

TECHNOLOGIA CHEMICZNA

dr inż. Piotr Niemiec, prof. AT

Katedra Chemii
Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych
Akademia Tarnowska

Warunki zaliczenia

Najważniejsze informacje

- egzamin w formie pisemnej,
- sylabus: [link](#),
- kontakt: p_niemiec@atar.edu.pl,
- konsultacje: aktualne terminy na stronie piotrniemiec.atar.edu.pl, w zakładce kontakt
- literatura podstawowa:
 - E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowej syntezy organicznej*, WNT, Warszawa 2016,
 - H. Konieczny, E. Bortel, *Podstawy technologii i inżynierii chemicznej*, PWN, Warszawa 1992.

Co będziemy robić na tym wykładzie?

reakcja chemiczna $\Rightarrow$ proces technologiczny $\Rightarrow$ bilans materiałowo–cieplny

- Uporządkujemy podstawowe pojęcia: **strumień, stopień przemiany, szybkość reakcji, reaktor**.
- Zobaczymy, jak pojedyncze aparaty tworzą **instalację technologiczną**.
- Na tej podstawie przejdziemy do **bilansów materiałowych i cieplnych**.
- W dalszej części kursu – **kinetyka**, aby opisać, jak szybko proces może przebiegać i jak dobrać aparat.

Cel tej części

Nie chodzi o zapamiętanie wielu wzorów, lecz o zrozumienie, **co należy śledzić w procesie i dlaczego**.

Od reakcji chemicznej do procesu technologicznego

W laboratorium często wystarczy zapis:



W technologii chemicznej trzeba dodatkowo odpowiedzieć na pytania:

- ile substratu należy doprowadzić i ile produktu otrzymamy?
- jaka część substratu rzeczywiście przereaguje?
- jak szybko zachodzi przemiana?
- ile energii trzeba dostarczyć albo odebrać?
- jak duży powinien być aparat i jak połączyć go z pozostałymi elementami instalacji?

materiał + energia + kinetyka $\longrightarrow$ opis procesu

Od aparatu do instalacji

Aparat technologiczny wykonuje określoną operację, np.:

- reaktor – zachodzi reakcja chemiczna,
- wymiennik – ogrzewanie lub chłodzenie,
- separator – rozdział składników,
- mieszalnik – połączenie strumieni.

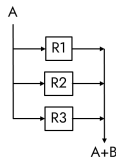
Kilka aparatów połączonych strumieniami materiału tworzy **instalację technologiczną**.

W dalszych obliczeniach

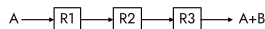
Najważniejsze będzie ustalenie: **co wchodzi, co wychodzi i co dzieje się wewnątrz wybranego obszaru.**

Jak można łączyć aparaty?

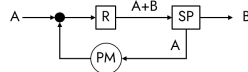
- **równolegle** – strumień rozdziela się pomiędzy kilka aparatów,
- **szeregowo** – strumień z jednego aparatu trafia do następnego,
- **z recyrkulacją** – część strumienia jest zawracana do wcześniejszego etapu.



Układ równoległy - kolektorowy



Układ szeregowy - kaskadowy



Układ z obiegiem powrotnym

Dlaczego to ważne?

Sposób połączenia aparatów zmienia strumienie wewnątrz instalacji, a więc także sposób prowadzenia bilansu.

Proces okresowy i proces ciągły

Proces okresowy

- aparat jest napełniany,
- proces trwa przez określony czas,
- po zakończeniu aparat jest opróżniany,
- skład mieszaniny zmienia się **w czasie**.

Proces ciągły

- substraty dopływają stale,
- produkty są stale odprowadzane,
- po osiągnięciu stanu ustalonego wielkości w aparacie nie zmieniają się w czasie,
- skład może jednak zmieniać się **w przestrzeni**.

stan stacjonarny $\neq$ brak reakcji

Jak opisujemy proces technologiczny?

Wielkość	Pytanie, na które odpowiada
W, G	ile materiału przepływa przez instalację?
x	jaka część substratu została przetworzona?
r	jak szybko zachodzi reakcja?
$T, Q, \Delta H$	jak zachowuje się energia w procesie?

Te wielkości będą wracały przez cały kurs

Bilans materiałowy – **ile materiału**, bilans cieplny – **ile energii**, kinetyka – **jak szybko** zachodzi przemiana.

Stopień przemiany – najważniejsza miara postępu reakcji

Dla reakcji $A \longrightarrow B$ stopień przemiany substratu A określa, jaka część początkowej ilości A przereagowała:

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}}$$

Przykład

Do reaktora wprowadzono 100 mol A. Po pewnym czasie pozostało 30 mol A:

$$x_A = \frac{100 - 30}{100} = 0,70$$

czyli przereagowało **70% początkowej ilości substratu A**.

Analogiczną definicję można zapisać z użyciem masy, jeżeli jest to wygodne dla danego zadania.

Stopień przemiany w procesie przepływowym

W procesie ciągłym śledzimy nie zasób w aparacie, lecz **strumienie**:

$$x_A = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]}$$

lub dla strumieni masowych:

$$x_A = \frac{G_E[A] - G_Y[A]}{G_E[A]}$$

- $W_E[A]$, $G_E[A]$ – strumień A na wejściu,
- $W_Y[A]$, $G_Y[A]$ – strumień A na wyjściu.

Ważne

Stopień przemiany nie mówi jeszcze, **jaki produkt** powstał – jedynie jaka część substratu A została zużyta.

Stopień przemiany, selektywność, wydajność i produktywność

Pojęcie	Znaczenie
stopień przemiany x	jaka część substratu przereagowała?
selektywność S	jaka część przereagowanego substratu utworzyła produkt pożądany?
wydajność Y	ile produktu pożadanego otrzymano względem ilości teoretycznie możliwej?
produktywność	ile produktu wytwarzamy w jednostce czasu lub objętości aparatu?

Dlaczego rozróżnienie jest istotne?

Wysoki stopień przemiany nie oznacza wysokiej ilości produktu pożadanego – reakcje uboczne.

Co ogranicza przebieg procesu?

Nawet jeżeli reakcja jest możliwa stechiometrycznie, jej przebieg może być ograniczony przez:

- 1 **kinetykę** – reakcja zachodzi zbyt wolno, lub zbyt szybko
- 2 **równowagę termodynamiczną** – układ zbliża się do składu równowagowego,
- 3 **transport masy** – reagent nie dociera dostatecznie szybko do miejsca reakcji,
- 4 **transport ciepła** – temperatura nie jest jednorodna w całej przestrzeni reakcyjnej lub nie można wystarczająco szybko odprowadzić/dostarczyć ciepła.

reakcja $\neq$ sam zapis stechiometryczny

Szybkość reakcji – intuicja przed równaniami

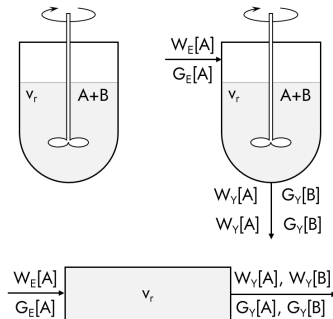
Dla substratu A szybkość reakcji opisuje, jak szybko jego ilość maleje w jednostce objętości:

$$r = -\frac{1}{v_r} \frac{dn_A}{d\tau}$$

Dla produktu znak byłby dodatni.

- wysoka wartość r – przemiana zachodzi szybko,
- niska wartość r – do osiągnięcia tego samego x potrzebny jest dłuższy czas lub większy aparat,
- r zależy m.in. od stężenia, temperatury i mechanizmu reakcji.

- ❶ **reaktor okresowy (batch)** – zamknięty w czasie prowadzenia reakcji,
- ❷ **CSTR** – zbiornikowy reaktor przepływowy o idealnym wymieszaniu,
- ❸ **PFR** – reaktor rurowy o idealnym przepływie tłokowym.

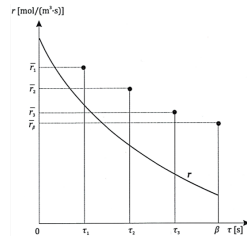
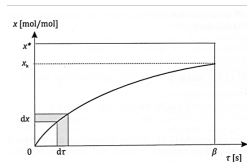


- upraszczają rzeczywistość,
- pozwalają zrozumieć wpływ sposobu przepływu i mieszania na przebieg procesu.

Reaktor okresowy – co zmienia się w czasie?

Założenia modelowe:

- brak dopływu i odpływu podczas reakcji,
- idealne wymieszanie,
- skład i szybkość reakcji zmieniają się w czasie,
- przy stałej objętości cały reaktor ma w danej chwili ten sam skład i temperaturę.



CSTR – idealnie wymieszany reaktor przepływowy

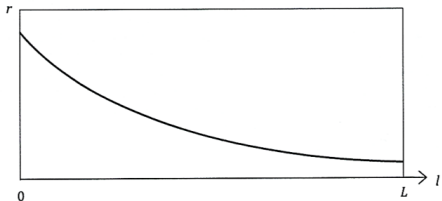
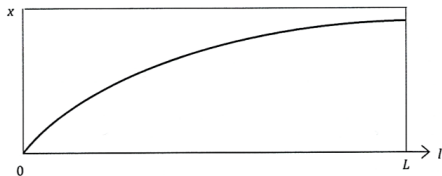
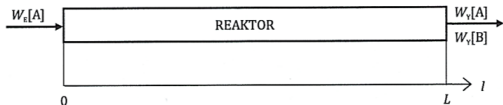
- substraty dopływają, a mieszanina reakcyjna odpływa w sposób ciągły,
- idealne mieszanie oznacza, że **skład w całej objętości reaktora jest taki sam**,
- w stanie stacjonarnym wielkości opisujące reaktor nie zmieniają się w czasie,
- skład strumienia wypływającego jest taki sam jak skład mieszaniny wewnątrz reaktora.

$$x_k = \frac{W_E[A] - W_Y[A]}{W_E[A]}$$

Konsekwencja

W całym reaktorze szybkość reakcji odpowiada warunkom panującym na wyjściu z aparatu.

PFR – reaktor rurowy o przepływie tłokowym



Założenia modelowe:

- brak mieszania w kierunku przepływu,
- każdy element płynu przesuwają się przez reaktor jak część “tłoka”,
- skład zmienia się stopniowo wzdłuż długości reaktora,
- dlatego zmieniają się także x i r .

Porównanie modeli reaktorów

	Batch	CSTR	PFR
przepływ	brak w czasie reakcji	ciągły	ciągły
mieszanie	idealne	idealne	brak wzdłuż osi
zmiana składu	w czasie	brak zmian	wzdłuż reaktora
stan stacjonarny	nie	tak	tak

Co będzie później?

Po dołączeniu równania kinetycznego będzie można powiązać **wymagany stopień przemiany z czasem lub objętością reaktora**. To jest już zagadnienie makrokinetyczne.

Dlaczego kinetyka wpływa na wielkość reaktora?

większy wymagany $x \Rightarrow$ zwykle większy aparat

większa szybkość $r \Rightarrow$ zwykle mniejszy aparat

Pełne równania projektowe, np. zależności typu

$$\int \frac{dx}{r(x, T)},$$

pozostawiamy do części poświęconej **makrokinetyce**. W tym miejscu ważne jest jedynie zrozumienie zależności między x , r i rozmiarem aparatu.

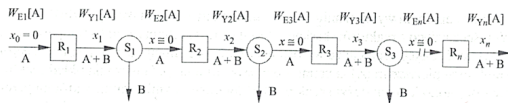
Dlaczego jeden reaktor nie zawsze wystarcza?

Jeżeli pojedynczy aparat nie daje wymaganego stopnia przemiany, można:

- 1 zwiększyć objętość aparatu,
- 2 zastosować kilka aparatów połączonych **szeregowo**,
- 3 oddzielić produkt i **zawrócić nieprzereagowany substrat**,
- 4 zmienić warunki procesu tak, aby zwiększyć szybkość reakcji lub przesunąć równowagę.

pojedynczy aparat → cała instalacja

Reaktory w układach przemysłowych - kaskada

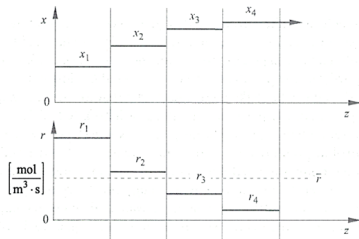
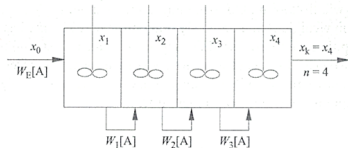


- strumień po wyjściu z jednego reaktora trafia do następnego,
- każdy kolejny stopień przetwarza część substratu, która pozostała,
- całkowite wykorzystanie surowca może być znacznie większe niż w pojedynczym stopniu.

Dla identycznego stopnia przemiany x w każdym z n stopni:

$$\eta = 1 - (1 - x)^n$$

Reaktory w układach przemysłowych - kaskada

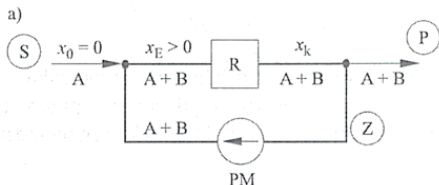


- strumień po wyjściu z jednego reaktora trafia do następnego,
- każdy kolejny stopień przetwarza część substratu, która pozostała,
- całkowite wykorzystanie surowca może być znacznie większe niż w pojedynczym stopniu.

Stopień przemiany w strumieniu wychodzącym z i to stosunek całkowitej ilości A, który przereagował od $1 \dots i$ do ilości substratu wprowadzonego do 1:

$$x_i = \frac{W_E[A] - W_{Yi}[A]}{W_E[A]}$$

Recykulacja – ponowne wykorzystanie nieprzereagowanego substratu



- część strumienia opuszczającego układ jest zawracana,
- dzięki temu pojedyncze przejście przez reaktor może mieć umiarkowane x , a całkowite wykorzystanie surowca może być wysokie,
- wewnętrzne strumienie instalacji stają się większe niż strumień świeżego surowca,
- pojawia się dodatkowy koszt przepompowania i rozdziału.

$$z = \frac{W_Z[A]}{W_S[A]}$$

Kaskada i recyrkulacja jako zapowiedź bilansów

W obu przypadkach trzeba konsekwentnie śledzić strumienie materiału:

- które strumienie są **zewnętrzne** dla całej instalacji,
- które są tylko **wewnętrzne**,
- gdzie strumienie się rozdzielają i łączą,
- jaka część składnika reaguje w danym aparacie.

Kluczowa idea

Ten sam układ można bilansować na poziomie pojedynczego aparatu albo całej instalacji. Odpowiedni wybór obszaru bilansowego często bardzo upraszcza zadanie.

Bilans materiałowy – jedna zasada, wiele zadań

$$\text{dopływ} - \text{odpływ} + \text{powstawanie} - \text{zużycie} = \text{akumulacja}$$

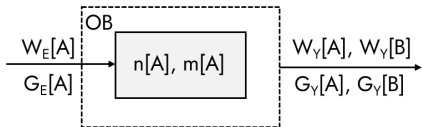
Dla **składnika A** i **każdego kolejnego** zapisujemy bilans dla wybranego **obszaru bilansowego**.

- jeżeli A nie reaguje – nie ma członów powstawania i zużycia,
- jeżeli zachodzi reakcja – ilość A może zmieniać się także wskutek reakcji,
- jeżeli proces jest stacjonarny – akumulacja wynosi zero.

To jest najważniejsza zasada tej części kursu

Najpierw wybieramy obszar bilansowy i zaznaczamy strumienie. Dopiero potem zapisujemy równania.

Stan stacjonarny i obszar bilansowy



Dla strumienia składnika A:

$$W_E[A]\Delta\tau = W_Y[A]\Delta\tau + \Delta n[A]$$

Dla procesu stacjonarnego:

$$\Delta n[A] = 0$$

czyli dla składnika nieulegającego reakcji:

$$W_E[A] = W_Y[A]$$

Jak rozwiązywać zadanie bilansowe?

- 1 Narysuj **schemat** i nazwij wszystkie strumienie.
- 2 Wybierz **obszar bilansowy** – aparat, kilka aparatów albo całą instalację.
- 3 Zapisz znany **skład i natężenie strumieni**.
- 4 W razie potrzeby zapisz **równania reakcji** i stopnie przemiany.
- 5 Wybierz najwygodniejszy bilans: całkowity, składnika albo **pierwiastka**.
- 6 Sprawdź jednostki i na końcu wykonaj **bilans kontrolny**.

Dobra praktyka

Nie zaczynaj od podstawiania do wzorów. Najpierw określ, **co wiadomo o każdym strumieniu**.

Przykładowe bilanse materiałowe

- 1 Synteza kwasu siarkowego(VI)
- 2 Otrzymywanie acetylenu
- 3 Produkcja chlorku metylu
- 4 Produkcja cykloheksanu przez uwodornienie benzenu
- 5 Synteza amoniaku
- 6 Utlenianie SO_2 do SO_3
- 7 Utleniające prażenie pirytu
- 8 Konwersja tlenku węgla z parą wodną
- 9 Otrzymywanie kwasu benzenosulfonowego
- 10 Utleniające prażenie rudy cynku

Wszystkie bilanse materiałowe na stronie: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl/technologie-chemiczna>

Link.

Bilans energii – ta sama logika co bilans materiałowy

W procesie energia może:

- wejść ze strumieniami materiału,
- zostać wydzielona lub pochłonięta przez reakcję (!),
- zostać dostarczona lub odebrana przez ściany aparatu,
- wyjść ze strumieniami materiału.

Dla prostego **procesu stacjonarnego** można myśleć o bilansie w postaci:

$$H_{in} + Q_{reakcji} + Q_{zew} = H_{out}$$

Analogia

Bilans materiałowy śledzi **materię**, a bilans cieplny śledzi **energię**.

Entalpia ogrzania materiału i strumienia

Dla zasobu materiału o masie m :

$$\Delta H = m c_p (T - T_0)$$

Dla strumienia materiału:

$$\Delta \dot{H} = W C_p (T - T_0),$$

$$\Delta \dot{H} = G c_p (T - T_0).$$

- T_0 – przyjęta temperatura odniesienia,
- C_p – ciepło molowe,
- c_p – ciepło właściwe.

Uwaga

Jeżeli c_p silnie zależy od temperatury, proste $c_p(T - T_0)$ zastępujemy odpowiednim całkowaniem lub **wartością średnią**.

Efekt cieplny reakcji

Reakcja chemiczna może być dodatkowym źródłem lub odbiornikiem energii:

- reakcja egzotermiczna – wydziela ciepło,
- reakcja endotermiczna – pochłania ciepło.

Całkowity efekt cieplny procesu wynika z efektów wszystkich zachodzących reakcji.

bilans cieplny = entalpia strumieni + efekt reakcji + wymiana z otoczeniem

Ważne

Najważniejsza jest konsekwentna konwencja znaków. W obliczeniach technologicznych warto ustalić ją na początku zadania i nie zmieniać w trakcie rozwiązania.

Jak rozwiązywać zadania bilansu cieplnego?

Kolejność (po bilansie masowym):

- 1 sprawdzić bilans materiałowy i udział obu reakcji,
- 2 obliczyć efekt cieplny reakcji,
- 3 wyznaczyć entalpię strumienia wejściowego względem T_0 ,
- 4 zastosować warunek adiabatyczności,
- 5 wyznaczyć temperaturę produktów.

Ważne

Bilansu cieplnego nie rozwiązujemy w oderwaniu od bilansu materiałowego – najpierw trzeba wiedzieć, **ile czego reaguje i ile czego wychodzi**, a dopiero po tym obliczać energię dla konkretnych ilości danych reagentów.

Przykładowe bilanse energetyczne

- 1 Autotermiczny reforming metanu
- 2 Konwersja tlenku węgla z parą wodną
- 3 Otrzymywanie tlenków azotu przez utlenianie amoniaku

Wszystkie bilanse energetyczne na stronie: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl/technologia-chemiczna/>
Link.

Jak łączą się wszystkie elementy instalacji przemysłowej?

bilans materiałowy $\Rightarrow$ skład i strumienie

bilans cieplny $\Rightarrow$ temperatura i energia

kinetyka $\Rightarrow$ szybkość procesu



dobór warunków i wielkości aparatu

Mikrokinetyka i makrokinetyka

Mikrokinetyka

Opisuje samą reakcję chemiczną:

- prawo szybkości,
- rząd reakcji,
- stała szybkości,
- wpływ temperatury – równanie Arrheniusa,
- mechanizm reakcji.

Makrokinetyka

Łączy kinetykę z aparatem i transportem:

- mieszanie i przepływ,
- transport masy i ciepła,
- rozkład stężeń i temperatur,
- stopień przemiany,
- czas przebywania i objętość reaktora.

Wniosek

Mikrokinetyka + transport + hydrodynamika $\Rightarrow$ makrokinetyka

Podsumowanie wykładu

Po tej części student powinien umieć:

- 1 rozróżnić proces okresowy i ciągły oraz stan stacjonarny i niestacjonarny,
- 2 zinterpretować stopień przemiany x i szybkość reakcji r ,
- 3 rozpoznać podstawowe modele reaktorów,
- 4 zidentyfikować strumienie zewnętrzne i wewnętrzne instalacji,
- 5 poprawnie wybrać obszar bilansowy,
- 6 zapisać ideę bilansu materiałowego i cieplnego,
- 7 rozumieć, dlaczego bilanse są punktem wyjścia do późniejszych obliczeń kinetycznych i projektowych.

najpierw bilansujemy, potem modelujemy szybkość procesu

Egzamin

Na egzaminie 2-3 zadania

- 1 bilans materiałowy
- 2 bilans materiałowo-cieplny
- 3 zagadnienie makrokinetyczne