopinah se nahajajo v ionski obliki in so zato zelo gibljive.

Za separacijsko tehniko izberemo tlačno membransko separacijo. Molekule različnih dimenzij, ki so v proporcionalni korelaciji z molskimi masami, se ob polprepustni membrani ločijo tako, da večje zaostanejo za membrano, manjše pa prodrejo na drugo stran.

### Membranska frakcionacija

Tlačna membranska separacija poteka z reverzno osmozo ali ultrafiltracijo v ultrafiltracijskih celicah z membrano iz celuloznega acetata. Vtočno zmes loči membrana v dva toka in sicer je tok, v katerem je voda in manjše molekule, **permeat**, in tok z večjimi molekulami **koncentrat**.

Problem take separacije je, da je pri vse višji koncentraciji koncentrata potreben višji tlak, ki bi poganjal manjše molekule skozi membrano. Zato te celice ne morejo skoncentrirati sirotke na več kot 25 % vseh topljencev. Za večje koncentracije je potrebno izkoriščati druge razlike v lastnostih posameznih komponent. Poglejmo, ali lahko s tlačno membransko separacijo dosežemo želeno oz. zahtevano koncentracijo beljakovin, laktoze in soli.

Predpostavimo, da je najvišja dosegljiva vsebnost topljenca v koncentratu  $w = 25\%$  in da je izbrana takšna membrana, ki zadrži samo molekule beljakovin. Kako učinkovita je celica za frakcioniranje sirotke?

Membrana torej prepušča vse komponente razen beljakovin. Ker voda prehaja skozi membrano in nosi s seboj laktozo, mlečno kislino in mineralne soli, je koncentracija teh delcev enaka kot v sirotki (preglednica 4.3). Napajalna snov postaja vedno bolj koncentrirana z beljakovinami čim več sirotke napajamo in čim več vode in ostalih delcev prehaja skozi membrano. Če izdelamo snovno bilanco, lahko izračunamo sestavo permeata in koncentrata kot funkcijo odstranjenih procentov vode. Vzemimo, da delež vode,  $x$ , prodre skozi membrano in da je začetna količina sirotke 1 kg. Tedaj so količine komponent v sirotki in po separaciji v koncentratu in permeatu naslednje:

Sirotko	m/kg		Permeat (kg)	Koncentrat (kg)
voda	0,934	separacija →	$0,934x$	$0,934(1-x)$
beljakovine	0,009		0	0,009
laktoza	0,050		$0,050x$	$0,05(1-x)$
mlečna kislina	0,002		$0,002x$	$0,002(1-x)$
mineralne soli	0,005		$0,005x$	$0,005(1-x)$

Permeat vsebuje  $0,934x$  kg vode z laktozo, mlečno kislino in solmi v enakem razmerju kot originalna sirotka. Koncentrat vsebuje tiste komponente, ki jih ne najdemo v permeatu

Ker je znana maksimalno dosegljiva koncentracija koncentrata (tj.  $w = 25$  % topljenca in  $w = 75$  % vode), izračunamo zgornjo mejo odstranjenega deleža vode,  $x^*$ , na naslednji način:

$$0,75 = \frac{0,934 (1-x^*)}{0,934 (1-x^*) + 0,009 + 0,05 (1-x^*) + 0,002 (1-x^*) + 0,005 (1-x^*)}$$

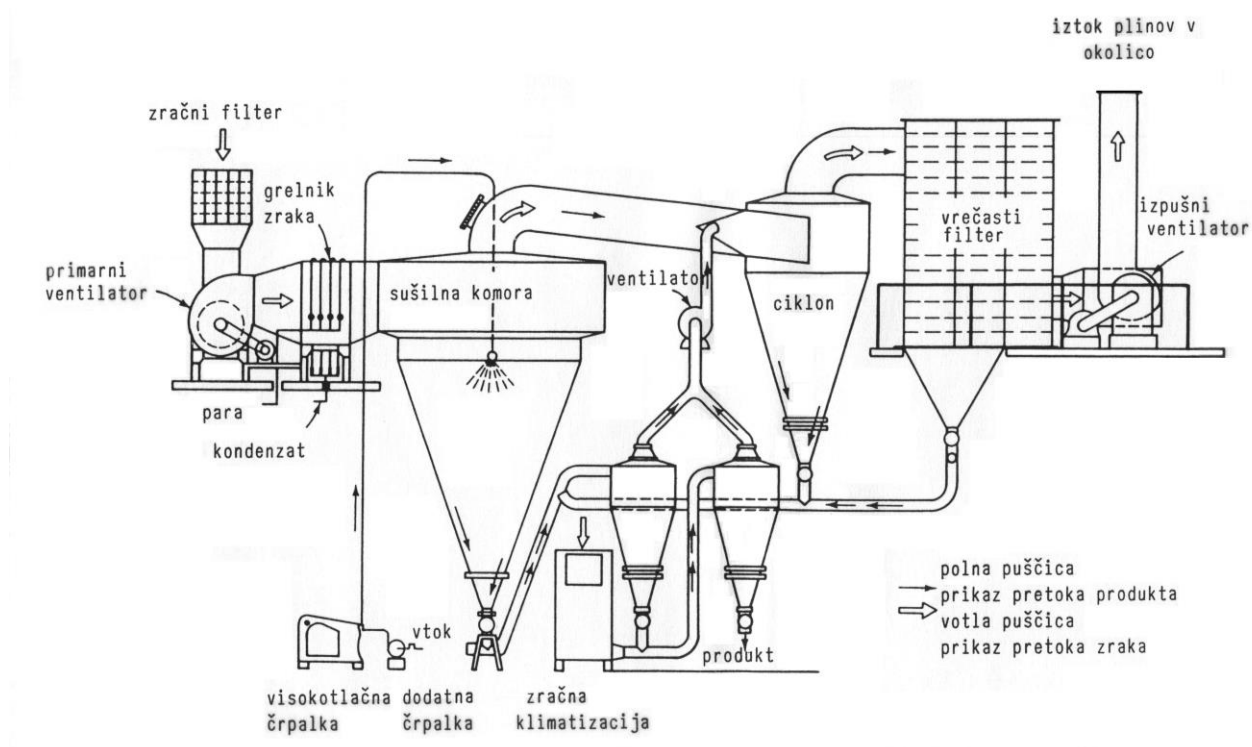
$$x^* \cong 0,97$$

Da postane koncentracija topljenca v koncentratu  $w = 25$  %, moramo odstraniti 97 % vode. Preglednica 4.4 prikazuje sestavo sušenega koncentrata v odvisnosti od deleža odstranjene vode. Vidimo, da je 83 % beljakovin gornja meja koncentriranja beljakovin z ultrafiltracijo, ker celica višjega tlaka za dodatno koncentriranje ne prenese. Zato nadaljnje separacije z izkoriščanjem razlik molekularskih velikosti ne moremo izvajati, temveč izkoriščamo razlike v hlapnostih.

**Preglednica 4.4:** Sestava koncentrata sirotke (na suhi osnovi) dobljene z ultrafiltracijo<sup>a</sup>.

Produkt	Sušena sirotka	Sušen ultrafiltracijski koncentrat			
		Delež prepuščene vode w/%	80	90	95
beljakovine	13	39	57	72	83
laktoza	77	54	39	25	15
mlečna kislina	3	2	2	1	1
mineralne soli	7	5	5	2	1
Delež topljenca v koncentratu w/%	7	10	12	17	25

a – izračunan s snovno bilanco.



**Slika 4.15:** Parno greti razpršilni sušilnik z zbiralniki sušenih delcev. Prikazan sušilnik je bil načrtovan za sušenje kavnih raztopin in ga lahko uporabljamo tudi za sušenje farmacevtskih produktov, barvil, vlaken in drugih visoko vrednih produktov, ki jih moramo obdelovati pri nizkih temperaturah. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

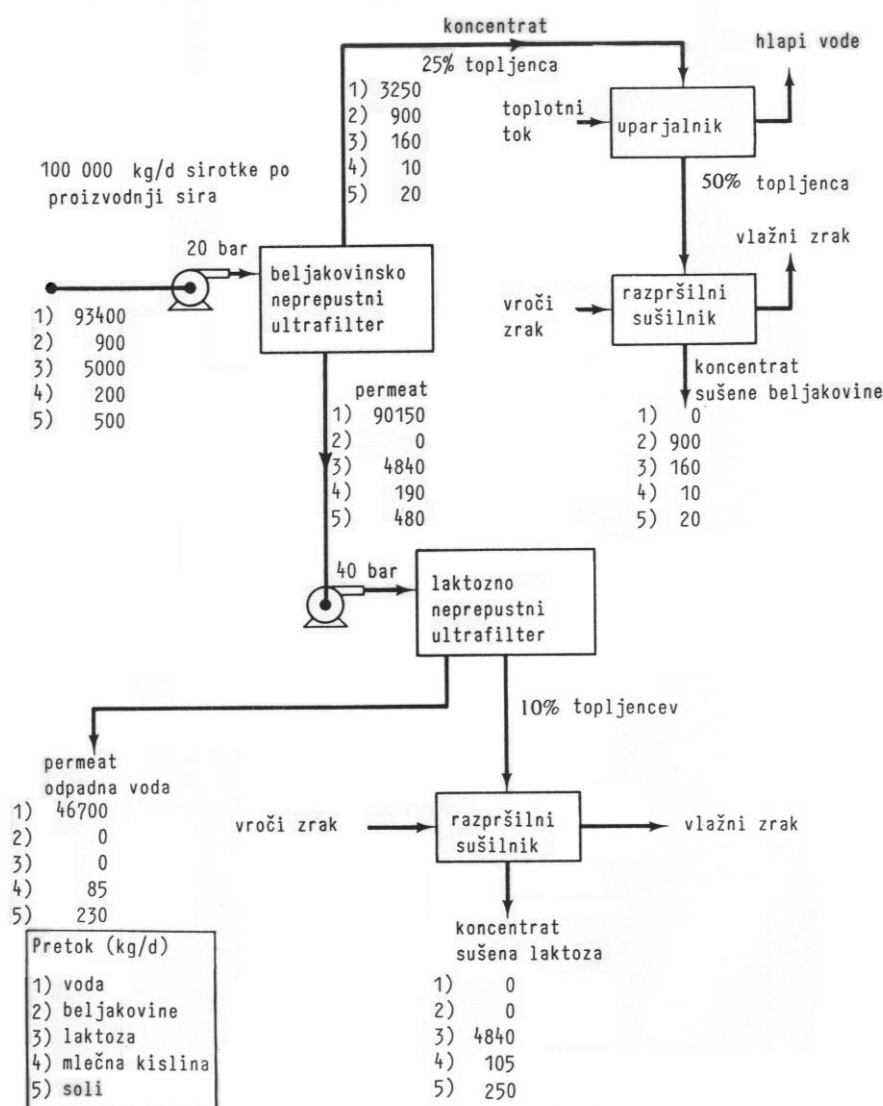
### Uparevanje vode

Da odstranimo vodo, je potrebno dovesti precejšnje množine toplote. Kvaliteta izločenih trdnih delcev je odvisna od načina dovajanja toplote. Produkt, ki po uparevanju nastane pa seveda še ni dovolj kvaliteten, da bi ga direktno uporabljali. V razpršilnih sušilnikih pršimo raztopino v sušilnik v katerega dovajamo vroči zrak. Posušeni delci padajo proti dnu razpršilnega sušilnika, kjer se kopičijo in jih zbiramo. Na tak način pridobivamo mleko v prahu, kavo in mnoge druge snovi. Za učinkovito sušenje v razpršilnih sušilnikih mora biti raztopina nasičena s topljencem. Zato razpršilni sušilnik ne moremo direktno priklopiti na tok koncentrata po ultrafiltraciji, saj iztok vsebuje največ  $w = 25\%$  topljenca, v razpršilnem sušilniku pa je potrebna raztopina z najmanj  $w = 50\%$  topljenca. Oba toka, tako proteinski kot laktozni koncentrat, najprej skoncentriramo v uparilnikih do nasičene raztopine, tj. do  $w = 50\%$  raztopine. Nasičeno raztopino v protitoku segretega zraka pršimo v razpršilni sušilnik. Nastanejo suhe granule, ki jih iz toka zraka ločimo v ciklonih in vrečastih filtrih. Slika 4.15 prikazuje shemo uparjalnika in razpršilnega sušilnika.

### Procesni sistem

Celotni sistem sintetiziramo z izkoriščanjem razlik v lastnostih znotraj območja obstoječih tehnik, ki so na razpolago. Predlagan sistem, ki bi ga lahko uporabljali tudi v Mariborski mlekarni, je prikazan shematsko na sliki 4.16. Najproblematičnejša je separacija vode od preostalih komponent, predvsem je problem velika količinska prisotnost vode. Ker je uparevanje drag proces, ga prihranimo za koncentriranje tokov, ki jih z membransko separacijo koncentriramo le delno. Najprej z membrano, prepustno za laktozo, ločimo

beljakovinski koncentrat in nato z membrano, neprepustno za laktozo, laktozni koncentrat. Oba koncentrata po potrebi sušimo v razpršilnih sušilnikih, da dosežemo želeno kvaliteto produktov.



Slika 4.16: Možni proces obdelave sirotke v Mariborski mlekarni.

#### 4.8. Zaključek

Razlike v sestavi tokov virov in ciljev določijo pravladujočo nalogo. Zmanjšanje teh prevladujočih razlik, z značilnimi separacijskimi problemi, je bila osrednja tema tega poglavja. Razvitih je bilo več hevrističnih pravil s katerimi smo lahko učinkovito reševali naloge. Za konec ponovimo še vsa pravila:

1. Od različnih razlik, ki lahko obstajajo med viri in cilji tokov, ima prevladujoči vpliv razlika v sestavi. Najprej oblikujemo separacijsko nalogo.
2. Če je mogoče, znižajmo separacijsko obremenitev s cepljenjem in mešanjem procesnih tokov.



3. Če so po vseh lastnostih, razen po količini, komponente med seboj podobne, najprej ločimo tisto, ki je je največ. Če so količine enake, jih ločimo v enake dele.
4. Najprej je potrebno odstraniti korozivne in toksične snovi.
5. Težavne separacije je najbolje izvesti na koncu.
6. Izogibajmo se separacijam, ki potrebujejo komponente, ki jih proces normalno ne presnavlja. Če pa je uporabljena tuja komponenta zato, da izboljša separacijsko učinkovitost, odstraniti to komponento čimprej.
7. Pri izbiri zaporedja destilacij ali podobnih separacij postavimo razporeditev, pri kateri nazadnje odstranimo najvrednejšo komponento ali zahtevani produkt v destilatu.
8. Izogibajmo se odmikov od atmosferske temperature in tlaka, vendar pa raje uporabimo višje kot nižje.
9. Če so količine in lastnosti komponent podobne, damo prednost (če uporabimo destilacijo) razporeditvi, s katero zaporedoma odstranjujemo komponente v vršnem produktu (predvsem, če so prisotne komponente z nizkimi vrelišči).

S hevrističnimi pravili si lahko pomagamo pri sintezi različnih obetajočih procesov. Včasih pri uporabi le-teh naletimo na nesoglasja npr., če je najobilnejša komponenta hkrati tudi na seznamu težavne separacije, bi po eni hevristici zgodaj odstranili to komponento po drugi pa nazadnje. Najbolj pravilno pot izberemo, ko v sintezo vključimo še ekonomsko analizo. Na osnovi ekonomskih podatkov se nato odločimo, kaj bomo napravili najprej. Vendar pa je pomembno poudariti, da si z uporabo hevrističnih pravil prihranimo veliko časa in truda ko sintetiziramo morebitne obetajoče procese.

## 4.9. Literatura

Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1973, str. 155–194.

## Preverjanje znanja

1. Katere razlike so med tokovnimi viri in cilji najbolj pomembne?
2. Kako so nastala hevristična pravila? Ali so dokazljiva?
3. Kako določimo separacijsko shemo (na splošno)?
4. Kakšna je razlika med cepljenjem toka, mešanjem tokov in separacijo?
5. Kaj je seznam lastnosti in separacijski potencial?
6. Kaj je prototipni tok in kaj je zanj značilno?
7. Kdaj in zakaj po hevrističnem pravilu odstranimo komponento, ki je je največ?
8. Kdaj odstranimo korozivne in toksične snovi?
9. Katera separacija je težavna in kdaj jo izvedemo?
10. V kateri dve kategoriji delimo separacije? Naštete nekaj neposrednih in posrednih separacij!
11. Zakaj ima tekočinska ekstrakcija večkrat prednost uporabe pred neposrednimi separacijami?
12. Kako vplivajo odmiki od atmosferskih pogojev na stroške?
13. Zakaj je pomembno vredne komponente odstranjevati v vršnem produktu destilacijske kolone?
14. Katere lastnosti lahko izkoriščamo pri predelavi odpadne sirotke?

**Naloge za utrjevanje snovi (aktivno delo med predavanji in doma):****1. Naloga: Sejanje zdrobljene rude.**

Presejati je potrebno 1000 t rude na dan z naslednjo velikostjo delcev:

Frakcija	Velikost delcev v območju/cm	Sestava/%	$q_m/(t/d)$
1	2,5 - 5	12	120
2	5 - 7,5	1	10
3	7,5 - 10	2	20
4	10 - 12,5	80	800
5	12,5 - 15	5	50

- a) Določite zaporedje sejanja tako, da bo prisotna najmanjša možna obremenitev sit!  
 b) Zakaj bi bilo zanimivo odstraniti najprej delce velikosti 12,5 – 15 cm, čeprav bi s tem povečali procesno obremenitev?  
 c) Za kakšen delež (%) bi se povečala obremenitev?

**(Rezultat:** a) Celotna obremenitev = 2030 t/d  
 b) Celotna obremenitev = 2130 t/d  
 c) Obremenitev se poveča za 5 %)

**2. Naloga: Ločevanje aromatov.**

Benzen, toluen in ksilen ločujemo z destilacijo. Relativne hlapnosti so: 2,5, 1 in 0,4. Vtočna mešanica vsebuje te tri komponente v enakih količinah (npr. po eno tono vsake komponente). Priporočeno je najprej v prvi destilacijski koloni odločiti ksilen kot destilacijski ostanek in nato v drugi destilacijski koloni benzen od toluena. Komentirajte to odločitev! Izračunajte celotno težavnost?

**(Rezultat:** Če najprej ločimo benzen od toluena in ksilena znaša celotna težavnost 5,3.  
 Če najprej ločimo ksilen od benzena in toluena znaša celotna težavnost 6,3)

**3. Naloga: Optimalna pot separacije.**

Določite optimalno separacijsko zaporedje sistema petih komponent z naslednjimi lastnostmi:

Komponenta	$t_v/^\circ\text{C}$	$q_m/(t/h)$
a	- 80	10
b	20	30
c	- 30	10
d	50	10
e	60	40

Zmes ločimo na čiste komponente. Določite celotno težavnost separacijskega zaporedja! Pri sintezi upoštevajte hevristična pravila!

**(Rezultat:**

- a) Če upoštevamo HP: težavno separacijo izvedemo na koncu, je celotna težavnost 10,07.  
 b) Če upoštevamo HP: najprej odstranimo komponento, ki je največ, je celotna težavnost 12,9).

**4. Naloga: Ločevanje klorometanov.**

Metan reagira s klorom pri čemer nastanejo metilklorid, metildiklorid, kloroform in ogljikov tetraklorid kot glavni produkt. V iztoku iz reaktorja sta prisotna še  $\text{CH}_4$  in stranski produkt  $\text{HCl}$ . Ves  $\text{Cl}_2$  se pri reakciji porabi. Vtok v reaktor sestavljata  $\text{CH}_4$  in  $\text{Cl}_2$  v množinskem razmerju 1 : 0,6. Klorirani produkti so prisotni v naslednjih množinah:

Komponenta	$n/\text{mol}$	$t_v / ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{Cl}$	6	- 24
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3	40
$\text{CHCl}_3$	1	61
$\text{CCl}_4$	0,25	76
$\text{CH}_4$		- 161
$\text{HCl}$		- 85

Določite množinski delež vsake komponente v iztoku iz reaktorja! Kolikšna je masa posamezne komponente? Določite separacijsko zaporedje čiščenja reaktorskega iztoka! (**Rezultat:** Preglednica)

Komponenta	$x/\%$	$m/\text{g}$
$\text{CH}_3\text{Cl}$	14,05	303
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	7,03	255
$\text{CHCl}_3$	2,34	119,5
$\text{CCl}_4$	0,58	38,5
$\text{CH}_4$	38,5	263,2
$\text{HCl}$	37,5	584



## 5. KEMIJSKA REAKCIJSKA TEHNIKA

### 5.1. Uvod

Pri sintezi nekega želenega produkta iz surovin, ki so na razpolago, obstaja ponavadi več reakcijskih poti. Z začetnim ekonomskim izračunom (ekonomski potencial) ves nadaljnji potek sinteze osredotočimo na najatraktivnejšo reakcijsko pot. S pridobljenimi tehnološkimi informacijami (laboratorijskimi poizkusi, polindustrijskimi poizkusi) izvedemo temeljito analizo reakcijskega sistema. Načrtovanje reaktorjev mora omogočati proizvodnjo proizvoda zahtevane kvalitete oziroma produkta pri minimalnih stroških. Zato moramo točno določiti (Glavič, 1980):

- način obratovanja (neprekinjen oziroma kontinuiran, prekinjen oziroma diskontinuiran),
- vrsto in velikost reaktorja,
- material iz katerega bo reaktor in
- optimalne pogoje obratovanja (temperaturo, koncentracijo, tlak, reakcijski čas, čistoto in fizikalne lastnosti surovin, vrsto in količino katalizatorjev ...).

Vse omenjene naloge sodijo v področje kemijske reakcijske tehnike. Njen namen je razvijanje industrijskih reaktorjev in temelji na medsebojni povezavi termodinamike, kemijske kinetike, mehanike fluidov, prenosa snovi in prenosa toplote.

#### Razdelitev reakcij

V reakcijski tehniki delimo reakcije glede na število in vrsto prisotnih faz, kakor tudi glede na način poteka same reakcije. Če potekajo reakcije v eni sami fazi, so homogene, če pa sta za reakcijo potrebni dve ali več faz, govorimo o heterogenih reakcijah (preglednica 5.1). Vmesne lastnosti imajo koloidni sistemi, ki jih imenujemo tudi mikroheterogene. V nekaterih primerih jih lahko obravnavamo kot homogene, v drugih pa kot heterogene reakcije.

**Preglednica 5.1:** Vrste reakcij glede na število in vrsto faz.

Stanje ali faza	Nekatalizirane reakcije	Katalizirane reakcije
1. Homogene	reakcije v plinski fazi	reakcije v tekoči fazi
2. Mikroheterogene	gorenje plamena	encimske, hormonske, virusne reakcije
3. Heterogene - plin/trdna snov - plin/tekočina - tekočina/trdna snov  - trdna snov/trdna snov - plin/tekočina/trdna snov	praženje rud, gorenje premoga absorbpcija plinov z reakcijo elektrolitske ali elektrokemijske reakcije $\text{Me} + \text{S} \rightarrow \text{MeS}$ hidriranje maščob	sinteza amonijaka, oksidacija $\text{SO}_2$ v $\text{SO}_3$ hidriranje benzena reformiranje bencina  proizvodnja cementa hidriranje antrakinona

Mnoge kemijske reakcije potečejo **spontano**, če le pridejo v dotik reakcijske komponente. Pri takih reakcijah ni potrebno spreminjati pogojev obratovanja, niti dodajati pomožnih sredstev. Takšne reakcije so npr.:

- nevtralizacija kislin ali lugov v vodni raztopini in
- oksidacija in redukcija nekaterih snovi.

Te reakcije lahko potekajo v mešalnih in cevni reaktorjih.

**Termično vodenje reakcij** uporabljamo tedaj, kadar je pri izvedbi reakcije potrebno močno segrevanje. Toploto lahko dovajamo od zunaj, včasih pa zadošča že toplota kemijske reakcije. K tem vrstam reakcij prištevamo praženje in obžiganje ali kalcinacijo. Te reakcije potekajo v mešalnih reaktorjih, reakcijskih pečeh in cevnih reaktorjih.

**Katalitske kemijske reakcije** uporabljamo tedaj, kadar reakcije same ne potekajo dovolj hitro, potekajo pa boljše v prisotnosti katalizatorja. Takšne reakcije so npr.:

- reakcije med plini in
- polimerizacija mnogih plastičnih mas.

Te reakcije potekajo v cevnih reaktorjih, mešalnih, tlačnih in večstopenjskih kontaktnih reaktorjih.

**Elektrokemijske reakcije** zahtevajo kot pomožno reakcijsko sredstvo električni tok. Takšne reakcije so npr.:

- elektroliza vode (produkta sta vodik in kisik) in
- elektroliza vodnih raztopin soli.

Reakcije potekajo v posebnih reaktorjih, ki jih imenujamo elektrolitske celice.

Pri **biokemijskih reakcijah** prevzamejo nalogo katalitskega vodenja kemijske reakcije mikroorganizmi (bakterije), v katerih poteka kemijska pretvorba encimsko, na encimih–naravnih katalizatorjih, tvorjenih v mikroorganizmih. Takšne reakcije potekajo predvsem pri proizvodnji živil in zdravil kot so sir, pivo, vino in pri proizvodnji antibiotikov in vitaminov. Reakcije potekajo ponavadi počasi v mešalnih reaktorjih, ki se v biotehniko imenujejo fermentorji (Ignatowitz, 1996). Biokemijske reakcije delimo na:

- encimske in
- reakcije z mikroorganizmi.

### **Način obratovanja**

Glede na način obratovanja razdelimo reaktorje na **šaržne** oziroma **diskontinuirne** reaktorje, ki obratujejo s prekinitvami in **kontinuirne** reaktorje, ki obratujejo neprekinjeno ali kontinuirano.

Pri šaržnem obratovanju na začetku dovedemo surovine oziroma reaktante (vse naenkrat ali eno za drugo) v reaktor. Vsebinsko v reaktorju dobro mešamo, zato imenujemo reaktorje, ki jih uporabljamo za šaržno obratovanje, mešalni reaktorji. Reakcijska zmes ostane ves čas poteka kemijske reakcije v reaktorju in jo neprestano mešamo ter po potrebi segrevamo ali hladimo. Po preteku reakcijskega časa produkt iztočimo. Če je bila presnova nepopolna, najdemo v produktu tudi nezreagirane reaktante in stranske produkte.

Pri neprekinjenem ali kontinuiranem obratovanju vtekajo reaktanti v reaktor neprekinjeno. V reaktorju poteka reakcija med reaktanti pri čemer nastajajo produkti. Ker je ponavadi reakcijski čas daljši od bivalnega časa komponent v reaktorju, najdemo v produktu, ki neprekinjeno izteka iz reaktorja, še nezreagirane reaktante, stranske produkte ipd. Če v sistemu vzdržujemo konstantno temperaturo, tlak, pretok in sestavo tokov, potem nastane v reaktorju po določenem času stacionarno torej konstantno delovno stanje.

Prekinjeni način obratovanja uporabljamo predvsem tedaj, kadar je za potek reakcije potreben dolgi reakcijski čas, medtem ko neprekinjeni način uporabljamo, kadar kemijska reakcija potrebuje krajši reakcijski čas in želimo proizvesti predvsem velike količine produktov.

### **Vrste reaktorjev (Ignatowitz, 1996)**

Vrsto reaktorja največkrat določimo glede na način obratovanja in pogoje obratovanja. Tako ločimo:

- reaktorske posode za šaržni način obratovanja kot so mešalni reaktorji,
- reakcijske naprave za neprekinjeno obratovanje kot so cevni reaktorji,
- visokotlačne reaktorje (avtoklavi),
- reakcijske peči (temperatura obratovanja nad 400 °C) in
- elektrolizne aparate za elektrokemijske reakcije (elektrolizne celice).

Seveda je pri izbiri reaktorjev pomembno tudi agregatno stanje reaktantov in produktov. Plini zahtevajo namreč drugačno gradnjo reaktorja kot tekočine in trdne snovi. Slika 5.1 prikazuje različne tipe reaktorjev.

#### **a) Odprte mešalne posode**

- enostavni reakcijski pogoji,
- mešanje manjših količin,
- praznenje s črpalko oziroma nagibanjem in pretakanjem v sode, steklenice, plastenke.....
- uporabljamo jih za nevtralizacijo in biološko čiščenje odpadnih voda.

#### **b) Zaprte mešalni reaktor**

- od zgoraj zaprte posode opremljene z mešalom in plaščem, ki omogoča ogrevanje,
- vgrajene pregrade (lomilci tokovnic) omogočajo temeljito premešanje reakcijske mešanice,
- opremljeni so z dotočno in iztočno odprtino, merilniki oziroma tipali za merjenje obratovalnih parametrov,
- uporabljamo jih za reakcije med tekočinami, kjer je sorazmerno dolg reakcijski čas in za male količine snovi.

#### **c) Mešalni avtoklav (visokotlačni reaktor)**

- potek reakcije pri visokem tlaku in povišani temperaturi,
- izdelan iz visokokvalitetnih materialov,
- debelostenski kotel, ki je po načinu gradnje in obratovanja enak običajnemu mešalnemu reaktorju,
- tlak povečujemo skozi posebne nastavke za dovod nadtlaka.

#### **d) Cevni reaktor**

- dolga zavita cev na tuljavi ali položena v ustrezno peč,
- za reakcije plin/plin tudi tekočina/tekočina,
- za reakcije s kratkimi reakcijskimi časi.

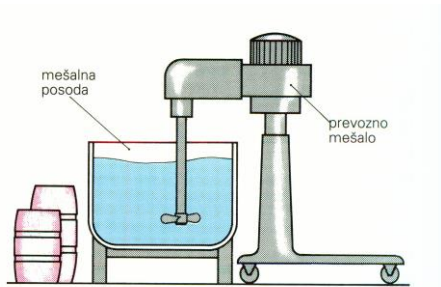
#### **e) Etažna peč**

- stoječi valj z etažnimi podi,
- za kemijske reakcije med drobno zmletimi komponentami pri visokih temperaturah,
- primer: praženje bakrove rude.

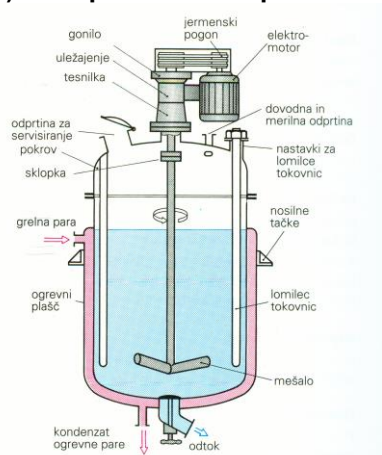
#### **f) Visoka peč (plavž)**

- valjasta oblika reakcijskega prostora z odebeljenim spodnjim delom,
- zunaj peči je jekleno ogrodje obdano z ognjestalno opeko, ki vzdrži visoke temperature,
- surovina doteka od zgoraj, med posedanjem, trdne snovi reagirajo s plinom,
- nastajajo produkti, sprošča se toplota, ki delno tali produkt in žlindro, delno uhaja v okolico,
- trdni oziroma tekoči produkt izteka na dnu,
- reakcijski plin vteka na dnu,
- odpadni plin izteka na vrhu,

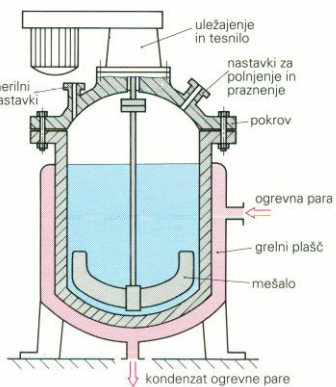
- **primer:** pridobivanje grodlja in žilindre iz železove rude in koksa, pridobivanje žganega apna (CaO) iz apnenca (CaCO<sub>3</sub>) in koksa (C).



a) Odprta mešalna posoda

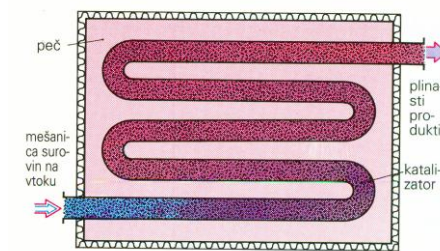


b) Zaprti mešalni reaktor

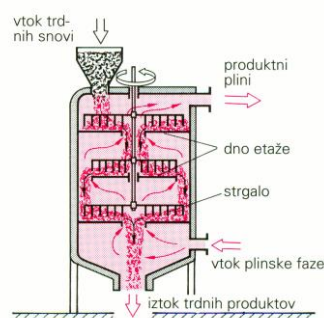


c) mešalni avtoklav ali tlačni mešalni reaktor

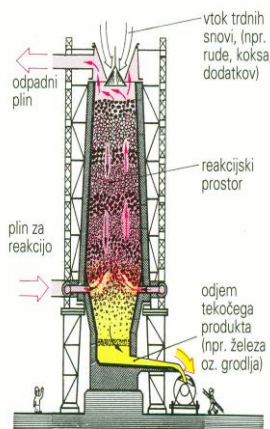
g) Elektrolizna celica



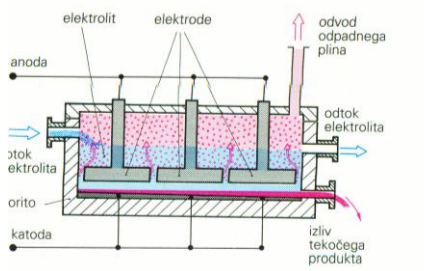
d) Cevni reaktor



e) Etažna peč



f) Visoka peč (plavž)



Slika 5.1: Različni tipi reaktorjev. (Ignatowitz E., Kemijska tehnika, Jutro, 1996).



### g) Elektrolizna celica

- za potek elektrokemijskih reakcij – uporaba električnega toka za izvedbo kemijske reakcije,
- kopel opremljena z elektrodami (en električni pol), dno posode predstavlja drugi električni pol,
- v kopeli je elektrolit (tekočina ali talina), ki pod delovanjem električnega toka zaradi elektrokemijske reakcije reagira do končnega produkta (tekoči izteka na dnu, plinasti na vrhu).

### Materiali za reaktor

Kot smo že večkrat omenili pri separacijskih napravah, je izbira materiala za reaktor prav tako odvisna od narave snovi. Tako npr. korozivni reakcijski reaktanti in produkti zahtevajo visokokvalitetne materiale (npr. nerjaveče jeklo), nekorozivni pa cenejše, manjkvalitetne materiale (navadno ogljikovo jeklo, steklo ipd.).

### Pogoji obratovanja

Da bi bili presnova in reakcijska hitrost med kemijsko reakcijo čim večji, moramo reakcijske pogoje za vsak posamezni proces optimirati tako, da dosežemo želene učinke. Spreminjamo lahko naslednje parametre: temperaturo, tlak, koncentracijo, površino na kateri prihaja do snovne izmenjave, čas medsebojnega kontakta komponent in stopnjo premešanosti snovi, ki med seboj reagirajo. Pogosto so potrebni tudi katalizatorji, snovi, ki pospešujejo kemijsko reakcijo, da dosežemo dovolj veliko reakcijsko hitrost. Velik vpliv na potek kemijske reakcije ima tudi način gradnje reaktorja in s tem pretakanje snovi v reaktorju (stopnja turbolentnosti tokov).

## 5.2. Uvod k enofaznim kemijskim reaktorjem

Kot smo že ugotovili, obstaja veliko število raznovrstnih reaktorjev, ki se med seboj razlikujejo po obliki, velikosti in namenu uporabe. Tako obstajajo velike reakcijske peči–plavži za pridobivanje železa, biološki aktivatorji, fermentorji, reaktorji za proizvodnjo polimerov, barvil, vlaken, zdravil itd.

Kadarkoli načrtujemo potek neke reakcije se moramo vprašati dvoje:

- ali bomo z reakcijo proizvedli zelen produkt v želeni količini in
- kako hitro bo reakcija potekla oziroma kako dolgo bo potekala.

Reakcija s katero v 50. letih proizvedemo zelen produkt je za nas neuporabna v praksi kakor tudi reakcije pri katerih ne dobimo nikoli produkta. V tem poglavju in naslednjih se bomo ukvarjali predvsem z drugim vprašanjem.

Rečemo lahko, da sposobnost in velikost reaktorja določajo: kinetika, način kontakta in enačba obratovanja. Poglejmo si shematski prikaz reaktorja, v katerem lahko prikažemo omenjene tri pojme:

- enačbo obratovanja,
- način kontakta in
- kinetiko.

Kemijska reakcijska tehnika skuša najti teoretične in empirične izraze, ki povezujejo vtok z iztokom pri različnih kinetikah in različnih načinih kontakta. Tako lahko zapišemo naslednji izraz:

$$\text{Iztok} = f(\text{vtoka, kinetike, kontakta}) .$$

Enačba se imenuje **enačba obratovanja**. Zakaj je pomembna?

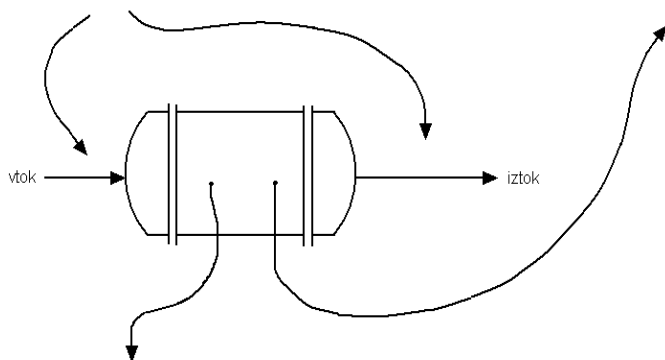
Z enačbo lahko:

- primerjamo različne vrste reaktorjev in različne pogoje dela,
- ugotovimo najboljšo vrsto reaktorja in pogoje dela,
- povečujemo reaktorje.

Slikovno lahko pojme razložimo na naslednji način:

**Enačba obratovanja:**

– povezuje vtok z iztokom.



**Kinetika:**

– kako hitro poteka reakcija. Pri zelo hitrih reakcijah določa iztok ravnotežje, pri počasnejših je odločilna hitrost kemijske reakcije, vtok, iztok in običajno še transportni pojavi. Kemijska kinetika je odvisna od lastnosti snovi in neodvisna od velikosti sistema. Nanaša se na reakcije med molekulami.

**Način kontakta:**

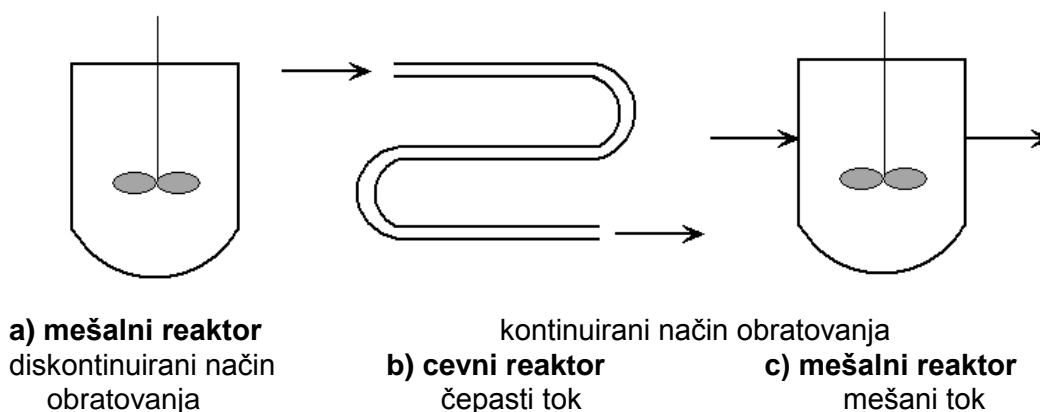
- kako tečejo snovi skozi reaktor,
- kakšen je stik med njimi,
- kako hitro se zmešajo,
- njihovo agregatno stanje.

Po naravi so nekatere snovi v grudah ali kapljicah, ki se ne združujejo.

Obravnavali bomo enofazne ali homogene sisteme, kjer samo plin ali tekočina tečeta skozi reaktor in v njem reagirata. Če je reakcija katalizirana, mora biti tudi katalizator prisoten v isti fazi. Homogene reakcije so enostavne in jih bomo zato temeljito obravnavali.

**5.2.1. Enostavne vrste reaktorjev**

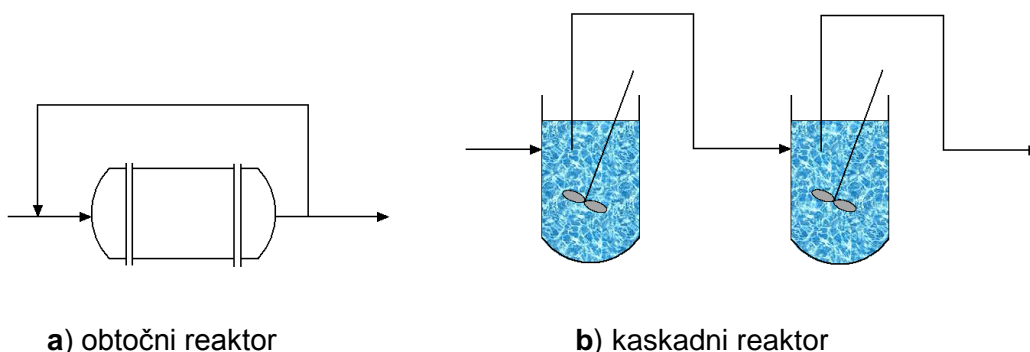
Pričeli bomo z idealnimi načini toka, kot jih prikazuje slika 5.2. Delovanje realnih reaktorjev skušamo kolikor je le mogoče približati idealnim reaktorjem.



**Slika 5.2:** Nekaj idealnih načinov toka.

Slika 5.2a prikazuje mešalni reaktor z enakomerno sestavo po celotni prostornini, ki se s časom spreminja, slika 5.2b pa cevni reaktor v katerem teče fluid skozi reaktor, ne da bi se mešal s fluidom, ki je vtekel pred ali po njem. Fluid se premika skozi cev kot čep (čepasti tok). Slika 5.2c prikazuje mešalni reaktor v katerem je enakomerno mešanje, ter enaka sestava po celotni prostornini reaktorja in v iztoku (mešani tok).

Te tri vrste tokov oziroma reagiranja so najenostavnejši, saj za njih najlaže najdemo enačbo obratovanja. Obstajajo pa še drugi, bolj komplicirani načini. Ti načini se vršijo v reaktorjih, ki jih prikazuje slika 5.3.



**Slika 5.3:** Obtočni in kaskadni reaktor.

## 5.2.2. Enačba proizvodnosti

V reakcijski tehniki oziroma v proizvodne namene uporabljamo kot merilo hitrosti reakcije enačbo proizvodnosti, ki se za enofazni sistem glasi:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}$$

hitrost zmanjševanja A  
intenzivna veličina (minus pomeni zmanjševanje)

kjer so:

- $r_A$  – proizvodnost,
- $V$  – prostornina reakcijske mešanice,
- $n_A$  – množina komponente A,
- $t$  – čas.

Ne zanima nas torej hitrost nastajanja produkta ali hitrost porabljanja reaktanta v mol/s, temveč proizvodnja v mol ali kg na enoto reaktorske prostornine v časovni enoti. Gre za spreminjanje količine snovi (npr. komponente A) zaradi reakcije. Proizvodnost je hitrost nastajanja oziroma porabljanja snovi A na enoto prostornine in ima pozitiven predznak za produkte ( $+r_P$ ) oziroma negativni predznak ( $-r_A$ ) za reaktante.

Hitrost reagiranja reaktantov A, B, .... v produkte P, R, ... je odvisna od sestave in energije fluida. Ko govorimo o energiji mislimo na:

- temperaturo (termično gibanje molekul), ki je običajno najpomembnejša,
- sevanje v sistemu (svetlobno, radiološko), ki vpliva na vezi med atomi,
- magnetno in električno polje itd.

Od vseh treh se bomo osredotočili samo na temperaturo.

Za homogeni sistem s konstantno gostoto (in prostornino) lahko zapišemo naslednjo zvezo:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt}, \text{ če opazujemo reaktant A.}$$

Proizvodnost je odvisna od koncentracije snovi in temperature reakcije. Zato lahko zapišemo:

$$-r_A = f[\text{temperaturno odvisnega člana, koncentracijsko odvisnega člana}]$$

mol/(m<sup>3</sup> · s)

in dalje:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = f(k, c)$$

### Splošni zapis:

$$-r_A = k \cdot c_A^n = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot c_A^n$$

kjer je:

$E$  – aktivacijska energija, J/mol

$R$  – splošna plinska konstanta, J/(mol · K)

$k$  – konstanta proizvodnosti (mol/m<sup>3</sup>)<sup>1-n</sup> · s<sup>-1</sup>

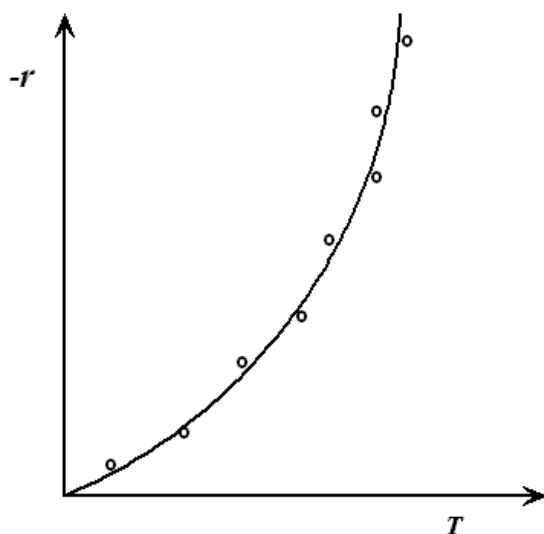
$c$  – koncentracija, mol/L

$n$  – red reakcije

Poglejmo si posebej temperaturno in koncentracijsko odvisna člana.

#### 5.2.2.1. Vpliv temperature na proizvodnost

Temperatura običajno pospešuje proizvodnost kot prikazuje slika 5.4:



**Slika 5.4:** Vpliv temperature na proizvodnost.

Les npr. reagira z zrakom, pri čemer pride do trohnenja že pri normalnih temperaturah. Pri visokih temperaturah je reakcija hitrejša in pride do vžiga. Hrano hitreje skuhamo pri višjih temperaturah kot pri nižjih. V laboratoriju si pomagamo z vročimi ploščami in gorilniki, da pospešimo reakcijo, ki poteka počasi pri sobni temperaturi. V mnogih primerih se v homogenih sistemih hitrost reakcije podvoji, če povečamo temperaturo za samo 10 °C. Ta predpostavka je grobi približek in ga lahko uporabimo samo v primerih, ko reakcija poteka dalj od 1 do 2 s (Robinson in ostali, 1997).

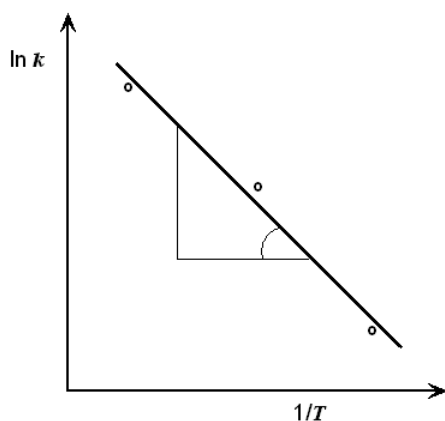
Temperaturno odvisnost podaja Arrheniusov zakon:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

kjer so:

- $E$  – aktivacijska energija v J/mol,
- $R$  – splošna plinska konstanta [8,314 J/(mol·K) = 8,314 (Pa·m<sup>3</sup>)/(mol·K)],
- $T$  – temperatura reakcije v K,
- $k$  – konstanta proizvodnosti v npr. L/(mol·s),
- $k_0$  – konstanta z enako enoto kot  $k$  – predeksponentni faktor.

Konstanto proizvodnosti določimo z eksperimentom. Je neodvisna od koncentracije, vendar se spreminja s temperaturo. Temperaturno odvisni člen določimo grafično s semilogaritmičnim grafom kot prikazuje slika 5.5:



$$\text{naklon} = -E/R$$

Strmi naklon = visoka  $E$  = velika temperaturna odvisnost reakcije.

Položni naklon = nizka  $E$  = reakcija je malo odvisna od  $T$ .

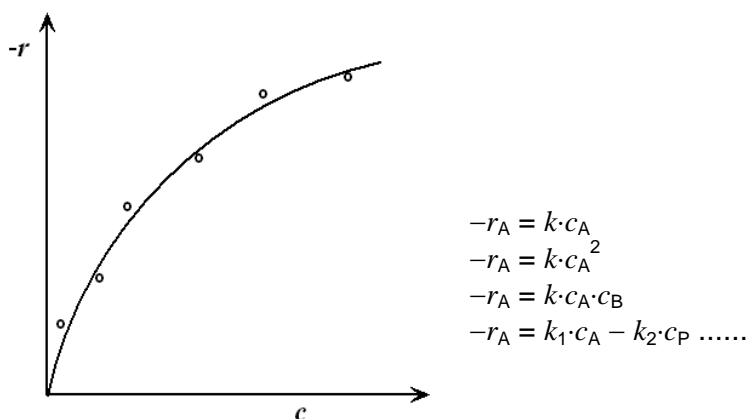
**Slika 5.5:** Grafična določitev temperaturno odvisnega člena.

Visoke  $E$  (200 – 400 kJ/mol) so značilne za reakcije v plinski fazi, ki tečejo same pri visokih temperaturah (gorenje, reakcije s prostimi radikali). Nizke  $E$  (20 – 80 kJ/mol) so značilne za encime in celične reakcije v živih bitjih, ki potekajo okoli sobne temperature.

Krogi na grafu ponazarjajo npr. tri opravljene eksperimente pri treh različnih temperaturah. Z vsakim poizkusom smo dobili podatek za konstanto proizvodnosti,  $k$ .

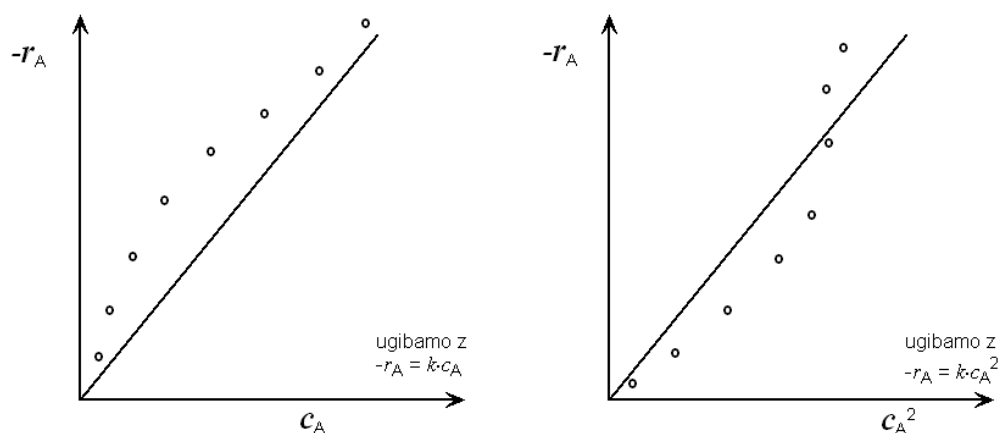
### 5.2.2.2. Vpliv sestave na proizvodnost

Pri mnogih reakcijah je proizvodnost odvisna od koncentracije reaktantov. Po navadi se proizvodnost poveča, če se poveča koncentracija. Fosfor zgoreva hitreje v atmosferi čistega kisika kot na zraku, kjer je približno  $x = 20\%$  kisika. Vemo, da  $\text{SO}_2$  povzroči razpad apnenca  $\text{CaCO}_3$ . Hitrost razpadanja apnenca je odvisna od onesnaženosti ozračja z  $\text{SO}_2$ , višja je koncentracija  $\text{SO}_2$ , hitreje razpada. Proizvodnost in sestava sta pogosto enostavno povezani na naslednje načine:



Vpliv koncentracije reaktantov na proizvodnost opišemo s pojmom reda reakcije. Če zapišemo proizvodnost kot  $-r_A = k \cdot c_A^2$ , pomeni, da je reakcija drugega reda glede na A oziroma, če je  $-r_A = k \cdot c_A^0$ , pomeni, da je reakcija ničelnega reda glede na A in se proizvodnost ne spremeni, če se koncentracija reaktanta A spremeni.

Koncentracijsko odvisni člen enačbe proizvodnosti dobimo iz eksperimentalnih podatkov grafično z ugibanjem. Vedno poskusimo najprej enostavne oblike, kot jih npr. prikazuje slika 5.6:



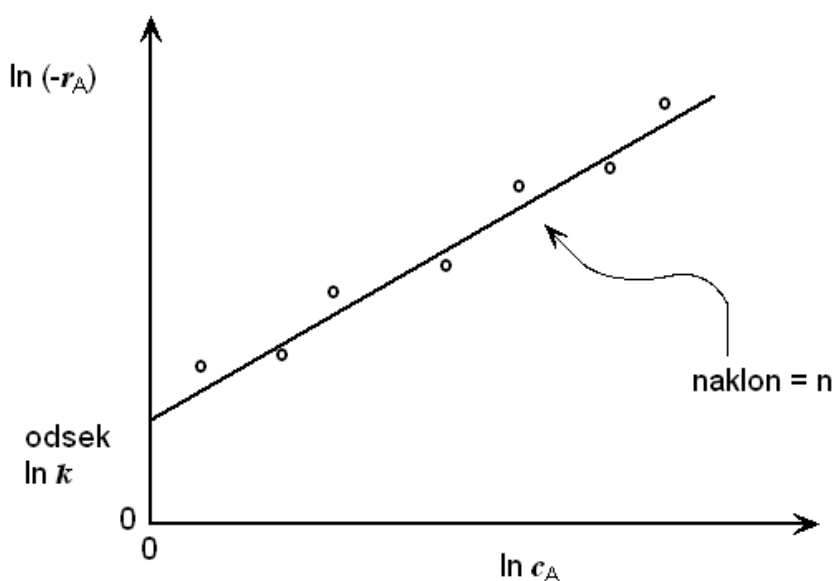
**Slika 5.6:** Grafični prikaz izračuna koncentracijsko odvisnega člena enačbe proizvodnosti.

Krogi na slikah predstavljajo eksperimentalne vrednosti. Če ležijo na premici, smo uganili pravilno obliko koncentracijskega člena.

Če bi npr. želeli preveriti oblike  $-r_A = k \cdot c_A^n$  ( $n$  = katerokoli število), potem rešujemo problem z logaritmiranjem:

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln c_A$$

Grafično dobimo premico z naklonom =  $n$  in odsekom =  $\ln k$  (slika 5.5).



**Slika 5.7:** Grafični prikaz izračuna koncentracijsko odvisnega člena enačbe proizvodnosti z logaritmiranjem.

**Primer 5.1:**

Za reakcijo s stehiometrijo  $A \rightarrow P$  imamo naslednje podatke:

$c_A$	6,1	8,2	8,5	9,1	13,3
$-r_A$	110	200	220	250	530

Kakšen je red reakcije? Napišite končni izraz za  $-r_A$ !  
Uporabimo zvezo:

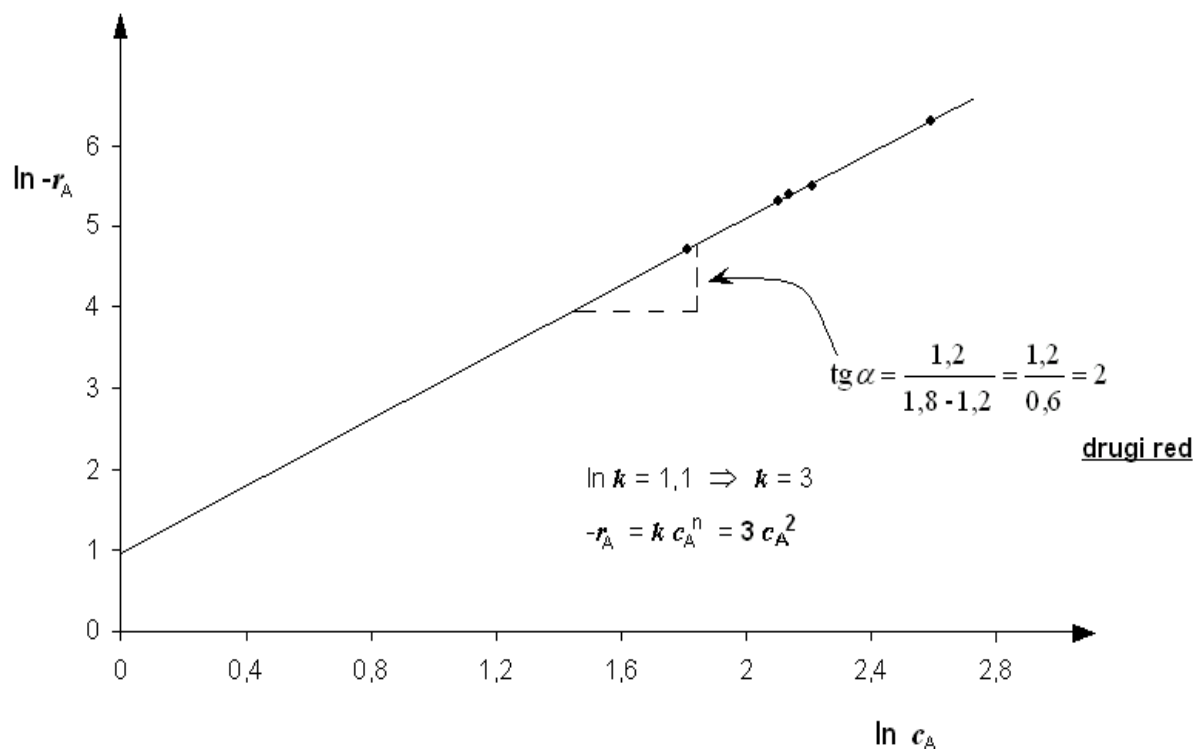
$$-r_A = k c_A^n$$

oziroma obliko:

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln c_A$$

Izračunamo nove koordinate in narišemo graf:  $\ln(-r_A) = f(\ln c_A)$

$\ln c_A$	1,81	2,104	2,14	2,21	2,59
$\ln(-r_A)$	4,7	5,3	5,4	5,5	6,3

**Rešitev:**

$$-r_A = 3 c_A^2$$

**5.2.3. Nomenklatura****5.2.3.1. Diskontinuirni reaktor**

Pri diskontinuiranem ali šaržnem načinu obratovanja moramo na začetku najprej dovesti v reaktor potrebne surovine, vse naenkrat ali drugo za drugo, obenem pa zmes v reaktorju dobro mešamo. Reakcijska zmes ostane ves čas poteka reakcije v reakcijski posodi, ki jo pri takem načinu obratovanja imenujemo šaržni ali diskontinuirni reaktor. Istočasno se vsebina reaktorja segreva ali ohlaja do zahtevane temperature in meša toliko časa, kot je potrebno za potek kemijske reakcije. Po preteku reakcijskega časa izpustimo vsebino iz reaktorja skozi odtok na dnu posode (Ignatowitz, 1996).

Te vrste reaktorjev uporabljamo:

- pri proizvodnji malih količin produktov,
- kadar želimo uporabljati en reaktor za različne reakcije oziroma produkte,
- če so problemi s prenosom snovi (viskozne snovi ....).

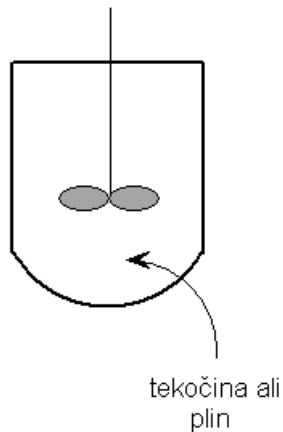
Diskontinuirni reaktorji so investicijsko nezahtevni in potrebujejo malo dodatne opreme (Glavič, 1980).

Slabe strani:

- mrtvi čas ob polnjenju, praznjenju, segrevanju in ohlajanju,
- visoki stroški energije zaradi pogostega segrevanja in ohlajanja,
- višji stroški dela za nadzorovanje procesa, ki po navadi ni avtomatiziran.

Za diskontinuirni reaktor uporabljamo naslednji simbol:





Veličine, ki jih uporabljamo pri načrtovanju diskontinuuirnih reaktorjev, so naslednje:

$n_{A0}$  – moli A, ki so v reaktorju ob času  $t = 0$ ,

$n_A = n_{A0} (1 - X_A)$ , moli A ob času  $t$ ,

$V$  – prostornina reagirajočega fluida,

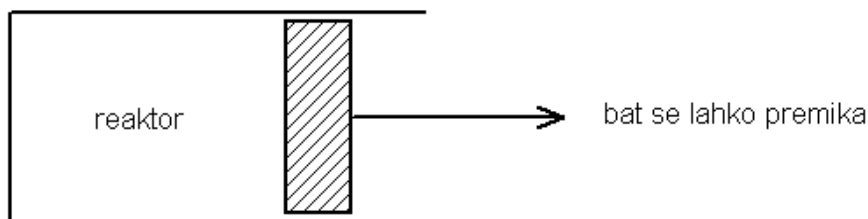
$t$  – čas reakcije,

$t_{1/2}$  – razpolovna doba – čas v katerem pade  $c_A$  od  $c_{A0}$  na  $c_{A0}/2$

$$X_A = \frac{(n_{A0} - n_A)}{n_{A0}},$$

kjer je  $X_A$  presnova, tj. del reaktanta, ki je zreagirala glede na začetno množino.

Reaktor na gornji sliki ima **stalno prostornino**. Lahko pa ima tudi **spremenljivo** prostornino, kot jo ima npr. valjasti reaktor z batom na naslednji sliki:



Pri plinih sta tlak in koncentracija medsebojno odvisna. Če **idealni plin** v reaktorju s **stalno prostornino** med reakcijo **spremeni število molov**, pri čemer se **celotni tlak**  $\pi$  s časom spreminja, lahko zapišemo enačbo:



kjer so:

A in B – reaktanta,

P in R – produkta in

$v$  – stehiometrijski koeficienti.

Za **katerikoli reaktant** velja naslednja zveza:

$$p_A = c_A R T = p_{A0} + \frac{|v_A|}{\Delta v} \cdot (\pi_0 - \pi)$$

in prav tako **za katerikoli produkt**:

$$p_P = c_P R T = p_{P0} - \frac{|v_P|}{\Delta v} (\pi_0 - \pi)$$

kjer je:

- $p$  – parcialni tlak,
- $R$  – splošna plinska konstanta,
- $T$  – temperatura.

Za idealni plin pri **konstantnem tlaku in temperaturi**, pri katerem se med reakcijo spremeni število molov ter prav tako prostornina reaktorja s časom, pa velja:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)$$

kjer je:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{\text{vesA zreagiran}} - V_{\text{pred reakcijo}}}{V_{\text{pred reakcijo}}} = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad \text{relativna sprememba prostornine.}$$

### 5.2.3.2. Kontinuirni reaktorji

Neprekinjeno ali kontinuirano obratovanje omogoča neprekinjeno dotekanje vhodnih surovin oziroma reaktantov v reaktor. Med reaktanti poteka kemijska reakcija pri čemer se tvori produkt, ki skupaj z nezreagiranimi reaktanti in stranskimi produkti neprekinjeno zapušča reaktor. Če vzdržujemo konstantne pogoje obratovanja ( $T$ ,  $p$  in pretok) nastane v reaktorju po nekem določenem času stacionarno, tj. konstantno delovno stanje, ki ga definira enakomerna kakovost in količina produkta.

Kontinuirni reaktorji so lahko zelo mehanizirani in avtomatizirani. Prednosti so:

- enakomerna kvaliteta produkta,
- manjša reakcijska prostornina, boljše mešanje (ni mrtvih kotov),
- manjši stroški dela in boljši delovni pogoji.

Slabe strani:

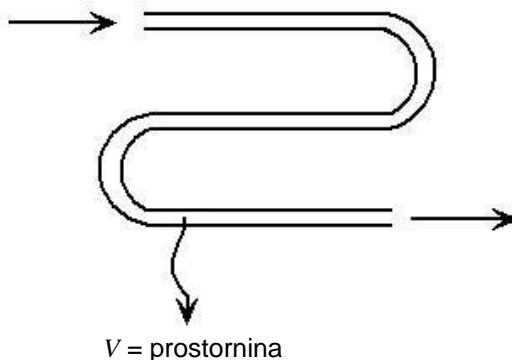
- visoki stroški transportiranja, doziranja, merjenja in regulacije,
- majhna fleksibilnost (ne moremo spreminjati kapacitete in vrste produkta),
- visoka in konstantna poraba energije (Glavič, 1980).

Veličine, ki jih uporabljamo pri načrtovanju kontinuirnih reaktorjev, so naslednje:

$$\dot{n}_{A0} = \frac{\text{moli A na vtoku}}{\text{uro}}$$

$$\dot{v}_0 = \frac{\text{m}^3 \text{ fluida na vtoku}}{\text{uro}}$$

$c_{A0}$  – koncentracija Aja v vtekajočem fluidu



$$\dot{n}_A = \dot{n}_{A0}(1 - X_A)$$

$c_A, \dot{n}_A, X_A$

v primeru nejasnosti

lahko pišemo  $c_{Ak},$

$\dot{n}_{Ak}, X_{Ak}.$

$$\tau = (\text{čas, v katerem bi vtok napolnil reaktor}) = \frac{V}{\dot{v}} = \frac{c_{A0} \cdot V}{\dot{n}_{A0}} \quad [\text{s}]$$

kjer je:

$\tau$  – polnilni čas, ki je merilo za zmogljivost reaktorja in

$X_A$  – presnova komponente A.

Pri konstantni gostoti sistema (za vse tekočine in nekatere pline) velja:

$$\bar{t} = \tau = \frac{V}{\dot{v}}$$

kjer je:

$\bar{t}$  – bivalni čas fluida v reaktorju, s

Pri spremenljivi gostoti sistema pa  $\tau \neq \bar{t}$  oziroma  $\bar{t} \neq \frac{V}{\dot{v}}$  in je težko ugotoviti zvezo med obema časoma.

Pri kontinuirnih reaktorjih je zveza med **koncentracijo** in **presnovo** reagirajoče snovi odvisna od vrste dejavnikov. Poglejmo nekatere primere!

### a) Sistemi s konstantno gostoto

Te sisteme predstavlja **večina tekočinskih reakcij** in tiste **plinske reakcije**, pri katerih se **temperatura, tlak in množina snovi** med reakcijo **ne spreminjajo**. Presnova in koncentracija sta medsebojno povezani z naslednjimi izrazi:

$$X_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad \text{in} \quad dX_A = - \frac{dc_A}{c_{A0}} \quad \left. \vphantom{X_A} \right\} \quad \text{če je } \varepsilon_A = 0$$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - X_A \quad \text{in} \quad dc_A = - c_{A0} \cdot dX_A$$

Med spremembami koncentracij A, B (reaktanta) in P (produkt) so naslednje zveze:

$$\frac{c_{A0} - c_A}{|v_A|} = \frac{c_{B0} - c_B}{|v_B|} = \frac{c_{P0} + c_P}{|v_P|} \quad \text{ali} \quad \frac{c_{A0} \cdot X_A}{|v_A|} = \frac{c_{B0} \cdot X_B}{|v_B|}$$

### Primer 5.2:

*Kakšni sta koncentraciji  $c_B$  in  $c_P$ , če se koncentracija komponente A zniža iz  $c_{A0} = 2 \text{ mol/L}$  na  $c_A = 1 \text{ mol/L}$ ?  $c_{B0} = 2 \text{ mol/L}$ ,  $c_{P0} = 0 \text{ mol/L}$ . Kakšna je presnova komponente A oziroma komponente B?*

*Reakcija je naslednja:*



*Ker velja:*

$$\frac{c_{A0} - c_A}{|v_A|} = \frac{c_{B0} - c_B}{|v_B|} \quad \text{lahko izračunamo koncentracijo } c_B.$$

$$\text{torej: } \frac{2-1}{2} = \frac{2-c_B}{1}$$

$$0,5 = 2 - c_B \\ c_B = 2 - 0,5 = 1,5 \text{ mol/L}$$

in dalje:

$$\frac{c_{B0} - c_B}{|v_B|} = \frac{c_{P0} + c_P}{|v_P|}$$

$$\frac{2-1,5}{1} = \frac{0+c_P}{1}$$

$$0,5 \text{ mol/L} = c_P$$

Torej se koncentracija Bja zniža za 0,5 mol/L, nastali P pa ima koncentracijo  $c_P = 0,5 \text{ mol/L}$ .

Presnovo Aja izračunamo po naslednji zvezi:

$$X_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{1}{2} = 0,5 = 50\%$$

presnova Bja:

$$X_B = 1 - \frac{c_B}{c_{B0}} = 1 - \frac{1,5}{2} = 1 - 0,75 = 0,25 = 25\%$$

Presnovi sta različni, ker množini (koncentraciji) reaktantov na vtoku nista v stehiometrijskem razmerju.

### **b) Plinski sistemi s spremenljivo gostoto in prostornino in stalnima T in $\pi$ .**

V teh sistemih se spreminja gostota zaradi spremembe množine snovi, tj. molov med potekom reakcije. Hkrati se spreminja prostornina fluida sorazmerno s presnovo in sicer:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)$$

V takih primerih zapišemo:

$$X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} + \varepsilon_A \cdot c_A} \quad \text{in} \quad dX_A = -\frac{c_{A0}(1 + \varepsilon_A)}{(c_{A0} + \varepsilon_A c_A)^2} \cdot dc_A$$

} za  $\varepsilon_A \neq 0$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \quad \text{in} \quad \frac{dc_A}{c_{A0}} = -\frac{1 + \varepsilon_A}{(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^2} \cdot dX_A$$

Spremembe drugega reaktanta, npr. Bja, izrazimo z:

$$\frac{|v_A| \cdot \varepsilon_A}{c_{A0}} = \frac{|v_B| \cdot \varepsilon_B}{c_{B0}} \quad \text{in} \quad \frac{c_{A0} \cdot X_A}{|v_A|} = \frac{c_{B0} \cdot X_B}{|v_B|}$$

### 5.3. Šaržni ali diskontinuuirni reaktor

V idealnem šaržnem reaktorju se vrši popolno mešanje reakcijske mase tako, da so koncentracija, temperatura in fizikalne lastnosti vsake reakcijske komponente v vsakem prostorskem delu reaktorja enake, spreminjajo pa se s časom. Ker je koncentracija snovi po vsem reaktorju enaka, lahko računamo snovno bilanco za cel reaktor. Slika 5.8 prikazuje šaržni reaktor v proizvodnji.



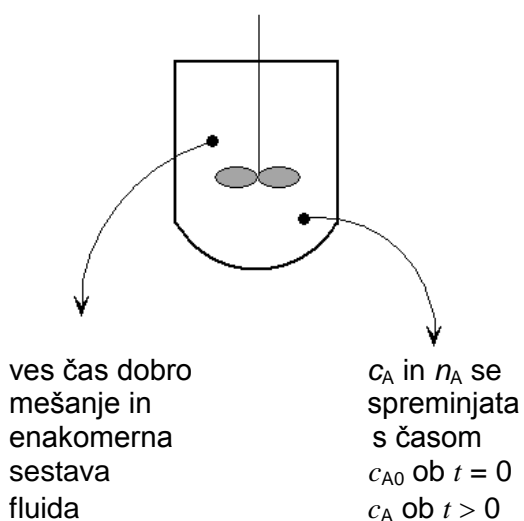
**Slika 5.8:** Šaržni reaktor v proizvodnji (Vir: splet).

Splošno zapišemo izraz za snovno bilanco kateregakoli reaktorja na naslednji način:

$$\text{akumulirano} = \text{vtok} - \text{iztok} + \text{proizvedeno} - \text{zreagirano}$$

Akumulacijo si lahko predstavljamo kot razliko med končnim in začetnim stanjem količine ali množine nekega delca ali komponente, ki jo opazujemo. Če se končno stanje zmanjšuje, govorimo o negativni akumulaciji ali praznjenju ali porabljanju nekega reaktanta in obratno, če se končno stanje povečuje, govorimo o pozitivni akumulaciji ali polnjenju ali nastajanju nekega produkta (Himmelblau, 1996).

Shematski prikaz šaržnega reaktorja:



Za katerikoli reaktant A, lahko zapišemo naslednji izraz:

$$\begin{array}{l} \text{Vtok} - \text{Iztok} \\ \downarrow = 0 \quad \downarrow = 0 \end{array} = \text{Akumulirano} + \text{zReagirano} \\ \frac{dn_A}{dt} \left( \frac{\text{mol A}}{\text{s}} \right) \quad (-r_A) \cdot V \left( \frac{\text{mol A}}{\text{s}} \right)$$

ker ni vtoka  
in ne iztoka

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A) \cdot V \quad (5.3.1)$$

Obravnavali bomo sisteme, ki so najbolj običajni in enostavni, to so sistemi, kjer se prostornina reakcijske mešanice ne spreminja ( $V = \text{konst.}$  in  $\varepsilon = 0$ ).

V teh primerih velja:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (-r_A) \quad (5.3.2)$$

Enačbo 5.3.2 lahko zapišemo v obliki integrala. Oblika enačbe je naslednja:

$$t = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-r_A)}$$

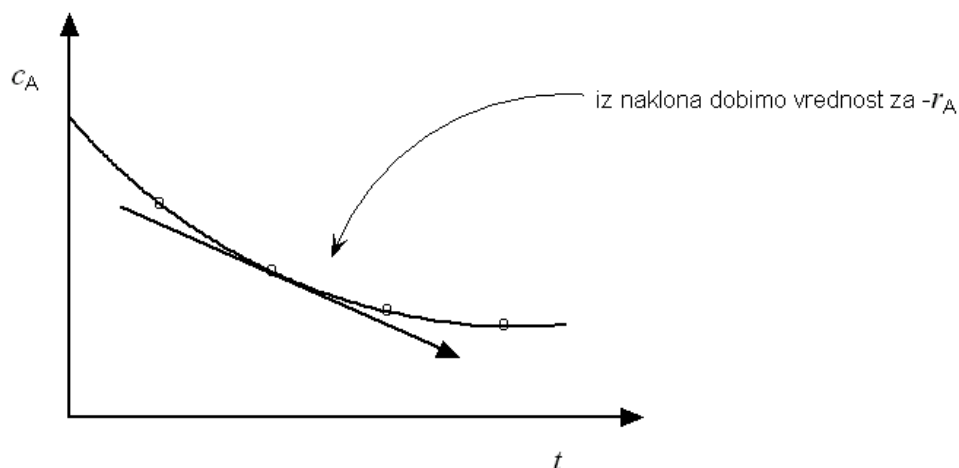
oziroma kot smo že spoznali, da je  $dc_A = -c_{A0} \cdot dX_A$  (v sistemih z  $V = \text{konst.}$ ):

$$t = c_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

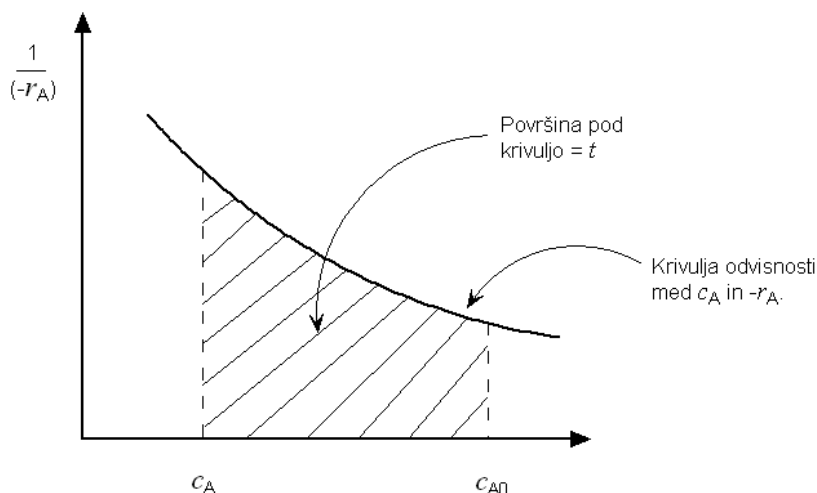
Če enačbi povežemo, dobimo naslednji izraz:

$$t = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(-r_A)} = c_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Enačbo 5.3.2 lahko prikažemo tudi z grafom:



Iz integralne oblike enačbe in njenim grafičnim prikazom lahko izračunamo čas, ki je potreben, da se koncentracija Aja zniža iz  $c_{A0}$  na končno  $c_A$  na naslednji način:

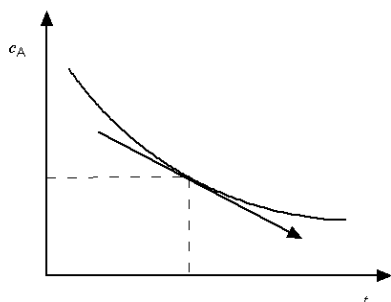


Enačba 5.3.2. oziroma gornja slika povezujeta štiri veličine:  $c_{A0}$ ,  $c_A$ ,  $r_A$  in  $t$ . Če poznamo katerekoli tri od njih, lahko določimo četrto. Če je  $c_{A0}$  ali  $c_A$  ali  $t$  neznan, ga lahko dobimo z analitičnim ali grafičnim integriranjem en. 5.3.2.

Če pa je neznan  $-r_A$ , je stvar težja in moramo uporabiti eno od dveh metod:

### a) Diferencialna metoda

#### Potek:

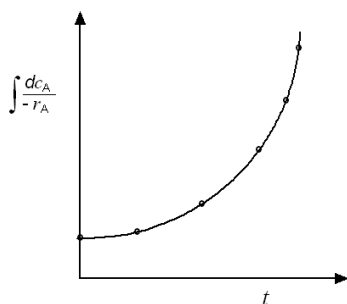


a) Iz eksperimentalnih podatkov narišite  $c_A/t$  !

b) Odčitajte naklon, ki daje  $\frac{dc_A}{dt} = r_A$ , za nekaj vrednosti koncentracije!

c) Poiščite zvezo med  $c_A$  in  $r_A$  (Določite red reakcije. Če dobite premico, je enačba ustrezna, če ne, preizkusite z drugo enačbo).

**b) Integralna metoda**



**Potek:**

- a) Uganite obliko proizvodnosti !
- b) Vstavite v en. 5.3.2. in integrirajte !
- c) Narišite  $c_A/t$ . Če so podatki na premici, ste pravilno uganili, sicer ugibajte znova !

**Primer 5.3:**

V laboratoriju smo pri poteku reakcije, v tekoči fazi,  $A \rightarrow R$  zabeležili naslednje vrednosti:

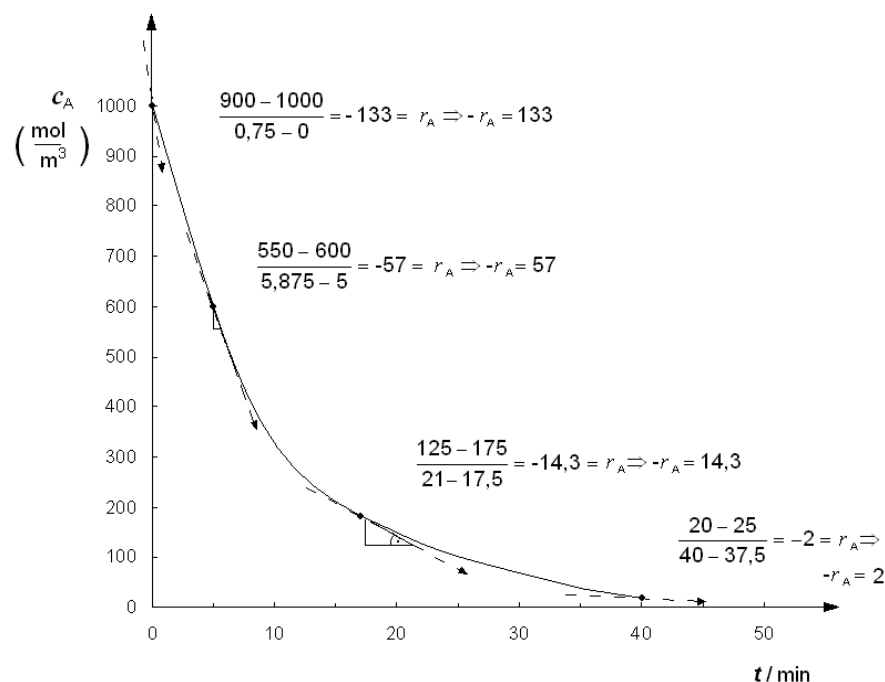
$t / \text{min}$	0	5	17	40
$c_A / (\text{mol}/\text{m}^3)$	1000	600	180	18

Poiščimo enačbo proizvodnosti za reakcijo  $A \rightarrow R$  z **diferencialno metodo!**

- a) Iz podatkov narišemo graf  $c_A/t$ . Odčitamo naklon  $\frac{dc_A}{dt} = r_A$  za nekaj vrednosti koncentracij.

Rezultati:

$c_A / (\text{mol}/\text{m}^3)$	$t / \text{min}$	$-r_A / (\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{min}))$
1000	0	133
600	5	57
180	17	14,3
18	40	2

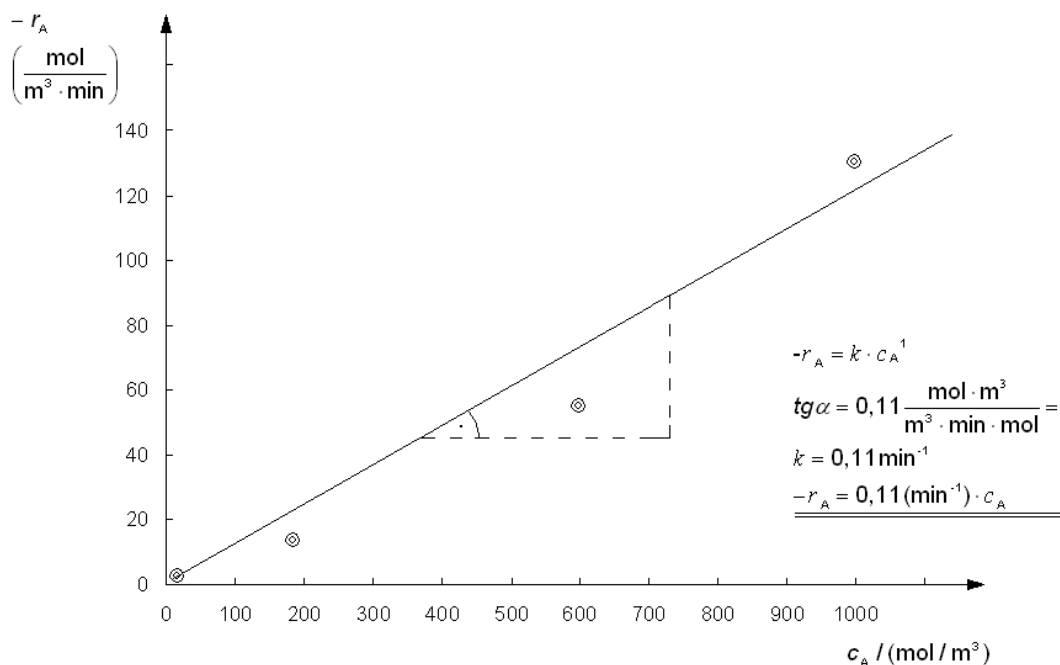




b) Poiščimo zvezo med  $c_A$  in  $r_A$  !

Predpostavimo:  $-r_A = k \cdot c_A$

1. red reakcije!



Če predpostavimo:  $-r_A = k \cdot c_A^2$  in narišemo graf  $-r_A = f(c_A^2)$  so rezultati slabši (točke niti približno ne ležijo na premici). V tem primeru zaključimo, da je reakcija 1. reda.

#### Primer 5.4:

Tekoči A s koncentracijo  $c_{A0} = 1 \text{ mol/L}$  vnesemo v šaržni reaktor, kjer reagira. Pri tem nastane produkt R po reakciji:  $A \rightarrow R$

Med poizkusom smo beležili spremembo koncentracije s časom. Podatki so naslednji:

$t / \text{h}$	0	1	2	3	4
$c_A / (\text{mol}/\text{m}^3)$	1000	50	2,5	0,12	0,006

Določite proizvodnost pri  $c_A = 1 \text{ mol}/\text{m}^3$  !

Za določitev bomo uporabili **integralno metodo**.

Predpostavimo 1. red reakcije. Velja:  $-r_A = k \cdot c_A$ . Izraz vstavimo v enačbo:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

in enačbo integriramo.

Integrirana oblika enačbe je:

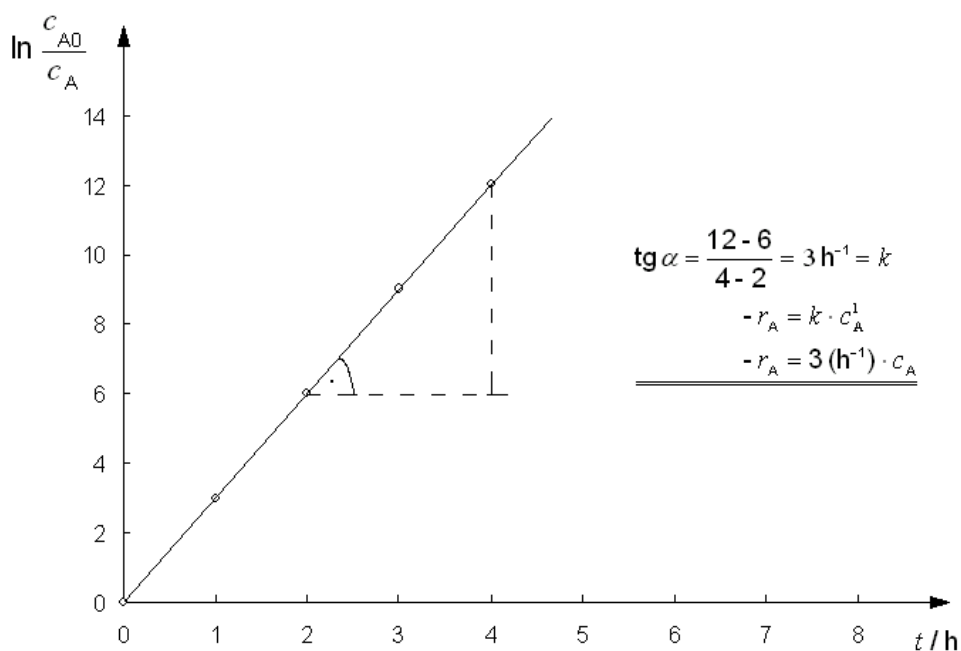
$$k \cdot t = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$$

Narišemo graf  $c_A = f(t)$  oziroma  $\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = f(t)$ .

Če ležijo točke na premici, smo uganili pravi red reakcije!

**Rezultat:**

$t / h$	$\frac{c_{A0}}{c_A}$	$\ln \frac{c_{A0}}{c_A}$
0	1	0
1	20	2,9957
2	400	5,9915
3	8333	9,028
4	$1,667 \times 10^5$	12,024



Pri  $c_A = 1 \text{ mol/m}^3$  je:

$$-r_A = 3 (\text{h}^{-1}) \cdot 1 (\text{mol/m}^3) = \underline{5 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{L})}$$

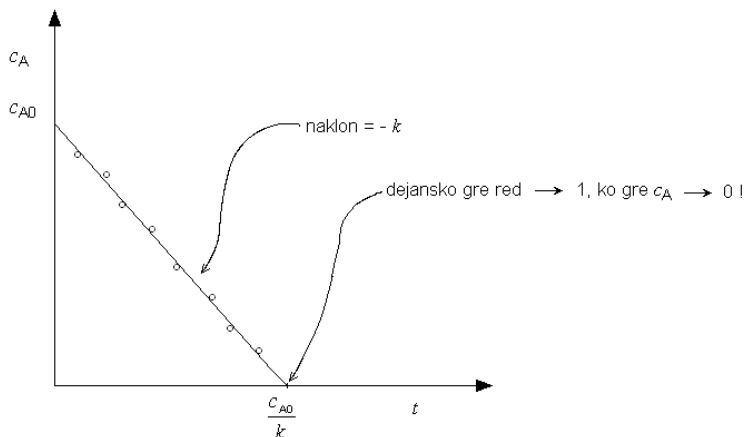
V nadaljevanju pogledimo nekaj najbolj pogostih vrst reakcij oziroma proizvodnosti ter njihove integrirane oblike. V vseh primerih vstavimo izraz za proizvodnost, ki ga testiramo, v enačbo 5.3.2 in jo integriramo.

### 5.3.1. Integrirane oblike za šaržni reaktor s konstantno prostornino

**0. red, homogena reakcija:**  $A \rightarrow \dots, -r_A = k$

$$\text{za } t \leq \frac{c_{A0}}{k} \dots \frac{k \cdot t}{c_{A0}} = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} = X_A$$

$$\text{za } t \geq \frac{c_{A0}}{k} \dots c_A = 0$$

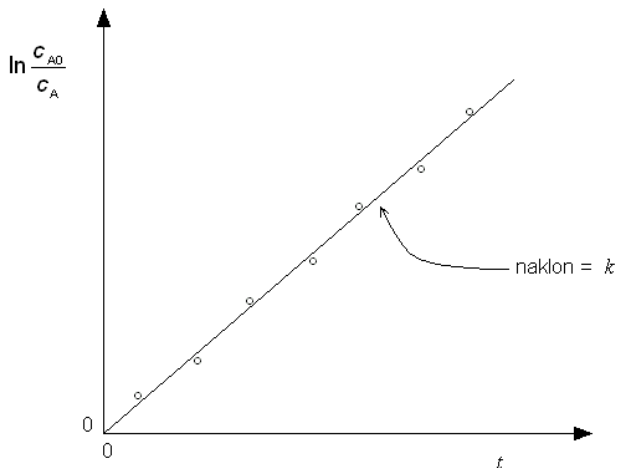


**1. red:**  $A \rightarrow \dots, -r_A = k \cdot c_A$

$$k \cdot t = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \ln \frac{1}{(1 - X_A)} \quad \text{ali} \quad \frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k \cdot t}$$

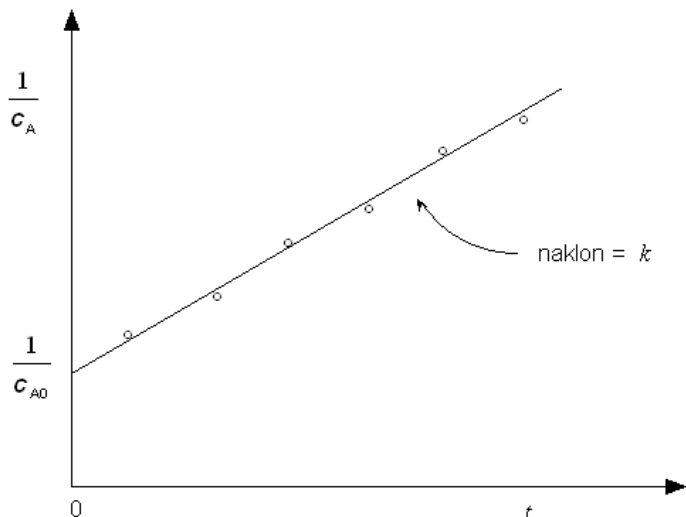
$$k \cdot t_{1/2} = \ln \frac{c_{A0} \cdot 2}{c_{A0}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (\text{razpolovna doba})$$



**2. red:**  $A \rightarrow \dots\dots\dots$ ,  $-r_A = k \cdot c_A^2$

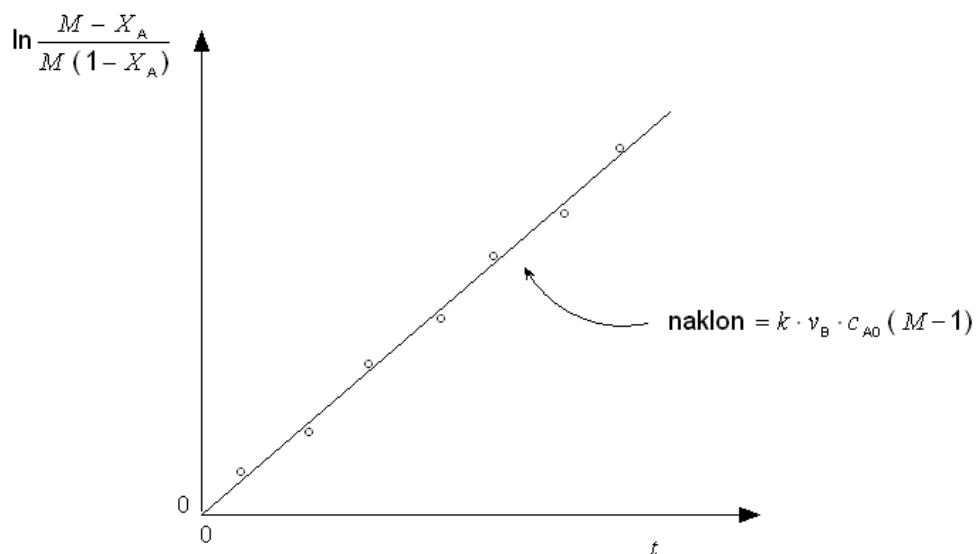
$$k \cdot t \cdot c_{A0} = \frac{c_{A0}}{c_A} - 1 = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad \text{ali} \quad \frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k \cdot t \cdot c_{A0}}$$



**2. red:**  $A + \nu B \rightarrow \dots\dots\dots$ ,  $-r_A = k \cdot c_A \cdot c_B$

za  $M = \frac{c_{B0}}{\nu_B \cdot c_{A0}} \neq 1$

velja:  $k \cdot t \cdot \nu_B \cdot c_{A0} \cdot (M - 1) = \ln \frac{c_B}{M \cdot c_A} = \ln \frac{M - X_A}{M \cdot (1 - X_A)}$



Za  $M = 1$

$$\text{velja: } k \cdot t \cdot c_{B0} = \frac{c_{A0}}{c_A} - 1 = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad \text{ali} \quad \frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k \cdot t \cdot c_{B0}}$$

$$\text{in če je } c_{A0} = c_{B0} \quad \text{velja:} \quad k \cdot t \cdot c_{A0} = \frac{c_{A0}}{c_A} - 1 \quad / : c_{A0}$$

$$k \cdot t = \left( \frac{c_{A0}}{c_A} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}$$

Integrirane oblike postanejo zelo “**nadležne**”. Zato ostalih ne bomo niti obravnavali in jih najdete v literaturi o kemijski kinetiki (Glavič, 1980).

### **Pripombe:**

- v gornjih izrazih imamo posebno diferencialno enačbo vedno in samo takrat, kadar je razmerje reaktantov enako stehiometričnemu razmerju,
- navedene integralne oblike nam pomagajo najti izraz za izračun proizvodnosti z integralno metodo. Vendar katero metodo je bolje uporabiti prej: integralno ali diferencialno? **Integralna metoda** je enostavna in hitra. Potrebno je samo uganiti red reakcije (najprej predpostavimo najenostavnejše), nato narisati priporočljiv graf, da vidimo, če dobimo premico. Če z uganjeno vrednostjo ne dobimo zadovoljivih rezultatov, potem je potrebno uporabiti **diferencialno metodo**. Je dolgotrajnejša, vendar ima to prednost, da dobimo z njo realne rezultate med množico možnih rešitev.

**Torej je odgovor:** uporabite najprej integralno metodo, šele v primeru neugodnih rezultatov uporabite diferencialno metodo.

**Konstanta proizvodnosti** ima enoto odvisno od reda reakcije:

$$k = [s^{-1}] \quad \dots \quad \text{za } n = 1$$

$$k = \left[ \frac{m^3}{mol \cdot s} \right] \quad \dots \quad \text{za } n = 2$$

$$k = \left[ \frac{(m^3)^{n-1}}{mol^{n-1} \cdot s} \right] \quad \dots \quad \text{za } n\text{-ti red reakcije.}$$

Kako dobimo integrirano obliko npr. za **1. red reakcije** za sistem s **konstantno prostornino**?

Osnovna enačba je enačba 5.3.2:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -r_A$$

in dalje:

$$t = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{-r_A}$$

ker velja:  $-r_A = k \cdot c_A$

lahko zapišemo:  $t = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{k \cdot c_A}$

in dalje:  $t = - \frac{1}{k} \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A}$

ker je:  $\int \frac{dx}{x} = \ln|x|$

dobimo:  $k \cdot t = - \left| \ln c_A \right|_{c_{A0}}$

$$k \cdot t = -[\ln c_A - \ln c_{A0}]$$

$$k \cdot t = \ln c_{A0} - \ln c_A$$

in končni izraz:  $k \cdot t = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$

### **Primer 5.5:**

V diskontinuirnem reaktorju s konstantno prostornino teče reakcija  $A \rightarrow$  produkti. V 5 minutah je presnovanega 50 % A. Koliko časa je potrebnega za  $X = 75$  % presnovo, če je kinetika:

a) 1. reda,

b) 2. reda?

$$\varepsilon_A = 0.$$

#### **a) 1. red:**

$$k \cdot t_{50\%} = \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

$$k \cdot 5 [\text{min}] = \ln \frac{1}{1 - 0,5} \Rightarrow 5 \cdot k = 0,693 \Rightarrow k = \frac{0,693}{5 [\text{min}]} = 0,1386 \text{ min}^{-1}$$

in če je  $X_A = 75$  %:

$$k \cdot t_{75\%} = \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

$$t_{75\%} = \frac{\ln \frac{1}{1 - X_A}}{k} = \frac{1,386 \text{ min}}{0,1386} = 10 \text{ min}$$

**b) 2. red:**

50 %:  $k \cdot t \cdot c_{A0} = \frac{X_A}{1 - X_A}$

$$k \cdot 5 \cdot c_{A0} = \frac{0,5}{0,5}$$

$$5 \cdot k \cdot c_{A0} = 1$$

$$k \cdot c_{A0} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{1}{k \cdot c_{A0}} = 5 \text{ min}$$

75 %:  $k \cdot t \cdot c_{A0} = \frac{X_A}{1 - X_A}$

$$k \cdot t \cdot c_{A0} = \frac{0,75}{0,25} = 3$$

$$t = 3 \cdot \frac{1}{k \cdot c_{A0}}$$

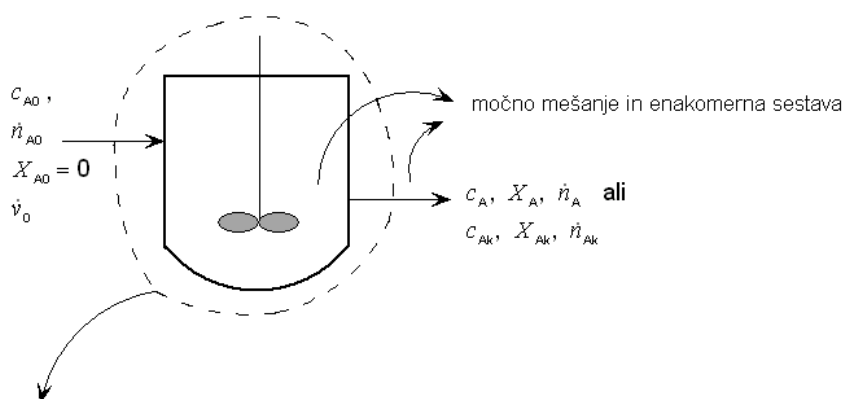
$$t = 3 \cdot 5 = \mathbf{15 \text{ min}}$$

## 5.4. Mešalni pretočni reaktor

Snovno bilanco mešalnega pretočnega reaktorja dobimo iz splošne enačbe:

$$\text{akumulirano} = \text{vtok} - \text{iztok} + \text{proizvedeno} - \text{zreagirano}$$

Ker je sestava enakomerna po vsej prostornini, lahko računamo bilanco za reaktor kot celoto. Grafično prikažemo snovno bilanco na naslednji način:



### Idealu se približajo:

- resnični mešalni reaktor,
- pršilni reaktor,
- reaktor z velikim obtokom.

Snovna bilanca za **katerikoli reaktant A** po celotni prostornini  $V$  da naslednjo zvezo:

$$\text{Vtok} - \text{Iztok} = \text{Akumulirano} + \text{zReagirano}$$

$$\dot{n}_{A0} - \dot{n}_{Ak} = \dot{n}_{A0}(1 - X_{Ak}) = 0 \quad (-r_A) \cdot V \Rightarrow -r_A = (-r_A)_k$$

### stacionarno stanje

V primeru  $X_{A0} = 0$  (nepresnovan vtok) in za katerikoli  $\varepsilon_A$  dobimo s snovno bilanco naslednjo povezavo:

$$\dot{n}_{A0} - \dot{n}_{A0} + \dot{n}_{A0} \cdot X_{Ak} = (-r_A)_k \cdot V$$

$$\dot{n}_{A0} \cdot X_{Ak} = (-r_A)_k \cdot V \quad \text{in naprej: } \left| \cdot \frac{1}{\dot{n}_{A0} \cdot (-r_A)_k} \right.$$

$$\frac{V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{X_{Ak}}{(-r_A)_k} \quad \left| \cdot c_{A0} \right.$$

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}_0} = \frac{c_{A0} \cdot V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{c_{A0} \cdot X_{Ak}}{(-r_A)_k}$$

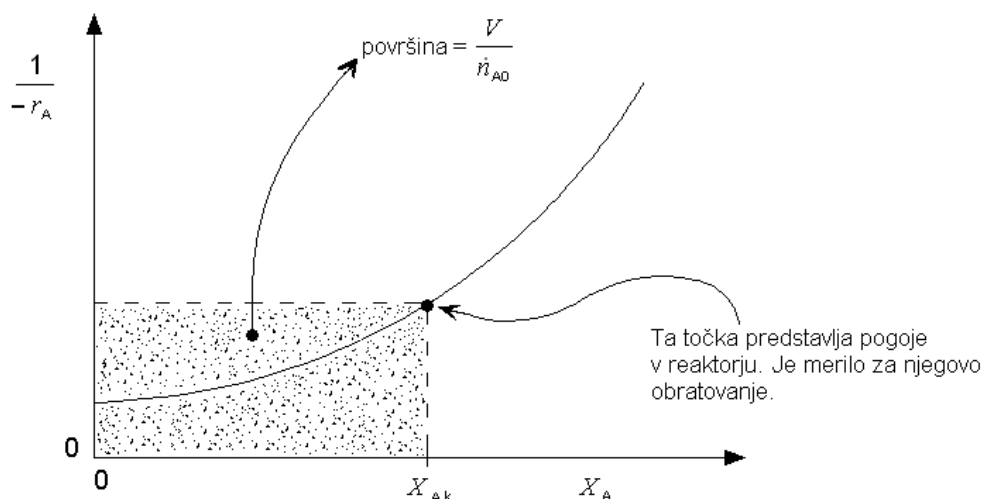
(5.4.1)

### Grafični prikaz gornje enačbe:

Predpostavimo, da računamo površino pravokotnika s stranicama  $a = X_A$  in  $b = \frac{1}{(-r_A)}$ .

$$\text{Površina je } p = a \cdot b = \frac{V}{\dot{n}_{A0}}$$



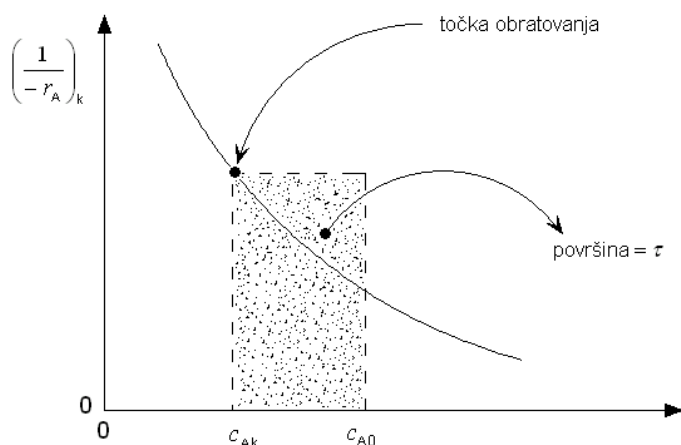


V posebnem primeru, ko je  $\varepsilon_A = 0$  (za vse tekočine in nekatere pline oziroma sisteme s konstantno gostoto) lahko zapišemo enačbo 5.4.1 s koncentracijami:

$$\frac{V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{X_{Ak}}{(-r_A)_k}$$

$$\frac{V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{c_{A0} - c_{Ak}}{c_{A0} (-r_A)_k} \quad / \cdot c_{A0}$$

$$\tau = \frac{c_{A0} \cdot V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{V}{\dot{v}} = \frac{c_{A0} - c_{Ak}}{(-r_A)_k} \quad (5.4.2.)$$



– če je  $p = a \cdot b$  in je  $a = c_{A0} - c_{Ak}$   
 in  $b = \frac{1}{(-r_A)_k}$  je površina  
 $p = \tau$ .

Na podoben način lahko zapišemo snovno bilanco za reakcijski produkt P in tako dobimo:

za  $\varepsilon_A = 0$

$$\dot{n}_{Pk} - \dot{n}_{P0} = (+r_P)_k \cdot V = \dot{v}_0 \cdot (c_{Pk} - c_{P0}) \quad (5.4.3.)$$

Gornje tri enačbe in sliki povezujejo naslednje štiri veličine:

- sestavo vtoka,
- sestavo iztoka,
- velikost reaktorja in
- proizvodnost.

Če poznamo katerekoli tri od njih, lahko direktno izračunamo četrto brez integriranja in težje matematike.

### 5.4.1. Posebne oblike enačb obratovanja za mešani tok

Če poznamo enačbo proizvodnosti, jo vstavimo v eno od enačb od 5.4.1 do 5.4.3 ter izrazimo vse veličine kot koncentracije ali kot presnove. Poglejmo nekaj končnih oblik za enostavne izraze proizvodnosti, pri čemer izhajamo iz  $X_{A0} = 0$  (nepresnovan vtok).

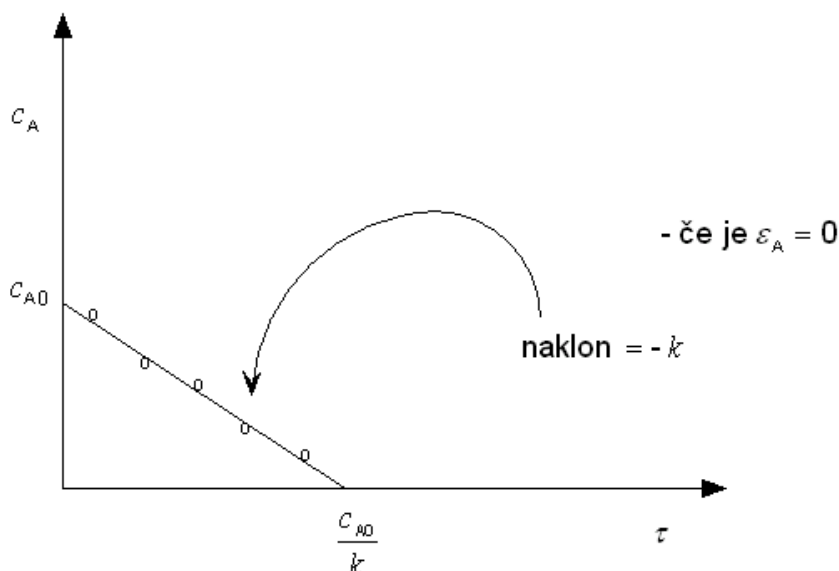
**0. red, homogena:**  $A \rightarrow \dots\dots, \quad -r_A = k$

za katerikoli  $\varepsilon_A \dots\dots$

$$\frac{k \cdot \tau}{c_{A0}} = X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} + \varepsilon_A \cdot c_A}$$

za  $\varepsilon_A = 0 \dots\dots$

$$k \cdot \tau = c_{A0} - c_A$$



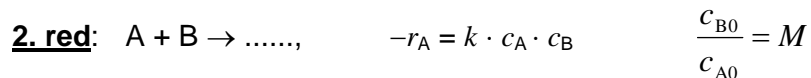
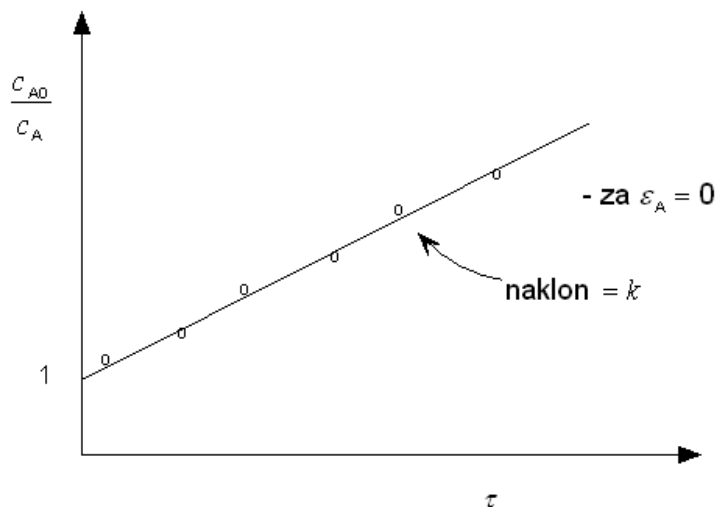
**1. red,**  $A \rightarrow \dots\dots$   $-r_A = k \cdot c_A$

za katerikoli  $\varepsilon_A \dots\dots$

$$k \cdot \tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)}{1 - X_A} = \frac{(c_{A0} - c_A) \cdot c_{A0}}{c_A(c_{A0} + \varepsilon_A \cdot c_A)}$$

za  $\varepsilon_A = 0$  .....

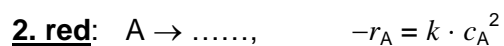
$$k \cdot \tau = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A} \text{ ali } \frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + k \cdot \tau}$$



za katerikoli  $\varepsilon_A$  ... 
$$k \cdot \tau \cdot c_{A0} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^2}{(1 - X_A) \cdot (M - X_A)}$$

za  $\varepsilon_A = 0$  .....

$$k \cdot \tau = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A \cdot c_B}$$

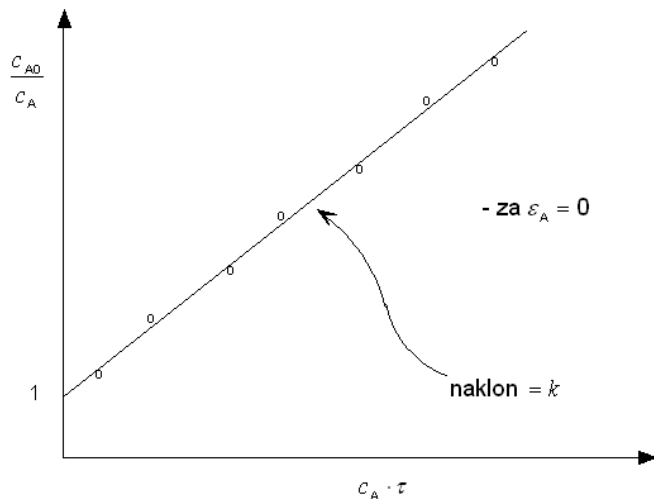


za katerikoli  $\varepsilon_A$  .....

$$k \cdot \tau \cdot c_{A0} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^2}{(1 - X_A)^2} = \frac{(c_{A0} - c_A) \cdot c_{A0}^2}{c_A^2 (c_{A0} + \varepsilon_A \cdot c_A)}$$

samo za  $\varepsilon_A = 0$  .....

$$k \cdot \tau = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A^2} \text{ ali } k \cdot \tau \cdot c_{A0} = \left( \frac{c_{A0}}{c_A} \right)^2 - \frac{c_{A0}}{c_A}$$



$$k \cdot \tau \cdot c_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A}$$

$$k \cdot \tau \cdot c_A = \frac{c_{A0}}{c_A} - 1$$

$$k \cdot \tau \cdot c_A + 1 = \frac{c_{A0}}{c_A}$$

**n-ti red:**  $A \rightarrow \dots$ ,  $-r_A = k \cdot c_A^n$

za katerikoli  $\varepsilon_A$  .....

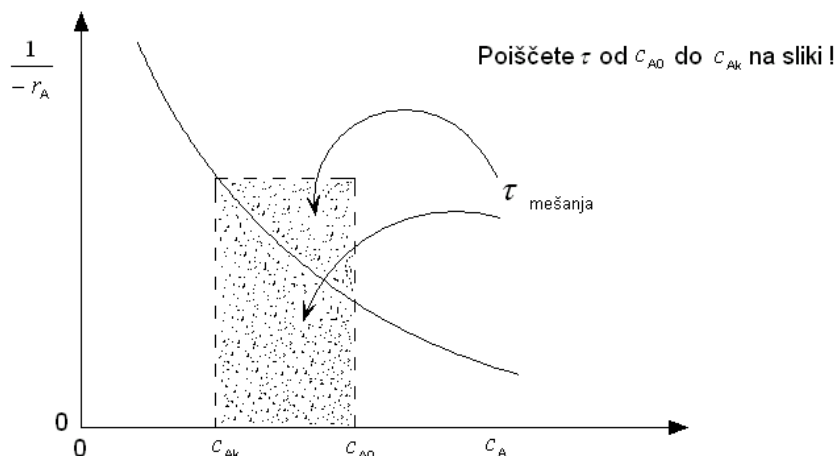
$$k \cdot \tau \cdot c_{A0}^{n-1} = \frac{X_A (1 + \varepsilon_A \cdot X_A)^n}{(1 - X_A)^n} = \frac{c_{A0}^n (c_{A0} - c_A)}{c_A^n (c_{A0} + \varepsilon_A \cdot c_A)}$$

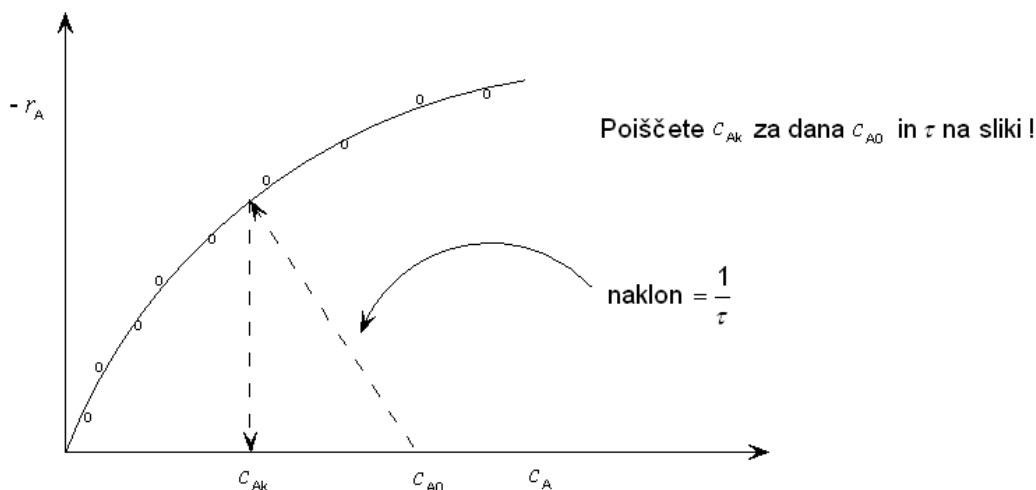
za  $\varepsilon_A = 0$  velja: .....

$$k \cdot \tau = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A^n}$$

### 5.4.2. Pripombe

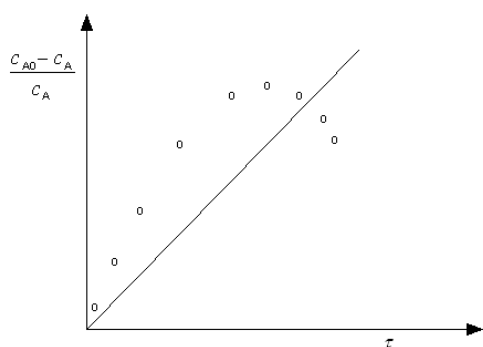
- V stacionarnem stanju dobimo vrednost za proizvodnost direktno iz  $c_{Ak}$ . Ni potrebno integriranje, odvajanje ali grafično iskanje krivulj.
- Celo, če teče v reaktorju več reakcij hkrati, lahko z mešanim tokom ugotovimo proizvodnost vsake od njih, če le poznamo oziroma izmerimo  $c_v$  in  $c_{iz}$  za vsako komponento.
- Pri pretočnih mešalnih reaktorjih se srečamo z različnimi problemi:
  - če imamo na voljo podatke o proizvodnosti in koncentraciji, potem lahko izračunamo:



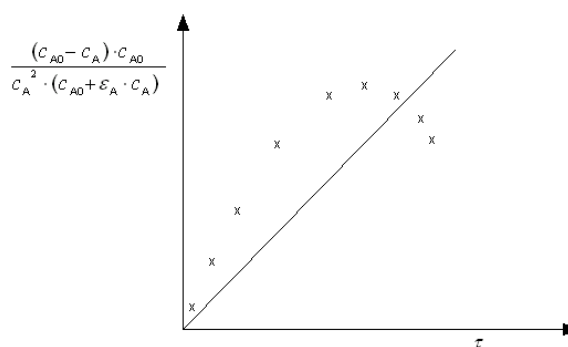


- če poznate enačbo proizvodnosti, lahko določite  $\tau$ ,  $C_{A0}$  ali katerokoli drugo veličino, ki je ne poznate, z enačbo 5.4.1 ali njenimi posebnimi oblikami,
- da preverite enačbo proizvodnosti, narišete primerni diagram in pogledjte, če ste dobili premico:

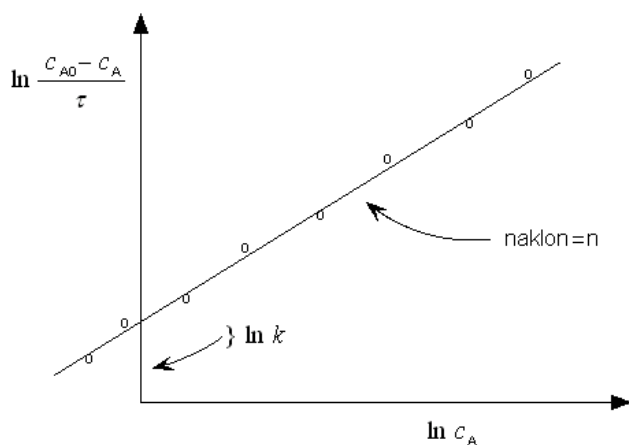
Npr.:



1. red, z  $\varepsilon_A = 0$



2. red, z  $\varepsilon_A \neq 0$



$n$ -ti red, z  $\varepsilon_A = 0$

$$k \cdot \tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} \quad / \cdot C_A^n$$

$$k \cdot \tau \cdot C_A^n = C_{A0} - C_A \quad / : \tau$$

$$k \cdot C_A^n = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau}$$

$$\ln k + n \ln C_A = \ln \frac{C_{A0} - C_A}{\tau}$$

Vedno skušajte prirediti enačbo obratovanja tako, da dobite premico!

d) Vedno, kadar je  $\varepsilon_A = 0$  (za vse tekočinske sisteme in nekatere pline), uporabljamo koncentracije in ne presnove, saj izrazi s presnovo dajejo bolj komplicirane izraze.

**Primer 5.6:**

Vtok 1 L/min vsebuje 0,1 mol/L Aja in 0,01 mol/L Bja. Reaktor ima prostornino 1 L. Snovi reagirajo komplicirano z neznano stehiometrijo. Iztok vsebuje 0,02 mol/L Aja, 0,03 mol/L Bja in 0,04 mol/L Cja. Poiščite proizvodnosti A, B in C! V našem primeru gre za reakcijo v tekočini in  $\varepsilon_A = 0$  !

$$\begin{array}{ll} c_{A0} = 0,1 \text{ mol/L} & c_{Ak} = 0,02 \text{ mol/L} \\ c_{B0} = 0,01 \text{ mol/L} & c_{Bk} = 0,03 \text{ mol/L} \\ c_{C0} = 0 \text{ mol/L} & c_{Ck} = 0,04 \text{ mol/L} \end{array}$$

**Rešitev:**

Iz enačbe 5.4.2 izrazimo:

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}} = \frac{c_{A0} - c_{Ak}}{(-r_A)_k}$$

$$-r_A = \frac{c_{A0} - c_{Ak}}{\frac{V}{\dot{v}}} = \frac{(0,1 - 0,02) \text{ mol} \cdot 1 \cdot \text{L}}{1 \cdot \text{L} \cdot \text{L} \cdot \text{min}} = 0,08 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \quad \text{se porablja !}$$

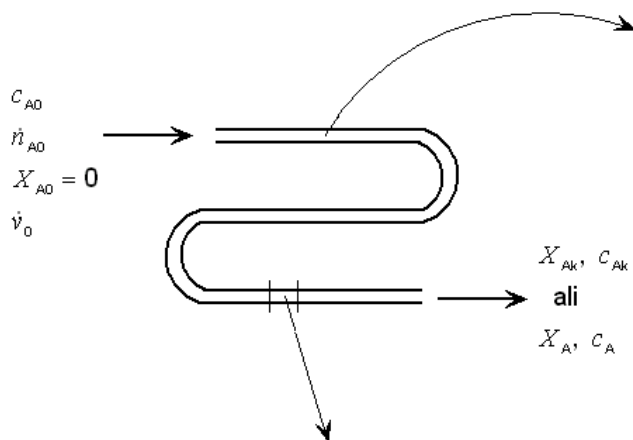
$$-r_B = \frac{c_{B0} - c_{Bk}}{\frac{V}{\dot{v}}} = \frac{0,01 - 0,03}{1} = -0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \quad \Rightarrow \quad r_B = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$$

$$-r_C = \frac{c_{C0} - c_{Ck}}{\frac{V}{\dot{v}}} = \frac{0 - 0,04}{1} = -0,04 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \quad \Rightarrow \quad r_C = 0,04 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$$

} nastajata !

A je torej reaktant, B in C sta produkta!

### 5.5. Cevni reaktor

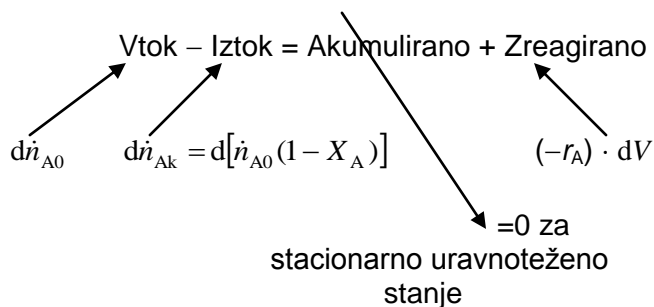


Sestava se spreminja sorazmerno s tokom skozi reaktor. Fluid teče čepasto, brez prehitevanja ali turbolence.

Temu idealu se približajo:

- dolga cev,
- nasuta plast,
- večstopenjska kaskada,
- protitok itd.

Snovno bilanco za katerikoli reaktant A v malem čepu s prostornino dV izrazimo:



$$d\dot{n}_{A0} - d\dot{n}_{Ak} = -r_A \cdot dV$$

$$d\dot{n}_{A0} - d\dot{n}_{A0} + d(\dot{n}_{A0} \cdot X_A) = -r_A \cdot dV$$

$\dot{n}_{A0}$  je konstanten,  $-r_A$  pa je odvisna od presnove na koncu.

$$\dot{n}_{A0} \cdot dX_A = -r_A \cdot dV \quad \Big| \cdot \frac{1}{\dot{n}_{A0} \cdot (-r_A)}$$

Tako je v katerikoli točki reaktorja:

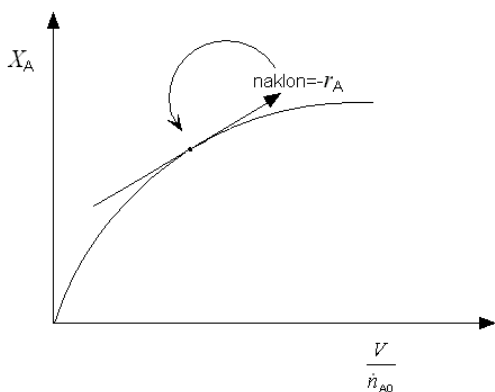
$$\text{za katerikoli } \varepsilon_A \dots \dots \dot{n}_{A0} \cdot dX_A = (-r_A) \cdot dV$$

} (5.5.1.)

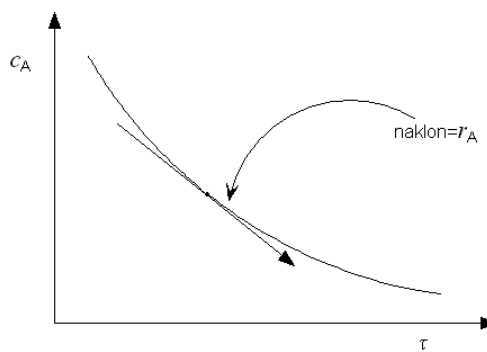
$$\text{samo v primerih } \varepsilon_A = 0 \dots -dc_A = (-r_A) \cdot d\tau$$

Grafični prikaz enačbe:  $\dot{n}_{A0} \cdot dX_A = -r_A \cdot dV \quad \Big/ \cdot \frac{1}{\dot{n}_{A0}}$

$$dX_A = -r_A \cdot \frac{dV}{\dot{n}_{A0}}$$



- za katerikoli  $\epsilon_A$



- za  $\epsilon_A=0$

Za celotni reaktor, za nepresnovan tok  $X_{A0} = 0$ , katerikoli  $\epsilon_A$ , dobimo z integriranjem enačbe 5.5.1 snovno bilanco Aja:

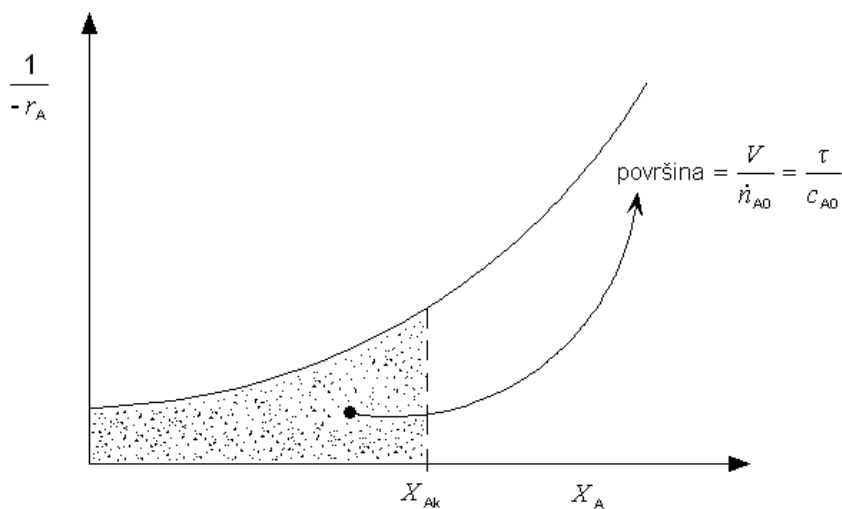
$$\int_0^V \frac{dV}{\dot{n}_{A0}} = \int_0^{X_{Ak}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

$$\frac{1}{\dot{n}_{A0}} \int_0^V dV = \int_0^{X_{Ak}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

$$\frac{V}{\dot{n}_{A0}} = \int_0^{X_{Ak}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad | \cdot c_{A0}$$

(5.5.2)

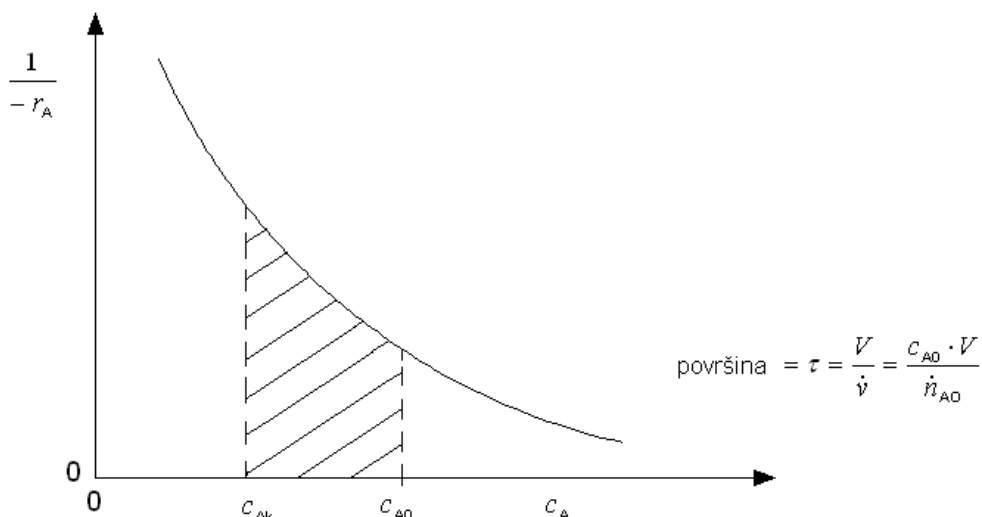
$$\tau = \frac{c_{A0} \cdot V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{V}{\dot{v}} = c_{A0} \int_0^{X_{Ak}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$





Za posebni primer z  $\varepsilon_A = 0$  (vse tekočine in nekateri plini) lahko zapišemo:

$$\tau = \frac{c_{A0} \cdot V}{\dot{n}_{A0}} = \frac{V}{\dot{v}} = \int_{c_A}^{c_{A0}} \frac{dc_A}{(-r_A)} \quad (5.5.3.)$$



Navedene enačbe in slike povezujejo:

- sestavo vtoka,
- sestavo iztoka,
- velikost reaktorja in
- proizvodnost.

Če poznamo katerekoli tri od njih, lahko vedno določimo četrto. Če poznamo enačbo proizvodnosti, potem lahko integral določimo direktno, sicer pa moramo uporabiti grafične postopke (poiščemo površine pod krivuljami).

### 5.5.1. Integrirane oblike za cevni reaktor

V enačbo 5.5.2 vstavimo enačbo proizvodnosti in jo integriramo. V nadaljevanju bo prikazanih nekaj enostavnih integriranih oblik.

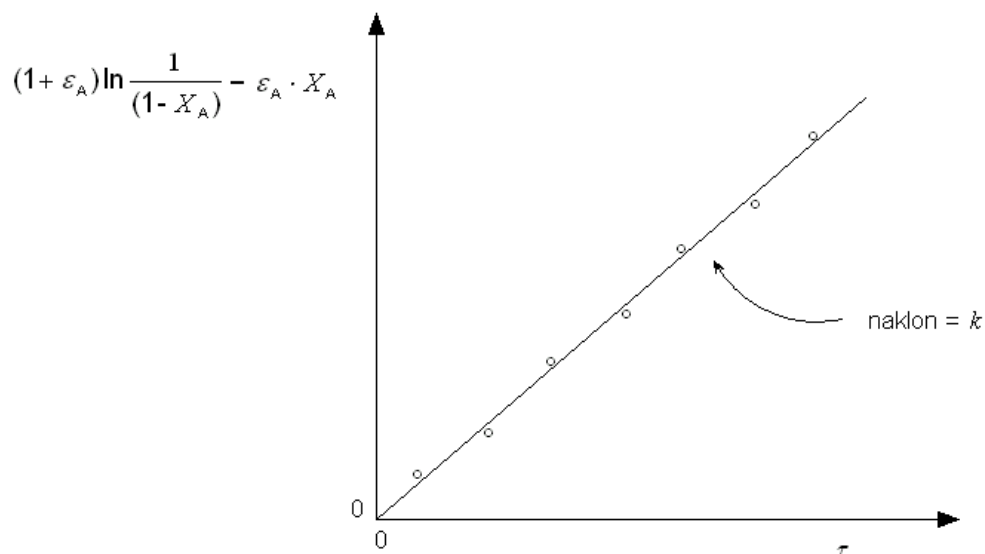
**0. red, homogena:**  $A \rightarrow \dots, \quad -r_A = k$

za katerikoli  $\varepsilon_A$  .....  $\frac{k \cdot \tau}{c_{A0}} = X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} + \varepsilon_A \cdot c_A}$

**1. red:**  $A \rightarrow \dots, \quad -r_A = k \cdot c_A$

za  $\varepsilon_A \neq 0$  .....  $k \cdot \tau = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{(1 - X_A)} - \varepsilon_A \cdot X_A$

za  $\varepsilon_A = 0$  .....  $k \cdot \tau = \ln \frac{1}{(1 - X_A)} = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$



**2. red:**  $2 A \rightarrow \dots, -r_A = k \cdot c_A^2$  oziroma  
 $A + B \rightarrow \dots, -r_A = k \cdot c_A \cdot c_B$  pri  $c_{B0} = c_{A0}$

za  $\varepsilon_A \neq 0$  ....  $k \cdot \tau \cdot c_{A0} = 2 \cdot \varepsilon_A (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 \cdot X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A}$

za  $\varepsilon_A = 0$  ....  $k \cdot \tau \cdot c_{A0} = \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_A}$  ali  $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k \cdot \tau$

### 5.5.2. Pripombe

a) Izrazi za proizvodnost, ki tu niso naštet, dajejo:

- za  $\varepsilon_A \neq 0$  pri integriranju zelo komplicirane izraze, ki so pretežki za rabo,
- za  $\varepsilon_A = 0$  enake izraze kot diskontinuirni reaktor, le da je  $\tau$ , ki ga uporabljamo tukaj, zamenjan pri diskontinuirnem z  $t$ .

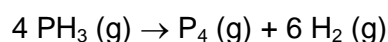
b) Zaradi enostavnejše algebre uporabljajte pri  $\varepsilon_A \neq 0$  vedno le  $X_A$  in ne  $c_A$ ! Za  $\varepsilon_A = 0$  lahko uporabljate oba načina, čeprav nekateri raje uporabljajo  $c_A$ !

c) Bivalni čas  $t$  ne nastopa v enačbah za čepasti tok. Primerno merilo za čas ali zmogljivost obratovanja je v tem primeru polnilni čas  $\tau$ . Uporabljajte to

veličino ali sorodno veličino  $\frac{V}{\dot{n}_{A0}}$  !

#### **Primer 5.7:**

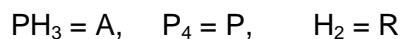
Homogena plinska reakcija razpadanja fosfina teče pri 920 K, v cevnem reaktorju, po naslednji reakciji:



$$-r_{\text{PH}_3} = (10 \text{ h}^{-1}) \cdot c_{\text{PH}_3}$$

Kako velik naj bo cevni reaktor pri tej temperaturi in tlaku 4,6 bar, da bo  $X_A = 80\%$  pri vtoku 1,8 kmol/h čistega fosfina?

*Predpostavimo:*



**Rešitev:**

*Reakcija je 1. reda, plinska, s spremenljivo prostornino, enosmerna!*

za  $\varepsilon_A \neq 0$  velja:  $k \cdot \tau = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{(1 - X_A)} - \varepsilon_A \cdot X_A$

$$X_A = 0,8$$

$$T = 920 \text{ K}$$

$$\pi = 4,6 \text{ bar}$$

$$\dot{n}_{A0} = 1,8 \text{ kmol/h}$$

$$V = ?$$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = \frac{7 - 4}{4} = 0,75$$

$$X_A = 0 \quad 4 \text{ A} + 0 \text{ P} + 0 \text{ R} = 4$$

$$X_A = 1 \quad 0 \text{ A} + 1 \text{ P} + 6 \text{ R} = 7$$

*Iz enačbe proizvodnosti dobimo  $k = 10 \text{ h}^{-1}$ .*

$$k \cdot \tau = (1 + 0,75) \ln \frac{1}{1 - 0,8} - 0,75 \cdot 0,8 = 1,75 \ln \frac{1}{0,2} - 0,6$$

$$k \cdot \tau = 2,2165$$

$$\tau = \frac{2,2165 \text{ h}}{10} = 0,22165 \text{ h}$$

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}} = \frac{c_{A0} \cdot V}{\dot{n}_{A0}}$$

$$V = \frac{\tau \cdot \dot{n}_{A0}}{c_{A0}} = \frac{0,22165 \text{ h} \cdot 1800 \text{ mol h}}{0,0615 \text{ mol h}} = 6487 \text{ L} = 6,5 \text{ m}^3$$

**Za idealne pline velja:**

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$$

$$c_{A0} = \frac{p_{A0}}{R \cdot T} = \frac{4,6 \text{ bar mol K}}{0,0813 \text{ L bar 920 K}} = 0,0615 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

## 5.6. Zaključek

Ker sta kemijska reakcija in reaktor, kot procesna enota v katerem le-ta poteka, jedri vsakega kemijskega procesa, smo podrobneje spoznali lastnosti tako reakcij kot reaktorjev. V poglavju so predstavljene tri vrste idealnih reaktorjev (šaržni, mešalni pretočni in cevni reaktor) v katerih lahko opazujemo potek različnih reakcij ter njihovo kinetiko. Podane so značilnosti mešanega in čepastega toka ter snovna bilanca za določeno vrsto reaktorja. Predstavljene so različne metode za določanje proizvodnosti (diferencialna in integralna) in s tem možnost določanja te veličine iz praktičnih podatkov.

V poglavju ni zajeta predpriprava surovin oziroma reaktantov, zato si mora to znanje študent pridobiti sam iz ustrezne literature, prejšnjih poglavij oziroma prejšnjih let študija. Teorija, ki je predstavljena, je osnova za načrtovanje reaktorjev, kar pomeni, da so razjasnjeni osnovni pojmi s področja kemijske reakcijske tehnike, praktična znanja pa si tehnolog seveda pridobi s prakso.

## 5.7. Literatura

- Glavič P., Kemijska reakcijska tehnika, Zbrano gradivo, Visoka tehniška šola Maribor, Maribor, 1980.
- Ignatowicz E., Kemijska tehnika, Jutro, Ljubljana, 1996.
- Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering, J. Wiley, New York, 1972.
- Levenspiel O., The Chemical Reactor Minibook, Chemical Engineering Department, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1979.
- Robinson W. R., Odom J. D., Holtzclaw H. F. Jr., General Chemistry, Tenth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston, 1997.

## Preverjanje znanja

1. Kaj obravnava kemijska reakcijska tehnika?
2. Kako razdelimo kemijske reakcije glede na vrsto in število prisotnih faz?
3. Kako razdelimo kemijske reakcije glede na način poteka?
4. Kako razdelimo reaktorje glede na način obratovanja ?
5. Kdaj uporabljamo neprekinjen in kdaj prekinjen način obratovanja?
6. Kako določimo iz kakšnega materiala bo grajen reaktor?
7. Kdo določa sposobnost in velikost reaktorja?
8. Kako je definirana enačba proizvodnosti?
9. Kako vpliva temperatura na proizvodnost?
10. Kaj podaja Arrheniusov zakon?
11. Kako vpliva sestava na proizvodnost?
12. Kako določimo red reakcije?
13. Naštejte glavne značilnosti diskontinuiranih reaktorjev!
14. Naštejte glavne značilnosti kontinuiranih reaktorjev!
15. Kaj je polnilni čas in kaj bivalni čas ? Kako sta definirana?
16. Kako izrazimo enačbo snovne bilance za šaržni, mešalni reaktor?
17. Kateri dve metodi lahko uporabimo za določanje proizvodnosti?
18. Opišite princip diferencialne metode in integralne metode!
19. Kako izrazimo enačbo snovne bilance za mešalni pretočni reaktor?
20. Kaj je značilno za mešalni pretočni reaktor?
21. Kaj je značilno za čepasti tok?
22. V katerih reaktorjih se pojavi čepasti tok?

**Naloge za utrjevanje snovi (aktivno delo med predavanji in doma):****Podpoglavje 5.2:** Enofazni kemijski reaktorji**1. Naloga:** Krekiranje n-nonana.

Pri  $T = 1100$  K je kreiranje (razpad v manjše molekule) 20 krat hitrejše kot pri  $T = 1000$  K. Izračunajte aktivacijsko energijo te reakcije!

(Rezultat:  $E = 274$  kJ/mol)

**2. Naloga:**

V laboratoriju smo pri izvedbi neke reakcije določili naslednje vrednosti konstante proizvodnosti:

$k / \left( \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{h}} \right)$	150	160	230	295	370
$t / ^\circ\text{C}$	13	16	22	24	28

Določite aktivacijsko energijo reakcije!

(Rezultat:  $E = 40$  kJ/mol)

**3. Naloga:**

V enofaznem izotermnem pretočnem reaktorju teče reakcija v stacionarnem stanju pri konstantnem tlaku. Plinski tok A vteka v reaktor s koncentracijo  $c_{A0} = 100$  mmol/L. Reakcija je naslednja:

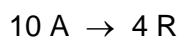


Presnova  $X_A = 60$  %. Izračunajte končno koncentracijo  $c_A$  !

(Rezultat:  $c_A = 40$  mmol/L)

**4. Naloga:**

V enofazni pretočni reaktor s konstantnim tlakom in temperaturo vteka vodna raztopina A s koncentracijo  $c_{A0} = 100$  mmol/L. Reakcija je naslednja:



Končna koncentracija A je  $c_A = 50$  mmol/L. Izračunajte  $X_A$  !

(Rezultat:  $X_A = 0,5$ )

**Podpoglavje 5.3:** Diskontinuirni reaktor**5. Naloga:**

Vodna raztopina A s koncentracijo  $c_{A0} = 1$  mol/L reagira v diskontinuirnem reaktorju v produkt P s stehiometrijo  $A \rightarrow P$ . Zaslujemo koncentracijo A v reaktorju v odvisnosti od časa.

$t/\text{min}$	0	5	17	40
$c_A / (\text{mol}/\text{m}^3)$	1000	600	180	18

Poiščite enačbo proizvodnosti in  $-r_A$  pri  $c_A = 180 \text{ mol}/\text{m}^3$  ! Rešitev poiščite grafično z integralno metodo.

**(Rezultat:  $-r_A = 18 \text{ mmol}/(\text{min}\cdot\text{L})$ )**

### 6. Naloga:

Za reakcijo iz prejšnje naloge poiščite čas, ki je potreben za 70 % presnovo snovi s koncentracijo  $c_{A0} = 600 \text{ mol}/\text{m}^3$  v diskontinuirnem reaktorju. Na potek reakcije vpliva samo

$c_A$ .

**(Rezultat:  $t = 12 \text{ min}$ )**

### 7. Naloga:

V vodni raztopini teče reakcija  $A \rightarrow P$ . V diskontinuirnem reaktorju se koncentracija A zniža od  $c_{A0} = 2,03 \text{ mol}/\text{L}$  na  $c_A = 1,97 \text{ mol}/\text{L}$  v eni minuti. Poiščite enačbo proizvodnosti za to reakcijo, če je kinetika 1. reda glede na A!

**(Rezultat:  $-r_A = 0,03 (\text{min}^{-1}) \cdot c_A (\text{mol}/\text{L})$ )**

### 8. Naloga:

Presnova tekočega A teče v prisotnosti homogenega katalizatorja določene koncentracije pri naslednjih proizvodnostih:

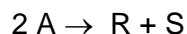
$c_A / (\text{mol}/\text{L})$	1	2	4	6	7	9	12
$-r_A / (\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h}))$	0,06	0,1	0,25	1,0	2,0	1,0	0,5

Proizvodnost določa samo  $c_A$ . Načrtujemo, da bi izvajali to reakcijo v diskontinuirnem reaktorju z enako koncentracijo katalizatorja kot pri gornjih poskusih. Ugotovite čas, ki je potreben, da se koncentracija A zniža od  $c_{A0} = 10 \text{ mol}/\text{L}$  na  $c_A = 2 \text{ mol}/\text{L}$  !

**(Rezultat:  $t \cong 21 \text{ h}$ )**

### 9. Naloga:

Izračunajte koncentracijo tekočega ključnega reaktanta A v šaržnem mešalnem reaktorju po 6 urah poteka reakcije s stehiometrijo:

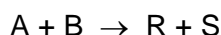


Izraz za proizvodnost je:  $-r_A = 0,5 \cdot c_A^2 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{h}} \right]$ ,  $c_{A0} = 1 \text{ mol}/\text{L}$ .

**(Rezultat:  $c_A = 0,25 \text{ mol}/\text{L}$ )**

### 10. Naloga:

Tekoča A in B reagirata v šaržnem mešalnem reaktorju. Izrazite enačbo proizvodnosti, iz katere bo razvidna kinetika reakcije, če imamo naslednje podatke:



$t / \text{min}$	0	20	40	90
$c_A / (\text{mol}/\text{m}^3)$	1000	333	200	100

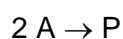
Predpostavimo, da je  $c_{A0} = c_{B0}$  in da je reakcija 2. reda.

**(Rezultat:  $-r_A = 0,1 \text{ (L/(mol}\cdot\text{min))} \cdot c_A \text{ (mol/L)} \cdot c_B \text{ (mol/L)}$ )**

#### Podpoglavje 5.4: Mešalni pretočni reaktor

##### 11. Naloga:

Vodna raztopina z reaktantom A s  $c_{A0} = 1 \text{ mol/L}$  teče v mešalni pretočni reaktor s prostornino  $V = 2 \text{ L}$ . Snov reagira na naslednji način:



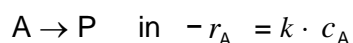
$$-r_A = 0,05 \cdot c_A^2 \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right]$$

Poiščite prostorninski vtok  $\dot{v}$  v L/min, ki bo dajal iztočno koncentracijo  $c_{Ak} = 0,5 \text{ mol/L}$ !

**(Rezultat:  $\dot{v} = 3 \text{ L/min}$ )**

##### 12. Naloga:

Sedanja velikost mešalnega pretočnega reaktorja daje 50 % presnovo vodne raztopine reaktanta A. Reaktor nameravamo zamenjati s štirikrat večjim pri nespremenjeni sestavi in hitrosti vtoka. Kakšna bo bodoča presnova, če je reakcija naslednja:



**(Rezultat:  $X_A' = 0,8$ )**

##### 13. Naloga:

Reaktant A razpada v vodni raztopini v prisotnosti stalne koncentracije encima v produkt P z naslednjo proizvodnostjo:

$c_A / (\text{mol/L})$	1	2	3	4	5	6	8	10
$-r_A / (\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min}))$	1	2	3	4	4,7	4,9	5	5

Na proizvodnost vpliva samo  $c_A$ . Na reakcijo želimo vplivati pri enaki koncentraciji encima. Poiščite prostorninski vtok, ki bo dajal v 250 L mešalnem pretočnem reaktorju 80 % presnovo pri vtočni koncentraciji  $c_{A0} = 10 \text{ mol/L}$ .

**(Rezultat:  $\dot{v} = 62,5 \text{ L/min}$ )**

**14. Naloga:**

Za vodno raztopino z nekim reaktantom A, določite prostornino mešalnega pretočnega reaktorja, ki je potrebna za  $X_A = 96\%$  z vtokom  $\dot{v} = 40$  L/min in  $c_{A0} = 100$  mmol/L. Proizvodnost je odvisna samo od  $c_A$ . Enačba proizvodnosti je:

$$-r_A = 22,2 \text{ (min}^{-1}\text{)} \cdot c_A$$

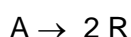
(Rezultat:  $V = 43$  L)

**15. Naloga:**

Plinsko mešanico čistega A napajamo v mešalni pretočni reaktor. Začetna koncentracija  $c_{A0} = 500$  mmol/L, pretok  $\dot{n}_{A0} = 9$  mol/min. Presnova  $X_A = 66,7\%$ . Kinetiko predstavimo z enačbo proizvodnosti, ki je naslednja:

$$-r_A = 0,6 \text{ (min}^{-1}\text{)} \cdot c_A$$

Stehiometrija reakcije je:



Najdite velikost reaktorja v katerem dosežete omenjeno presnovo!

(Rezultat:  $V = 100$  L)

**Podpoglavje 5.5:** Cevni reaktor**16. Naloga:**

Vodna raztopina reaktanta A s  $c_{A0} = 1000$  mmol/L vteka v cevni reaktor s prostornino  $V = 24$  cm<sup>3</sup>. Tam reagira  $A \rightarrow P$ . Iztočno koncentracijo merimo pri različnih vtokih. Določite enačbo proizvodnosti in izračunajte proizvodnost pri  $c_A = 400$  mmol/L iz naslednjih podatkov:

$\dot{v}$ /(cm <sup>3</sup> /s)	1	6	24
$X_A$	0,96	0,8	0,5

(Rezultat:  $-r_A = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$ )

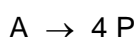
**17. Naloga:**

Ugotovite prostornino cevnega reaktorja, za reakcijo iz prejšnje naloge, s katerim bomo lahko znižali koncentracijo vodne raztopine A od  $c_{A0} = 1$  mol/L, pri vtoku  $\dot{v} = 2$  L/s, na  $c_A = 0,2$  mol/L v iztoku!

(Rezultat:  $V = 8$  L)

**18. Naloga:**

Kolikokrat večji mora biti cevni reaktor za predelovanje čistega, plinastega vtoka snovi A, da se bo presnova reaktanta dvignila od 1/3 do 2/3? Kinetika reakcije je naslednja:





$$-r_A = k \cdot c_A$$

Predpostavimo, da sta pretoka v obeh primerih enaka, tj.  $\dot{v}_1 = \dot{v}_2 = \dot{v}$ .

**(Rezultat: 3,85 krat)**

### **19. Naloga:**

Tekoči reaktant A pretvorimo v produkt pri naslednjih znanih proizvodnostih:

$c_A$ /(mol/L)	1	2	4	6	8	10
$-r_A$ /(mol/(L·min))	0,05	0,1	0,2	0,33	0,25	0,125

Določite prostornino cevnega pretočnega reaktorja potrebnega za  $X_A = 20\%$ , če je  $\dot{v} = 10$  L/min in  $c_{A0} = 10$  mol/L!

**(Rezultat:  $V = 115$  L)**



## 6. INTEGRACIJSKA NALOGA

### 6.1. Uvod

Najpomembnejši del procesne sinteze obsega vzajemno načrtovanje zaporedja kemijskih reakcij in separacij, kot **glavnih operacij**, kar bi naj po ustrezni izbiri omogočilo ekonomične procese. K takemu skeletu procesne sinteze dodamo **pomožne operacije**, s katerimi zaključimo procesno shemo. Pomožne operacije so:

- gretje,
- hlajenje,
- komprimiranje,
- ekspaniranje,
- drobljenje, mletje,
- granuliranje ipd.,

torej operacije, potrebne, da snovni tokovi dosežejo pogoje, zahtevane v osnovni nalogi, podani z reakcijo in separacijo. Takšne pomožne operacije so potrebne in so lahko dokaj drage in zato lahko zelo zmanjšajo **ekonomski potencial**. Na srečo te stroške pogosto zmanjšamo z ustrezno integracijo procesnih operacij in tako zmanjšamo porabo dragocene energije, ki je potrebna za potek oziroma obratovanje procesa.

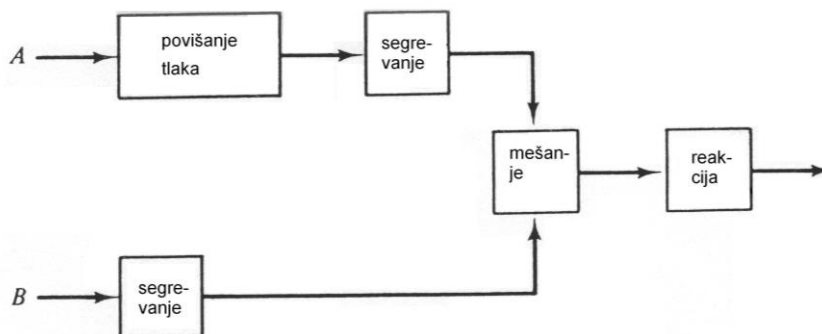
Mnogo principov, ki smo jih spoznali v prejšnjih poglavjih, je razvitih z željo po učinkoviti porabi energije. Npr. zmanjšanje porabe topila z uvedbo protitočne ekstrakcije, je povezano z zmanjšanjem energetske porabe. Podobno je s hevristiko, ki smo jo srečali pri destilacijski separaciji, npr. zgodnje odstranjevanje komponente z nizkim vreliščem v destilatu in take, ki je veliko, v destilacijskem ostanku. S takimi pristopi znatno zmanjšamo porabo energije za uparjevanje v vrelniku in kondenzacijo destilata.

### 6.2. Pomožne operacije

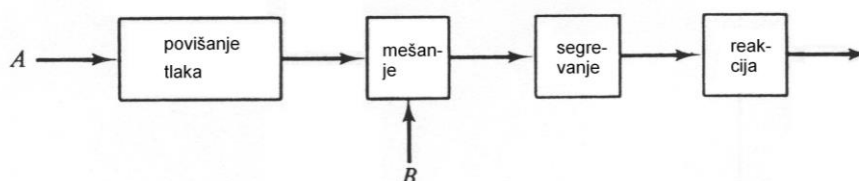
Kemijske reakcije in separacijske operacije so osnovne oziroma glavne operacije, vse druge, katerih namen je obdelava nekih snovi, pa so pomožne. Osnovne operacije ponavadi potrebujejo predhodno pripravo surovine, preden poteče sam proces. Npr. pridobivanje magnetita iz železove rude z magnetno separacijo. Dokler ruda ni primerno zmleta (zaradi trdne vezi med magnetitom in kremenom), delcev magnetita iz jalovine z magnetno separacijo ni mogoče izvléči. Prah, ki ga tako pridobijo, je prefin, zato ga morajo granulirati, da dosežejo zahtevane mehanske lastnosti za predelavo v pečeh. Obe operaciji, drobljenje (manjšanje velikosti delcev) in granuliranje (večanje velikosti delcev), sta pomožni, ker služita obdelavi snovi za osnovno separacijsko operacijo. V vsakem procesu so prisotne pomožne operacije, ki predstavljajo pomemben in pogosto kritičen del procesa.

Slika 6.1 prikazuje zaporedje, kako je mogoče z ustrezno integracijo pomožnih operacij racionalizirati začetno procesno shemo. Najprej pogledjmo začetno zamišljeno zaporedje operacij. Tok A povišamo tlak in ga nato segrejemo preden se zmeša s prav tako segretim tokom B. V procesu sta torej potrebna dva grelnika. Enostavnejša shema pa vsebuje le en grelnik, ki ga uporabimo, ko sta tokova že pomešana. Nadaljnja racionalizacija je izbira ustrezne opreme, ki združi dve ali več operacij, npr. parno greti mešalni reaktor združuje mešanje, gretje in reakcijo. Tako se osnovna shema petih nalog skrči v shemo dveh procesnih enot: črpalke in reaktorja.

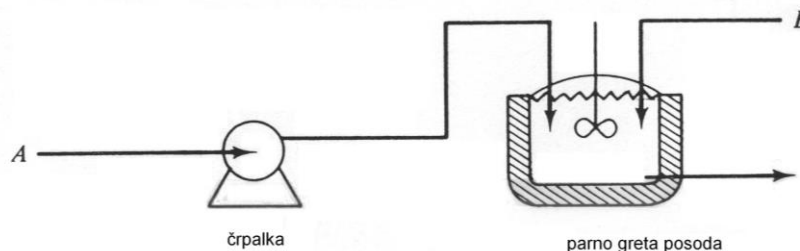
Začetno zaporedje



Poenostavljeno, vendar enakovredno



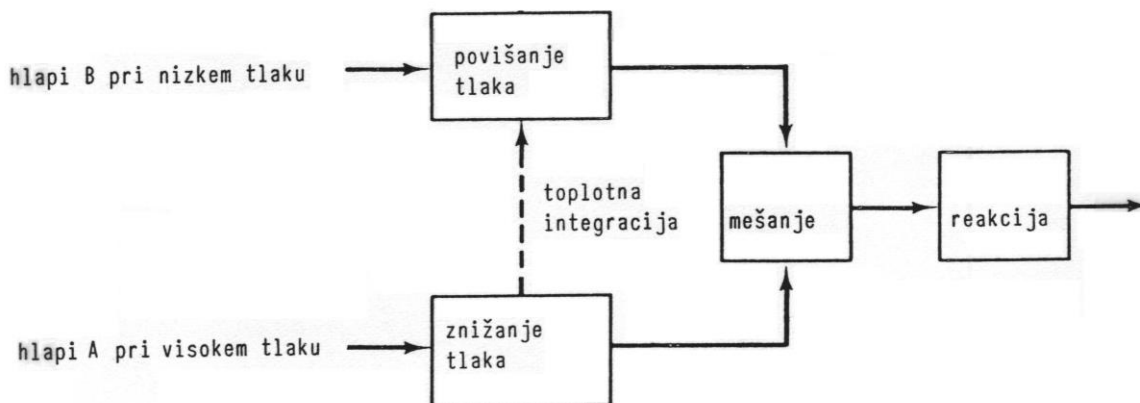
Izbira opreme



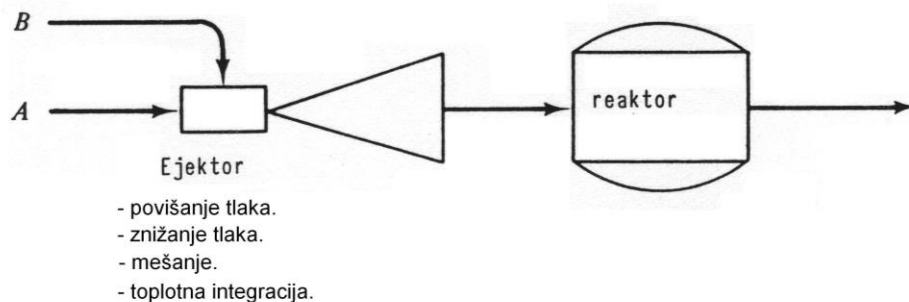
**Slika 6.1:** Vzpostavne integracijske naloge in izbira opreme. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Drugi primer, kjer ponovno opazujemo kombinacije nalog in procesnih enot prikazuje slika 6.2. Hlape B je potrebno komprimirati, hlape A pa dekomprimirati preden jih zmešamo in vodimo v reaktor. Ker se pri komprimiranju energija porablja in pri ekspanziji sprošča, bi lahko ti dve operaciji integrirali in tako znižali porabo pogonskega sredstva. Koncept vzajemne izbire opreme in kombiniranja nalog privede do uporabe ejektorja. Enostopenjski ejektor lahko hkrati izvede štiri naloge: energetsko integracijo, znižanje tlaka hlapom A, zvišanje tlaka hlapom B in mešanje obeh komponent. Ejektor je naprava, ki jo poganja visokotlačni fluid velike hitrosti. Pri tem ta fluid črpa drugega, ki ga pri tem komprimira, sam pa delno ekspandira. Pri tem se energija, sproščena pri ekspanziji, neposredno porabi za komprimiranje drugega fluida. Tak proces imenujemo energetsko integriran proces. Prihranki energije so lahko znatni.

## a) zaporedje operacij



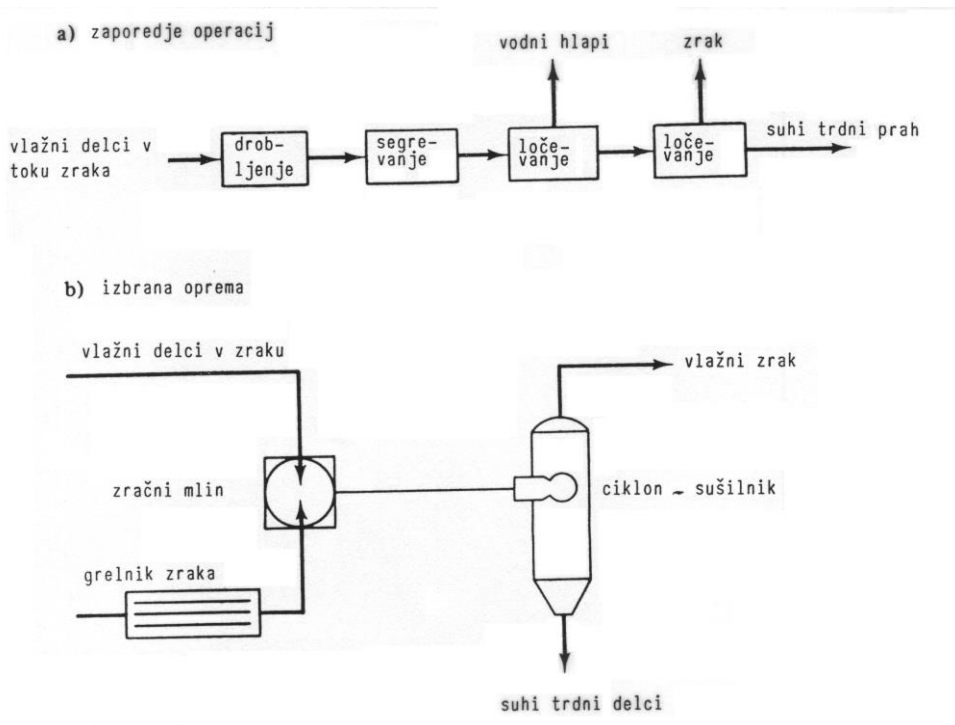
## b) izbrana oprema - ejektor in reaktor



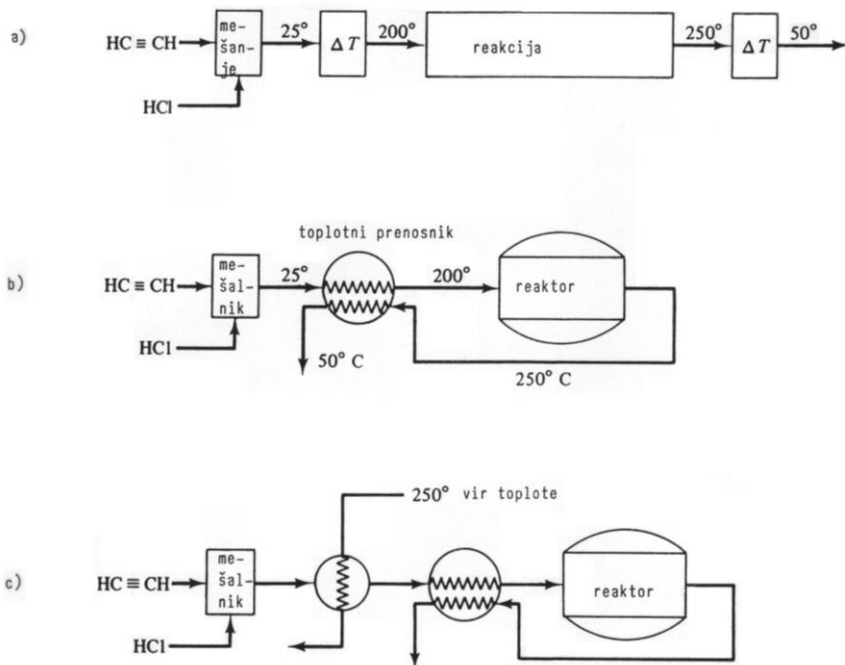
**Slika 6.2:** Integracijska naloga in izbira opreme. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Nadaljni primer zaporedja nalog (sl. 6.3) je mletje mokre soli, gretje, odstranitev vode in končno lovljenje finih delcev. Ena od možnih rešitev je mletje v zračno gretem mlinu in lovljenje prahu v zaporedno vezanem ciklonu.

Navadno načrtujemo integracijo le za stacionarne pogoje. Pri zagonu oziroma zaustavitvi nekega procesa pa se srečamo z dodatnimi problemi. Na sliki 6.4 je prikazano zaporedje nalog oziroma operacij pri proizvodnji vinil klorida iz etina in vodikovega klorida. Reakcija je eksotermna in ne poteka zadovoljivo pod temperaturo  $180^{\circ}\text{C}$ . Zato je potrebno vtočno mešanico pregreti. Ob zagonu reaktante v posebnem toplotnem prenosniku najprej segrejemo na  $200^{\circ}\text{C}$ . Ko reakcija normalno poteka, sproščeno reakcijsko entalpijo izkoristimo za predgrevanje reaktorskega vtoka. Iztok ima temperaturo  $250^{\circ}\text{C}$  in ga je potrebno ohladiti na  $50^{\circ}\text{C}$ . To segrevanje in ohlajanje se lahko vrši v enostopenjskem toplotnem prenosniku. Torej bi dodatni zunanji vir toplote potrebovali samo v primeru zagona, pri katerem moramo doseči temperaturo nad  $180^{\circ}\text{C}$ . Ko se v procesu vzpostavi stacionarno stanje, zunanji vir (dodatni toplotni prenosnik) ni več potreben.



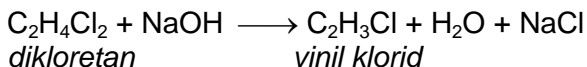
**Slika 6.3:** Integracijska naloga pri obdelavi mokre soli. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).



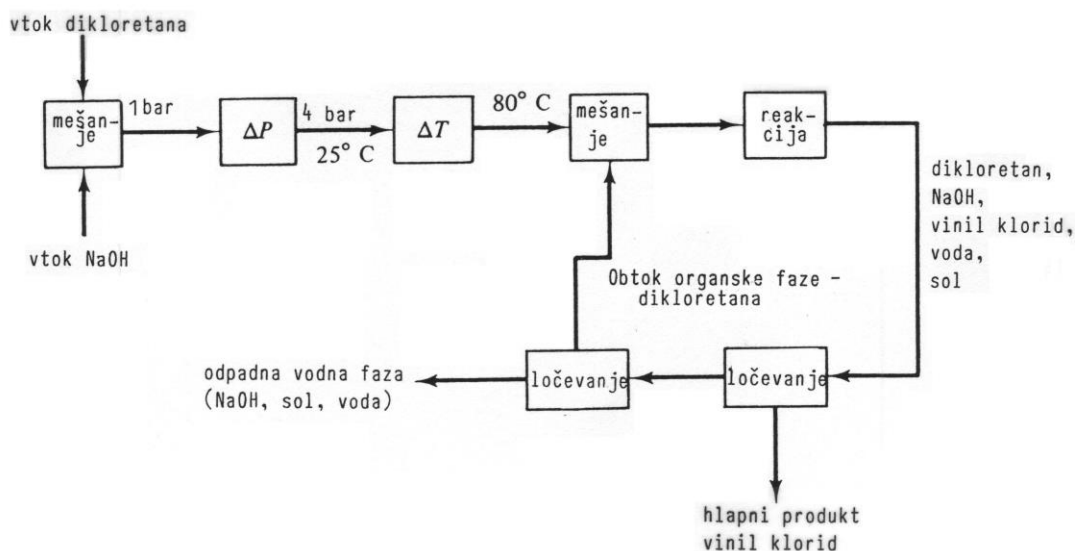
**Slika 6.4:** Pridobivanje vinil klorida iz etina.  
 a) Začetno zaporedje operacij. b) Integracijska naloga ob uporabi toplotnega prenosnika pri stacionarnem obratovanju. c) Oprema za integracijsko nalogo pri zagonu.

**Primer 6.1:** Pridobivanje vinil klorida.

Slika 6.5 prikazuje zaporedje, ki je potrebno za potek reakcije pri proizvodnji vinil klorida iz dikloretana in NaOH:



Reakcija poteka med reaktantoma, ki sta v tekoči fazi, pri čemer nastaneta hlapna in tekoča produkta in sol, ki je v tekoči fazi netopna. Organska in vodna faza sta zmerno topni med seboj. Reakcija poteka pri tlaku 4 bar in temperaturi 80 °C.



**Slika 6.5:** Integracijska naloga in zaporedje procesnih operacij pri proizvodnji vinil klorida. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

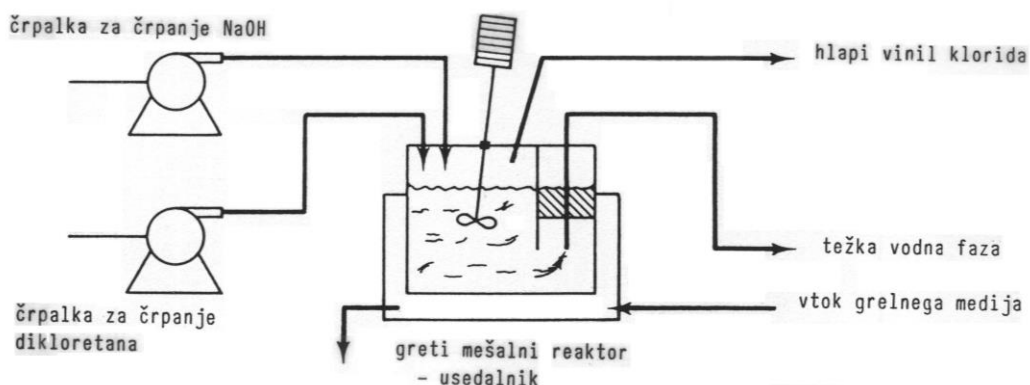
Osnovni problem je reševanje zaporedja operacij:

- reakcije med dvema tekočima fazama,
- ločevanja sistema hlapi-tekočina,
- ločevanja sistema tekočina-tekočina.

Najprimerneje je, da poteka reakcija v mešalnem reaktorju, zadovoljivo ločitev hlapov od tekočine lahko prav tako dosežemo v mešalnem reaktorju, ločevanje sistema tekočina-tekočina pa naj poteka v usedalniku. Mešanje in segrevanje se prav tako vrši v mešalni reakcijski posodi. Ker v reaktorju ne moremo doseči spremembe tlaka, dodamo črpalko, ki poveča tlak tekočini. Sočasno se pri črpanju vrši mešanje tekočin. Vendar pa zaradi narave snovi in primernejšega obratovanja uporabimo ločeno eno črpalko za NaOH in drugo za dikloretan, mešalno nalogo pa izvedemo v mešalnem reaktorju. Shema procesne aparature prikazuje slika 6.6.

Dve črpalki črpata reaktante v mešalni reaktor s pregrado in plaščem. Grelni fluid se pretaka skozi plašč s katerim izvajamo grelno nalogo. Hlape vinil klorida odvezujemo na vrhu reaktorja. Reakcija med tekočinama poteka v reakcijski posodi v območju močnega mešanja, v predelu, kjer je pregrada pa se ločita organska in vodna faza. Vodno fazo odvezujemo v pregradnem predelu. Obtok nezreagirane dikloretana dosežemo tako, da

preprečimo odtok organske faze iz reaktorja. V industriji se takšni večnamenski reaktorji zelo pogosto uporabljajo.



**Slika 6.6:** Izbira opreme pri proizvodnji vinil klorida. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

### 6.3. Energetska bilanca

Na tej stopnji procesnega načrtovanja bomo spoznali energetske spremembe, ki se pojavljajo pri spreminjanju stanja snovi, njihovih kemijskih struktur, sestave, faze, temperature itd. Te spremembe nastajajo pri dodajanju ali odvzemanju energije, kar lahko predstavlja znatne stroške. Nekaj tipičnih stroškov za gretje in hlajenje je navedenih v preglednici 6.1. Čeprav se stroški spreminjajo v odvisnosti od kraja in časa, bomo opazovali njihov vpliv pri reševanju problemov.

**Preglednica 6.1:** Značilne cene energentov pri ohlajevanju in segrevanju sistemov (v ZDA v letu 1973).

USD/10 <sup>6</sup> kJ	
<b>Segrevanje</b>	
Naravni plin	0,65
Premog	0,32
Električna energija	2,7
<b>Ohlajevanje</b>	
Hladilna voda (10 °C)	1,5
Hladivo (1 °C)	1,8
Hladivo (-18 °C)	3,0
Hladivo (-26 °C)	4,0

Najprimernejša veličina za opisovanje energijskih sprememb je **entalpija**,  $H$  (specifična entalpija v J/kg ali molska entalpija v J/mol). Energija je shranjena v kemijskih vezeh, ki povezujejo molekule z intermolekularnimi silami. Tekom neke operacije, ko snov spreminja



obliko, se spreminja tudi entalpija. Če izračunamo spremembo entalpije, lahko ocenimo množino toplote, ki se je sprostila ali porabila pri spremembi snovi. Entalpija je ekvivalentna toploti absorbirani pri stalnem tlaku, če razen prostorninskega dela,  $P\Delta V$ , ni opravljenega nobenega drugega dela. Splošno energetska bilanco izpeljemo iz ohranjevalnega principa:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{akumulacija} & & \text{energetski} & & \text{energetski} & & \text{sproščanje} \\ \text{energije} & = & \text{vtok v} & - & \text{iztok iz} & + & \text{energije v} \\ \text{znotraj} & & \text{sistem} & & \text{sistema} & & \text{sistemu} \\ \text{sistema} & & & & & & \text{poraba} \\ & & & & & & \text{energije v} \\ & & & & & & \text{sistemu} \end{array}$$

Energija je torej prisotna v obliki toplote in dela. Za enostaven šaržni proces, v katerem se količina snovi,  $m$ , spremeni iz stanja 1 v stanje 2, je razlika med dodano toploto,  $Q$ , in mehanskim delom, ki ga je opravila snov,  $W$ , podana z energetska bilanco (en. 6.1):

$$Q - W = m (H_2 - H_1) \quad (6.1)$$

v J, pri čemer sta  $H_2$  in  $H_1$  specifični entalpiji snovi v J/g v stanju 2 in 1.

V kontinuiranih procesih, v stacionarnem stanju, za več vtočnih masnih tokov,  $q_{m,i}^v$ , in več iztočnih masnih tokov,  $q_{m,j}^{iz}$ , razširimo bilanco:

$$\phi - P = \sum_j q_{m,j}^{iz} H_j - \sum_i q_{m,i}^v H_i \quad (6.2)$$

kjer je:  $\phi$  - toplotni tok v J/s,  
 $P$  - mehanska moč v J/s,  
 $q_m$  - masni (pre)tok v kg/s in  
 $H_i$  ali  $H_j$  - specifična entalpija snovi, ki vteka ali izteka iz sistema v J/g.

Za stacionarno stanje lahko zapišemo energijsko bilanco tudi v obliki:

$$\phi - P = \sum_j q_{n,j}^{iz} H_{n,j} - \sum_i q_{n,i}^v H_{n,i} \quad (6.3)$$

$q_n$  - množinski pretok v mol/s in  
 $H_n$  - molska entalpija v J/mol.

Obe enačbi veljata pod pogojem, da je izpolnjena snovna bilanca sistema v stacionarnem stanju:

$$\sum_j q_{m,j}^{iz} = \sum_i q_{m,i}^v \quad \text{ozioroma} \quad \sum_j q_{n,j}^{iz} = \sum_i q_{n,i}^v$$

V naslednjih razdelkih bomo obravnavali spremembo entalpije pri segrevanju ali ohlajanju snovi, pri faznih spremembah snovi in v kemijskih reakcijah.

## 6.4. Toplota

Spremembe temperatur je možno zaznavati, občutiti z roko. Zaznamo jih kot **toploto** ali **mraz**. Spremembo entalpije s temperaturo imenujemo toplotna kapaciteta pri konstantnem tlaku,  $c_p = \Delta H/\Delta T$ . Potrebna toplota za spremembo temperature neke snovi od  $t_1$  na  $t_2$  je:

$$Q = m (H_2 - H_1) = m c_p (t_2 - t_1) \quad (6.4)$$

oziroma za množinske veličine

$$Q = n c_{n,p} (t_2 - t_1) \quad (6.5)$$

$c_p$  je specifična toplotna kapaciteta pri  $p = \text{konst.}$  v  $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  in  $c_{n,p}$  množinska toplotna kapaciteta pri  $p = \text{konst.}$  v  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . **V enačbi predpostavimo, da se spreminja samo temperatura snovi ne pa tudi tlak, faza, kemijska sestava itd.** Preglednica 6.2 prikazuje vrednosti toplotnih kapacitet za znane pline in tekočine, preglednica 6.3 pa podatke za trdne snovi. Opozoriti je potrebno, da so vrednosti toplotne kapacitete odvisne od temperature, zato je pri izračunu toplote, kjer gre za velike temperaturne razlike, potrebno jemati poprečne vrednosti.

**Preglednica 6.2:** Vrednosti množinskih toplotnih kapacitet za različne pline in tekočine (Himmelblau, 1996, Cengel, 1997)\*.

Komponenta	Agreg. stanje	$t$	$a$	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^9$	Temp. območje (v $T$ )
Aceton	p	°C	71,96	20,10	-12,78	34,76	0-1200
Amoniak	p	°C	35,15	2,954	0,4421	-6,686	0-1200
Benzen	t	K	-7,27329	77,054	-164,82	1897,9	279-350
	p	°C	74,06	32,95	-25,20	77,57	0-1200
Etan	p	°C	49,37	13,92	-5,816	7,280	0-1200
Eten	p	°C	40,75	11,47	-6,891	17,66	0-1200
Etin	p	°C	42,43	6,053	-5,033	18,20	0-1200
Etanol	t	K	-325,137	0,041379	-1,4031	$1,7035 \times 10^4$	250-400
	p	°C	61,34	15,72	-8,749	19,83	0-1200
Zrak	p	°C	28,94	0,4147	0,3191	-1,965	0-1500
	p	K	28,09	0,1965	0,4799	-1,965	273-1800
i-butan	p	°C	89,46	30,13	-18,91	49,87	0-1200
n-butan	p	°C	92,30	27,88	-15,47	34,98	0-1200
Ogljikov dioksid	p	°C	36,11	4,233	-2,887	7,464	0-1500
Ogljikov oksid	p	°C	28,95	0,4110	0,3548	-2,220	0-1500
Ogljikov tetraklorid	t	K	12,285	0,01095	-318,26	3425,2	273-343
Klor	p	°C	33,60	1,367	-1,607	6,473	0-1200
N-heksan	t	K	31,421	0,97606	-235,37	3092,7	273-400
	p	°C	137,44	40,85	-23,92	57,66	0-1200
Metan	p	°C	34,31	5,469	0,3661	-11,00	0-1200
Metanol	p	K	19,87	5,021	1,268	-11,00	273-1500
	t	K	-259,25	0,03358	-1,1639	$1,4052 \times 10^4$	273-400
	p	°C	42,93	8,301	-1,87	-8,03	0-700
Kisik	p	°C	29,10	1,158	-0,6076	1,311	0-1500
N-pentan	t	K	33,24	192,41	-236,87	17944	270-350
Propan	p	°C	68,032	22,59	-13,11	31,71	0-1200
Propen	p	°C	59,580	17,71	-10,17	24,60	0-1200
Toluen	t	K	1,8083	81,222	-151,27	1630	270-370
	p	°C	94,18	38,00	-27,86	80,33	0-1200
Voda	t	K	18,2964	47,212	-133,88	1314,2	273-373
	p	°C	33,46	0,6880	0,7604	-3,593	0-1500

\*  $c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$  (v  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ )

**Preglednica 6.3:** Vrednosti specifičnih toplotnih kapacitet za različne trdne snovi. (Rudd in ostali, 1973, Perry in Green, 1984).

Kovine	$c_p / (\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K}))$
Aluminij	1,566 (0 °C); 1,696 (100 °C)
Baker	0,687 (0 °C); 0,707 (100 °C)
Železo	0,900 (20 – 100 °C)
Nikel	0,0779 (0 °C); 0,862 (100 °C)
Krom	0,455 (0 °C); 0,478 (100 °C)
Kobalt	0,428 (0 °C); 0,452 (100 °C)
Zlato	0,128 (0 °C); 0,131 (100 °C)
Svinec	0,128 (0 °C); 0,132 (100 °C)
Jeklo	0,502
Kositer	0,402 (0 °C); 0,435 (100 °C)
Magnezij	1,130 (0 °C); 1,155 (100 °C)
Platina	0,134 (0 °C); 0,136 (100 °C)
Srebro	0,233 (0 °C); 0,239 (100 °C)
Žveplo (romboidno)	0,703 (0 °C); 0,787 (100 °C)
(monoklinsko)	0,730 (0 °C); 0,788 (100 °C)
Kalij	0,725 (0 °C); 0,785 (100 °C)
Natrij	1,178 (0 °C); 1,276 (100 °C)
Cink	0,687 (0 °C); 0,720 (100 °C)
Ostalo	
Glinica	0,837 (100 °C); 1,147 (1500 °C)
Azbest	1,0467
Opeka	približno 0,84
Ogljik (srednje vrednosti)	0,703 (26 – 76 °C)
	1,315 (40 – 892 °C)
	1,620 (56 – 1450 °C)
Celuloza	1,339
Cement	0,779
Oglje	1,013
Premog	1,088 do 1,549
Koks (srednje vrednosti)	1,109 (21 – 400 °C)
	1,503 (21 – 800 °C)
	1,687 (21 – 1300 °C)
Beton	0,653 (20 – 150 °C); 0,917 (20 – 800 °C)
Steklo (silikatno)	0,787 do 0,854 (0 – 100 °C)
	1,005 do 1,088 (0 – 700 °C)
Steklena volna	0,657
Grafit	0,691 (26 – 76 °C); 1,633 (56 – 1450 °C)
Mavec	1,084 (16 – 46 °C)
Apnenec	0,908
Magnezia	0,979 (100 °C); 0,787 (1500 °C)
Pesek	0,800
Kamen	približno 0,837
Kuhinjska sol	0,854 (0 °C); 0,785 (100 °C)
Soda	1,141 (15 – 98 °C)
Les (hrast)	2,386
Večina lesa	1,884 do 2,721

**Primer 6.2:** Segrevanje železa do točke tališča.

Kakšna bo cena segrevanja 1t železa od sobne temperature do točke tališča pri  $t = 1275\text{ °C}$ ? Specifična toplotna kapaciteta železa (preglednica 6.3) je  $c_p = 0,9\text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ . Sprememba temperature je  $\Delta T = (1275 - 25) = 1250\text{ K}$ , masa železa je 1000 kg. Celotna potrebna toplota je torej:

$$\begin{aligned} Q &= m \Delta H = m c_p \Delta T = \\ &= 1000\text{ kg} \cdot 0,9\text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \cdot 1250\text{ K} = \\ &= 1\,125\,000\text{ kJ} \end{aligned}$$

Cena energije je približno  $0,32\text{ USD}/10^6\text{ kJ}$ .

Iz podatka lahko izračunamo ceno, za segrevanje 1t železa do točke tališča:

$$\text{Cena} = 1,125 \times 10^6\text{ kJ/t} \cdot 0,32\text{ USD}/10^6\text{ kJ} = 0,36\text{ USD/t}$$

Seveda se pri tako velikih temperaturnih spremembah energija izgubi tudi v okolico, zato bo resnična poraba energije višja.

**Primer 6.3:** Steriliziranje mestne vode.

Po mehanskem čiščenju rečne vode je nujno izvesti tudi sterilizacijo s segrevanjem blizu točke vrelišča. Voda bi bila tako možna za dodatno uporabo kot pitna voda. Cena mestne vode znaša  $0,13\text{ USD}/1000\text{ L}$ . Bi bil takšen način pridobivanja vode ekonomsko zanimiv?

Masa 1000 L vode je:  $m = V \cdot \rho = 1000\text{ L} \cdot 1\text{ kg/L} = 1000\text{ kg}$

Sprememba temperature  $\Delta T = (100 - 15)\text{ °C} = 85\text{ °C}$  oziroma 85 K, specifična toplotna kapaciteta vode je  $c_p = 4,2\text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ .

Predpostavimo, da vodo segrevamo z zemeljskim plinom, katerega cena je  $0,65\text{ USD}/10^6\text{ kJ}$ .

$$Q = m c_p \Delta T = 1000 \cdot 4,2 \cdot 85 = 357\,000\text{ kJ}$$

$$\text{Cena} = 375\,000\text{ kJ} \cdot 0,65\text{ USD}/10^6\text{ kJ} = 0,24\text{ USD}/1000\text{ kg vode oziroma } 1000\text{ L vode.}$$

S podanim enostavnim računom smo ugotovili, da je sterilizacija rečne vode predraga, saj presega ceno vode v mestni uporabi. Zato v praksi uporabljajo cenejše postopke za pridobivanje pitne vode npr. kloriranje.

**6.5. Energija sprememb agregatnih stanj**

Toplota, ki smo jo do sedaj obravnavali, je obsegala le temperaturne spremembe snovi, ne pa tudi spremembe v agregatnih stanjih in kemijski strukturi. Kadar pa pride v sistemu do spremembe faze oziroma agregatnega stanja snovi, moramo pri izračunu toplote upoštevati tudi to spremembo. V preglednici 6.4 so zbrani podatki za snovi, ki spreminjajo fazo (talenje in uparjevanje).

Preglednica 6.4: Različni osnovni podatki za vrsto komponent.

Komponenta	Formula	Molska masa (g/mol)	$T_{tal}$ (K)	$\Delta H_{tal}$ (kJ/mol)	$T_V$ (K)	$\Delta H_{fzp}$ pri $T_V$ (kJ/mol)	$-\Delta H_n$ pri 25°C (kJ/mol)	Stanje	
Ocetna kislina	CH <sub>3</sub> CHO	60,05	328,9	12,09	391,4	24,39	409,2	t	
Eten	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,04	191,7	3,765	191,7	17,57	-226,77	p	
Amoniak	NH <sub>3</sub>	17,03	195,40	5,65	239,73	23,35	67,36	t	
Amonijev nitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,05	442,8	5,44	(razpade pri 483 K)		365,26	ts	
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	278,693	9,84	353,26	30,76	-48,53	t	
Borov oksid	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,64	723	22,05	-	-	1263,57	ts	
n-butan	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	134,83	4,66	272,66	22,3	147,69	t	
i-butan	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	113,56	4,54	261,43	21,29	158,57	t	
i-buten	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56,10	87,81	3,85	266,91	21,92	-1,255	p	
Ca-karbonat	CaCO <sub>3</sub>	100	(razpade pri 1100 K)					1207,08	ts
Ca-klorid	CaCl <sub>2</sub>	110,99	1055	28,37	-	-	795,0	ts	
Ca-oksidi	CaO	56,08	2873	50,21	3123	-	635,55	ts	
Ca-fosfat	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310,19	1943	-	-	-	4137,56	ts	
Ogljik	C	12,010	3873	46,02	4473	-	0	ts	
Ogljikov dioksid	CO <sub>2</sub>	44,01	217,0 <sup>0,2 bar</sup>	8,33	(sublimira pri 195 K)		393,0	p	
Ogljikov sulfid	CS <sub>2</sub>	76,14	161,1	4,39	319,41	26,78	-87,86	t	
Ogljikov oksid	CO	28,01	68,10	0,84	81,66	6,04	110,46	p	
Ogljikov tetraklorid	CCl <sub>4</sub>	153,84	250,3	2,51	349,9	30,0	139,33	t	
Klor	Cl <sub>2</sub>	70,91	172,16	6,4	239,10	20,41	0	p	
Baker	Cu	63,54	1356,2	13,0	2855	304,6	0	ts	
Kumen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,19	177,125	7,11	425,56	37,53	41,0	t	
Cikloheksan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,16	279,83	2,68	353,90	30,08	143,51	t	
Ciklopentan	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70,13	179,71	0,61	322,42	27,3	105,86	t	
Dietyl eter	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74,12	156,86	7,3	307,76	26,05	-	-	
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	89,89	2,86	184,53	14,715	84,52	p	
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	158,6	5,0	351,7	38,576	277,82	t	
Etilbenzen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,16	178,185	9,16	409,35	35,98	12,55	t	
Etil klorid	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	64,52	134,83	4,45	285,43	24,69	-105,02	p	
Eten	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,05	103,97	3,35	169,45	13,54	-52,3	p	
Eten glikol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,07	260	11,23	470,4	56,9	-	-	
Fe-sulfid	FeS	87,92	1466	(razpade)			94,14	ts	
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,09	291,36	18,3	563,2	-	-	-	
Helij	He	4,00	3,5	0,02	4,216	0,084	0	p	
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,20	182,57	14,03	371,59	31,694	224,26	t	
Heksan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,17	177,84	13,03	341,90	28,85	198,74	t	
Vodik	H <sub>2</sub>	2,016	13,96	0,117	20,39	0,904	0	-	
Vodikov klorid	HCl	36,47	158,94	2,0	188,11	16,15	92,05	p	
Vodikov sulfid	H <sub>2</sub> S	34,08	187,63	2,38	212,82	18,67	-7,53	p	
Železo	Fe	55,85	1808	15,06	3073	353,97	0	ts	
Fe-oksidi	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231,55	1867	138,1	(razpade pri 1867 K)		822,16	ts	
Svinec	Pb	207,21	600,6	5,1	2023	179,9	0	ts	
Pb-oksidi	PbO	223,21	1159	11,72	1745	213,4	219,24	ts	
Magnezij	Mg	24,32	923	9,2	1393	131,8	0	ts	
Mg-klorid	MgCl <sub>2</sub>	95,23	987	43,1	1691	136,82	641,83	ts	
Mg-oksidi	MgO	40,32	3173	77,4	3873	-	601,66	ts	
Metan	CH <sub>4</sub>	16,04	90,68	0,941	111,67	8,18	75,0	p	
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	175,26	3,17	337,9	35,27	238,45	t	
Metil cikloheksan	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98,18	146,58	6,75	374,10	31,71	190,37	t	
Dušikova kislina	HNO <sub>3</sub>	63,02	231,56	10,47	359	30,296	173,22	t	
Dušik	N <sub>2</sub>	28,02	63,15	0,72	77,34	5,577	0	p	
Dušikov dioksid	NO <sub>2</sub>	46,01	263,86	7,33	294,46	14,727	-33,89	p	
Dušikov oksid	NO	30,01	109,51	2,3	121,39	13,78	-90,37	p	
Kisik	O <sub>2</sub>	32,00	54,40	0,443	90,19	6,82	0	p	
n-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	143,49	8,393	309,23	25,77	172,8	t	
1-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70,13	107,96	4,937	303,13	-	-	-	
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94,11	315,66	11,43	454,56	-	-	-	
Fosforna kislina	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,00	315,51	10,54	(-1/2 H <sub>2</sub> O pri 486 K)		1281,14	ts	
Fosfor (rdeči)	P <sub>4</sub>	123,90	863	81,17	863	41,84	0	ts	
Fosfor (beli)	P <sub>4</sub>	123,90	317,4	2,51	553	49,7	-	-	



**Primer 6.4:** Talenje železa.

V primeru 6.2 smo izračunali ceno, ki je bila potrebna, da smo 1t železa segreti s sobne temperature do temperature tališča. V tem primeru pa bomo izračunali, koliko stane talenje 1t železa. Iz preglednice 6.4 odčitamo  $\Delta H_{\text{tal}} = 15,06 \text{ kJ/mol}$ . Energijo, ki jo moramo dovesti za talenje 1t železa izračunamo:

$$Q = m \cdot \Delta H_{\text{tal}} = 1 \times 10^6 \text{ g} \cdot 15,06 \cdot 1/56 \text{ (kJ} \cdot \text{mol)} / (\text{mol} \cdot \text{g}) = 269\,000 \text{ kJ}$$

in ceno:

$$\text{Cena} = 0,32 \text{ USD}/10^6 \text{ kJ} \cdot 269\,000 \text{ kJ} = 0,09 \text{ USD/ za tono železa.}$$

## 6.6. Energija kemijskih reakcij

V velikih množinah se energija porablja in sprošča pri spremembah v kemijski strukturi. Na primer med reakcijo porabljanja ogljika in kisika, pri čemer nastaja  $\text{CO}_2$  ( $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ ) se sprošča energija, ki nastane pri gorenju premoga.

Sprememba entalpije zaradi kemijske reakcije,  $\Delta H_r$ , je enaka razliki med entalpijo produktov in entalpijo reaktantov:

$$\Delta H_r = H_{(\text{produktov})} - H_{(\text{reaktantov})} \quad (6.9)$$

Podatki so navadno podani pri standardni temperaturi  $25^\circ\text{C}$ , čeprav reakcije navadno potekajo pri drugih temperaturah. Npr.  $\Delta H_r$  sežiga žvepla,  $\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$ , znaša  $-297 \text{ kJ/mol}$  pri  $25^\circ\text{C}$ , pri čemer ima produkt  $\text{SO}_2$  nižjo entalpijo kot reaktanta S in  $\text{O}_2$ .

Iz definicije spremembe reakcijske entalpije sledi, da bo razlika negativna, če bo entalpija produktov manjša od entalpije reaktantov; zato se energija sprošča, reakcija je **eksotermna**. Reakcija  $2\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$  ima  $\Delta H_r = 226 \text{ kJ/mol}$  pri  $25^\circ\text{C}$ , zato moramo energijo dovesti v reakcijo, da zvišamo entalpijo produktov nad vrednost reaktantov. Take reakcije so **endotermne**, torej je energijo potrebno dovajati.

Ker je število možnih reakcij preobsežno, vseh energetskih sprememb ni mogoče zaznati. Reakcijske entalpije lahko določamo iz tvornih entalpij oziroma entalpij nastajanja,  $\Delta H_n$ , ki predstavljajo spremembe entalpije pri nastanku snovi iz elementov pri standardni temperaturi. Npr. tvorna entalpija metana je  $\Delta H_n = -75 \text{ kJ/mol}$ . To pomeni, če nastane metan  $\text{CH}_4$  iz elementov ogljika in vodika pri  $25^\circ\text{C}$ , bo tvorna entalpija:

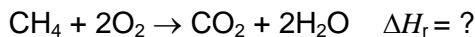


Naslednja primera prikazujeta vrednosti tvornih entalpij hlapov vode ( $\Delta H_n = -242 \text{ kJ/mol}$ ) in plinastega  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H_n = -393 \text{ kJ/mol}$ ).

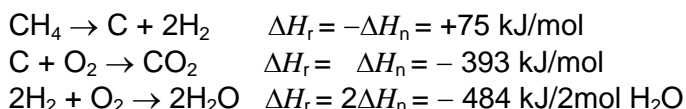


Reakcijsko entalpijo za katerokoli reakcijo lahko izračunamo iz reakcij nastajanja posameznih komponent in nato s seštevanjem tvornih entalpij teh reakcij.

Npr. pri sežigu metana so prisotne komponente: metan, kisik, ogljikov dioksid in voda. Kakšna je vrednost reakcijske entalpije?



Končno reakcijo dobimo iz naslednjih posameznih reakcij:

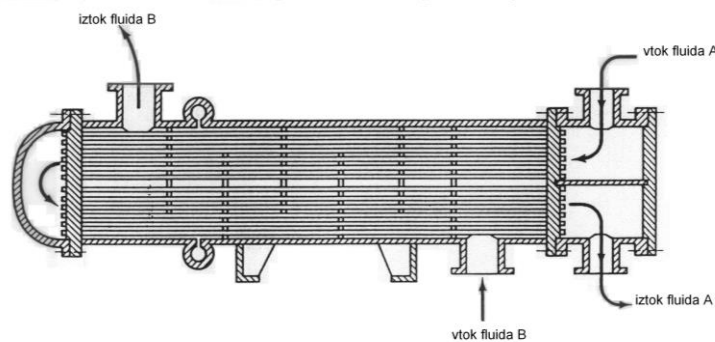


Ta izračun je veljaven v idealnih razmerah, ko je razlika celotne reakcijske entalpije neodvisna od reakcijske poti (Hessov zakon iz 1840. leta). Na splošno pa reakcije ne potekajo pri 25 °C, zato je potrebno upoštevati še korekcijo zaradi nestandardnih pogojev.

## 6.7. Omrežje toplotnih prenosnikov

Omrežje toplotnih prenosnikov se pogosto uporablja za obtok energije znotraj procesa. Pri tem se izognemo izgubam energije, ki bi "iztekla" s produkti. Če proces poteka pri visoki temperaturi, kot v primeru destilacije morske vode, vroči iztok uporabimo za segrevanje mrzlega vtoka. Po drugi strani pa proces, ki obratuje pri nizki temperaturi, kot npr. razsoljevanje z zamrzovanjem, s hladnimi tokovi ohladi tople vtočne snovi.

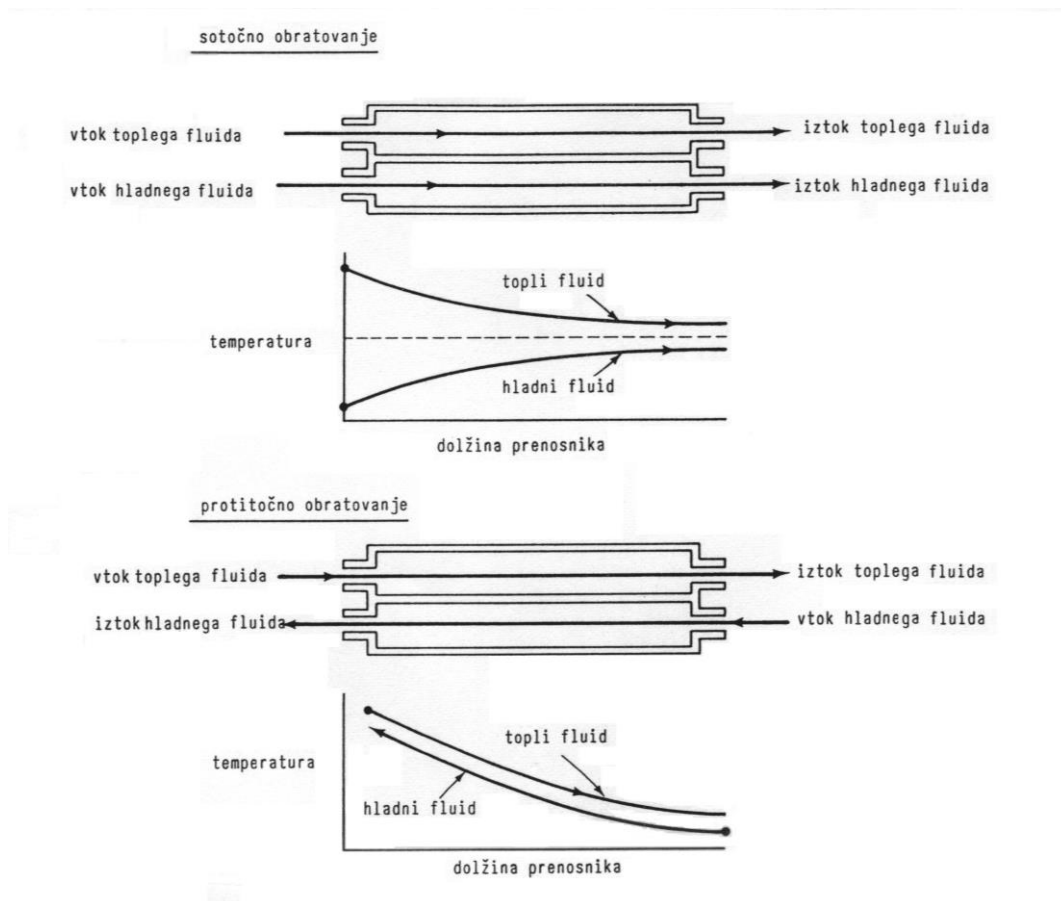
Razvrščanje toplotno-prenosnih operacij je osnovni princip integracijske naloge. Količina izmenjanega toplotnega toka je odvisna od masnih pretokov obeh fluidov, temperaturne razlike, toplotnih lastnosti obeh fluidov, načrtovalnih karakteristik prenosnika in predvsem površine prenosnika. V principu gre za prenos toplote med dvema fluidoma, toplim, ki se nahaja npr. v cevi, in hladnim, ki se pretaka v plašču toplotnega prenosnika. Kot pravi prvi zakon termodinamike, se toplota prenaša skozi stično površino od toplega k hladnemu fluidu. Slika 6.7 prikazuje primer plaščno-cevnega toplotnega prenosnika z dvema cevima prehodoma. Eden od fluidov se pretaka vzdolž in se vrača nazaj po ceveh, drugi fluid pa se pretaka v plašču.



**Slika 6.7:** Cevno-plaščni toplotni prenosnik. (Rudd D. F., Powers G. J., Siirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).



Glede na smernost obeh tokov oziroma fluidov razlikujemo sotočne in protitočne toplotne prenosnike (slika 6.8). Pri sotočnem obratovanju se topli in hladni fluid pretakata skozi prenosnik v isti smeri, pri protitočnem obratovanju pa v obratnih smereh. Smernost tokov ima velik vpliv na učinkovitost toplotnega prenosnika.



**Slika 6.8:** Pretočni vzorci v toplotnih prenosnikih. (Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973).

Vsekakor so po učinkovitosti protitočni ustreznejši, zato velja hevristično pravilo: **posamezni toplotni prenosniki so najučinkovitejši v primeru protitočne postavitve toplega in hladnega toka.**

Če ena od integracijskih nalog vsebuje izotermno operacijo, kot je npr. sprememba faze pri vrenju, kondenzaciji, zamrzovanju ali talenju, potem ni pomembno ali so fluidi v protitoku ali v sotoku. Ker pa se v praksi največkrat uporabljajo neizotermni pogoji obratovanja, velja v glavnem protitočna hevristika. Tudi mi bomo v nadaljevanju obravnavali protitočne vzorce tokov.

Toplotni tok, ki se izmenja med dvema fluidoma,  $\phi$ , je sorazmeren izmenjalni ploščini  $A$  in povprečni temperaturni razliki med fluidoma ( $\Delta T_{\text{povp.}}$ ). Karakteristična vrednost, ki podaja

naravo fluidov, je toplotna prehodnost,  $K$ . Nekaj značilnih vrednosti prikazuje preglednica 6.5.

Ugotovitve zapišimo v obliki enačbe:

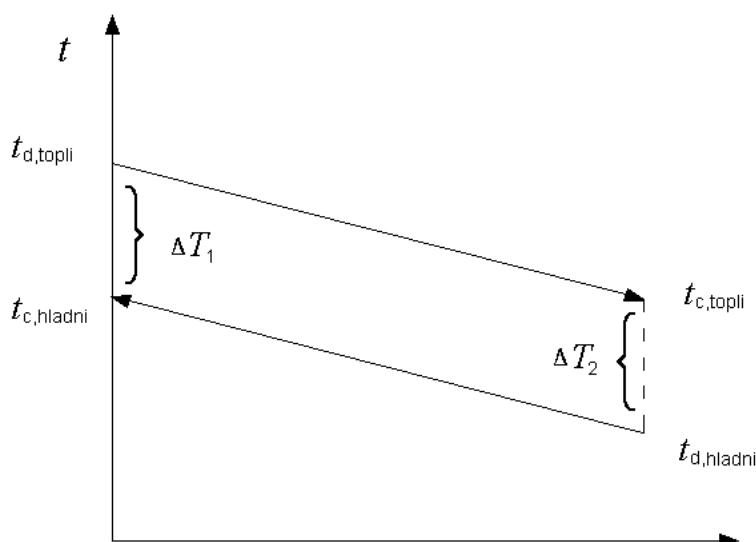
$$\phi = K \cdot A \cdot (\Delta T_{\text{povp.}}) \quad \text{v J/s} \quad (6.10)$$

kjer je:

$$\Delta T_{\text{povp.}} = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2} \quad \text{ali} \quad (6.11)$$

$$\Delta T_{\text{povp.}} = \frac{(t_{\text{d,topli}} - t_{\text{c,hladni}}) + (t_{\text{c,topli}} - t_{\text{d,hladni}})}{2} \quad (6.12)$$

Slikovni prikaz temperaturnih razlik, v protitočnem prenosniku, je naslednji:



**Preglednica 6.5:** Značilne vrednosti toplotne prehodnosti.

Stik fluidov	$K/(W/(m^2K))$
plin–plin	10 – 100
tekočina–tekočina	50 – 5000
izparevanje, kondenzacija	1000 – 100000

Za naše primere je dovolj natančno izračunana  $\Delta T_{\text{povp.}}$ . Pri zahtevnejših in natančnejših izračunih pa velja:

$$\Delta T_{\text{ln}} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad \text{ali} \quad (6.13)$$

$$\Delta T_{\ln} = \frac{(t_{d,\text{topli}} - t_{c,\text{hladni}}) - (t_{c,\text{topli}} - t_{d,\text{hladni}})}{\ln \frac{(t_{d,\text{topli}} - t_{c,\text{hladni}})}{(t_{c,\text{topli}} - t_{d,\text{hladni}})}} \quad (6.14)$$

kjer so:

- $\phi$  - toplotni tok, J/s oziroma W,
- $K$  - toplotna prehodnost,  $W/(m^2 \cdot K)$ ,
- $\Delta T_{\ln}$  - povprečna logaritemska temperaturna razlika, K,
- $t_d$  - dobavna temperatura,  $^{\circ}C$ ,
- $t_c$  - ciljna temperatura,  $^{\circ}C$ ,
- $\Delta T$  - temperaturna razlika, K.

Praktično, hladni tok nikoli ne doseže dobavne temperature toplega toka, ker bi zato potrebovali toplotni prenosnik z neskončno razsežno ploščino. Toplotna prehodnost,  $K$ , je vsota prestopnosti skozi oba fluida in prevodnosti skozi steno toplotnega prenosnika. Prevodnost skozi steno večkrat zanemarimo.

Toplotni tok lahko izračunamo tudi iz naslednje zveze:

$$\phi = q_m \cdot \bar{c}_p \cdot \Delta T \quad (6.15)$$

**Primer 6.5:** Ohlajevanje vročega olja.

Vroče olje bi radi hladili iz  $93^{\circ}C$  na  $38^{\circ}C$ . Pri tem bi za hlajenje uporabili vodo s temperaturo  $15^{\circ}C$ , ki jo imamo na voljo. Podatki za tokove so naslednji:

Veličina	Vroče olje	Hladilna voda
$q_m / (\text{kg/s})$	1,26	0,756
$\bar{c}_p / (\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$	3350	4186
$t_d / ^{\circ}C$	93	15
$t_c / ^{\circ}C$	38	?

Toplotna prehodnost,  $K=568 \text{ W}/(m^2 \cdot K)$ . Kakšna je  $t_c$  hladilne vode? Koliko toplotnega toka se izmenja? Kako veliki toplotni prenosnik bomo potrebovali?

Toplotni tok na strani olja:

$$\phi = q_m \bar{c}_{p,(\text{olja})} (t_{c,t} - t_{d,t})$$

$$\phi = 1,26 \cdot 3350 \cdot (38 - 93) = -232155 \text{ W} = -232,2 \text{ kW}$$

Ta toplotni tok se prenese v hladilno vodo: (pozitivna vrednost toplotnega toka)

$$\phi = q_m \bar{c}_{p,(\text{vode})} (t_{c,h} - t_{d,h})$$

in dalje

$$t_{c,h} = (\phi + q_m \bar{c}_{p,(vode)} t_{d,h}) / (q_m \bar{c}_{p,(vode)})$$

$$t_{c,h} = 88 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Povprečna temperaturna razlika:

$$\Delta T_{\text{povp.}} = \frac{(93 - 88) + (38 - 15)}{2} = 13,8 \text{ K}$$

Iz podatkov lahko izračunamo potrebno ploščino prenosnika:

$$A = \frac{\phi}{K (\Delta T_{\text{povp.}})} = 29,6 \text{ m}^2$$

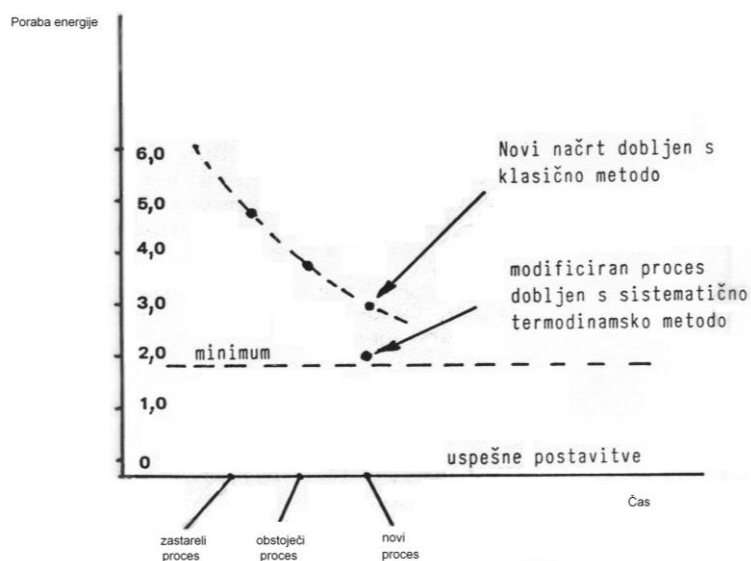
V procesu je potrebno snovne tokove segrevati ali ohlajevati, da dosežejo zahtevane ciljne oziroma dobavne temperature v posameznih procesnih enotah, tj. reaktorjih in separatorjih. Če moramo fluid hladiti pomeni, da mora ta fluid oddati odvečni toplotni tok, zato ga imenujemo **topli tok**, če pa moramo snovni tok segrevati pomeni, da ima toplotnega toka premalo, nadomestimo ga s segrevanjem, zato imenujemo ta tok **hladni tok**. Vsak tok (hladni ali topli) je določen s tremi veličinami:

- dobavno temperaturo,  $t_d$
- ciljno temperaturo,  $t_c$
- toplotno prevodnostjo,  $G = q_m \bar{c}_p$  ali  $\frac{\phi}{\Delta T}$  v W/K.

Če so v procesu prisotni hladni in topli tokovi, je mogoče z ustrezno integracijo toplotnih tokov del odvečne toplote toplih tokov izkoristiti za segrevanje hladnih. Na ta način del toplote **regeneriramo** v procesu, dodatno segrevanje hladnih in hlajenje toplih tokov, ki jih ne moremo integrirati, pa izvedemo z uporabo vročih pogonskih sredstev (para, vroča voda, olje, ...) na eni in mrzlih pogonskih sredstev (hladilna voda, zrak, hladiva nizkih temperatur) na drugi strani. Toplotno najučinkovitejši proces dosežemo s hkratnim načrtovanjem.

## 6.8. Toplotna integracija procesov z uščipno metodo

Z uporabo toplotne integracije **omrežja toplotnih prenosnikov**, OTP, pri načrtovanju procesov ali tudi pri izboljšavah obstoječih procesov iščemo idealne ciljne učinke, t.j. minimalno energetsko porabo. Slika 6.9 prikazuje odvisnost porabe energije v nekem procesu, ki smo ga načrtovali z različnimi pristopi.



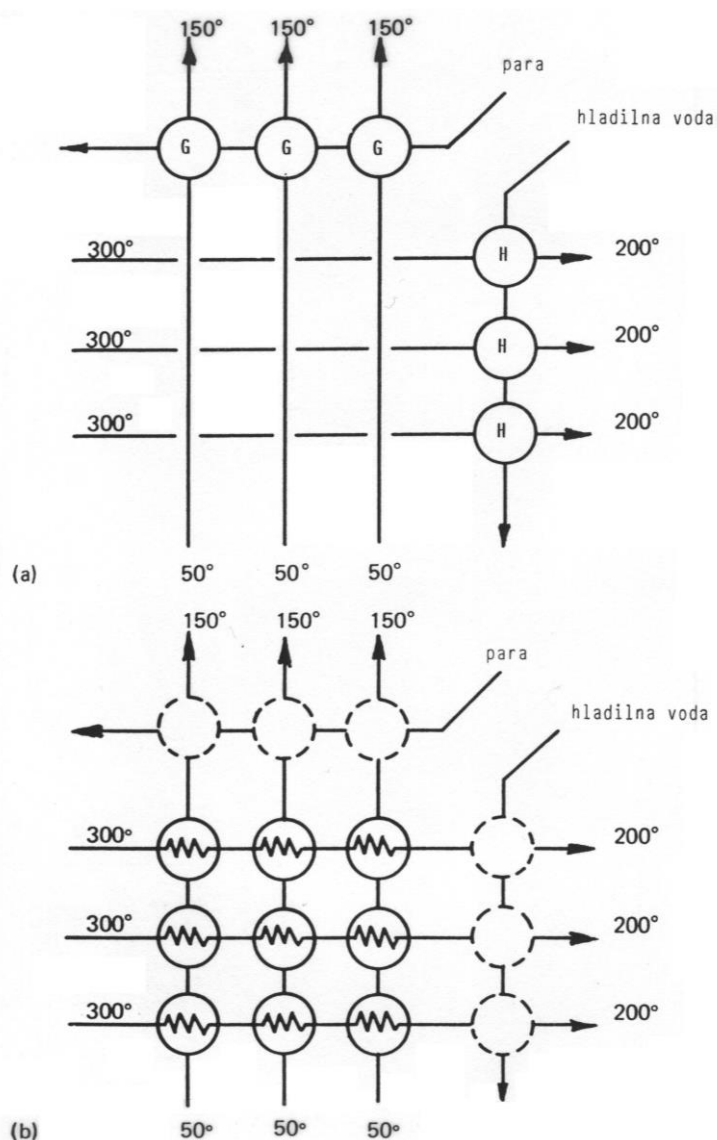
**Slika 6.9:** Energetska poraba v procesu načrtovanem z različnimi pristopi oziroma metodami.

S termodinamsko ušcipno metodo lahko že s prvim načrtom pridemo blizu optimuma, ki je navadno nekoliko nad minimumom. Metoda omogoča razreševanje problema toplotne regeneracije omrežja. Tako na osnovi termodinamske analize napovemo ciljno toplotno regeneracijo in dosegamo stroškovne minimume. Povečanje toplotne regeneracije primerjamo s povečanjem vrednosti investicije v opremo. Z analizo nekega sistema napovemo ozko grlo ali ušcip.

### 6.8.1. Omrežja za vračanje toplote

Imamo proces s procesnimi operacijami, ki se vršijo v procesnih enotah: reaktorjih, destilacijskih kolonah, kompresorjih itd. Prisotne procesne tokove moramo hladiti oziroma segrevati. Dani so snovni pretoki, toplotne obremenitve in temperature. Najenostavnejše omrežje, za prenos toplote, bi bilo sestavljeno iz grelnikov na vseh hladnih tokovih (te tokove segrevamo) in hladilnikov na vseh toplih tokovih (te tokove ohlajamo). Primer takšnega omrežja prikazuje slika 6.10a. Takšno omrežje bi verjetno potrebovalo minimalna investicijska sredstva, vendar velike stroške za pogonska sredstva (razen v primerih cenene energije).

Zahtevnejši načrt (slika 6.10b) integrira (poveže) hladne in tople tokove v toplotnih prenosnikih. Poraba pogonskih sredstev (vode, pare, hladiv, hladilnega zraka...) bi se zmanjšala in s tem tudi obratovalni stroški, vendar bi narastla investicijska sredstva. Cilj načrtovanja je takšna integracija tokov, da bo vsota letnih investicijskih in obratovalnih stroškov omrežja minimalna.

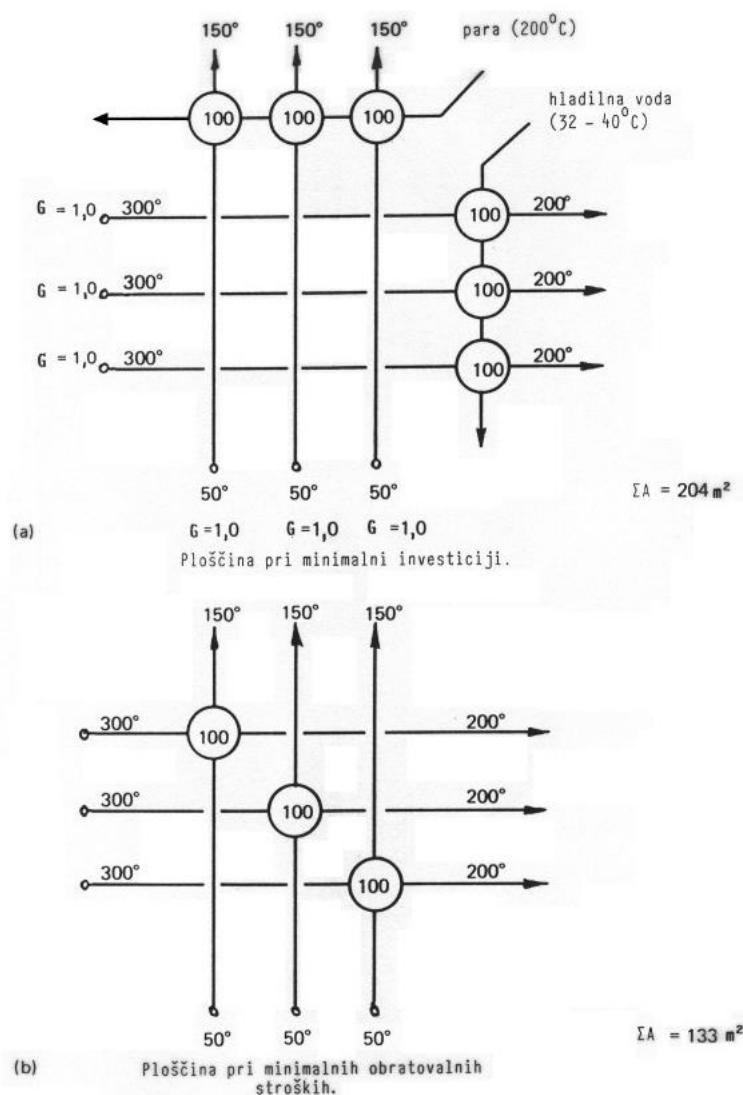


**Slika 6.10:** a) neintegrirano omrežje,  
b) maksimalno možno integrirano omrežje.

**Primer 6.6:** Možna integracija procesnih tokov.

Predpostavimo, da imamo v procesu 3 tople in 3 hladne procesne tokove, katerih toplotne prehodnosti oziroma prestopnosti in pretoki so enake. V prvem primeru kreiramo neintegrirano omrežje v drugem pa integrirano omrežje. Primerjajmo ploščine toplotnih prenosnikov!

Obe možni omrežji prikazuje slika 6.11.



**Slika 6.11:** Prikaz neintegriranega (a) in integriranega (b) omrežja. (Linnhoff in ostali, A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982).

V primeru **a** uporabimo dve pogonski sredstvi:

- paro za segrevanje hladnih procesnih tokov in
- hladilno vodo za hlajenje toplih procesnih tokov.

Celotna ploščina takšnega omrežja znaša  $\Sigma A = 204 \text{ m}^2$ .

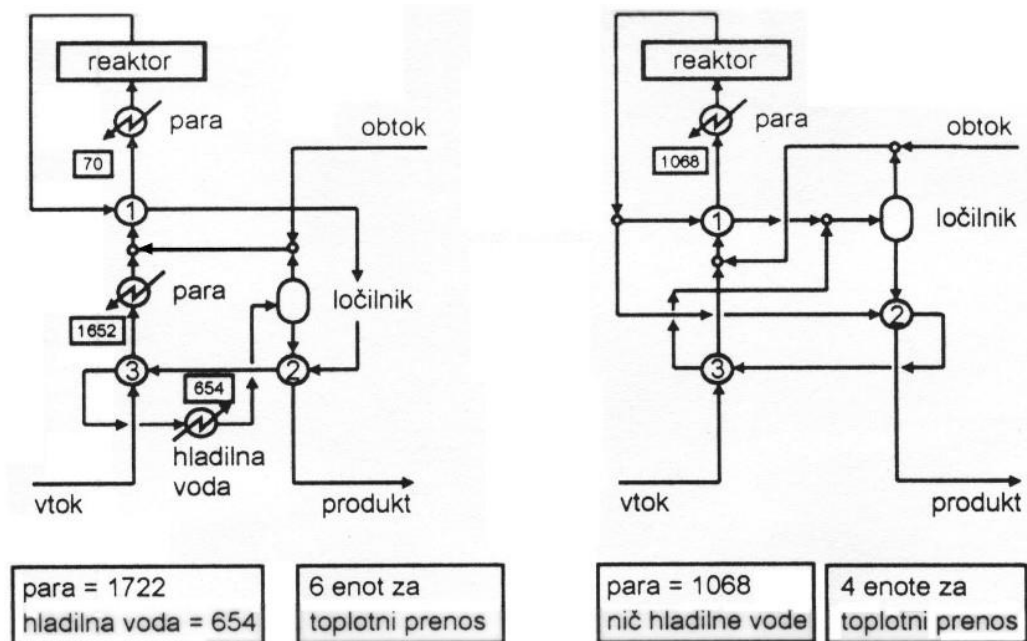
V primeru **b** so vsi procesni tokovi med seboj integrirani in skupna ploščina znaša  $\Sigma A = 133 \text{ m}^2$ .

Vidimo lahko, da je ploščina neintegriranega omrežja višja od ploščine integriranega omrežja, kar je povezano z investicijskimi sredstvi. Hranjenje energije je torej prihranilo investicijska sredstva. V omrežjih imamo namreč dva osnovna termodinamska učinka na stroške:

- naraščajoča obremenitev (toplotni tok) jih povečuje,
- naraščajoča gonilna sila ( $\Delta T$ ) jih zmanjšuje.

**Primer 6.7:** *Proizvodnja specialne kemikalije.*

Vračanje energije v procesu je prikazano na dva načina (slika 6.12):



**Slika 6.12:** Dve možni integraciji procesnih tokov v procesu proizvodnje specialne kemikalije.

Vtok v reaktor segrevamo, iztok hladimo in destilacijski ostanek segrevamo. Destilat mešamo z obtokom iz glavnega procesa in vračamo v reaktor. Toplotno integriran proces ima nižjo porabo pogonskih sredstev in manj toplotnih prenosnikov. S toplotno integracijo prihranimo 6 – 60% procesne energije in znižamo investicijska sredstva za 25 %.

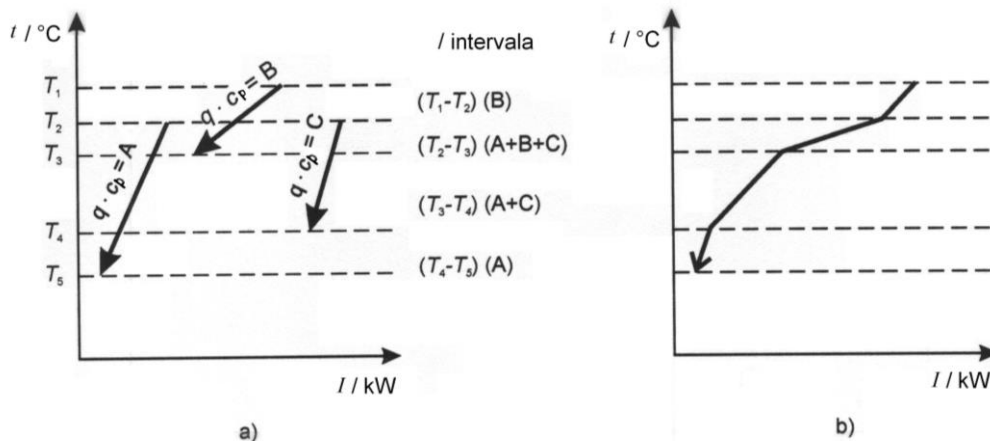
## 6.8.2. Omrežje toplotnih prenosnikov

### 6.8.2.1. Sestavljena krivulja

Tople in hladne procesne tokove lahko prikažemo v  $T/H$  diagramu za šaržne procese in v diagramu  $T/I$  za kontinuirane procese. Veličina  $I$  ponazarja entalpijski tok. Slika 6.13a prikazuje tri tople tokove. Prvi se hladi od  $t_2$  na  $t_5$ , drugi od  $t_1$  na  $t_3$  in tretji od  $t_2$  na  $t_4$ . Toplo sestavljeno krivuljo,  $SK_t$ , dobimo s seštevanjem toplotnih oziroma entalpijskih tokov v temperaturnih intervalih:

- od  $t_1$  do  $t_2$  (1 tok),
- od  $t_2$  do  $t_3$  (3 tokovi),
- od  $t_3$  do  $t_4$  (2 tokova) in
- od  $t_4$  do  $t_5$  (1 tok).





**Slika 6.13:** Prikaz treh toplih tokov v  $T/I$  diagramu (a) in sestavljene krivulje teh toplih tokov (b).

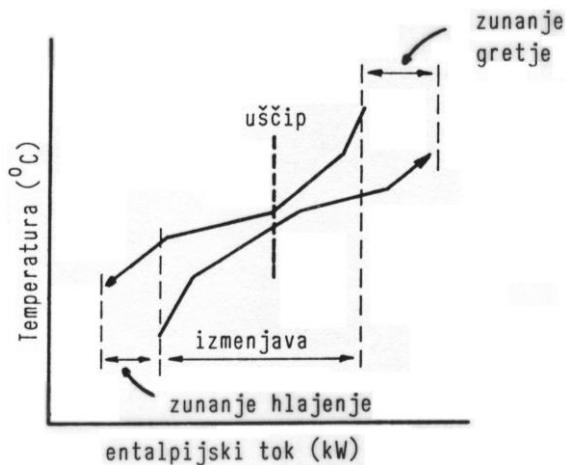
Slika 6.13b prikazuje  $SK_t$  kot en psevdo-tok, ki združuje vse tople tokove. Enak postopek uporabimo za konstruiranje sestavljene krivulje hladnih tokov,  $SK_h$ . Toplotni oziroma entalpijski tok na vsakem intervalu izračunamo iz naslednje zveze:

$$I = G \cdot \Delta T = q_m \cdot \bar{c}_p \cdot \Delta T \tag{6.16}$$

kjer so:

- $I$  - entalpijski tok, W
- $G$  - toplotna prevodnost, W/K
- $\Delta T$  - sprememba temperature na intervalu, K
- $q_m$  - masni pretok, g/s
- $\bar{c}_p$  - specifična toplotna kapaciteta, J/(g · K)

Tokove lahko v  $T/I$  diagramu premikamo vodoravno, ne da bi spremenili  $I$  hladnih ali toplih tokov. Navpično tokov ne smemo premikati, ker tako spreminjamo temperaturo. Slika 6.14 prikazuje na enem diagramu obe SK.



**Slika 6.14:** Sestavljene krivulji toplih in hladnih tokov.

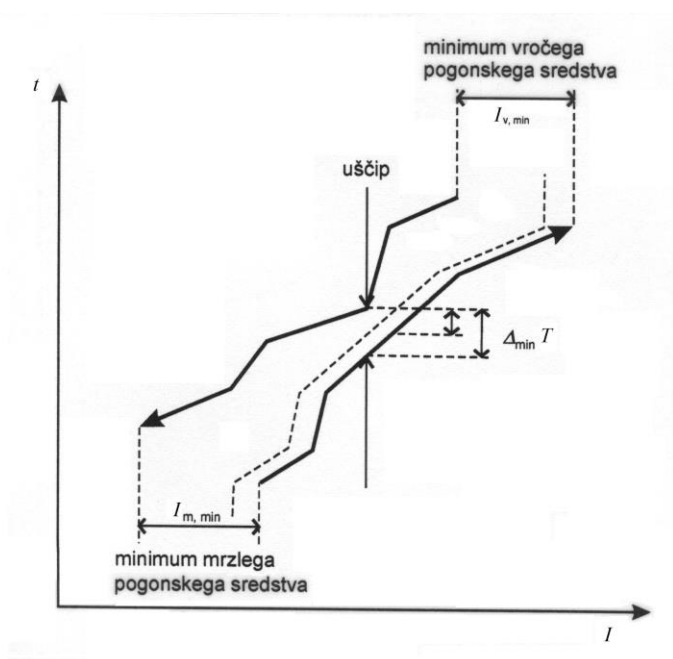
Vzdolž  $I$ -osi se obe krivulji delno prekrivata. Tu je možna toplotna menjava znotraj procesa. Na skrajni desni in skrajni levi strani diagrama pride do razlike v  $I$ :

- na desni zgoraj se pojavi potreba po zunanjem segrevanju (vroče pogonsko sredstvo) in
- na levi spodaj potreba po zunanjem ohlajanju (mrzlo pogonsko sredstvo).

Krivulji sta vodoravno premaknjeni tako, da zožitev (uščip) ustreza minimalni temperaturni razliki,  $\Delta_{\min}T$ . Vroča pogonska sredstva so npr. para, plin in mrzla pogonska sredstva voda, hladilni zrak in razna hladiva.

### 6.8.2.2. Problemska tabela

V principu lahko sestavljene krivulje uporabimo za določanje energetske ciljev pri nekem  $\Delta_{\min}T$ . Slika 6.15 prikazuje primer, kako lahko premikamo sestavljene krivulje in tako dobimo pri različnih  $\Delta_{\min}T$  različne energetske cilje. Energetske cilje pa lahko dobimo tudi z algebrajsko metodo, kjer tokove izračunamo v problemski tabeli.



Slika 6.15: Energetske cilje in uščip v sestavljenih krivuljah.

**Primer 6.8:** Izračun v problemski tabeli.

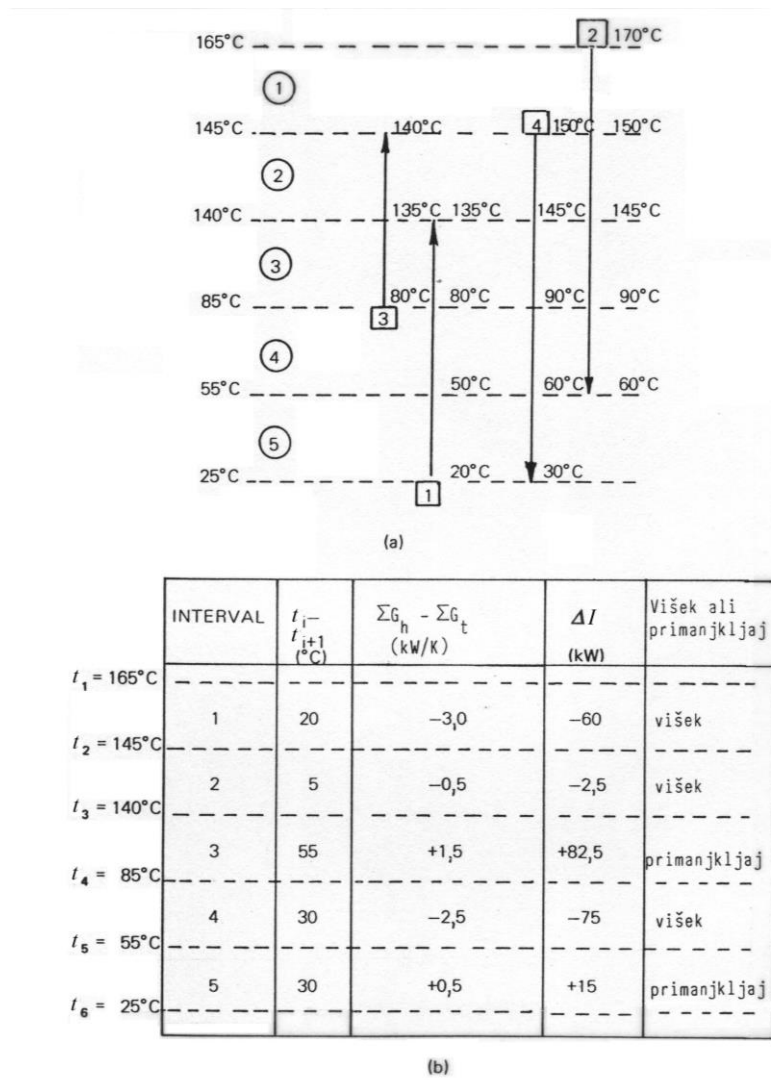
Imamo proces, v katerem smo določili dva topla in dva hladna procesna tokova. Podatke za tokove prikazuje preglednica 6.6:

Preglednica 6.6: Osnovni podatki za procesne tokove.

Št. toka in tip	$G$ /(kW/K)	$t_d$ /°C	$t_c$ /°C
1 hladni	2	20	135
2 topli	3	170	60
3 hladni	4	80	140
4 topli	1,5	150	30

Vrednosti  $G$  so konstantne v celotnem temperaturnem območju (linearizacija). Določite lokacijo uščipa za OTP pri  $\Delta_{min}T = 10\text{ K}$ !

Tokove prikažemo shematsko v navpični temperaturni skali. Hladnim tokovom prištejemo  $\Delta_{min}T/2$ , toplim odštejemo enako vrednost. Tako se intervalne temperature pojavijo pri vrednostih ciljnih in dobavnih temperatur toplih in hladnih tokov, le da so znižane za  $\Delta_{min}T/2$  pri toplih tokovih in zvišane pri hladnih tokovih. Primer takega izračuna prikazuje slika 6.16.



Slika 6.16: Prikaz temperaturnih intervalov procesnih tokov (a) in izračuna energetskega stanja na intervalih (b).

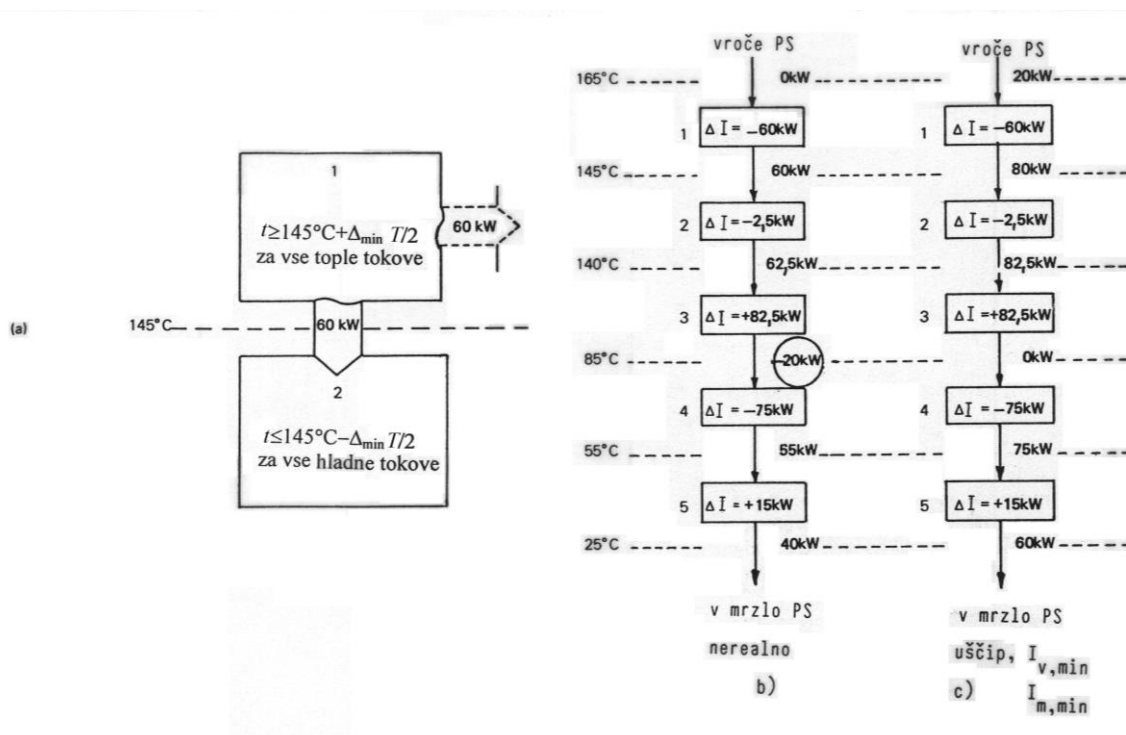
Tokovi so razdeljeni v pet podmrež, od 1–5, ki jih omejujejo dobavne,  $t_d$  in ciljne,  $t_c$ , temperature. Toplota lahko teče od toplega k hladnemu toku, če sta ta dva oddaljena za  $\Delta_{min}T$ ; npr. v podmreži 5 je na zgornji meji  $t_h = 50^\circ\text{C}$  in  $t_t = 60^\circ\text{C}$  (hladni tok 1 in topli tok 4). Vsaka podmreža ima lahko višek oziroma primanjkljaj toplote, ne pa obojega hkrati. Po dogovoru uporabljamo za prikaz viška negativni predznak in primanjkljaja pozitivni predznak.

Te vrednosti prikažemo v problemski tabeli. Pomembna značilnost problemske tabele je možnost toplotnega prenosa iz višje v nižjo podmrežo ali kaskado. Višek toplotnega toka iz podmreže z višjo temperaturo, lahko uporabimo za pokrivanje primanjkljaja v nižji podmreži (slika 6.16b). Energetsko bilanco vsake podmreže izračunamo na naslednji način:

$$\Delta I_i = (t_i - t_{i+1}) (\sum G_h - \sum G_t)_i \quad (6.17)$$

Izračunane vrednosti za naš primer so v stolpcu štiri. Zadnji stolpec pa z besedo pove, ali imamo v podmreži višek oziroma primanjkljaj toplote.

Slika 6.17a prikazuje primer, kako lahko uporabimo višek toplote iz prve podmreže.



**Slika 6.17:** Možnosti izkoriščanja viška toplote v podmreži 1 (a) in prikaz možne rešitve z uščipom za celotno kaskado (b,c). (Linnhoff in ostali, A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982).

Višek toplote oziroma toplotnega toka (60 kW) lahko vodimo v mrzlo pogonsko sredstvo ali pa v naslednjo podmrežo. Če izkoristimo drugi predlog, lahko prikažemo rešitev za celotno kaskado (slika 6.17b).

Če predpostavimo, da je dotok toplotnega toka v najbolj toplo podmrežo 1 od vročega PS  $I = 0$ , potem res vodimo  $I = 60 \text{ kW}$  iz prve podmreže. Ker je v drugi podmreži višek  $I = 2,5 \text{ kW}$  je celotni  $I = 62,5 \text{ kW}$  in ga vodimo v tretjo podmrežo. Primanjkljaj  $I = 82,5 \text{ kW}$  v tretji podmreži se tako zniža za 62,5 kW. Torej je še vedno prisoten primanjkljaj  $I = 20 \text{ kW}$ , ki ga pošiljamo v podmrežo 4. Ta podmreža ima višek  $I = 75 \text{ kW}$ , kateri se zniža na  $I = -55 \text{ kW}$ . Ta višek prehaja v podmrežo 5. Zaradi primanjkljaja toplote v tej podmreži izteka iz te podmreže samo  $I = 40 \text{ kW}$ , kot višek. Ta višek je končno energetsko stanje kaskade in ga vodimo v mrzlo PS.

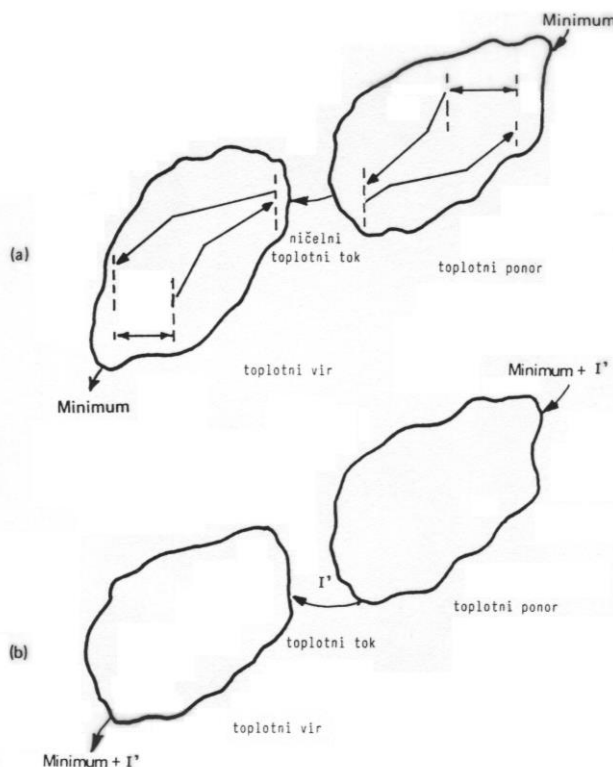
Ugotovili smo negativni pretok toplotnega toka med pod mrežo 3 in 4, kar pa vemo, je s termodinamskega stališča nemogoče. Da bi bila rešitev smiselna, bi moral imeti ta tok vsaj vrednost  $I = 0$  kW. Do takšne rešitve pridemo, če v prvo kaskado uvajamo z vročim PS 20 kW toplotnega toka (slika 6.17c). S tem so se seveda vsi tokovi povečali za 20 kW.

Končna poraba PS je torej: 20 kW dovedemo z vročim PS in 60 kW vodimo v mrzlo PS. Na tak način smo dobili lokacijo uščipa, tj. Pri  $t = 85^{\circ}\text{C}$  (pri  $t_t = 90^{\circ}\text{C}$  in  $t_h = 80^{\circ}\text{C}$ ), kjer se pojavi ničelni toplotni tok  $I = 0$  kW. Topli del kaskade vsebuje dele tokov s  $t_i > t_u$  in hladni s  $t_i < t_u$ . Topli del potrebuje toplotni prenos in samo gretje s pogonskimi sredstvi, hlajenje s PS ni potrebno in ni zaželeno. Hladni del potrebuje poleg prenosa samo hlajenje, gretje ni potrebno in ni zaželeno.

Metoda je enostavna, saj pri manjših procesih z lahkoto pridemo do rezultata z ročnim izračunom. Pri večjih procesih pa uporabimo računalniške programe (npr. SUPERTARGET).

### 6.8.2.3. Pomen uščipa

Uščip razdeli ip ra na dva dela (slika 6.18). Nad uščipom je potreba hladnih tokov po energiji večja, kot je ponudba toplih tokov. Celo, če topli tokovi oddajo celotno toploto hladnim, preostane potreba po  $I_v$ , ki ga moramo dovesti od zunaj. Opravka imamo s **toplotnim ponorom**. Pod uščipom prevladuje energijska ponudba toplih tokov. Preostanek toplotnega toka moramo odvesti v okolje,  $I_m$ . Opravka imamo s **toplotnim virom**. Skozi uščip teče  $I$ , ki ga določata  $\Delta_{\min}T$  in obe  $G_t$  in  $G_h$ , v našem primeru je bil  $I = 0$  (slika 6.18a).



**Slika 6.18:** Uščip razdeli sistem na dva dela. (Linnhoff in ostali, A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982).

Kadar pa se del toplotnega toka,  $I = I'$ , prenaša skozi uščip, takrat dovedemo v ip ra z vročimi PS za  $I'$  kW več, kot je minimalna potreba in prav toliko več odvedemo v mrzla PS (slika 6.18b). Prav tako vsako hlajenje s PS nad temperaturo uščipa,  $t_u$ , poveča porabo vročega PS, segrevanje s PS pod  $t_u$  pa poveča porabo mrzlega PS.

Zato naj veljajo naslednja pravila:

- ne segrevajte pod  $t_u$ ,
- ne hladite nad  $t_u$  in
- ne prenašajte toplote skozi uščip.

Iz teh pravil razvijemo pri načrtovanju OTP tri nadaljna pravila:

- ločite tokove ob uščipu,
- načrtujte ločeno omrežje nad oziroma pod uščipom in
- omrežje nad uščipom ne sme imeti hladilnikov in pod  $t_u$  ne grelnikov.

Če se držimo teh pravil, lahko vedno načrtujemo omrežje z minimalno porabo grelne in hladilne energije, ne da bi zmanjšali  $\Delta T$  pod  $\Delta_{\min} T$ .

#### 6.8.2.4. Mrežni diagram

Poleg termodinamske ponazoritve tokov je potrebno še prikazovati stikanje tokov za toplotni prenos. Najbolj nazorno prikažemo stikanje v **mrežnih diagramih**. V njih tokove prikazujemo kot vodoravne črte; toplotni viri tečejo z leve na desno (smer nakazuje puščica), hladni ponori z desne na levo. Toplotni prenos je prikazan z dvema krogoma, ki sta povezana z vertikalno črto. V zgornjem krogu je oznaka prenosnika, pod spodnjim krogom podatki o toplotnem toku, ki se izmenjuje, levo in desno temperature. V izhodišču poltraka je v kvadratu številka toka. Grelniki in hladilniki so označeni s krogom na ustreznem toku z oznako G (grelnik) oziroma H (hladilnik). Na skrajni desni strani mrežnega diagrama so za vsako tokovnico podane vrednosti toplotne prevodnosti,  $G$ .

Uščip je v mrežnem diagramu prikazan z navpično črtkano črto. Nad uščipom hladimo tople tokove od dobavne temperature,  $t_d$  do njihove temperature uščipa; hladne tokove pa segrevamo od njihove temperature uščipa do ciljnih temperatur,  $t_c$ . Pod uščipom je stanje obratno. Tople tokove hladimo od njihove temperature uščipa do ciljnih temperatur, hladne pa segrevamo od njihovih dobavnih temperatur do temperature uščipa. Primer prikazuje slika 6.19. Opozorimo lahko, da se tok 3 prične šele pri uščipu. Če se spomnimo pravila, ki pravi, da nad uščipom ne smemo ohlajevati tokov s pogonskimi sredstvi, lahko sedaj zaključimo: vsi topli tokovi morajo izmenjevati toploto do uščipa samo s hladnimi procesnimi tokovi. Zaradi tega začnemo načrtovati vedno pri uščipu in sicer posebej obravnavamo topli in hladni del.

#### 6.8.2.5. Kriteriji dopustnosti ob uščipu

Pri ugotavljanju pomembnih stičišč ob uščipu, možnih variant načrta in potrebe po cepljenju tokov, moramo upoštevati nekaj pravil.

##### **a) N procesnih tokov in vej**

Število tokov ob uščipu naj bo tako, da bo omogočalo urejanje prenosnikov z minimalno porabo PS. Kadar se npr. V toplem delu pojavi potreba po ohlajanju z mrzlim PS, lahko tokove ob uščipu "popravimo" tako, da jih cepimo. Tako dobimo s cepljenjem nekega hladnega toka dodatni hladni tok, ki omogoča nadaljne stike.

Število tokov **toplega dela** ob uščipu bo skladno z načrtom minimalnih PS samo, če bomo našli uščipno stičišče za vsak topli tok. Zato mora veljati neenakost:

$$N_t \leq N_h$$

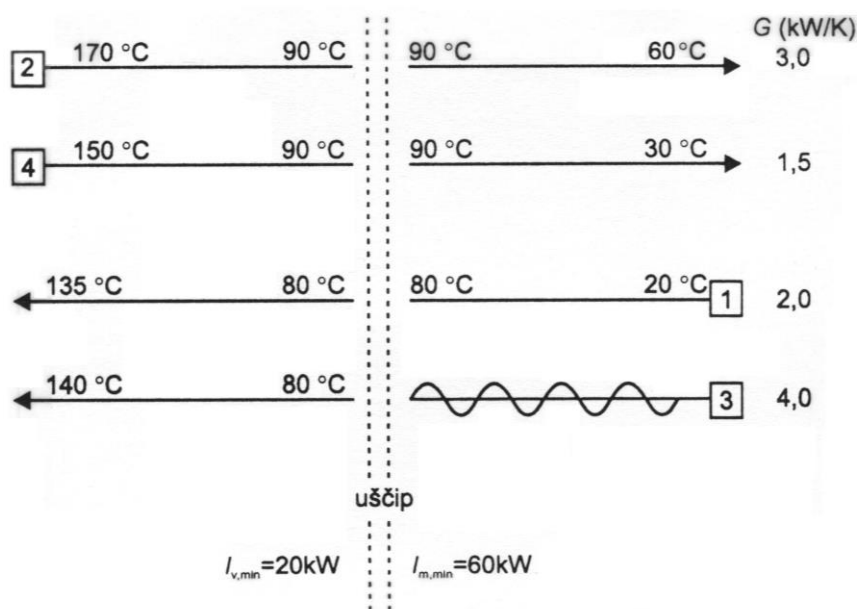
kjer je:  $N_t$  – število toplih tokov in  
 $N_h$  – število hladnih tokov.

Cepljenje je lahko potrebno, da zagotovimo izpolnitev neenakosti.

V **hladnem delu** mrežnega diagram veljajo nasprotna pravila. Da se izognemo gretju z vročimi PS pod uščipom, moramo vsak hladni tok segreti do uščipa s procesnim toplim tokom. Zato je za vsak hladni tok ob uščipu potreben uščipni stik, kar je možno le, če velja neenakost:

$$N_t \geq N_h$$

Tudi v tem delu je večkrat potrebno cepljenje tokov, da je izpolnjena neenakost.



Slika 6.19: Priprava tokov v mrežnem diagramu.

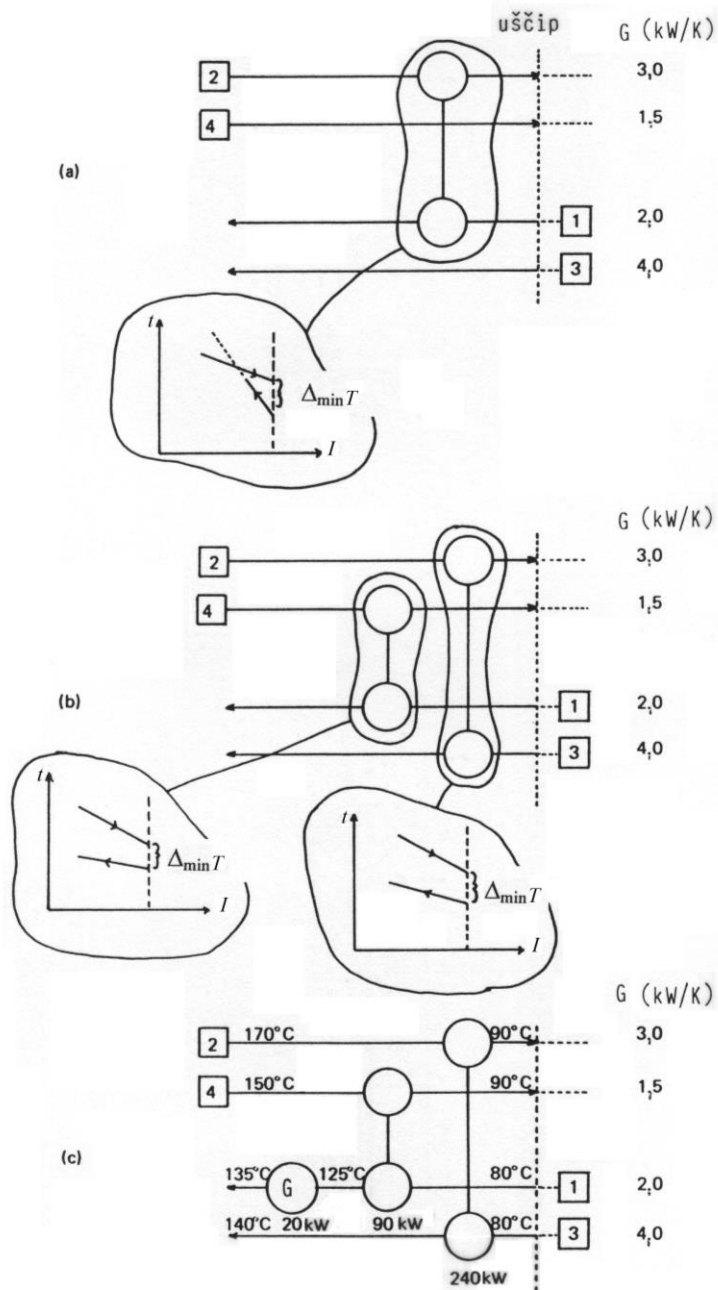
### b) Neenakost $G$

Drugi kriterij dopustnosti upošteva temperaturne omejitve. Poglejmo sliko 6.20a za naš primer. Vidimo, da sprememba temperature ne sme upadati, ko se oddaljujemo od uščipa. Pri tem veljajo pravila o vrednostih  $G$ . Če namreč hočemo izpolniti pogoj, morata pri vsakem uščipnem stiku veljati naslednji neenakosti:

$G_t \leq G_h$  - za uščipni stik **toplega** dela,  
in  
 $G_t \geq G_h$  - za uščipni stik **hladnega** dela.

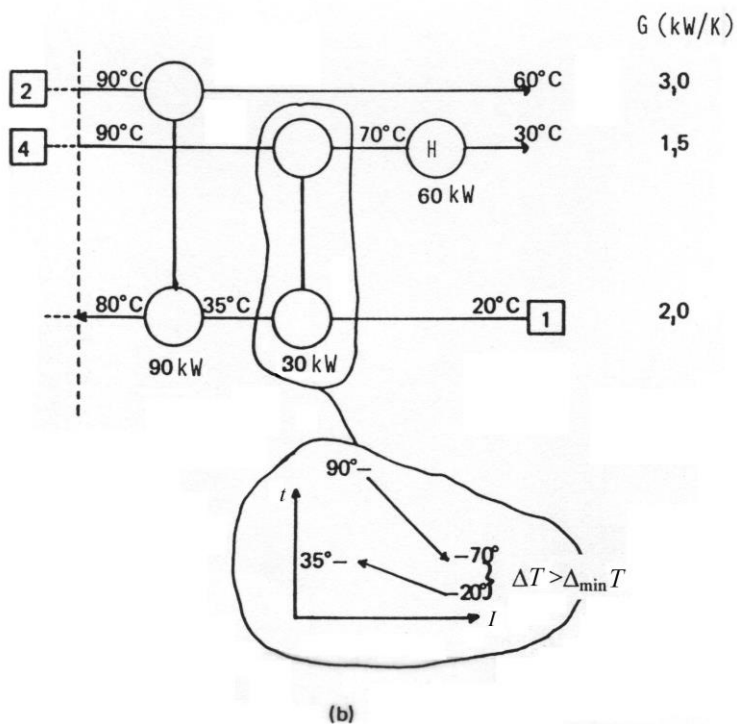
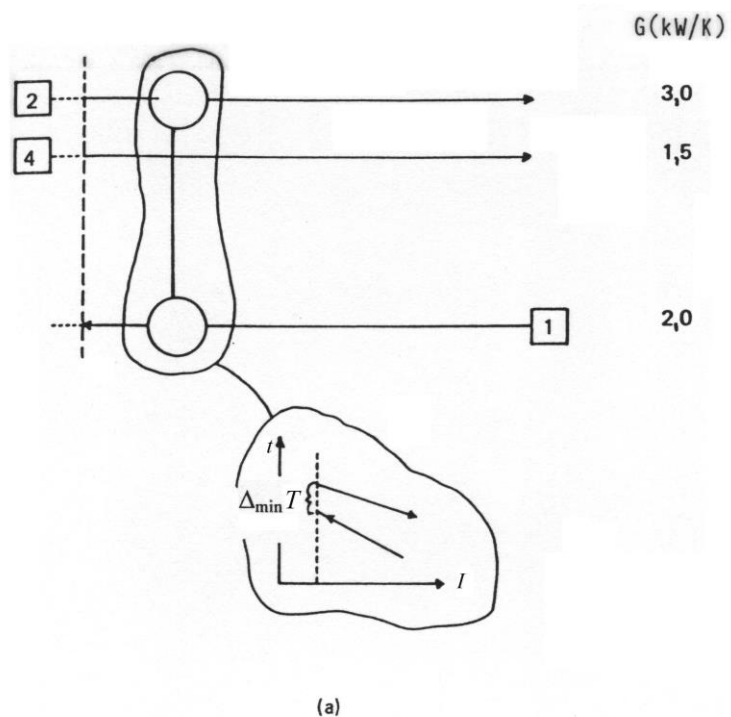
Ko upoštevamo gornje neenakosti, dobimo smiselne tokovne stike (sliki 6.20b,c in 6.21a,b). Če ni mogoče urediti stikov tokov, da bi ti neenakosti izpolnili, je potrebno spremeniti eno ali več vrednosti toplotnih prevodnosti ( $G$ ) s cepljenjem tokov.

**Zapomni si, da neenakosti veljata samo ob uščipu. Dalje od uščipa so gonilne temperaturne sile že morda dovolj narastle, da so možni stiki tokov, katerih  $G$  kršijo neenakosti.**



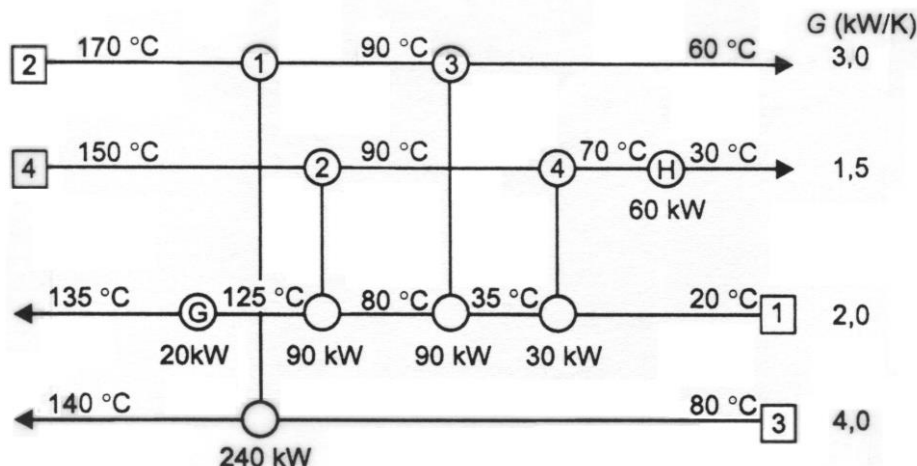
**Slika 6.20:** Topli del mrežnega diagrama. (Linnhoff in ostali, A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982).





**Slika 6.21:** Hladni del mrežnega diagrama. (Linnhoff in ostali, A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982).

Če za naš primer upoštevamo oba kriterija, dobimo končni načrt, ki ga prikazuje slika 6.22.



Slika 6.22: Končni načrt v mrežnem diagramu.

#### 6.8.2.6. Vpliv uščipa na investicijska sredstva

Ali je končni načrt najboljša možna razporeditev toplotnih prenosnikov v mrežnem diagramu? Na vprašanje odgovorimo z enačbo, ki podaja minimalno število enot (prenosnikov, grelnikov in hladilnikov) v diagramu:

$$N_{\min} = N_P + N_{PS} - 1 \quad (6.18)$$

kjer je:  $N_P$  - število procesnih tokov,  
 $N_{PS}$  - število tokov pogonskih sredstev.

Enačbo uporabimo posebej za topli in hladni del mrežnega diagrama.

V **toplem delu** imamo štiri procesne tokove in en tok PS (para).

$$N_{\min} = 4 + 1 - 1 = 4$$

V **hladnem delu** imamo 3 procesne tokove in en tok PS (hladilna voda).

$$N_{\min} = 3 + 1 - 1 = 3$$

Torej lahko ima mrežni diagram 7 enot za izmenjavo toplote. Enačba upošteva tokove 1, 2 in 4 dvakrat; enkrat v toplem delu in drugič v hladnem delu. Če isto enačbo uporabimo za celotni proces bo  $N_{\min} = 5$ . Tokovi 1, 2 in 4 niso šteti dvakrat. Če bi hoteli imeti samo 5 enot bi morali:

- prenašati del toplotnega toka skozi uščip, kar bi povečalo porabo obeh PS,
- sprostiti omejitev  $\Delta_{\min}T$ , ki smo jo prvotno postavili tako, da velja  $\Delta_{\min}T > 0$ .

V prvem primeru trgujemo med številom procesnih enot in PS, v drugem pa med številom procesnih enot in ploščino.

### 6.8.2.7. Poenostavitev načrta

Kadar se pojavi v mrežnem diagramu več enot kot je  $N_{\min}$ , skoraj vedno lahko načrt poenostavimo in tako znižamo število enot. Kot smo že rekli, je to možno doseči le s povečanjem prenosa toplote skozi uščip. Pri tem trgujemo med številom enot (vrednost investicije) in porabo PS (obratovalni stroški). Kadar se odločimo za takšen pristop uporabimo dva možna načina za zmanjšanje procesnih enot:

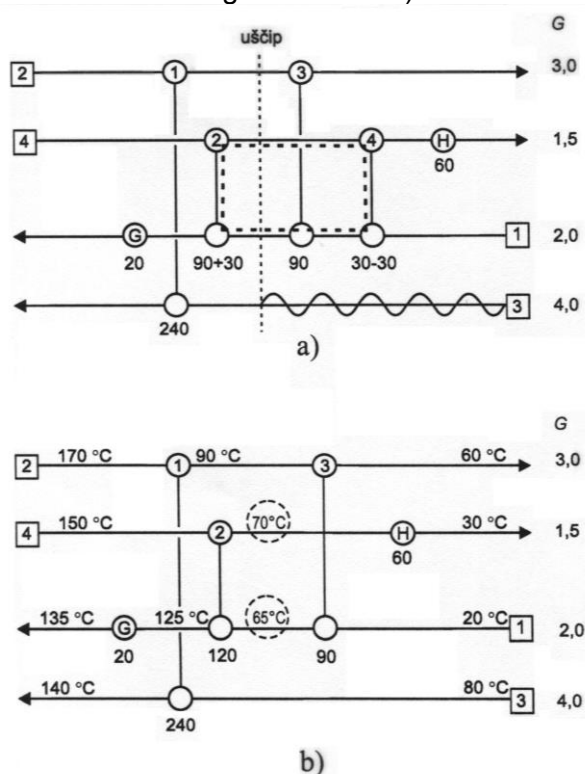
- iskanje entalpijskih zank in
- iskanje entalpijskih poti.

#### a) Entalpijske zanke

Kadar ima načrt brez upoštevanja uščipa več enot, kot jih dovoljuje  $N_{\min}$ , so v načrtu prisotne entalpijske zanke. Za vsako odvečno enoto bo v načrtu ena zanka. V našem primeru smo ugotovili eno enoto več (6), kot je  $N_{\min}$  (5). Torej je v načrtu ena entalpijska zanka. Entalpijska zanka predstavlja neprekinjeno povezavo med toplotnimi prenosniki (torej brez grelnikov in hladilnikov).

Pomembna lastnost vsake zanke je prenašanje toplotnih obremenitev po zanki od ene enote k drugi. Obremenitev, ki jo odštejemo od ene enote jo prištejemo k drugi in tako naprej. Pri tem se spreminjajo obremenitve prenosnikov, ki lahko kršijo  $\Delta_{\min}T$ . Primer obstoječe zanke prikazuje slika 6.23a (črtkana črta).

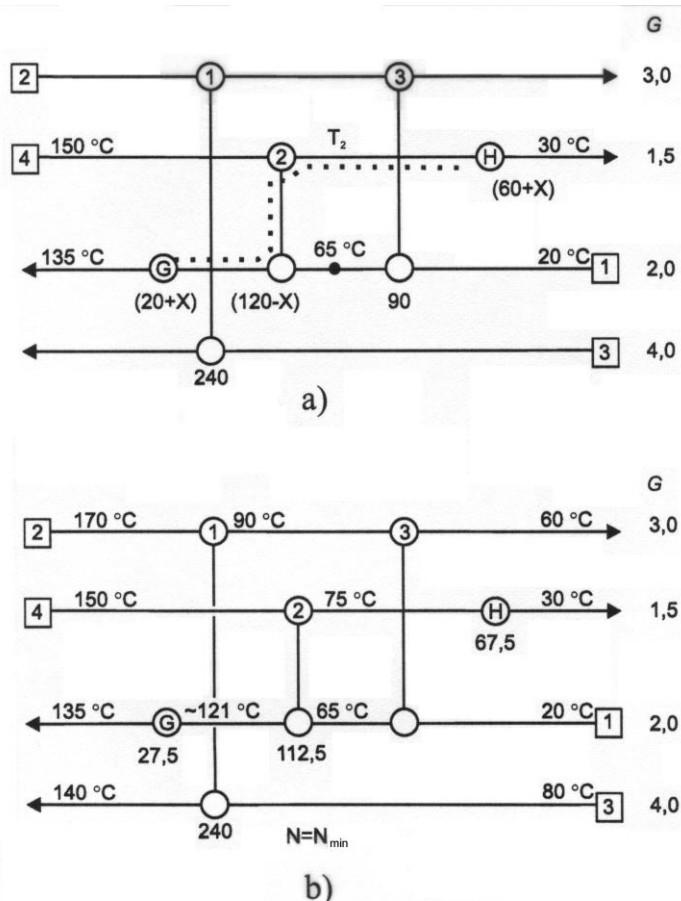
Ker imamo zanko v sistemu, moramo izbrati število enot obremenitev prenosnika, ki bo enaka nič. Če izberemo da bo nič obremenitev prenosnika 4 (odštejemo 30 kW) lahko enoto 4 črtamo. Obremenitev 30 kW se mora prenesti na enoto 2 ali katero drugo enoto v zanki (slika 6.23a). Zaradi prerazporeditve obremenitve na novo preračunamo temperature v omrežju (slika 6.23b). Tako je sedaj  $\Delta T$  na hladnem koncu prenosnika 2 manjša kot  $\Delta_{\min}T = 10$  K (temperature v črtkanem krogu slike 6.23b).



Slika 6.23: Primer entalpijske zanke v načrtu.

**b) Entalpijske poti**

Pot je kontinuirana povezava med grelnikom, toplotnimi prenosniki in hladilnikom v mreži. Slika 6.24a prikazuje pot v našem omrežju. Prenašanje obremenitev po poteh ima enaka pravila kot prenašanje obremenitev po zankah. Obremenitev dodamo grelniku, odštejemo od prenosnika, jo dodamo naslednjemu prenosniku itd., dokler je končno ne dodamo hladilniku. Entalpijska bilanca tokov se ohrani, spremenene se obremenitve prenosnikov in temperature obratovanja. Zaradi spremembe temperature lahko entalpijske poti uporabljamo za obnavljanje gonilnih sil v prenosnikih.



**Slika 6.24:** Primer entalpijske poti v načrtu.

Entalpijsko pot našega omrežja prikazuje črtkana črta na sliki 6.24a. Poteka od grelnika vzdolž toka 1 do prenosnika 2, od prenosnika 2 do toka 4 in vzdolž tega toka do hladilnika. Če grelniku dodamo  $X$  kW toplotne obremenitve, potem se mora znižati za enako vrednost obremenitev enote 2, obremenitev hladilnika se poveča za  $X$ . Temperatura toka 1 na topli strani enote 3 ostane  $65^{\circ}\text{C}$ , vendar se poveča  $t_2$  (ter  $\Delta T$  hladnega dela enote 2). Torej smo na ta način ohranili  $\Delta_{\min}T = 10$  K. Temperaturo  $t_2$  dobimo:

$$t_2 = 150 - [(120 - X)/1,5] \quad \text{s strani prenosnika 2}$$

ali

$$t_2 = 30 + [(60 + X)/1,5] \quad \text{s strani hladilnika.}$$

Ker je  $\Delta_{\min}T = 10 \text{ K}$  in jo želimo ohraniti, postavimo  $t_2 = 75^\circ\text{C}$ . Če rešimo eno od gornjih enačb, dobimo vrednost  $X = 7,5 \text{ kW}$ . Končno, sproščeno rešitev omrežja prikazuje slika 6.24b. Vidimo lahko, da je  $N=N_{\min}$  in  $\Delta T=\Delta_{\min}T$ .

Metoda, s katero znižamo število procesnih enot in sprostimo načrt, predstavlja naslednje korake.

- razpoznavanje entalpijske zanke ob uščipu,
- prerazporeditev obremenitev,
- preračun temepratur in izračun  $\Delta T \neq \Delta_{\min}T$ ,
- določitev entalpijskih poti in izračun  $T = f(X)$ ,
- nastavitev prvotnega  $\Delta_{\min}T$ ,

in če je v omrežju več entalpijskih zank:

- ponovimo postopek za ostale zanke.

### 6.8.3. Izbira $\Delta_{\min}T$ – optimiranje

Doslej smo uporabljali v naprej določeno, stalno vrednost  $\Delta_{\min}T$ . S tem smo nasilno določili investicijska sredstva. Iz oblike sestavljenih krivulj, SK, je mogoče poleg minimalne porabe energije PS, izračunati tudi minimalno potrebno ploščino toplotnih prenosnikov za dano omrežje. Iz podatkov lahko nato izračunamo minimalna investicijska sredstva že pred načrtovanjem omrežja. Približni izračun temelji na modelu protitočnega toplotnega prenosa v toplotnem prenosniku. Prenosniško ploščino izračunamo iz naslednjega izraza:

$$A = \frac{\phi}{K \cdot \Delta_{\ln}T} \quad (6.19)$$

kjer je:

- $\phi$  - toplotni tok v prenosniku v W,
- $K$  - toplotna prehodnost v  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  in
- $\Delta_{\ln}T$  - srednja logaritemska temperatura v K.

Toplotno prehodnost,  $K$ , za vsak toplotni prenosnik, lahko poenostavljeno izrazimo kot:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_j} \quad (6.20)$$

kjer je:

- $h_i$  – toplotna prestopnost hladnega toka v  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  in
- $h_j$  – toplotna prestopnost toplega toka v  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

Pri tem smo zanemarili toplotno prevodnost skozi steno prenosnika. Iz izraza lahko hitro izračunamo toplotno prehodnost za katerikoli par tokov, če imamo znane posamezne vrednosti za prestopnosti. Predpostavimo, da so med načrtovanjem vrednosti konstantne. Ko določimo velikost (ploščino) toplotnih prenosnikov, lahko iz naslednjega izraza izračunamo vrednost investicije:

$$C_I = a \cdot A^b + c \quad (6.21)$$

kjer je ponavadi:  $1 > b > 0,5$ .

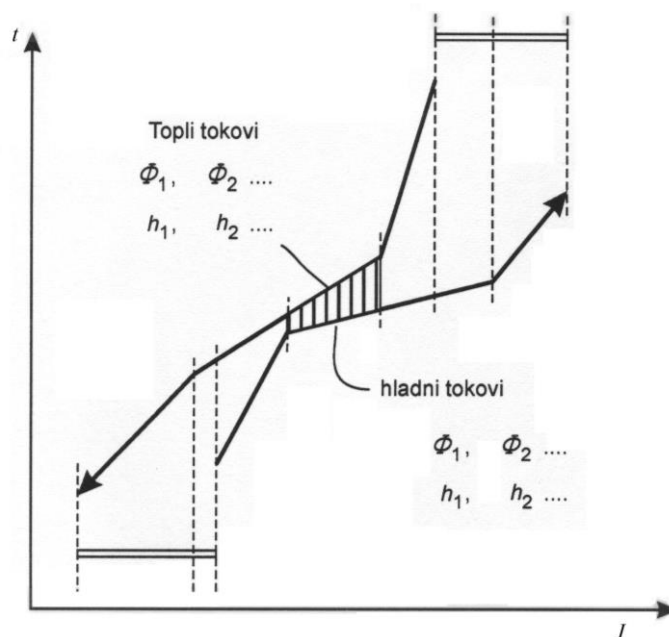
- a - konstanta,
- c - konstanta, ki jo večkrat zanemarimo,
- $C_i$  - vrednost investicije npr. V USD in
- A - ploščina prenosnika v  $m^2$ .

Pri neenakih vrednostih toplotne prestopnosti je model protitočnega prenosnika prehuda poenostavitev, zato uporabljamo naslednji numerični približek:

$$\sum_{OTP} A_{\min} = \sum_{\text{interval}} \left[ \frac{1}{\Delta_{\ln} T} \cdot \sum_{\text{tokovi}} \left( \frac{\phi}{h} \right) \right] \quad (6.22)$$

Kako določimo toplotne prenosnike v SK je prikazano na sliki 6.25.

Sestavljeni krivulji razdelimo z vertikalnimi, črtkanimi črtami v posamezne intervale. Intervale določijo "kolena" na obeh krivuljah. Interval predstavlja en protitočni toplotni prenosnik z vertikalnim prenosom toplote. V vsakem intervalu seštejemo kvociente toplotnih tokov s toplotno prestopnostjo ( $\phi/h_i$ ) vseh tokov v intervalu. Vsoto delimo z  $\Delta_{\ln} T$ . Nato seštejemo prispevke posameznih intervalov v celotno ploščino in izračunamo vrednost investicije,  $C_i$ .

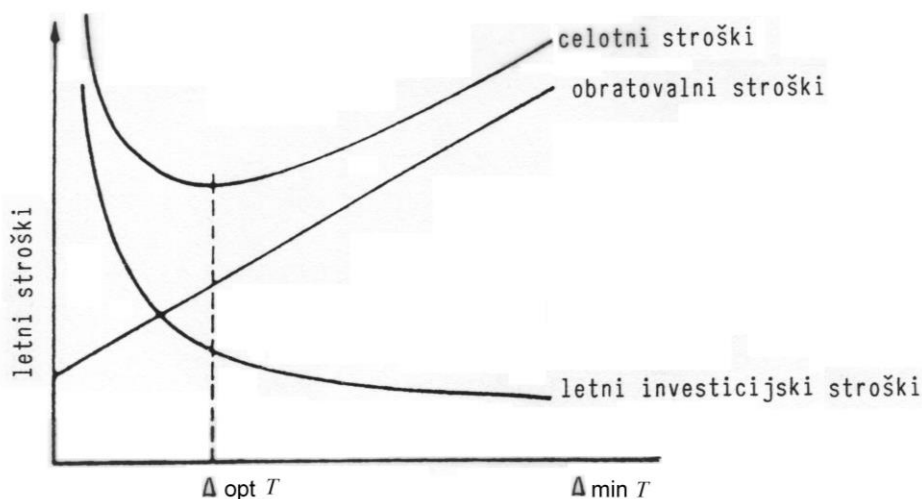


**Slika 6.25:** Določitev prenosnikov v SK.

Model daje osnove razumevanja minimiziranja investicijskih sredstev, ko pri različnih  $\Delta_{\min} T$  izračunavamo vrednosti.

Vendar za optimalno strukturo naveden postopek ni dovolj. Struktura obstaja pri neki optimalni temperaturni razliki,  $\Delta_{\text{opt}} T$ , ki jo dobimo, ko seštevamo letne obratovalne stroške in letne stroške iz naložbe oziroma investicije (letna amortizacija) pri nekih vrednostih  $\Delta_{\min} T$ .  $\Delta_{\text{opt}} T$  dobimo pri minimumu funkcije celotnih stroškov. Grafična določitev  $\Delta_{\text{opt}} T$  je prikazana na sliki 6.26.

Postopek določitve  $\Delta_{opt}T$  lahko izvedemo ročno, vendar je izračun nadležen in dolgotrajen. Zato uporabljamo že znane komercialne programe, s katerimi hitro dobimo numerične in grafične rezultate izračuna (SUPERTARGET).



**Slika 6.26:** Letni stroški v odvisnosti od  $\Delta_{min} T$ .

#### 6.8.4. Pogonska sredstva

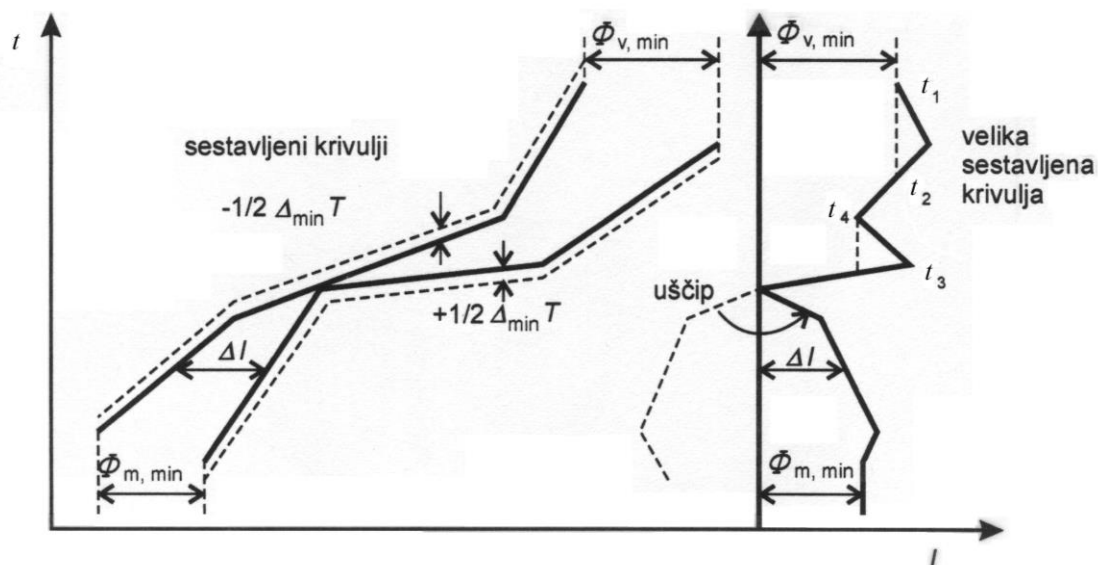
Ko smo regenerirali maksimalno možno količino toplote pri  $\Delta_{opt} T$ , moramo v odprtinah SK prikazati možna zunanja PS. K PS štejemo: paro, gorivo, vodo, električno energijo, zrak, hladiva ipd. Da dobimo res optimalni načrt, moramo optimirati tudi PS. V procesu lahko namreč pogosto izberemo različna PS npr. Paro pri različnih tlakih iz kotlarne ali iz parnih turbin, različne nivoje hlajenja z vodo ali različnimi hladivi.

##### 6.8.4.1. Velika sestavljena krivulja

S sestavljenima krivuljama, SK lahko določimo minimalno porabo vročih in mrzlih PS (energetske cilje) ne moremo pa nazorno predvideti izbire PS. Za prikaz in razumevanje medsebojnega vplivanja procesa in pogonskih sredstev je primernejša velika sestavljena krivulja, VSK.

VSK dobimo iz  $SK_t$  in  $SK_h$  tako, da vse ciljne in dobavne temperature  $SK_h$  zvišamo za  $\Delta_{min} T/2$  in temperature  $SK_t$  znižamo za  $\Delta_{min} T/2$ . Tako spremenjene temperature imenujemo intervalne temperature (glejte poglavje 6.8.2.2). Na ta način se SK stikata v uščipu.

Ker smo  $\Delta_{min} T$  že upoštevali, je toplotni prenos možen povsod tam, kjer je temperatura toplega toka vsaj enaka temperaturi hladnega toka. VSK predstavlja razlike entalpijskih tokov obeh SK proti  $T$ . Grafični prikaz je razviden iz slike 6.27.



Slika 6.27: Konstruiranje VSK iz SK.

**Primer 6.9:** Risanje VSK.

Narišite veliko sestavljeno krivuljo, VSK, za problem iz primera 6.8!

Na sliki 6.17c smo izračunali toplotne tokove v intervalih kaskade, kjer smo v bistvu sešteli prispevke entalpijskih tokov vseh (na posameznem intervalu prisotnih) procesnih tokov (hladnih in toplih). Ker se je pojavil uščip, smo v bistvu dobili minimalno porabo vročih in mrzlih PS. VSK prikazuje slika 6.28.

VSK nad uščipom predstavlja “**neto procesni hladni tok**”, s katerim lahko stikamo vroče PS v protitoku. Pod uščipom je “**neto procesni topli tok**”, ki ga v protitoku stikamo z mrzlim PS. VSK kaže, kje lahko proces sam pokriva potrebe po toploti (šrafiran del na krivulji) in kje je potreben prenos med procesom in PS (tokovnici za paro oziroma hladilno vodo).

Po navadi želimo maksimirati porabo najcenejšega PS, tj. Najhladnejšega vročega PS in najtoplejšega mrzlega PS. Nad uščipom so prikazani trije možni nivoji pare. Recimo, da izberemo najnižji nivo pare pri  $t = 125^\circ\text{C}$ . Ker je  $\Delta_{\min}T = 10\text{ K}$ , bomo ta nivo na VSK znižali na  $125 - 10/2 = 120^\circ\text{C}$  (para je vroči tok).

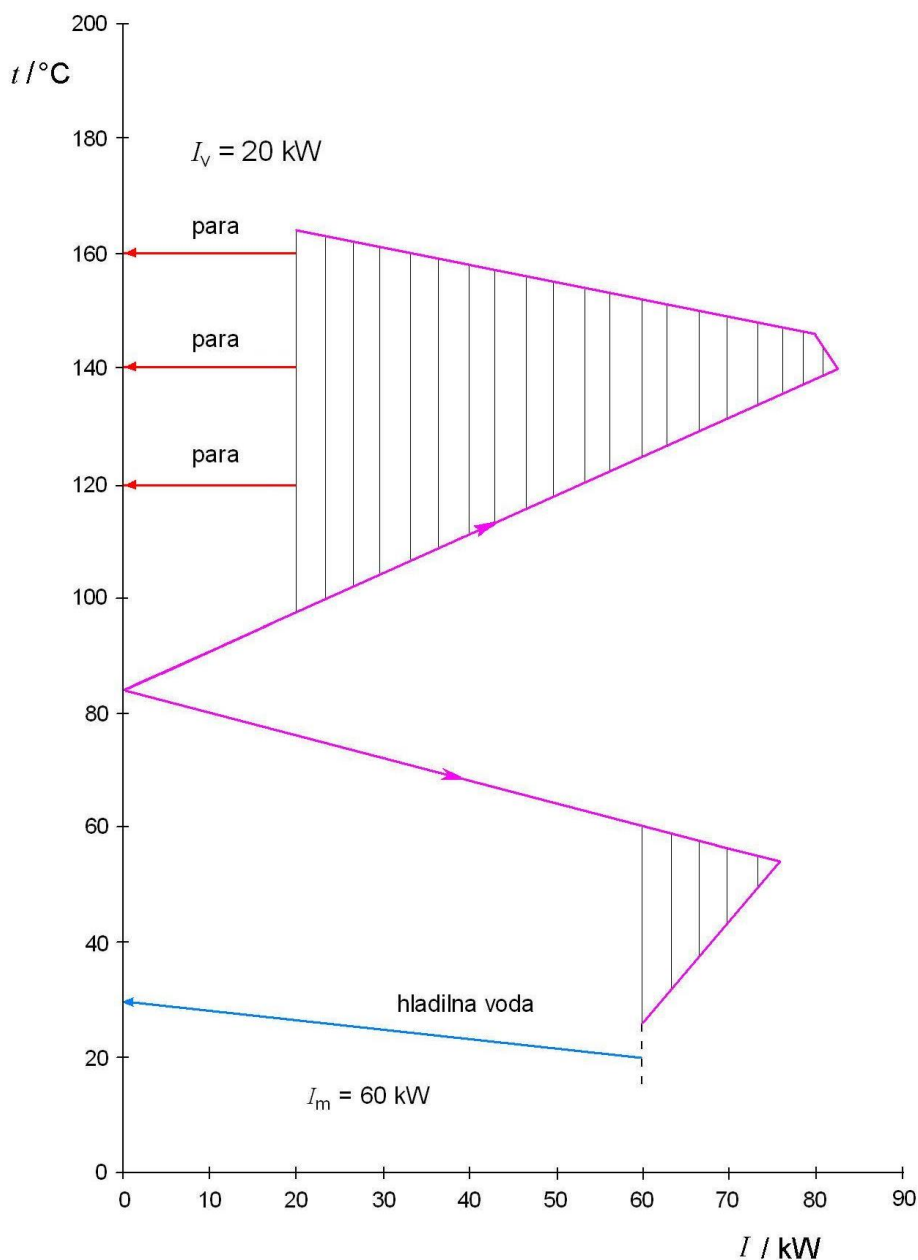
Pod uščipom imamo podoben primer, le da v tem delu mrzlim PS zvišamo dobavno in ciljno temperaturo za  $10/2$  (mrzli tok). Če imamo torej na voljo hladilno vodo pri  $t_d = 15^\circ\text{C}$  in jo lahko segrejemo maksimalno na  $t_c = 25^\circ\text{C}$ , bosta vrednosti obeh temperatur v VSK  $t_d = 20^\circ\text{C}$  in  $t_c = 30^\circ\text{C}$ .

**6.8.4.2. Načrtovanje z več pogonskimi sredstvi**

S problemsko tabelo dobljeno VSK lahko uporabljamo kot orodje pri izbiri PS. Ker želimo maksimirati porabo najcenejšega PS, bo oblika VSK določala najboljšo izbiro nivojev (temperatur oziroma tlakov) in obremenitev. Če izberemo več nivojev, se bodo zmanjšale gonilne sile ( $\Delta T$ ) med procesnimi tokovi in PS in s tem obratovalni stroški za npr. Proizvodnjo



pare. Vsak dodatni nivo pomeni dodatne stroške, zato mora načrtovalec pametno izbrati med znižanimi stroški PS in zvišanimi vrednostmi naložbe oziroma investicije.



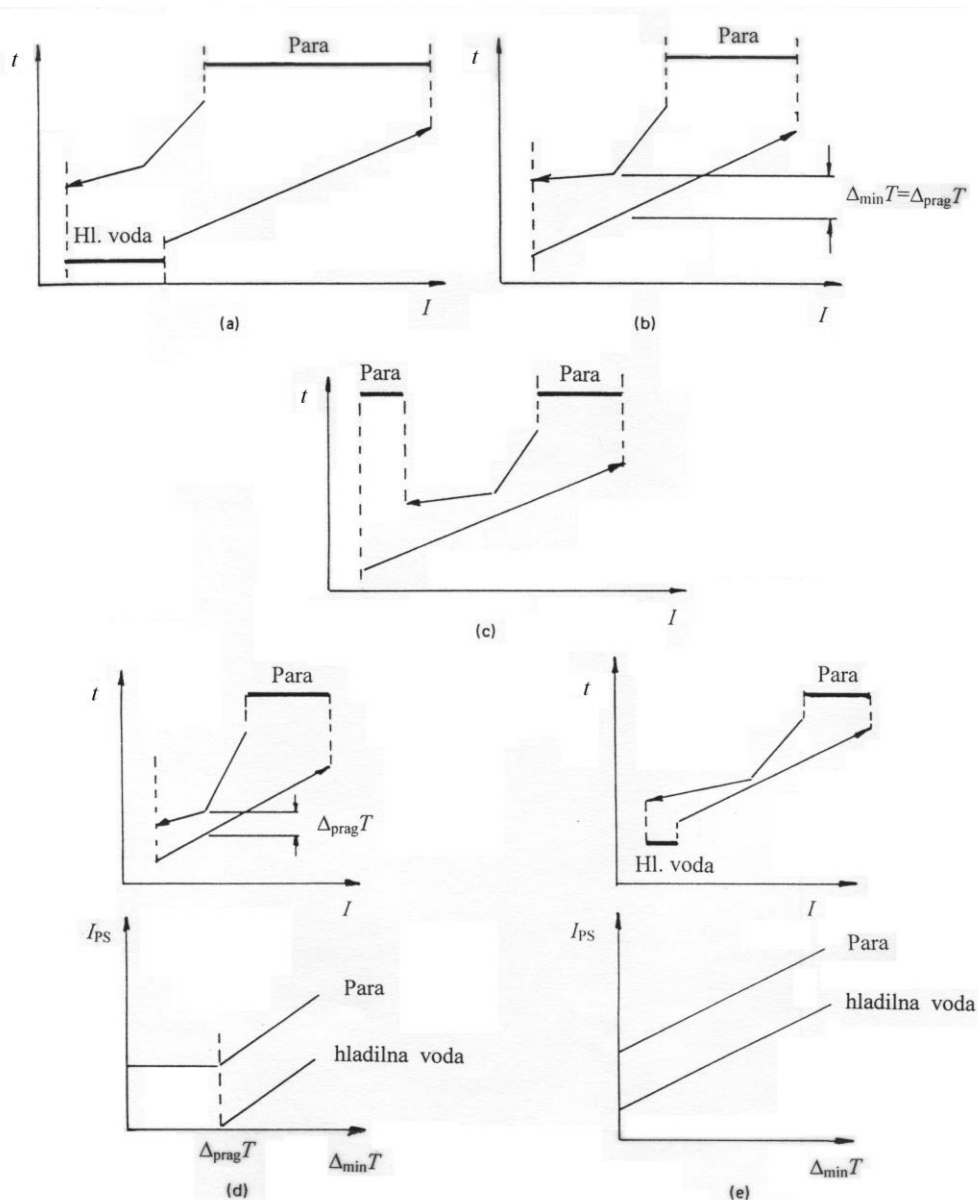
**Slika 6.28:** VSK za naš primer.

### 6.8.5. Pragovni problemi (Linnhoff in ostali, 1982, Glavič, 1990)

Pri dosedanjih sestavljenih krivuljah smo spoznali sistem, ki potrebuje vroče in mrzlo pogonsko sredstvo. Tudi, če smo  $\Delta_{\min} T$  zmanjšali na 0, torej povečali investicijska sredstva v neskončnost ( $C_I = \infty$ ), je potreba po obeh pogonskih sredstvih ostala. Temu ni vedno tako. Poglejmo primer na sliki 6.29.

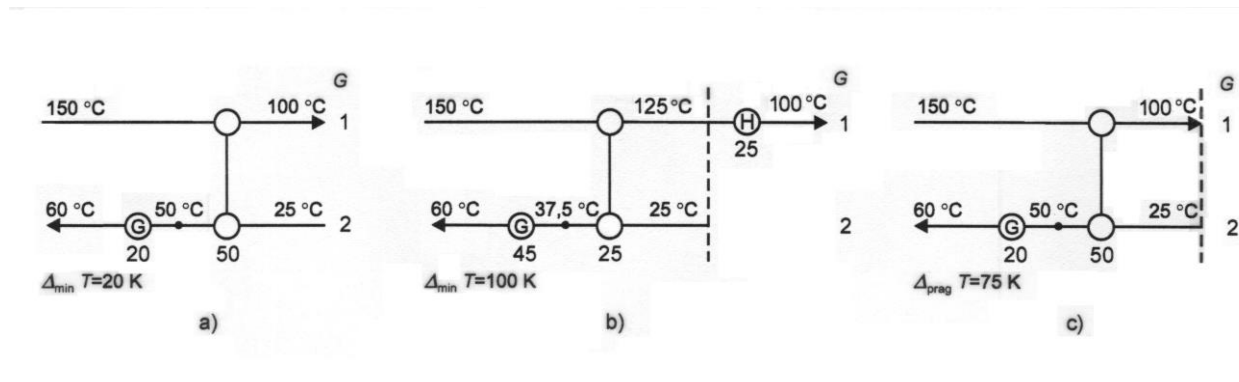
Na sliki 6.29a je par SK, ki potrebuje vroče in mrzlo PS (paro in hladilno vodo). Če zmanjšujemo  $\Delta_{\min}T$ , pridemo do točke  $\Delta_{\min}T = \Delta_{\text{prag}}T$ , kjer eno od PS izgine (slika 6.29b). Hlajenje ni več potrebno. Če  $\Delta_{\min}T$  še naprej pada, se potreba po PS (pari) ne spreminja več. Paro lahko dodajamo tudi v nizkotemperaturnem delu problema (slika 6.29c). Pri  $\Delta_{\min}T < \Delta_{\text{prag}}T$  ni več trgovanja med  $C_i$  in energijo, poraba pare je konstantna.

Če nanašamo  $I_{\text{PS}}$  v odvisnosti od  $\Delta_{\min}T$  za ta pragovni problem, vidimo iz slike 6.29d, da od  $\Delta_{\min}T = 0$  do  $\Delta_{\min}T = \Delta_{\text{prag}}T$  poraba PS ne narašča. Po tem se pojavi drugo PS in obe PS vzporedno naraščata. Za primerjavo je na sliki 6.29e prikazano enakomerno naraščanje obeh PS za vse  $\Delta_{\min}T$ , če ni praga.



**Slika 6.29:** Pragovni problem. (Linnhoff in ostali, A User Guide on proces Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982).

Koncept pragovnega problema lahko gledamo kot stikanje **zelo toplega** in **zelo hladnega** toka (slika 6.30a). Načrt **take mreže** bi sestavljal en sam prenosnik in en grelnik. Prenosnik zadovoljuje manjšo od obeh tokovnih obremenitev. Grelnik je potreben zato, da zadostimo entalpijski bilanci celotnega problema. Iz slike 6.30a vidimo, da je vroče PS konstantno, neodvisno od  $\Delta_{\min}T$ , če je  $\Delta_{\min}T < 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tj. Najnižje temperaturne gonilne sile v prenosniku (v našem primeru je  $t_{PS}$  taka, da bo najmanjši  $\Delta T$  vedno v prenosniku).



**Slika 6.30:** a) Pragovni problem. b) Uščipni problem. c) Pragovna  $\Delta_{\min}T$ .

Kadar  $\Delta_{\min}T > \Delta_{\text{prag}}T$  (slika 6.30b), je potrebno gretje in hlajenje – toplotni prenos med dvema tokovima je v celoti mogoč le, če prekršimo  $\Delta_{\min}T$ . Pojavil se je uščip. Do mejnega primera pride, kadar je  $\Delta_{\min}T = \Delta_{\text{prag}}T$  ( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ko je prikazano na sliki 6.30c. Problem je “dobil uščip”, poraba PS pa je enaka kot pri  $\Delta_{\min}T < 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 6.9. Zaključek

V zadnjem času je bilo izdelanih veliko analiz v katerih je jasno prikazana pot ohranjanja energije v procesu. Ena takih analiz je uščipna analiza procesnih tokov s katero lahko prikažemo optimalno razporeditev toplotnih prenosnikov v nekem procesu. Spoznali smo sestavljeni krivulji toplih in hladnih procesnih tokov s pomočjo katerih smo lahko že v zelo zgodnji fazi načrtovanja OTP predvideli število teoretično potrebnih TP, grelnikov in hladilnikov. V VSK smo določili optimalna PS, ki bi jih v procesu potrebovali.

Da smo lahko analizo izvedli, smo spoznali pojem toplotni tok. Pri izračunih te veličine smo morali poznati vrednosti entalpij posameznih tokov (entalpijo tekočine, plina, fazne spremembe, reakcijske entalpije ...). Tako smo v bistvu reševali energijske bilance in optimalno izkoristili energijo v procesu.

## 6.10. Literatura

Cengel Y. A., Introduction to Thermodynamics and Heat Transfer, McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1997.

Glavič P., Načrtovanje procesov, Navodila za vaje z nalogami, Tehniška fakulteta, Maribor, 1990.

- Himmelblau D. M., Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Sixth Edition, Prentice-Hall International, London, 1996.
- Linnhoff in ostali, A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1982.
- Perry R. H., Green D. W., Maloney J. D., Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
- Rudd D. F., Powers G. J., Sirola J. J., Process Synthesis, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1973.

## Preverjanje znanja

1. Katere so glavne in katere pomožne operacije kemijskega procesa?
2. Zakaj so pomembne pomožne operacije in kaj včasih povzročijo?
3. Kaj pomeni integracija procesnih operacij? Kaj je značilno za zagon in zaustavitev procesa?
4. Katera veličina je najprimernejša za opisovanje energijskih sprememb?
5. Kako izračunamo dovedeno oziroma odvedeno toploto sistema (če na sistemu ni bilo opravljenega mehanskega dela)?
6. Kako izračunamo doveden oziroma odveden toplotni tok sistema?
7. Katere entalpije spremembe agregatnega stanja poznate?
8. Kaj je  $\Delta H_r$  in kako jo določimo?
9. Kakšne vrste toplotnih prenosnikov poznamo glede na smer toka fluidov?
10. Kako izračunamo toplotni tok v toplotnem prenosniku?
11. Kaj je toplotna prehodnost,  $K$ , kakšno enoto ima in kako jo izračunamo?
12. Kako izračunamo ploščino,  $A$ , toplotnega prenosnika?
13. Kakšne vrste toplotnih prenosnikov poznate na splošno?
14. Kaj je bistvo toplotne integracije?
15. Kaj je cilj načrtovanja OTP?
16. Kako kreiramo  $SK_t$  in  $SK_h$  tokov?
17. Kaj nam pove slika obeh  $SK$ ?
18. Kako izvedemo izračun energetskih ciljev s problemsko tabelo?
19. Kaj je toplotni ponor in kaj toplotni vir?
20. Kako pripravimo tokove v mrežnem diagramu?
21. kateri kriteriji dopustnosti veljajo ob uščipu?
22. Kako določimo  $N_{min}$  v mrežnem diagramu?
23. Kaj je entalpijska zanka?
24. Kaj je entalpijska pot?
25. Kako določimo teoretično število TP v SK?
26. Kako določimo  $\Delta_{opt}T$  OTP?
27. Kaj predstavlja VSK?
28. Kako vrisujemo PS v VSK?
29. Kaj je pragovni problem?

## Naloge za utrjevanje snovi (aktivno delo med predavanji in doma):

### 1. Naloga: Sveža pitna voda iz morja.

Kakšna bi bila cena sveže pitne vode, ki bi jo pridobivali iz morske vode tako, da bi jo segrevali, izparevali in kondenzirali hlape brez soli? Običajna cena vode je 0,132 USD/1000 L vode.

Potrebni podatki:  $\bar{c}_p$  (vode) = 4,2 J/(g · K), morska voda ima  $t_1 = 15$  °C, pri izparevanju pa  $t_2 = 100$  °C.

(Rezultat: Cena vode bi znašala:  $x = 0,84$  USD/1000 L vode. Pri izračunu smo upoštevali samo gretje in izparevanje. V primeru upoštevanja kondenzacije bi bila cena še višja. Postopek pridobivanja ni ekonomičen.)

### 2. Naloga: Toplotna menjava.

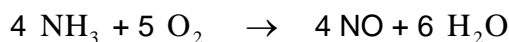
Tok tekočega benzena hladimo od 70 °C do 20 °C. Za hlajenje uporabljamo tekoči propan, ki se pri tem segreje od - 18 °C na 35 °C. Koliko kg/min benzena lahko ohladimo na 1 kg/min segretega propana?

Potrebni podatki:  $\bar{c}_p$  (tekoči propan) = 2,562 J/(g · K).

(Rezultat:  $q_m = 1,6$  kg/min benzena)

### 3. Naloga: Standardna reakcijska entalpija.

Izračunajte standardno reakcijsko entalpijo,  $\Delta H_r$ , iz standardnih tvornih entalpij ali entalpij nastajanja za naslednjo reakcijo:

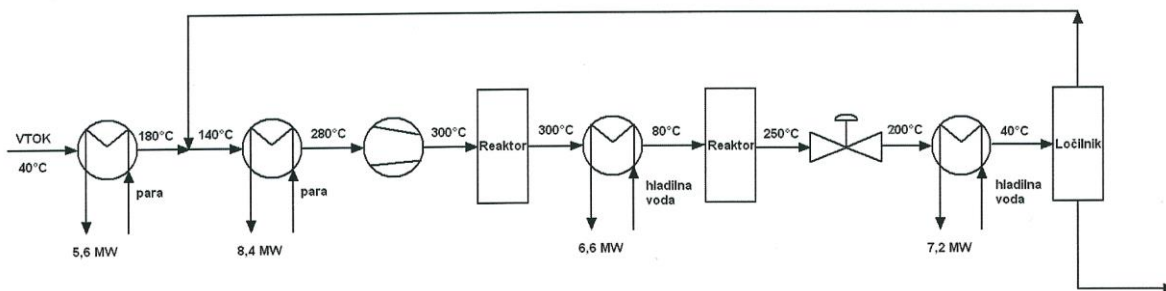


Vsi reaktanti in produkti so v plinastem agregatnem stanju. Rezultat podajte na osnovi 4 mol zreagirane amoniaka.  $\Delta H_n(\text{NH}_3, \text{plin}) = - 46,191$  kJ/mol. Ostale podatke najdete v poglavju 6.

(Rezultat:  $\Delta H_r = - 905,8$  kJ/4 mol  $\text{NH}_3$ )

### 4. Naloga: Toplotna integracija.

V procesu prikazanem na sliki smo v omrežju toplotnih prenosnikov, OTP, določili dva topla in dva hladna procesna tokova.



- a) Kreirajte toplo in hladno sestavljeno krivuljo! Ocenite porabo vročih pogonskih sredstev, VPS, in mrzlih pogonskih sredstev, MPS, oziroma energetske cilje pri  $\Delta_{\min} T = 20$  K. Določite temperaturo uščipa,  $t_u$ !

- b) Kreirajte problemsko tabelo in določite  $t_u$  in energetske cilje oziroma porabo vročih in mrzlih pogonskih sredstev pri  $\Delta_{\min} T = 20 \text{ K}$ !
- c) Narišite mrežni diagram in ugotovite minimalno število toplotnih prenosnikov,  $N_{\min}$ , ter morebitne entalpijske zanke in poti!
- d) Narišite končno procesno shemo integriranega procesa!
- e) Iz sestavljenih krivulj toplih in hladnih tokov določite pri  $\Delta_{\min} T = 20 \text{ K}$  teoretično število toplotnih prenosnikov!
- f) Narišite veliko sestavljeno krivuljo, VSK, in locirajte pogonska sredstva!  
 $t_d(\text{pare}) = t_c = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $t_d(\text{vode}) = 15 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $t_c(\text{vode}) = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- g) Ocenite vrednost investicije (vgrajene opreme) in obratovalne stroške osnovnega in integriranega procesa! Cene preračunajte na tekoče leto (izračun izvedemo po 7. poglavju).
- h) Izračunajte celotne letne stroške, če predpostavite, da znaša letna amortizacija 1/5 vrednosti omrežja toplotnih prenosnikov (posebej za osnovni in integriran proces)! Izračun izvedemo po 7. poglavju.  
 $h_{\text{vode}} = 0,8 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$   
 $h_{\text{pare}} = 4 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

Potrebni podatki:

Številka toka	Tip toka	$h/(\text{kW}/(\text{K m}^2))$	$t_d/^\circ\text{C}$	$t_c/^\circ\text{C}$	$G/(\text{kW}/\text{K})$
1	Topli tok	1,2			
2	Topli tok	0,8			
3	Hladni tok	1,4			
4	Hladni tok	0,5			

**(Rezultat:** a)  $t_{u,h} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{u,t} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_u = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_v = 4000 \text{ kW}$ ,  $I_m = 3800 \text{ kW}$ .

b) Enako kot v primeru a.

c)  $N_{\min} = 5$ .

e) 4 TP, 2 H, 1 G.

## 7. OVREDNOTENJE INVESTICIJE IN OBRATOVALNIH STROŠKOV

Ena od kritičnih faz zgodnjega procesnega načrtovanja nastopi, ko je potrebna ekonomska ocena investicije. Šele podrobna ekonomska analiza nam namreč da popolno sliko o uspešnosti nekega procesa, ki smo si ga zamislili. V stopnji procesnega načrtovanja, ko smo izbrali in izdelali procesno shemo z vsemi obratovalnimi parametri, je pomembno, da kolikor se le da natančno ocenimo vrednost investicije. V ta namen lahko uporabimo ocenjevalne metode, ki so jih razvili ekonomisti.

Eno takih metod, tj. modulsko metodo, je razvil Kenneth M. Guthrie (Guthrie, 1969). Njegova ocena modulov ali procesnih enot temelji na grafični in tabelarični predstavitvi. Modul je skupina enakih postavk npr. toplotni prenosniki, horizontalne tlačne posode, parni kotli, menze, laboratoriji ipd. Ocene veljajo za sredino leta 1968 in so jih posredovali dobavitelji opreme. Ko hočemo izračunati vrednost za drugo časovno obdobje, uporabimo razmerje med ustreznimi inflacijskimi indeksi. Ker pa cene opreme dejansko nihajo, se lahko zgodi, da na tak način ne dobimo realnih cen. Zato je potrebno nenehno kontaktirati z dobavitelji opreme in cene korigirati. Inflacijske indekse uporabljamo torej samo takrat, ko nimamo na voljo drugih podatkov ter lahko le na tak način izvedemo predhodno ekonomsko analizo.

### 7.1. Ovrednotenje procesnih modulov ali enot po Guthrieju

Pri vseh enotah odčitamo iz grafov ali določimo iz matematičnih zvez vrednosti za osnovno leto, tj. 1968 in osnovni material (C-jeklo). Kot smo že povedali, časovni odmik korigiramo z inflacijskimi indeksi. V literaturi najdemo različne inflacijske indekse npr.:

- Chemical Engineering Plant Cost Index za kemične obrate (CEP),
- Nelson Refinery Construction Index za naftno industrijo,
- Marshal and Swift Equipment Cost Index za industrijsko opremo (M&S) in ostale.

V Sloveniji nimamo indeksov za ovrednotenje procesov in procesne opreme, saj le malo opreme izdelamo sami in so takšni podatki torej nedosegljivi. Ker opremo v večji meri uvažamo, lahko uporabljamo tuje indekse. Kot kemijski tehnologi načrtujemo kemijske procese in s tem industrijsko opremo, zato sta najprimernejša CEP in M&S indeksa. V preglednici 7.1 so prikazani CEP in M&S indeksi za ameriški dolar (USD) od leta 1953 naprej, uporaba le-teh pa v primeru 7.1.

**Primer 7.1:** *Uporaba inflacijskih indeksov.*

*Predpostavimo, da je bila v letu 1970 cena toplotnega prenosnika 20 000 USD. Kakšna je bila njegova cena leta 1980?*

*Toplotni prenosnik uvrstimo k industrijski opremi, zato lahko uporabimo M&S indeks.*

$M\&S(1970) = 303,3$

$M\&S(1980) = 659,6$

$C_{TP}(1980) = 20\,000 \cdot 659,6/303,3 = \mathbf{43\,500\ USD}$

*Porast cene :  $23\,500/20\,000 \cdot 100 = 117\%$ .*

Približno enak rezultat dobimo, če uporabimo CEP indeks:

CEP (1970) = 125,7

CEP (1980) = 261,2

$C_{TP} (1980) = 20\,000 \cdot 261,2/125,7 = 41\,600 \text{ USD}$

Preglednica 7.1: Letni CEP in M&S indeksi za USD.

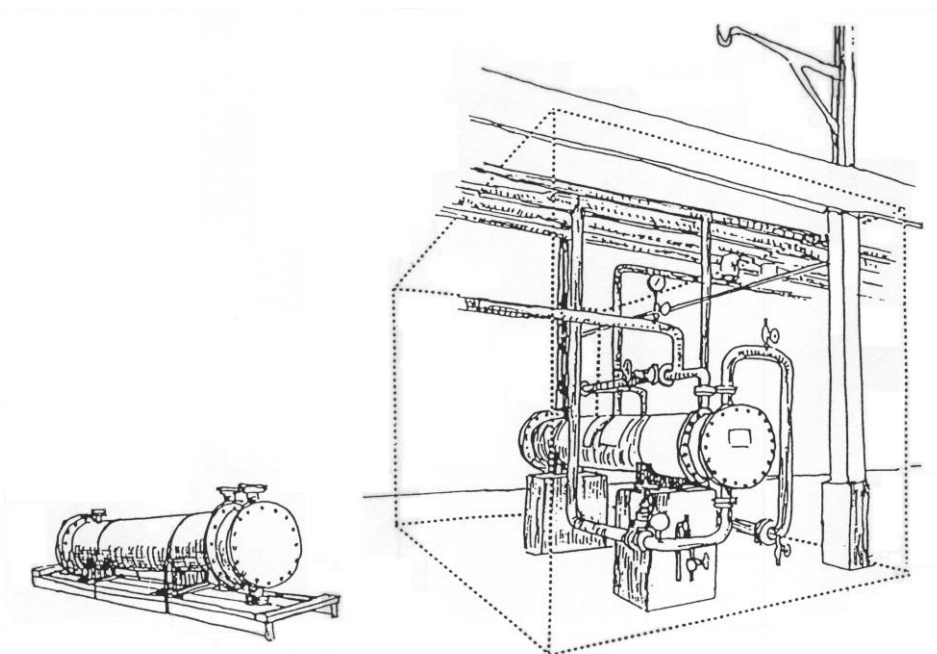
<b>Leto</b>	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
<b>CEP</b>	84,7	86,1	88,3	73,9	98,5	99,7	101,8	102,0
<b>M&amp;S</b>	182,5	184,6	190,6	208,8	225,1	229,2	234,5	237,7
<b>Leto</b>	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968
<b>CEP</b>	101,5	102,0	102,4	103,3	104,2	107,2	109,7	113,6
<b>M&amp;S</b>	237,2	238,5	239,2	241,8	244,9	252,5	262,9	273,1
<b>Leto</b>	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976
<b>CEP</b>	119,0	125,7	132,2	137,2	144,1	165,4	182,4	192,1
<b>M&amp;S</b>	285,0	303,3	321,3	332,0	344,1	398,4	444,3	472,1
<b>Leto</b>	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
<b>CEP</b>	204,1	218,8	238,7	261,2	297,0	314,0	316,9	322,7
<b>M&amp;S</b>	505,4	545,3	599,4	659,6	721,3	745,6	760,8	780,4
<b>Leto</b>	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
<b>CEP</b>	325,3	318,4	323,8	342,5	355,4	357,6	361,3	358,2
<b>M&amp;S</b>	789,6	797,6	813,6	852,0	895,1	915,1	930,6	943,1
<b>Leto</b>	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
<b>CEP</b>	359,2	368,1	381,1	381,7	386,5	389,5	390,6	394,1
<b>M&amp;S</b>	964,2	993,4	1027,5	1039,2	1056,8	1061,9	1068,3	1089,0
<b>Leto</b>	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
<b>CEP</b>	394,3	395,6	402,0	444,2	468,2	499,6	525,4	575,4
<b>M&amp;S</b>	1093,9	1104,2	1123,6	1178,5	1244,5	1302,3	1373,3	1449,3
<b>Leto</b>	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>CEP</b>	521,9	550,8	585,7	584,6	567,3			
<b>M&amp;S</b>	1468,6	1457,4						

Vrednosti CEP in M&S indeksov za tekoče leto najdemo v mesečni reviji Chemical Engineering, ki je dosegljiva v čitalnici tehniških fakultet. Indeksi so zbrani tako, da jim je osnova gospodarsko normalno leto (izognemo se let z vojno, gospodarko krizo ali inflacijo). Tako je za M&S indeks osnovno leto 1926, za CEP pa poprečje 1957-59 (Glavič, 1982).

Za **predhodno** procesno načrtovanje lahko uporabimo poenostavljeno verzijo Guthriejeve metode (Douglas, 1988). Za izračun **nakupne cene**,  $C_n$ , lahko uporabimo podatek za **osnovno ceno**,  $C_o$ , ki jo odčitamo iz grafa ali jo izračunamo iz matematične zveze. Ker osnovna cena velja za navadni material (C-jeklo) in nižje tlake, moramo pri nadaljnjem izračunu upoštevati morebitne nestandardne pogoje in drugi material. Kot rezultat dobimo dejansko vrednost, ki jo ima procesna enota in jo imenujemo **nakupna cena**. Če želimo



oceniti vrednost procesnega modula vgrajenega v proces, moramo upoštevati še dodatni **cenovni faktor**,  $F_g$ , ki vključuje vgradnjo, tj. ves dodatni material za vgradnjo, temelje, ocevje, gradbeni material, regulacijo, električno opremo, izolacijo, barvanje kakor tudi vrednost dela, ki so ga opravili delavci, zavarovanja, razne davke in druge stroške (Douglas, 1988). Cena, ki jo dobimo, ne vključuje carinjenja.



Toplotni prenosnik naložen na prevozno sredstvo.

Toplotni prenosnik vgrajen v proces.

**Slika 7.1:** Prikaz toplotnega prenosnika pred in po vgradnji v proces.

Za lažjo predstavo upoštevanih postavk v cenovnem faktorju  $F_g$ , pogledimo izdelan toplotni prenosnik (slika 7.1). Na levi strani slike je prikazan toplotni prenosnik, ki ga je ponudil proizvajalec, na desni strani pa toplotni prenosnik po vgradnji v proces. Iz primerjave lahko vidimo dodatne postavke, ki so upoštevane pri izračunu cene vgrajene opreme. Ker je cena vgrajene opreme neodvisna od korekcijskih faktorjev zaradi nestandardnih pogojev (višji tlak, zahtevnejši material itd.), veljajo cenovni faktorji za C–jeklo in nizke tlake (osnovna cena), kar z drugimi besedami pomeni, da ni važna kakovost opreme, ki jo vgrajujemo temveč vrsta in velikost. V vsakem primeru jo moramo vgraditi v proces. Zaradi te ugotovitve je izračun naslednji:

$$C_n = C_o \cdot F_c \cdot R(M\&S) \quad (7.1)$$

kjer je:

- $C_n$  – nakupna cena procesne enote, USD,
- $C_o$  – osnovna cena procesne enote, USD,
- $F_c$  – korekcijski faktor, ki upošteva nestandardne pogoje (tlak, material ...),
- $R(M\&S)$  – razmerje inflacijskih indeksov (M&S), za procesno opremo, želenega leta glede na referenčno leto.

$$C_i = \text{Cena vgrajene opreme iz C–jekla} + \text{Prirastek cene zaradi nestandardnih pogojev (tlaka, materiala...)} \quad (7.2)$$

in dalje:

$$C_i = F_g \cdot C_o \cdot R(M\&S) + (F_c - 1) \cdot C_o \cdot R(M\&S)$$

kjer je:

- $C_i$  – cena vgrajene opreme ali procesne enote, USD,  
 $F_g$  – faktor, ki upošteva vgradnjo opreme (preglednica 7.2).

**Preglednica 7.2:** Cenovni faktorji,  $F_g$ , ki upoštevajo vgradnjo različne opreme.

Osnova: 100 000 USD	Ena enota	Več enot ali ena dražja enota				
		do 200 000	od 200 000 do 400 000	od 400 000 do 600 000	od 600 000 do 800 000	od 800 000 do 1000 000
Procesne peči		2,27	2,19	2,16	2,15	2,13
Gorilniki		2,23	2,16	2,13	2,12	2,10
Cevno-plaščni TP	3,39	3,29	3,18	3,14	3,12	3,09
Zračni hladilniki	2,54	2,31	2,20	2,18	2,16	2,14
Tlačne posode – pokončne	4,34	4,23	4,12	4,07	4,06	4,02
Tlačne posode – ležeče	3,29	3,18	3,06	3,01	2,99	2,96
Centrifugalne črpalke + pogon	3,48	3,38	3,28	3,24	3,23	3,20
Batne črpalke + pogon	3,48	3,38	3,28	3,24	3,23	3,20
Kompresor + pogon	3,21	3,11	3,01	2,97	2,96	2,93

**Končna cena vgrajene opreme** ali procesne enote je torej:

$$C_i = C_o \cdot R(M\&S) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.3)$$

V nadaljevanju bo prikazan postopek izračuna in grafi, ki podajajo odvisnost osnovne cene procesne opreme od neke karakteristične veličine, ki ima vpliv na ceno npr. ploščina pri toplotnih prenosnikih, moč pri kompresorjih, poraba toplotnega toka v pečeh ipd. Osnovno ceno lahko odčitamo iz grafa ali jo izračunamo iz matematične zveze.

### 7.1.1. Procesne peči in grelniki z direktnim zgorevanjem (gorilniki)

Uporabljamo jih za doseganje visokih temperatur in toplotnih tokov. Ta tip procesnih enot grejemo direktno s produkti zgorevanja nekega goriva. Kapaciteta se giblje med 3 in 100 MW toplotnega toka. Uporabljamo jih kot:

- izparilnike v destilacijskih kolonah,
- za direktno gretje reaktorjev npr. v procesu pirolize dikloretana do vinil klorida,
- reformerje pri proizvodnji vodika pri čemer je iztočna temperatura 800 – 900 °C,
- pri pridobivanju pare (Sinnott, 1993).

**Procesne peči (process furnaces):**

Leto: sredina 1968.

Izvedba: kvadrasta ali v obliki črke A z več cevnimi baterijami, pokončno vgrajena.

$$C_o = 15670 \cdot \Phi^{0,85} \quad (7.4)$$

$$C_n = C_o \cdot F_c \cdot \left( \frac{M \& S}{280} \right) \quad (7.5)$$

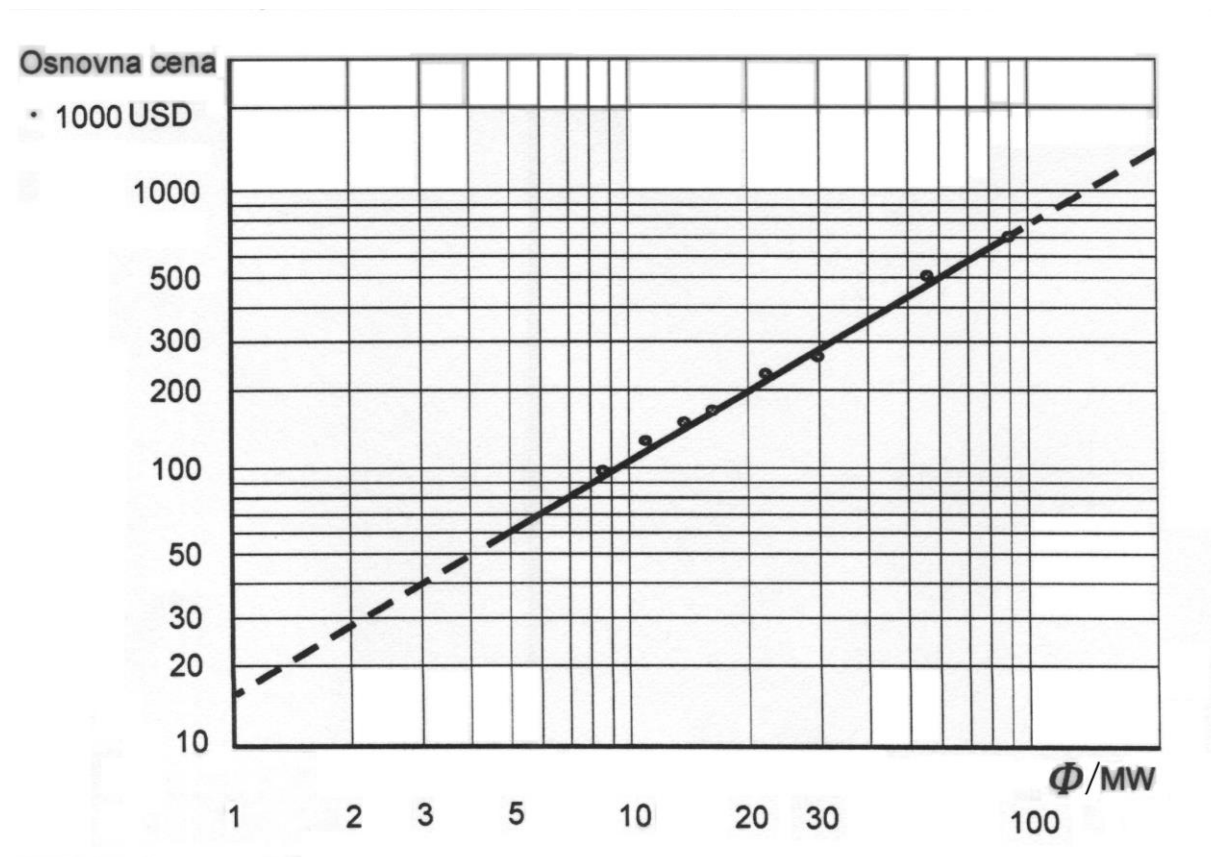
$$5 < \Phi < 88$$

kjer je:

 $\Phi$  – absorbirani toplotni tok, MW.

$$F_c = F_d + F_m + F_p \quad (7.6)$$

kjer so:

 $F_d$  – forekcijski faktor, ki upošteva tip peči, $F_m$  – korekcijski faktor, ki upošteva material, $F_p$  – korekcijski faktor, ki upošteva tlak.

Slika 7.2: Vrednost procesne peči.

**Preglednica 7.3:** Korekcijski faktorji za procesno peč.

Vrsta	$F_d$	Material za cevi	$F_m$	Obratovalni tlak (bar)	$F_p$
Procesni grelnik	1,00	C-jeklo	0,00	do 35	0,00
Pirolizna peč	1,10	krom/molibden	0,35	69	0,10
Reformer (brez katalizatorja)	1,35	nerjaveče jeklo	0,75	103	0,15
				138	0,25
				172	0,40
				207	0,60

Iz podatkov lahko izračunamo ceno vgrajene peči:

$$C_i(\text{peči}) = C_o \cdot R(M\&S) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.7)$$

Faktor  $F_g$ , ki upošteva vgradnjo procesne peči, odčitamo iz preglednice 7.2.

**Primer 7.2:** Izračun cene peči.

Določite ceno vgrajenega reformerja v letu 1969, v katerem se sprošča oziroma porablja  $27,84 \times 10^6$  W toplotnega toka pri tlaku 31 bar. V peči so potrebne cevi iz nerjavečega (stainless-steel) jekla.

$$C_o(\text{reformerja}) = 15\,670 \cdot 27,84^{0,85} = 264\,870 \text{ USD}$$

$$\begin{aligned} C_i(\text{reformerja}) &= C_o(\text{reformerja}) \cdot R(M\&S) \cdot (F_g + F_c - 1) = \\ &= 264\,870 \cdot 285/280 \cdot (2,19 + 2,1 - 1) = \\ &= 264\,870 \cdot 1,02 \cdot 3,29 = \underline{\underline{888\,850 \text{ USD}}} \end{aligned}$$

če je:

$$F_g = 2,19$$

$$F_d = 1,35$$

$$F_m = 0,75$$

$$F_p = 0,00$$

$$F_c = F_d + F_m + F_p = 1,35 + 0,75 + 0,00 = 2,1$$

**Grelniki z direktnim segrevanjem – gorilniki (direct – fired heaters):**

Leto: sredina 1968.

Izvedba: cilindrična, pokončno vgrajen.

Osnovno ceno odčitamo iz slike 7.3 ali izračunamo iz naslednje zveze:

$$C_o(\text{gorilnika}) = 14\,400 \cdot \Phi^{0,85} \quad (7.8)$$

$$C_n(\text{gorilnika}) = C_o(\text{gorilnika}) \cdot F_c \cdot \left( \frac{M \& S}{280} \right) \quad (7.9)$$

$$0,5 < \Phi < 8,5$$

kjer je:

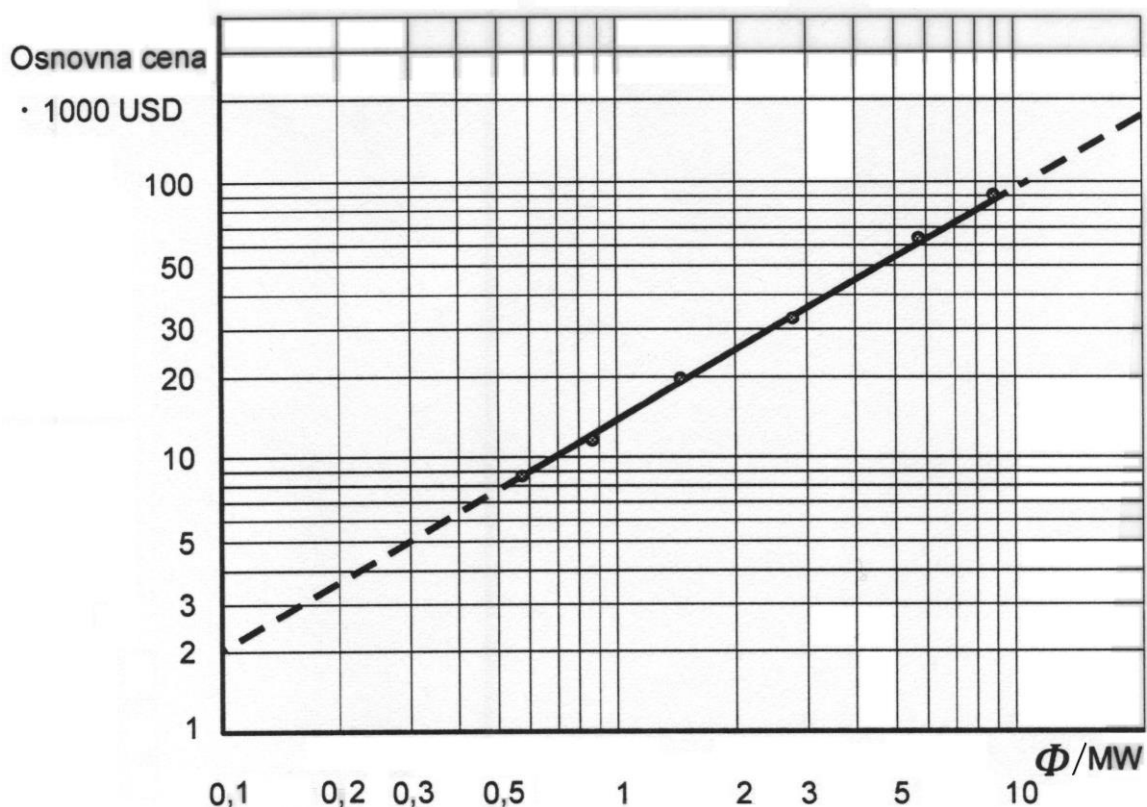
$\Phi$  – absorbirani toplotni tok, MW.

$$F_c = F_d + F_m + F_p \quad (7.10)$$

Gornji faktorji imajo enak pomen kot pri procesnih pečeh.

**Preglednica 7.4:** Korekcijski faktorji za grelnike z direktnim segrevanjem.

Vrsta	$F_d$	Material za cevi	$F_m$	Obratovalni tlak (bar)	$F_p$
Cilindrični	1,00	C-jeklo	0,00	do 35	0,00
Dowtherm	1,33	krom	0,45	69	0,15
		nerjaveče jeklo	0,50	103	0,20



**Slika 7.3:** Vrednosti grelnikov z direktnim segrevanjem.

Iz podatkov izračunamo ceno vgrajenega gorilnika:

$$C_i(\text{gorilnika}) = C_o(\text{gorilnika}) \cdot R(\text{M\&S}) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.11)$$

Faktor  $F_g$ , ki upošteva vgradnjo grelnika z direktnim segrevanjem, odčitamo iz preglednice 7.2.

### 7.1.2. Toplotni prenosniki (TP)

Leto: sredina 1968.

Izvedba: cevno–plaščna, kompletna izdelava, s pomično glavo, C–jeklo, tlak  $\approx 10$  bar.

Osnovno ceno odčitamo iz grafa ali izračunamo iz naslednje zveze:

$$C_o(\text{TP}) = 475 \cdot A^{0,65} \quad (7.12)$$

$$C_n(\text{TP}) = C_o(\text{TP}) \cdot F_c \cdot \left( \frac{M \& S}{280} \right) \quad (7.13)$$

$$18 < A < 470$$

$$F_c = (F_d + F_p) \cdot F_m \quad (7.14)$$

kjer je:

$A$  – ploščina toplotnega prenosnika,  $m^2$ ,

$F_d$  – korekcijski faktor, ki upošteva vrsto toplotnega prenosnika,

$F_p$  – korekcijski faktor, ki upošteva različne tlake,

$F_m$  – korekcijski faktor, ki upošteva material toplotnega prenosnika.

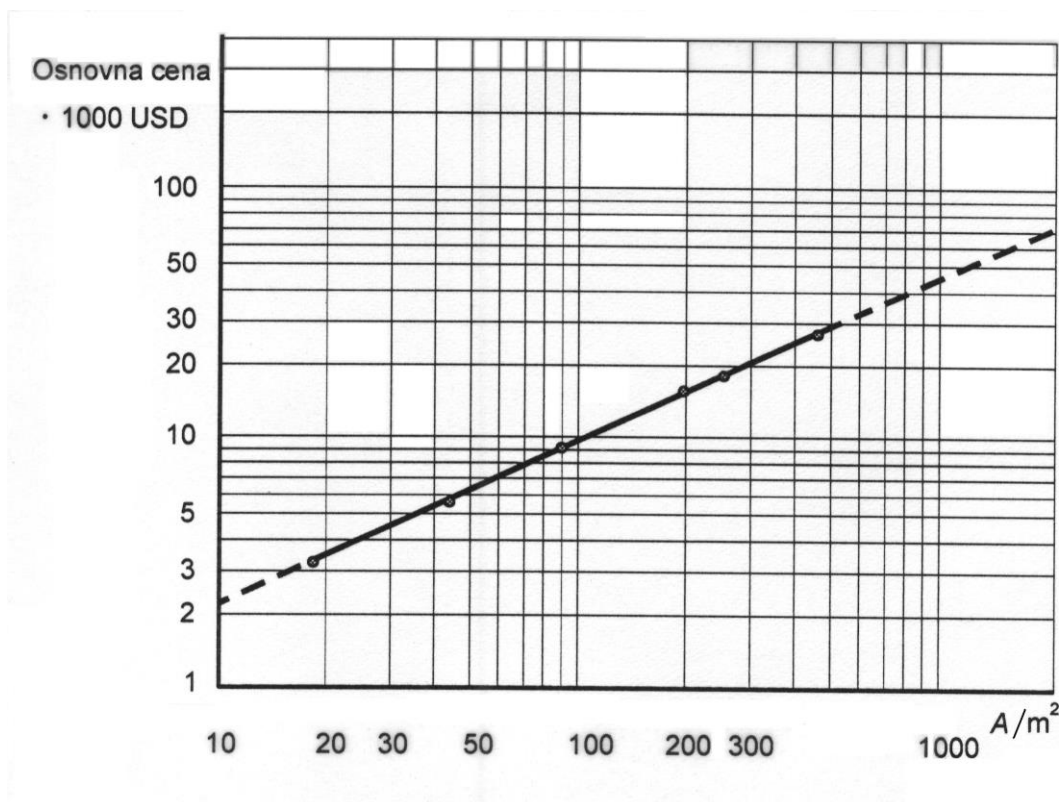
**Preglednica 7.5:** Korekcijski faktorji za toplotne prenosnike.

Vrsta	$F_d$	Obratovalni tlak (bar)	$F_p^*$				
Kotel, vrelnik	1,35	do 10	0,00				
S pomično glavo	1,00	20	0,10				
U–cevi	0,85	28	0,25				
Pritrjene cevi	0,80	55	0,52				
		69	0,55				
Material za plašč/cevi, $F_m$							
Ploščina ( $m^2$ )	CJ/CJ	CJ/Medenina	CJ/Mo	CJ/NJ	NJ/NJ	CJ/Ti	Ti/Ti
do 9	1,00	1,05	1,60	1,54	2,50	4,10	10,28
od 9 do 45	1,00	1,10	1,75	1,78	3,10	5,20	10,60
od 45 do 90	1,00	1,15	1,82	2,25	3,26	6,15	10,75
od 90 do 450	1,00	1,30	2,15	2,81	3,75	8,95	13,05
od 450 do 930	1,00	1,52	2,50	3,52	4,50	11,10	16,60

\* če uporabljamo faktorje posamično, moramo prišteti vrednost 1.

CJ – ogljikovo jeklo

NJ – nerjaveče jeklo



Slika 7.4: Vrednost cevno–plaščnega toplotnega prenosnika.

Iz podatkov izračunamo ceno vgrajenega toplotnega prenosnika:

$$C_i(\text{TP}) = C_o(\text{TP}) \cdot R(\text{M\&S}) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.15)$$

Za toplotne prenosnike s **ploščino pod 9 m<sup>2</sup>** velja:

Leto: sredina 1968

Osnovna izvedba: z dvojno cevjo.

Osnovno ceno izračunamo iz naslednje zveze:

$$C_o(\text{TP}) = 313 \cdot A^{0,08} \quad (7.16)$$

Splošne enačbe za izračun nakupne cene in cene vgrajenega TP s tako malo ploščino so enake, kot pri normalni izvedbi.

Nakupna cena:

$$C_n = C_o \cdot F_c \cdot \left( \frac{\text{M\&S}}{280} \right) \quad (7.17)$$

Korekcijski faktor  $F_c$  izračunamo iz izraza:

$$F_c = F_s + F_t + F_p \quad (7.18)$$

kjer je:

$F_s$  – korekcijski faktor, ki upošteva material plašča,

$F_t$  – korekcijski faktor, ki upošteva material cevi,

$F_p$  – korekcijski faktor, ki upošteva različne tlake.

Cena vgrajenega prenosnika:

$$C_i = C_o \cdot R(M\&S) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.19)$$

$$F_g = 1,83$$

**Preglednica 7.6:** Korekcijski faktorji za TP s ploščino pod 9 m<sup>2</sup>.

Material	$F_s$	$F_t^*$	Obratovalni tlak	$F_p^*$
C-jeklo	1,00	0,00	do 41 bar	0,00
Vrhunsko jeklo	1,00	0,25	do 62 bar	0,10
			do 103 bar	0,30
			do 207 bar	1,00
			do 276 bar	2,50

\* Če uporabljamo faktorje posamično, moramo prišteti vrednost 1.

### 7.1.3. Plinski kompresorji s pogonom

Procesni plini se uporabljajo v procesni industriji pri različnih pretokih, tlakih in temperaturah. Za transport in stiskanje teh plinov lahko uporabljamo centrifugalne in batne kompresorje. Komercialni kompresorji imajo naslednje splošne karakteristike:

- centrifugalni: za pretoke v območju 10 – 350 m<sup>3</sup>/min, iztočni tlak do 200 bar,
- batni: za pretoke od 3 – 700 m<sup>3</sup>/min in iztočni tlak do 280 bar.

Na splošno uporabljamo centrifugalne kompresorje kadar so pretoki višji in batne pri nižjih pretokih plina. Obstajajo izvedbe na motorni ali turbinski pogon. Preden ovrednotimo kompresorje, moramo poznati nekatere podatke kot npr: prostorninski ali masni pretok plina, molsko maso, 'k' vrednosti in kompresijsko razmerje, na osnovi katerih nato izračunamo moč kompresorja. Za tem lahko izračunamo ceno.

Graf, iz katerega odčitamo ceno, velja za centrifugalni kompresor na motorni pogon za moči v območju 20 do 3000 kW. Za ostale tipe upoštevamo korekcijske faktorje. Osnovni material je C-jeklo.

Leto: sredina 1968.

Izvedba: centrifugalni na motorni pogon, C-jeklo.

Osnovno ceno odčitamo iz grafa (slika 7.5) ali izračunamo iz naslednje zveze:

$$C_o(\text{kompresorja}) = 650 \cdot P^{0,82} \quad (7.20)$$

$$20 < P < 3000 \text{ kW}$$



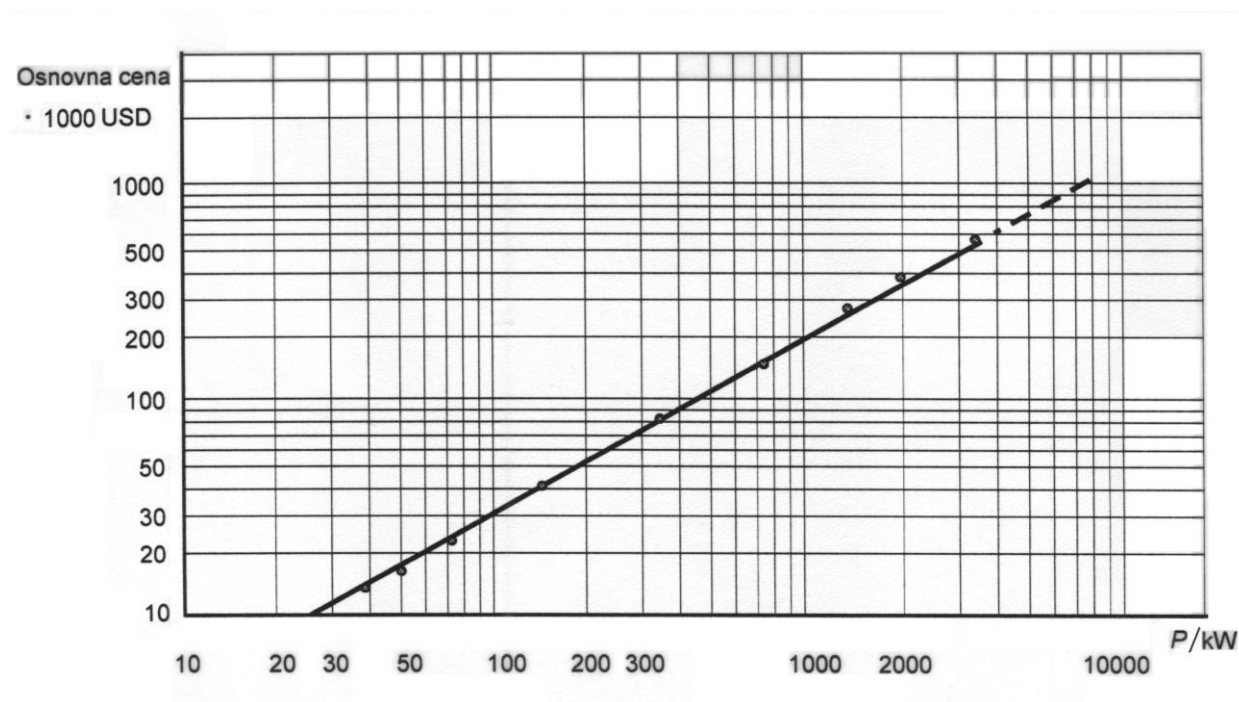
kjer je:

$P$  – dejanska moč kompresorja, kW.

$$C_n(\text{kompresorja}) = C_o(\text{kompresorja}) \cdot F_c \cdot \left( \frac{M \& S}{280} \right) \quad (7.21)$$

$$F_c = F_d \quad (7.22)$$

Korekcijski faktor, ki upošteva drugi pogon, odčitamo iz preglednice 7.7.



Slika 7.5: Vrednost centrifugalnega plinskega kompresorja z motornim pogonom.

Preglednica 7.7: Korekcijski faktorji za plinske kompresorje.

Vrsta	$F_d$
Centrifugalni, motorni pogon	1,00
Batni, parni pogon	1,07
Centrifugalni, turbinski pogon	1,15
Batni, motorni pogon	1,29
Batni, na parni stroj	1,82

$$C_i(\text{kompresorja}) = C_o(\text{kompresorja}) \cdot R(M\&S) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.23)$$

**Primer 7.3:** Izračun cene plinskega kompresorja.

Dva enaka centrifugalna kompresorja na turbinski pogon sta potrebna za transport sinteznega plina. Izračunali smo, da je celotna potrebna moč kompresorjev  $\approx 6700$  kW. Opremo smo naročili in vgradili v proces na koncu 1970. leta. Kakšna je bila cena vgrajenih kompresorjev?

Osnovno ceno odčitamo iz grafa:  $P$  (enega kompresorja) = 3350 Kw

$$C_o(\text{kompresorja}) = 500\,000 \text{ USD} \\ = \underline{1\,000\,000 \text{ USD}} \text{ za oba kompresorja.}$$

$$F_d = 1,15$$

$$R(M\&S) = 303,3/280 = 1,08$$

$$C_n(\text{kompresorja}) = 500\,000 \cdot 1,15 \cdot 1,08 = 621\,000 \text{ USD} \\ = 1\,242\,000 \text{ USD za oba kompresorja.}$$

$$C_i(\text{kompresorjev}) = 1\,000\,000 \cdot 1,08 \cdot (2,93 + 1,15 - 1) = \underline{3\,326\,400 \text{ USD}}$$

#### 7.1.4. Tlačne posode, kolone in reaktorji

Omenjene procesne enote so ponavadi cilindrične oblike, na obeh koncih zaključene z bombirano glavo. V proces so lahko vgrajene pokončno ali v ležečem položaju. Za izračun osnovne cene moramo poznati premer in višino oziroma dolžino posode. Debelina stene je všteta v korekcijskem faktorju za tlak.

Leto: sredina 1968.

Izvedba: C-jeklo,  $\approx 3,5$  bar notranjega tlaka (polnila in prekate ovrednotimo posebej).

Osnovno ceno lahko izračunamo iz matematične zveze:

$$C_o(\text{posode}) = 101,9 \cdot \left( \frac{D}{0,3048} \right)^{1,066} \cdot \left( \frac{H}{0,3048} \right)^{0,802} \quad (7.24)$$

kjer je:

$D$  – premer, m

$H$  – višina ali dolžina posode, m

$$C_n(\text{posode}) = C_o \cdot F_c \cdot \left( \frac{M \& S}{280} \right) \quad (7.25)$$

$$F_c = F_m \cdot F_p \quad (7.26)$$

kjer sta:

$F_m$  – korekcijski faktor, ki upošteva material,

$F_p$  – korekcijski faktor zaradi tlaka.

**Preglednica 7.8:** Korekcijski faktorji za tlačne posode.

Material plašča	$F_m$ zaščiteno	$F_m$ trdno, surovo	Tlak (bar)	$F_p$
Ogljikovo jeklo	1,00	1,00	do 3,5	1,00
Nerjaveče jeklo	2,25	3,67	7	1,05
Monel	3,89	6,34	14	1,15
Titan	4,23	7,89	20	1,20
			28	1,35
			35	1,45
			41	1,60
			48	1,80
			55	1,90
			62	2,30
			70	2,50

$$C_i(\text{posode}) = C_o \cdot R(\text{M\&S}) \cdot (F_g + F_c - 1) \quad (7.27)$$

**Primer 7.4:** Cena destilacijske kolone.

Dimenzije destilacijske kolone so:  $D = 1,9 \text{ m}$ ,  $H = 24 \text{ m}$ .

Izbran material je nerjaveče jeklo (zaščiteno), obratovalni tlak je  $\approx 7 \text{ bar}$ . V notranjosti je 49 prekatov z ventili iz nerjavečega jekla, med njimi je 30 cm razdalje. Določite ceno vgrajene destilacijske kolone v letu 1996!

$$C_o(\text{kolone}) = 101,9 \cdot \left( \frac{1,9}{0,3048} \right)^{1,066} \cdot \left( \frac{24}{0,3048} \right)^{0,802} = 101,9 \cdot 7,034 \cdot 33,17 =$$

$$= \mathbf{23\ 780 \text{ USD}}$$

$$F_m = 2,25$$

$$F_p = 1,05 \Rightarrow F_c = 2,3625$$

$$R(\text{M\&S}) = 1039,2/280 = 3,71$$

$$C_n(\text{kolone}) = 23\ 780 \cdot 2,3625 \cdot 3,71 = \mathbf{208\ 430 \text{ USD}}$$

$$C_i(\text{kolone}) = 23\ 780 \cdot 3,71 \cdot (4,34 + 2,3625 - 1) = \mathbf{503\ 100 \text{ USD}}$$

**7.1.5. Prekati in polnila**

Destilacijske kolone so v notranjosti opremljene s prekati ali polnjene s polnili, ki omogočajo bolj ali manj učinkovit stik tekoče in parne faze med katerima se vzpostavlja ravnotežje.

Pri kolonah s prekati izračunamo ceno za osnovni model prekatov, tj. za perforirane prekate z razdaljo 60 cm iz C-jekla. Za ostale izvedbe upoštevamo korekcijske faktorje. Potrebni podatki so: razdalja med prekati, premer prekata in višina dela kolone, kjer so vgrajeni prekati (tray stack height). Predpostavimo, da prekate vgradijo v tovarni, zato izračunamo ceno vgrajenih prekatov.

Leto: sredina 1968.

Izvedba: Kompletno vgrajeni perforirani pekati iz C-jekla, razdalja med prekati 60 cm.

Ceno izračunamo iz matematične zveze:

$$C_i(\text{prekatov}) = \left( \frac{M \& S}{280} \right) \cdot 4,7 \cdot \left( \frac{D}{0,3048} \right)^{1,55} \cdot \left( \frac{H}{0,3048} \right) \cdot F_c \quad (7.28)$$

kjer sta:

$D$  – premer prekata, m

$H$  – višina dela kolone, kjer so vgrajeni prekati (razdalja med prekati je 60 cm), m

$$F_c = F_s + F_t + F_m \quad (7.29)$$

kjer so:

$F_s$  – korekcijski faktor, ki upošteva razdaljo med prekati,

$F_t$  – korekcijski faktor, ki upošteva vrsto prekata,

$F_m$  – korekcijski faktor, ki upošteva material.

Korekcijske faktorje prikazuje preglednica 7.9.

**Preglednica 7.9:** Korekcijski faktorji za prekate.

Razdalja med prekati (cm)	$F_s$	Vrsta prekata	$F_t^*$	Vrsta materiala	$F_m^*$
60	1,0	rešetkasti brez prelivne cevi	0,0	C-jeklo	0,0
45	1,4	krožniki	0,0	nerjaveče jeklo	1,7
30	2,2	preforirani	0,0	monel	8,9
		z ventili	0,4		
		z zvončki	1,8		
		kaskadni (Kochovi)	3,9		

\* če uporabljamo faktorje posamično, moramo prišteti vrednost 1.

Kadar hočemo izračunati ceno polnil, ki jih uporabimo v destilacijskih kolonah in absorberjih, moramo poznati prostornino kolone v katero nasujemo oziroma vgradimo polnilo. Nato iz preglednice ocenimo vrednost polnila.

Preglednica 7.10 prikazuje različne vrste polnil, različnih velikosti in njihovo ceno.

**Preglednica 7.10:** Vrednosti polnil.

Polnilo	Premer (cm)			
Raschigovi obročki	2,5	3,75	5	7,5
Material in delo (USD/m <sup>3</sup> )				
Kamniti	180	150	120	100
Porcelanasti	250	200	170	140
Nerjaveči	2480	1600	1150	800
Polnilo	Premer (cm)			
Berl-ova sedla	1,875	2,5	3,75	
Material in delo (USD/m <sup>3</sup> )				
Kamnita	660	500	280	
Porcelanasta	730	560	300	

**Primer 7.5:** Cena vgrajenih prekatov.

V primeru 7.4 smo izračunali ceno vgrajene destilacijske kolone brez prekatov. Če hočemo vedeti dejansko ceno destilacijske kolone, moramo k ceni prišteti še ceno vgrajenih prekatov.

$$D = 1,9 \text{ m} \quad H = 0,3 \text{ m} \cdot 49 = 14,7 \text{ m}$$

$$C_i(\text{prekatov}) = 1039,2/280 \cdot 4,7 \cdot \left( \frac{D}{0,3048} \right)^{1,55} \cdot \frac{H}{0,3048} \cdot F_c$$

$$= 3,71 \cdot 4,7 \cdot 17,05 \cdot 48,2 \cdot 4,3 = \mathbf{61\ 600 \text{ USD}}$$

$$F_s = 2,2$$

$$F_t = 0,4$$

$$F_m = 1,7 \Rightarrow F_c = 2,2 + 0,4 + 1,7 = 4,3$$

V razdelku 7.1 smo prikazali ovrednotenje najvažnejših procesnih enot, ki se pojavijo v skoraj vsakem kemijskem procesu. Seveda se pojavijo še razne druge enote (črpalke, ocevje ipd.), ki pa nimajo tako vidnega vpliva na vrednost investicije in jih zato nismo posebej prikazali. V primeru potrebnega ovrednotenja, poiščemo osnovni vir iz katerega smo črpali ostale podatke in na podoben način, kot je bil prikazan, ovrednotimo procesno enoto.

**7.2. Obratovalni stroški**

Ko v procesu določimo porabo pogonskih sredstev, ki so potrebna za obratovanje določenih procesnih enot, lahko izračunamo stroške, ki nam povzročajo ta sredstva. Ponavadi rečemo, da so to obratovalni stroški.

Obratovalne stroške določimo lažje kot vrednost investicije, kajti pogonska sredstva imamo ponavadi sami na voljo. Če poznamo snovne tokove procesa, lahko določimo tudi potrebne tokove pogonskih sredstev (goriva, hladilne vode, pare ...). V tovarnah, kjer sami proizvajajo določena pogonska sredstva (para, električna energija) točno vedo, kakšna je njihova vrednost. Če teh podatkov nimamo na voljo, moramo pri preliminarni oceni vrednosti pogonskih sredstev upoštevati termodinamsko osnovo, tj. gorivo in elektrika sta dražja kot visokotlačna para, ki je dražja od nizkotlačne pare itd. Za primerjavo so v preglednici 7.11

navedene cene pogonskih sredstev, ki so veljale v ZDA v neki tovarni sredi leta 1989 (Swaney, 1989).

**Preglednica 7.11:** Vrednosti nekaterih pogonskih sredstev.

Pogonsko sredstvo	Pogoji	Vrednost (USD/(kW·a))
Visokotlačna para	672 K / 69 bar	104
Srednjetlačna para	605 K / 17,2 bar	73
Nizkotlačna para	411 K / 3,5 bar	56
Električna energija		440
Hladilna voda		6

### 7.3. Izračun ekonomskega potenciala

Ko določimo vrednost investicije in obratovalnih stroškov, določimo letne amortizacijske stroške in letne obratovalne stroške, ki jih seštete odštejemo od vrednosti letnega potenciala, ki smo ga izračunali na začetku sinteze. Letni ekonomski potencial torej lahko predstavimo z izrazom (en. 2.1):

$$\text{Letni ekonomski potencial} = \frac{\text{Prihodek produkta}}{\text{leto}} - \frac{\text{Stroški surovine}}{\text{leto}} - \frac{\text{Amortizacija}}{\text{leto}} - \frac{\text{Obratovalni stroški}}{\text{leto}} \quad (7.30)$$

Šele sedaj vidimo bolj realno sliko našega procesa, ki se nam bo v tej fazi morebiti pokazal ekonomsko neprivlačen.

#### **Primer 7.6:** Izračun ekonomskega potenciala.

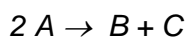
*Predpostavimo, da želimo proizvesti iz metanola z dehidracijo dimetileter. Reakcija je naslednja:*



*kjer naj bo:*

CH<sub>3</sub>OH   komponenta A  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O   komponenta B in  
H<sub>2</sub>O       komponenta C.

*Pri idealnih pogojih obratovanja, bi se ves reaktant presnoval v produkt, ki bi ga v celoti s čiščenjem tudi pridobili. Pretok reaktanta (surovine) je 1000 mol/h. Cena Aja je 2,4 USD/kmol in Bja 0,95 USD/kg. Komponenta C ima zanemarljivo vrednost. V procesu smo ugotovili, da znašajo letni amortizacijski stroški 50000 USD in letni obratovalni stroški 8000 USD (para, voda, elektrika). Določimo letni ekonomski potencial!*



*Če je pretok reaktanta A 1000 mol/h, potem pri X<sub>A</sub> = 100% izteka iz procesa 500 mol/h Bja in 500 mol/h Cja.*

Dnevna proizvodnja Bja je:  $q(B) = 500 \cdot 24 = 12\,000 \text{ mol/d}$   
 in letna proizvodnja:  $q(B) = 12\,000 \cdot 365 = 4\,380\,000 \text{ mol/a}$

ali 
$$q(B) = \frac{4\,380\,000 \text{ mol} \cdot 46,07 \text{ g} \cdot \text{t}}{a \cdot \text{mol} \cdot 10^6 \text{ g}} = 200 \frac{\text{t}}{\text{a}}$$

Dnevna poraba Aja:  $q(A) = 1000 \cdot 24 = 24\,000 \text{ mol/d}$   
 in letna poraba:  $q(A) = 24\,000 \cdot 365 = 8\,760\,000 \text{ mol/a}$

ali:  $q(A) = 280 \text{ t/a}$

$$M(A) = 32 \text{ g/mol}$$

$$M(B) = 46,07 \text{ g/mol}$$

Cene posameznih komponent so:

$$C_A = \frac{2,4 \text{ USD} \cdot 1000 \text{ kmol kg}}{\text{kmol } 32 \text{ kg t}} = 75 \text{ USD/t}$$

$$C_B = \frac{0,95 \text{ USD } 1000 \text{ kg}}{\text{kg t}} = 950 \text{ USD/t}$$

Ker imamo podatke o letni proizvodnji produkta B in porabi surovine A, je **letni ekonomski potencial**:

$$\text{Letni ekonomski potencial} = \frac{200 \text{ t} \cdot 950 \text{ USD}}{a \cdot \text{t}} - \frac{280 \text{ t} \cdot 75 \text{ USD}}{a \cdot \text{t}} - \frac{50\,000 \text{ USD}}{a} - \frac{8\,000 \text{ USD}}{a} = \mathbf{111\,000 \text{ USD/a}}$$

## 7.4. Zaključek

Ko je reakcijska pot določena, ko je določeno separacijsko zaporedje, ko so integrirane procesne operacije, izbran način obratovanja in vrsta opreme, je potrebno izvesti še ekonomsko analizo.

V zgodnji fazi načrtovanja, ko je študija še idejna in jo izvajamo na papirju, lahko izberemo ocenjevalne metode za določanje vrednosti investicije ter podatke iz literature za ocenjevanje obratovalnih stroškov. Rezultati, ki jih dobimo, nam dajo občutek in vpogled v ekonomsko učinkovitost procesa. Še bolje pa je, dobiti cene za procesno opremo od dobaviteljev opreme, za cene energentov pa se pozanimamo v tovarni, kjer bo načrtovan proces postavljen.

Šele po ekonomski analizi dobimo realno predstavo o načrtovanem procesu.

## 7.5. Literatura

- Douglas J. M., Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, 1988, str. 35.
- Glavič P., Načrtovanje procesov, Visoka tehniška šola, Maribor, 1982.
- Guthrie K. M., Capital Cost Estimating, Chem. Eng., 76 (6) : 114, 1969.
- Sinnott R. K., Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Volume 6, Chemical Engineering Design, Second Edition, Pergamon Press, Oxford, 1993.

### Preverjanje znanja

1. Kakšen je princip določanja vrednosti investicije z modulsko metodo?
2. Za katero leto veljajo cene opreme pri modulski metodi?
3. Kako določimo osnovno ceno?
4. Kako določimo nakupno ceno?
5. Kako določimo ceno vgrajene opreme?
6. Kaj predstavlja cenovni faktor,  $F_g$ ?
7. Kdaj in zakaj moramo upoštevati korekcijske faktorje?
8. Kaj največ povzroča obratovalne stroške?
9. Kako je na koncu študije definiran letni ekonomski potencial?

### Naloge za utrjevanje snovi (aktivno delo med predavanji in doma):

#### 1. Naloga:

Rešite točko g 4. naloge 6. poglavja (stran 180). Predpostavite protitočne, cevno-plaščne TP s pomično glavo, plašč in cevi iz navadnega C-jekla, obratovalni tlak do 20 bar.

#### Osnovni proces:

- a) Izračunajte površino obeh grelnikov in hladilnikov!
- b) Ocenite vrednost obeh grelnikov in hladilnikov!
- c) Izračunajte obratovalne stroške za paro in hladilno vodo!

#### Integriran proces:

- d) Izračunajte površine vseh TP, grelnikov in hladilnikov!
- e) Ocenite vrednosti TP, grelnikov in hladilnikov!
- f) Izračunajte obratovalne stroške za paro in hladilno vodo!

Opomba: Cene izračunajte za tekoče leto!

#### 2. Naloga:

Rešite točko h 4. naloge 6 poglavja (stran 180):

#### Osnovni proces:

- a) Izračunajte celotne letne stroške (letna amortizacija znaša 1/5 vrednosti OTP).

#### Integriran proces:

- b) Izračunajte celotne letne stroške (letna amortizacija znaša 1/5 vrednosti OTP).

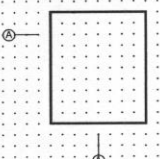
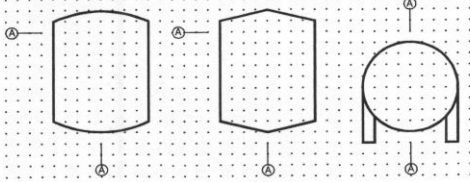

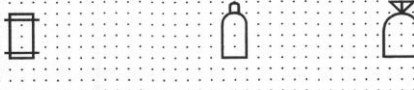



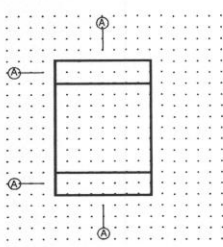
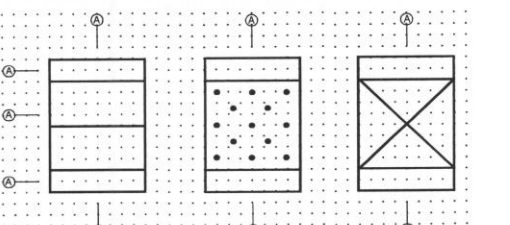
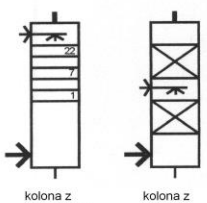
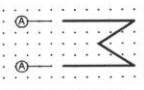
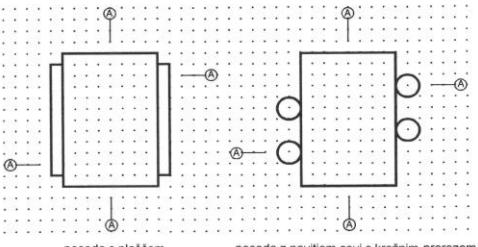
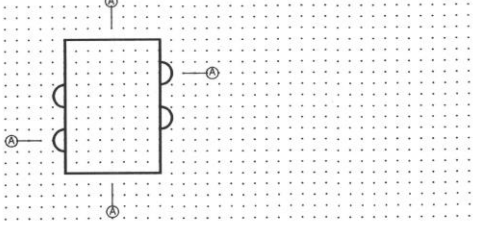
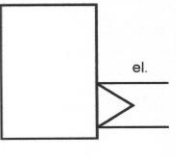
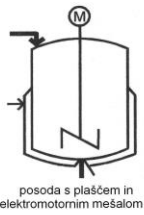
Primerjajte in komentirajte dobljene rezultate!

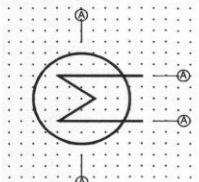
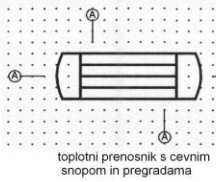
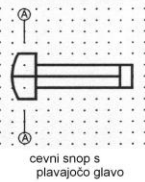
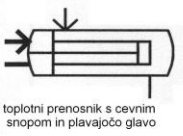
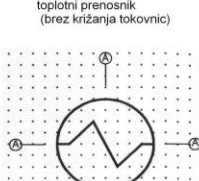
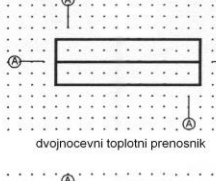
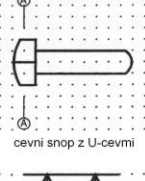
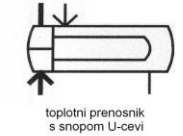

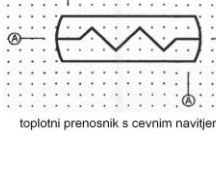
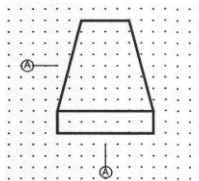
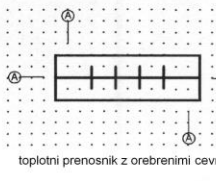
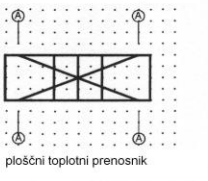
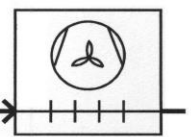

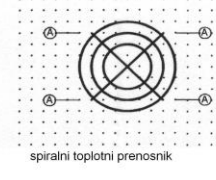
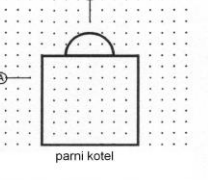
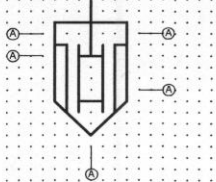

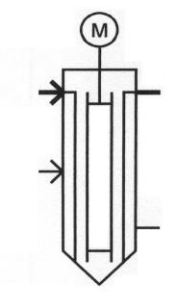
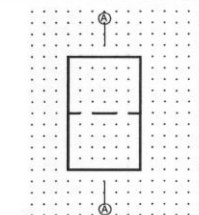
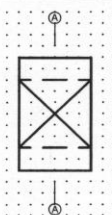
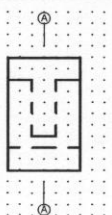
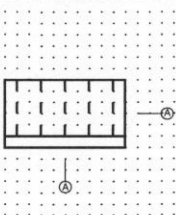


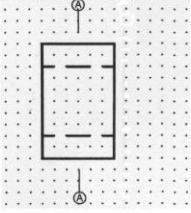
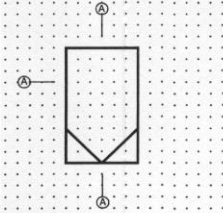
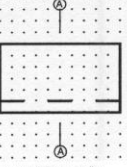
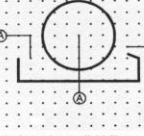
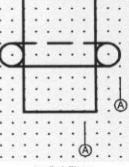
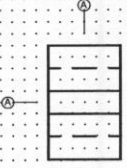
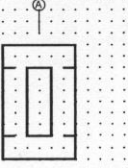
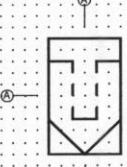
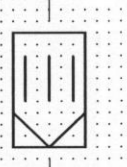

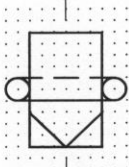
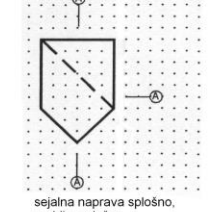
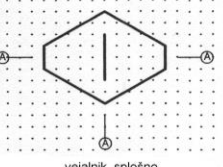
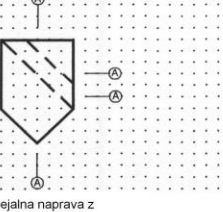
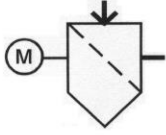

## **PRILOGA A**

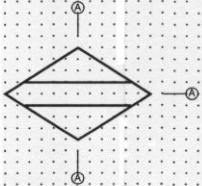
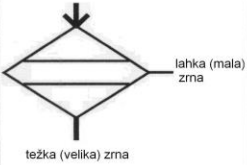
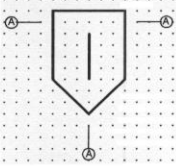
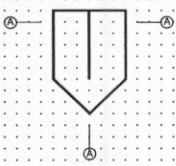
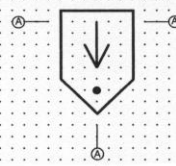
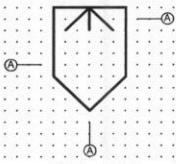
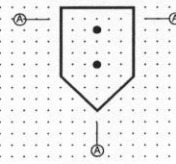
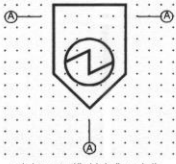
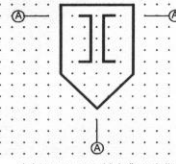
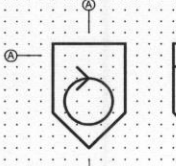
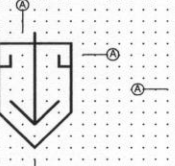
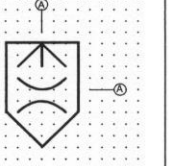

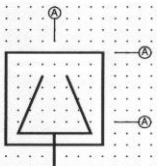
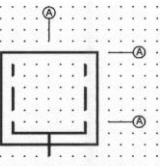
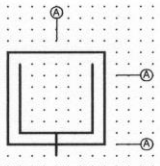
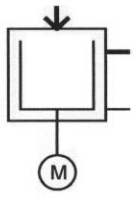
Grafični simboli za procesne enote po ISO standardu – povzetek  
(Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov –  
Splošna pravila, Slovenski inštitut za standardizacijo, 2003)

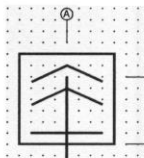

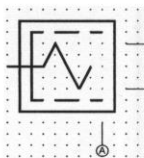
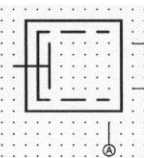
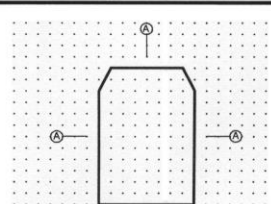
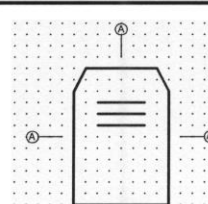
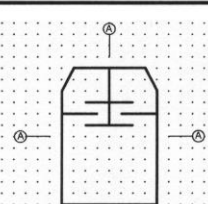
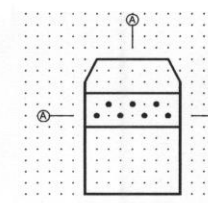
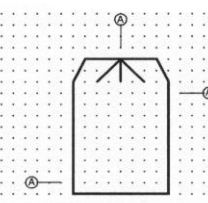
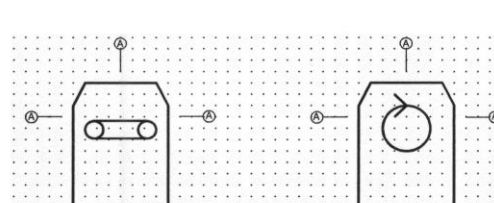
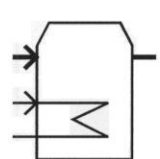
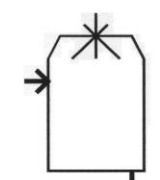



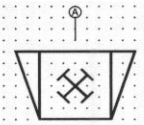
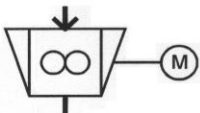

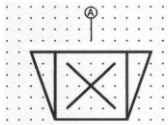
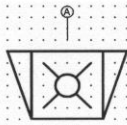
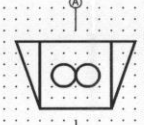
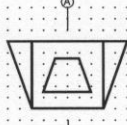
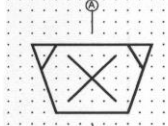
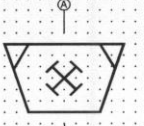
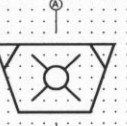

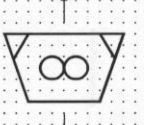

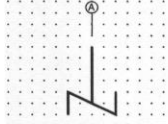
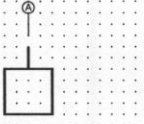

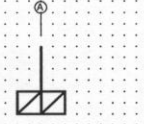
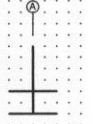
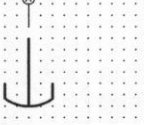
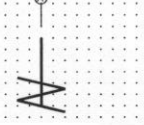

Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
1. Skupina		
 <p>posoda, splošno</p>	<p style="text-align: center;">Posode</p>  <p>posoda z izbočenima dnomi      posoda s stožčastima dnomi      kroglasta posoda</p>  <p>posoda (rezervoar) s plavajočim pokrovom      vsebnik (kontejner) za trdine, tekočine in pline</p>  <p>sod      jeklenka      vreča</p>	 <p>posoda s ploskim (ravnim) pokrovom</p>  <p>posoda z izbočenim pokrovom</p>  <p>odprta posoda s kazalom nivoja</p>
2. skupina		
 <p>kolona, splošno posoda z vgrajenimi deli, splošno</p>	<p style="text-align: center;">Posode (B), kolone (K) in kemijski reaktorji (C) z vgrajenimi deli</p>  <p>posoda s prekatii, splošno, kolona s prekatii, splošno      posoda s fluidizirano plastjo (slojem)      posoda z mirujočo plastjo (slojem), kolona z mirujočo plastjo (slojem)</p>	 <p>kolona z označenimi številkami prekatov      kolona z dverma nasutjema polnila</p>
3. skupina		
 <p>naprava za gretje ali hlajenje, splošno</p>	<p style="text-align: center;">Naprave za gretje ali hlajenje</p>  <p>posoda s plaščem      posoda z navitjem cevi s krožnim prerezom</p>  <p>posoda z navitjem cevi s polkrožnim prerezom</p>	 <p>posoda z zunanjim električnim grelom</p>  <p>posoda s plaščem in elektromotornim mešalom</p>

Osnovne vrste	Grafični simboli		
4. skupina	Toplotni prenosniki (W), generatorji pare (D), peči (D)		Primeri
	Toplotni prenosniki (W), generatorji pare (D), peči (D)		
 <p>toplotni prenosnik (brez križanja tokovnic)</p>	 <p>toplotni prenosnik s cevnim snopom in pregradama</p>	 <p>cevni snop s plavajočo glavo</p>	 <p>toplotni prenosnik s cevnim snopom in plavajočo glavo</p>
 <p>toplotni prenosnik (s križanjem tokovnic)</p>	 <p>dvojnoceveni toplotni prenosnik</p>	 <p>cevni snop z U-cevmi</p>	 <p>toplotni prenosnik s snopom U-cevi</p>
 <p>toplotni prenosnik s cevnim navitjem</p>	 <p>pršni hladilnik</p>		
 <p>hladilni stolp, splošno</p>	 <p>toplotni prenosnik z orebrenimi cevmi</p>	 <p>ploščni toplotni prenosnik</p>	 <p>toplotni prenosnik z orebrenimi cevmi in ventilatorjem</p>
 <p>industrijska peč, splošno</p>	 <p>spiralni toplotni prenosnik</p>	 <p>parni kotel</p>	
	 <p>tankoplastni izparilnik</p>	 <p>kurilni sistem, gorilnik</p>	 <p>tankoplastni izparilnik z elektromotorjem</p>
5. skupina	Filtri (F), filtri za tekočine (F), filtri za pline (F)		
 <p>filter, splošno; filtrirna naprava, splošno</p>	 <p>filter z nasutjem</p>	 <p>svečni filter</p>	 <p>filtrska stiskalnica</p>

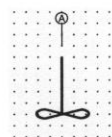
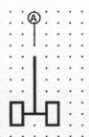
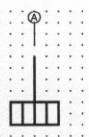
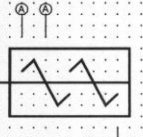
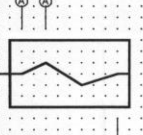
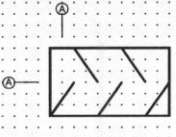
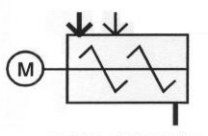
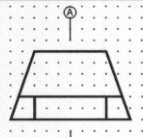
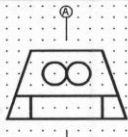
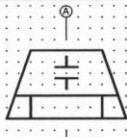
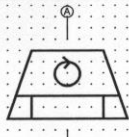
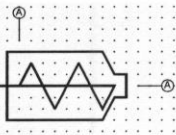
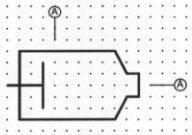
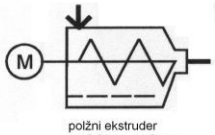
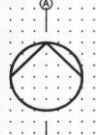





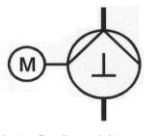
Osnovne vrste	Grafični simboli		Primeri
5. skupina	Podrobne vrste		
Filtri (F), filtri za tekočine (F), filtri za pline (F)			
 <p>filter za tekočine, splošno</p>  <p>filter za pline, splošno, filter za zrak, splošno</p>	 <p>sesalni filter, nuča</p>  <p>bobnasti rotacijski filter, ploščni rotacijski filter</p>  <p>tračni filter za fluide</p>  <p>ionskoizmenjalni filter</p>  <p>filter z aktivnim ogljem</p>  <p>vrečni filter, svečni filter za pline</p>  <p>filter z nasutjem za pline</p>  <p>zelo učinkoviti filter za submikronske delce v zraku</p>  <p>tračni filter za pline</p>		
6. skupina	Vejalniki (F), sejalne naprave (F), sejalniki (F)		Sortirne naprave (F) Sortirniki (F)
 <p>sejalna naprava splošno, grablje, splošno</p>  <p>vejalnik, splošno</p>	 <p>sejalna naprava z dvema sitoma</p>		 <p>sejalna naprava z elektromotorjem</p>  <p>vejalnik</p>




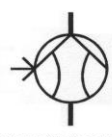






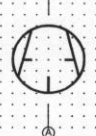



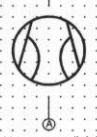


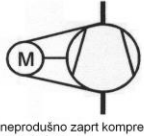
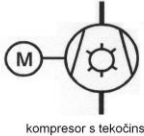

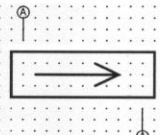
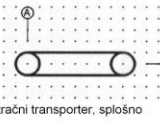
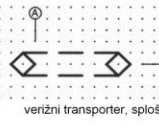
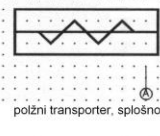

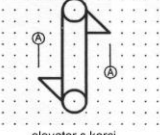
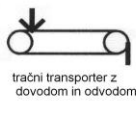
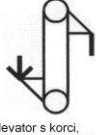
Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
6. skupina	Vejalniki (F), sejalne naprave (F), sejalniki (F) Sortirne naprave (F) Sortirniki (F)	
 <p>sortirna naprava, splošno</p>		 <p>lahka (mala) zrna težka (velika) zrna</p>
7. skupina	Izločevalniki (F)	
 <p>izločevalnik, splošno</p>	 <p>udarni izločevalnik</p>  <p>usedalnik</p>  <p>pralnik, splošno</p>  <p>suhi izločevalnik</p>  <p>elektrostatični izločevalnik</p>  <p>elektromagnetni izločevalnik</p>  <p>centrifugalni izločevalnik, rotacijski izločevalnik, ciklon</p>  <p>zgoščevalnik</p>  <p>Venturijev pralnik, Venturijev izločevalnik</p>	 <p>mokri elektrostatični izločevalnik</p>
8. skupina	Centrifuge (S)	
 <p>centrifuga, splošno</p>	 <p>centrifuga s sitastim bobnom</p>  <p>centrifuga s polnim bobnom</p>	 <p>centrifuga s polnim bobnom in elektromotorjem</p>


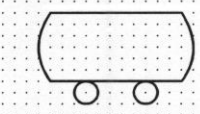
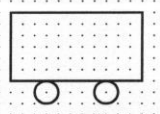
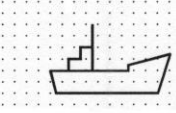

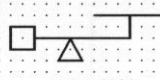
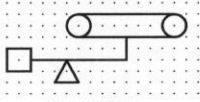

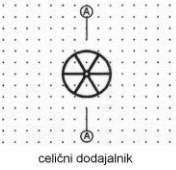


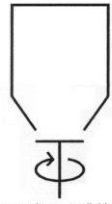







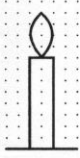
Grafični simboli		
	Podrobne vrste	Primeri
8. skupina	Centrifuge (S)	
	 <p>centrifuga s krožniki, ločevalnik s krožniki</p>  <p>polžna centrifuga s polnim bobnom, dekantator</p>  <p>polžna centrifuga s sitastim bobnom</p>  <p>potisna centrifuga</p>	
9. skupina	Sušilniki (T)	
	 <p>sušilnik, splošno</p>  <p>sušilna omara, sušilna komora, predalčni sušilnik</p>  <p>sušilnik s krožniki, rotacijski predalčni sušilnik, rotacijski etažni sušilnik</p>  <p>sušilnik s fluidizirano plastjo</p>  <p>razprševalni sušilnik</p>  <p>tračni sušilnik, sušilnik z valjčno progjo</p> <p>rotacijski bobnasti sušilnik, rotacijski cevni sušilnik, rotacijski opletajoči sušilnik</p>	 <p>sušilnik s prikazanim dovodom in odvodom ter priključkom za greetje</p>  <p>razprševalni sušilnik s prikazanim dovodom in odvodom vročega zraka</p>

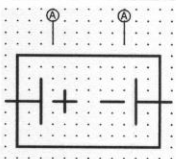

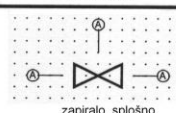
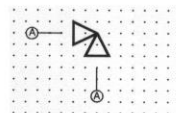
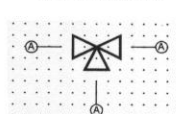
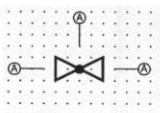
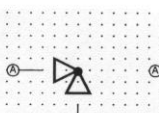
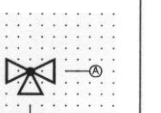
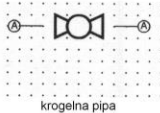
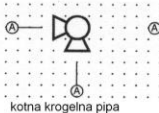
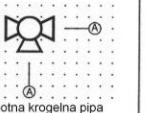
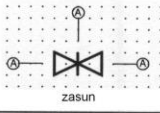
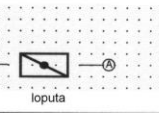
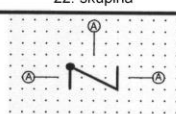
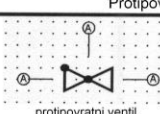

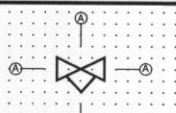
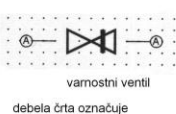

Osnovne vrste		Grafični simboli			Primeri
10. skupina		Podrobne vrste			
10. skupina		Drobniki in mlini (Z)			
 <p>drobnik ali mlin, splošno</p>		 <p>kladivni drobnik</p>			 <p>vajčni drobnik z elektromotorjem</p>  <p>curkovni mlin s prikazanimi tokovi trdnine in plina</p>
 <p>drobnik, splošno</p>		 <p>udarni drobnik</p>			
		 <p>vajčni drobnik</p>			
		 <p>stožčasti drobnik</p>			
 <p>mlin, splošno</p>		 <p>kladivni mlin</p>			
		 <p>udarni mlin</p>			
		 <p>curkovni mlin</p>			
		 <p>vajčni mlin</p>			
		 <p>vibracijski mlin</p>			
11. skupina		Mešala (R)			
 <p>mešalo, splošno</p>		 <p>listasto mešalo</p>			 <p>posoda z mešalom in elektromotorjem</p>
		 <p>rešetkasto mešalo</p>			
		 <p>križno mešalo</p>			
		 <p>sidrasto mešalo</p>			
		 <p>vijačno mešalo</p>			
		 <p>impelersko mešalo</p>			



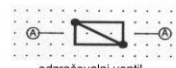
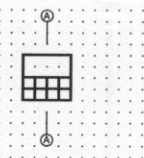
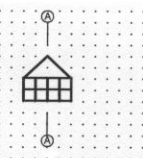
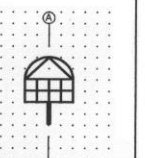
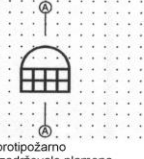

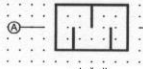

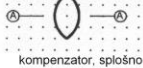










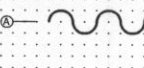
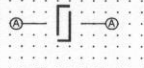

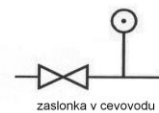









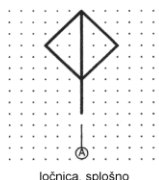
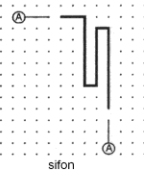
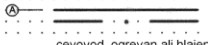
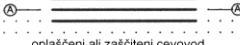
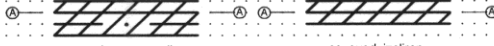
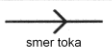


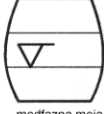


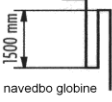

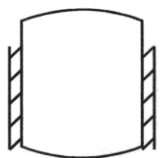
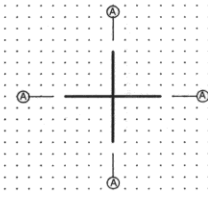
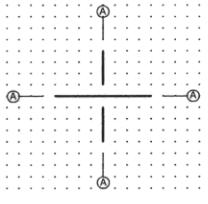
Osnovne vrste	Grafični simboli	
11. skupina	Podrobne vrste	Primeri
	Mešala (R)	
	 <p>propellersko mešalo</p>  <p>ploščno mešalo</p>  <p>turbinsko mešalo</p>	
12. skupina	Mešalniki (R) in gnetilniki (R)	
 <p>mešalnik, splošno</p>  <p>gnetilnik, splošno</p>	 <p>statični mešalnik</p>	 <p>mešalnik z elektromotorjem</p>
13. skupina	Predelovalni stroji (A) in oblikovalni stroji (A)	
 <p>oblikovalni stroj splošno, groblina naprava</p>	 <p>valjčna stiskalnica</p>  <p>batna stiskalnica</p>  <p>peletirni krožnik</p>  <p>polžni ekstruder</p>  <p>ekstruder</p>	 <p>polžni ekstruder z elektromotorjem</p>
14. skupina	Črpalke za tekočine (P)	
 <p>črpalka, splošno Puščica kaže smer toka.</p>	 <p>centrifugalna črpalka</p>  <p>črpalka z iztiskanjem</p>  <p>zobniška črpalka</p>  <p>vijačna črpalka</p>  <p>polžna črpalka</p>	 <p>batna črpalka z elektromotorjem</p>

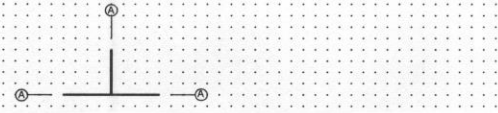
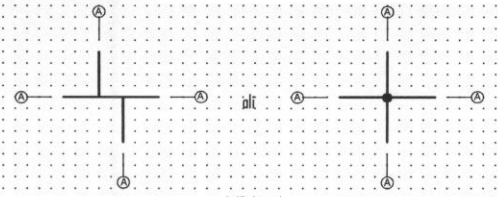

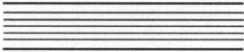



Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
14. skupina	Črpalke za tekočine (P)	
	 <p>batna črpalka</p>  <p>membranska črpalka</p>  <p>curkovna črpalka (ejektor)</p>	 <p>curkovna črpalka s prikazanim dovodom pogonskega fluida</p>
15. skupina	Kompresorji (V), vakuumske črpalke (V), puhala (V), ventilatorji (V)	
 <p>kompresor, splošno, vakuumska črpalka, splošno Zožitev kaže smer toka fluida.</p>  <p>puhalo, splošno ventilator, splošno</p>	 <p>batni kompresor, batna vakuumska črpalka</p>  <p>membranski kompresor, membranska vakuumska črpalka</p>  <p>turbokompresor, vakuumska turbočrpalka</p>  <p>kompresor z iztiskanjem, vakuumska črpalka z iztiskanjem</p>  <p>kompresor z vrtljivimi krili, rotacijski kompresor, vakuumska črpalka z vrtljivimi krili</p>  <p>rotacijski kompresor, rotacijska batna vakuumska črpalka</p>  <p>vijačni kompresor</p>  <p>kompresor s tekočinskim obročem, vakuumska črpalka s tekočinskim obročem</p>  <p>curkovni kompresor (injektor), curkovna vakuumska črpalka (ejektor)</p>  <p>radialno puhalo, radialni ventilator</p>  <p>aksialno puhalo, aksialni ventilator</p>	 <p>neprodušno zaprt kompresor z motorjem</p>  <p>kompresor s tekočinskim obročem in elektromotorjem</p>  <p>curkovni kompresor z dovodom delovnega fluida</p>
16. skupina	Dvižne in transportne naprave (H)	
 <p>transporter, splošno</p>	 <p>tračni transporter, splošno</p>  <p>veržni transporter, splošno</p>  <p>polžni transporter, splošno</p>  <p>vibracijski transporter, cevni vibracijski transporter, vibracijski transportni žleb</p>  <p>elevator s korci</p>	 <p>tračni transporter z dovodom in odvodom</p>  <p>elevator s korci, z dovodom in odvodom</p>

Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
16. skupina	Dvižne in transportne naprave (H)	
 vozilo, splošno	 avtomobilska cisterna, železniška cisterna	 vozila s kesonom
	 ladja	
17. skupina	Tehnice (A)	
 tehcnica, splošno	 mostna tehcnica	 tračna tehcnica
18. skupina	Odmerilniki, dodajalniki in razdelilniki (X)	
 odmerilniki za trdine, splošno	 tečni dodajalnik	 rotacijski ploščni dodajalnik
 razpršilo, razpršilna šoba		 posoda z rotacijskim ploščnim odvajalnikom
19. skupina	Motorji, pogonski stroji, pogoni (M, Y)	
 pogonski stroj, splošno	 (mehanski) prenosnik	 elektromotor, splošno
	 motor z notranjim zgorevanjem	 pogonski stroj z ekspanzijo delovnega fluida, turbina
20. skupina	Druga oprema (A)	
 skladišče za razsuti material		
 dimnik		
 plinska bakla		

Osnovne vrste		Grafični simboli	
		Podrobne vrste	Primeri
20. skupina		Druga oprema (A)	
 <p>elektrolizna celica, splošno</p>  <p>napa, splošno</p>			
21. skupina		Cevna zapirala	
 <p>zapiralo, splošno</p>  <p>kotno zapiralo, splošno</p>  <p>tripotno zapiralo, splošno</p>	 <p>zapiralni ventil</p>  <p>kotni zapiralni ventil</p>  <p>tripotni zapiralni ventil</p>  <p>krogelna pipa</p>  <p>kotna krogelna pipa</p>  <p>tripotna krogelna pipa</p>  <p>zasun</p>  <p>loputa</p>		
22. skupina		Protipovratna cevna zapirala	
 <p>protipovratno zapiralo, splošno</p>	 <p>protipovratni ventil</p>  <p>protipovratna loputa</p>		
23. skupina		Krmilni ventili	
 <p>krmilni ventili z zveznim delovanjem</p>			
24. skupina		Varovala	
 <p>varnostni ventil</p> <p>debela črta označuje iztočno stran</p>		 <p>kotni varnostni ventil z vzmetjo</p>	

Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
<b>24. skupina</b>		
<b>Varovala</b>		
 <p>varnostna ploščica debela črta označuje iztočno stran</p>  <p>zadrževalo plamena</p>  <p>odzračevalni ventili</p>	 <p>protiesplozijsko zadrževalo plamena</p>  <p>protidetonačijsko zadrževalo plamena</p>  <p>protipožarno in protidetonačijsko zadrževalo plamena</p>  <p>protipožarno zadrževalo plamena</p>	
<b>25. skupina</b>		
<b>Druga cevovodna armatura</b>		
	 <p>opazovalno okence</p>  <p>glušnik</p>  <p>mešalna soba, injektor</p>  <p>kompenzator, splošno</p>  <p>lovilo nečistot, lovilnik nečistot</p>  <p>zaslanka</p>  <p>slepa prirobnica</p>  <p>slepa ploščica</p>  <p>prekrivno kukalo</p>  <p>lij</p>  <p>iztok, izpust pare/ plina v ozračje</p>  <p>odvajalnik kondenzata</p>  <p>prirobnični spoj, splošno</p>  <p>reducirni priključek, splošno</p>  <p>gibka cev</p>  <p>cevna spojka, splošno</p>	 <p>pokončno vgrajeno opazovalno okence</p>  <p>zaslanka v cevovodu</p>  <p>DN80/DN50</p>  <p>DN50/DN80</p>  <p>DN80/DN50 (ekscetrični)</p>

Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
26. skupina	Drugi grafični simboli	
	 <p>smer toka / gibanja</p>  <p>vtok ali iztok pomembnih snovi</p>  <p>strmina</p>  <p>oznaka nivoja</p>  <p>ločnica, splošno</p>  <p>sifon</p>  <p>cevod, ogrevan ali hlajen</p>  <p>oplašeni ali zaščiteni cevovod</p>  <p>cevod, ogrevan ali hlajen in izoliran</p> <p>cevod, izoliran</p>	 <p>smer toka</p>  <p>vtok</p>  <p>iztok</p>  <p>medfazna meja</p>  <p>snov a / snov b</p>  <p>očevje razreda ABC / očevje razreda DEF</p>  <p>sifon z navedbo globine</p>  <p>bazen s potopljeno cevjo, z oznako nivoja in navedbo globine</p>  <p>posoda, izolirana</p>
	<p>Križanje tokovnic ali cevi brez spoja</p>  	

Grafični simboli		
Osnovne vrste	Podrobne vrste	Primeri
26. skupina	Drugi grafični simboli	
	 <p>T- spoj</p>  <p>križni spoj</p>  <p>ploščad</p>  <p>opečna zidava</p>  <p>beton (armiran)</p>  <p>šamotna, ognjevdržna zidava</p>  <p>zemlja, nasuta tla</p>	

