PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

Uređuje: Domagoj Vrsaljko

ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

Stefan Schmidt i sur.

Najnovija dostignuća u pretvorbi sinteznog plina u kratkolančane alkohole upotrebom katalizatora na osnovi Cu-Co

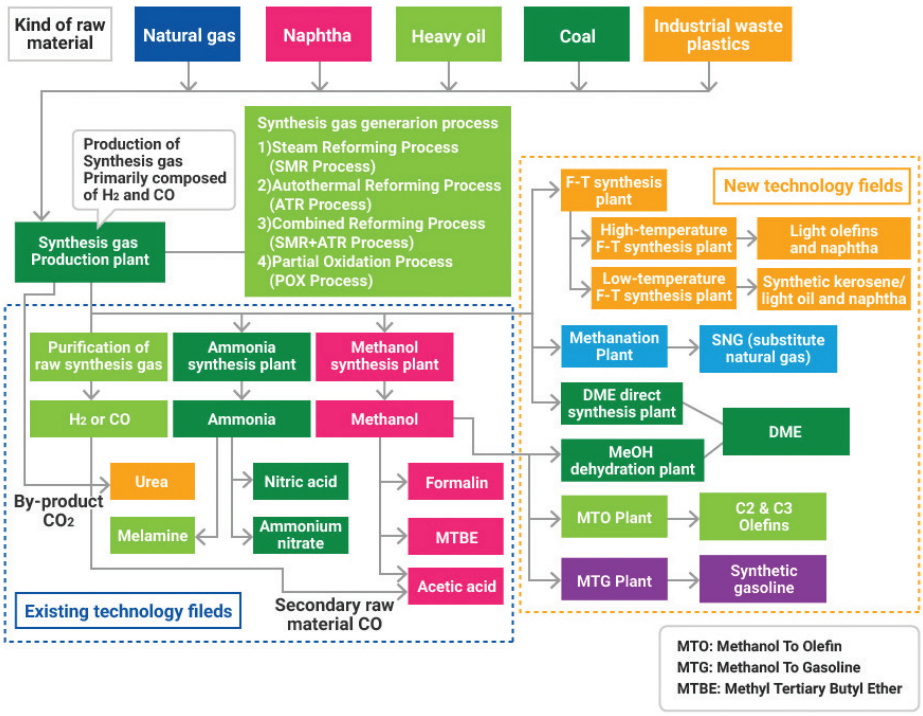
(Recent Developments in the Conversion of Synthesis Gas to Short-Chain Alcohols over Cu-Co-Based Catalysts)

Heterogeno katalizirana pretvorba sinteznog plina koja sadrži uglavnom CO i H_2 u linearne kratkolančane alkohole, npr. etanol, propanol i butanol, predstavlja obećavajući put za sintezu potencijalnih aditiva za gorivo i osnovnih kemijskih sirovina za kemijsku industriju. Sintezni plin može se dobiti iz mnogo izvora, poput prirodnog plina, ugljena, biomase ili drugih ugljikovodičnih sirovina putem reformiranja parom, autotermalnim reformiranjem, djelomičnom oksidacijom ili uplinjavanjem, ali također i iz ispušnih plinova čeličana koji sadrže različite količine CO, CO_2, H_2 i N_2, ovisno o njihovu podrijetlu. Integrirane tvornice željeza i čelika obično stvaraju tri različite vrste procesnih plinova, koji se razlikuju po količini i njihovom specifičnom sastavu. Te je plinove prije upotrebe kao sirovine za sintezni plin potrebno pročistiti kako bi se uklonile komponente na osnovi prijelaznih metala kojih ima u tragovima i koje djeluju kao potencijalni otrovi za katalizatore. Najčešći potencijalni otrovi za katalizatore su komponente koji sadrže sumpor i dušik, ali i aromatski ugljikovodici. Nadalje, specifični omjer H_2/CO važan je čimbenik koji utječe na učinkovitost katalizatora u smislu pretvorbe i selektivnosti u željene proizvode.

Među alkoholima etanol ima najveći volumen proizvodnje s više od 90 000 kt g^{-1} u 2017. U posljednjim desetljećima 85 – 90 % etanola upotrebljava se kao gorivo s impresivnom stopom rasta, što je uglavnom posljedica političkih i zakonodavnih odluka kako bi se smanjile ovisnosti o fosilnim gorivima i zemljama izvoznicama fosilnih goriva, smanjile emisije stakleničkih plinova i ojačale vlastite ekonomije i tehnologije. U usporedbi s dobro uspostavljenom industrijom etanola u Sjedinjenim Američkim Državama i Brazilu, europska industrija etanola goriva prilično je mlada. Međutim, zbog političkih poticaja 2003/30/EC (Direktiva o biogorivima) i 2009/28/EC (Direktiva o obnovljivim izvorima energije), industrija etanola je u Europskoj uniji godinama poticana te je narastala na oko 4150 kt g^{-1} u 2014. godini. Procjenjuje se da se više od 95 % proizvodnje etanola u zapadnoj Europi temelji na sirovinama prve generacije koje se natječu s hranom.

U radu je dan pregled najnovijih dostignuća u pretvorbi sinteznog plina u kratkolančane alkohole upotrebom katalizatora na osnovi Cu-Co. Katalizatori na osnovi Cu-Co pružaju obećavajuće sustave za sintezu viših alkohola zahvaljujući sinergističkom mehanizmu s dva mjesta. Pretpostavlja se da su bimetalne nanočestice Cu-Co aktivna mjesta, no čini se da i kobaltni karbid (Co_2C) koji nastaje u reakcijskim uvjetima utječe na stvaranje $C_{2+}OH$. Na-dopirani Co-modificirani Cu/ZnO/Al_2O_3 primjenjuje se kao referentni katalizator, pružajući odgovarajuće performanse u pogledu pretvorbe CO i selektivnosti $C_{2+}OH$. No potrebno je daljnje optimiranje kako bi se razvio ekonomski održiv proces proizvodnje viših alkohola.

Chem. Ing. Tech. **90** (10) (2018) 1465–1475



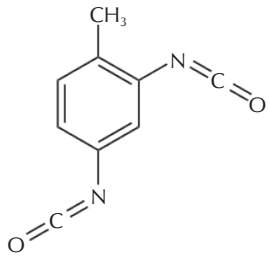
Slika 1 – Sintezni plin (syngas) može se proizvoditi iz različitih izvora i svestran je posrednik u proizvodnji kemikalija i goriva (izvor: https://www.chiyodacorp.com)

Walter Leitner i sur.

Carbon2Polymer – kemijska upotreba CO_2 u proizvodnji izocijanata

(Carbon2Polymer – Chemical Utilization of CO_2 in the Production of Isocyanates)

Ugljikov dioksid je ispitan kao izvor ugljika za sintezu polimernog prekursora toluen-2,4-diizocijanata (TDI). Predviđena je sinteza u četiri koraka. Prvi korak, Ru-katalizirana hidrogenacija CO_2 do adukata [HCOOH·amin] izvedena je pod dvofaznim uvjetima što je omogućilo jednostavno ponovno iskorištavanje katalizatora. Istraživanja drugog koraka, esterifikacije mravlje kiseline metanolom da bi se dobio metilformat (MF), je u tijeku s jakim naglaskom na integraciji s korakom hidrogeniranja. Moguće opasnosti trećeg koraka, Pd-katalizirana oksidativna karbonilacija toluen-2,4-diamina s metilformatom, riješene su razvijanjem sofisticiranog protokola za siguran rad sa smjesama organska tvar/CO/O_2. Za posljednji korak, cijepanje karbamata u toluen-2,4-dikarbamatu (TDC) prema toluen-2,4-diizocijanatu, monofunkcionalni modelni supstrati i toluen-2,4-dikarbamat cijepani su u prisutnosti bifunkcionalnih katalizatora. Dobiveni kinetički podatci omogućili su provođenje reakcije u reaktoru s kontinuiranim miješanjem i poslužit će kao polazište za daljnje optimiranje procesa.



Slika 2 – Toluen diizocijanat (TDI) organski je spoj formule $CH_3C_6H_3(NCO)_2$. Dva od šest mogućih izomera komercijalno su važna: 2,4-TDI (CAS: 584-84-9) i 2,6-TDI (CAS: 91-08-7). 2,4-TDI se proizvodi u čistom stanju, ali se TDI često prodaje kao 80/20 i 65/35 smjese 2,4 i 2,6 izomera. Izocijanatne funkcionalne skupine u TDI reagiraju s hidroksilnim skupinama te tvore karbamatske (uretanske) veze. Dvije skupine izocijanata u TDI reagiraju različitim brzinama: položaj 4 približno je četiri puta reaktivniji od položaja 2. 2,6-TDI je simetrična molekula i stoga ima dvije izocijanatne skupine slične reaktivnosti. Upotrebljava se u proizvodnji fleksibilnih poliuretanskih pjena (izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_diisocyanate).

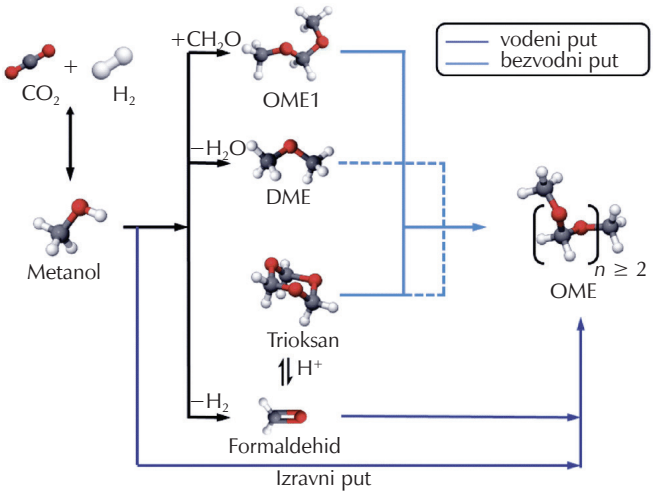
Chem. Ing. Tech. **90** (10) (2018) 1504–1512

Kathrin Hackbarth i sur.

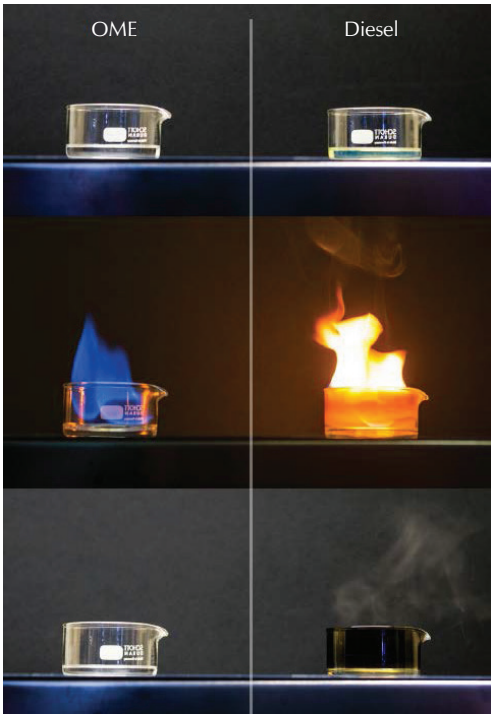
Nedavni napredak u proizvodnji, primjeni, vrednovanju i karakterizaciji oksimetilenskih etera

(Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers)

S globalnog stajališta, proizvodnja, prijenos i potrošnja energije neprestano se povećavaju. Transport je jedan od energetski najzahtjevnijih sektora, a nedavne prognoze predviđaju povećanje globalne potražnje energije u svezi s transportom od 30 % do 2040. U iščekivanim svestranim transportnim tehnologijama u sljedećim desetljećima, motori s unutarnjim izgaranjem i dalje će igrati važnu ulogu, osobito u slučaju inovativnih koncepata goriva. Kako bi se smanjile emisije stakleničkih i drugih plinova, fosilne sirovine treba zamijeniti obnovljivim sirovinama, pri čemu treba voditi brigu da se na taj način ne stvara konkurencija ostalim sektorima, osobito sektoru proizvodnje hrane. Nadalje, udio obnovljivih izvora energije treba proširiti, ali treba voditi računa i o drugim kriterijima, npr. učinkovitoj proizvodnji s minimumom nusproizvoda, aspektima zdravlja i sigurnosti, kompatibilnosti s materijalima, motorima i infrastrukturom, stabilnosti i radnim svojstvima.



Slika 3 – Putevi sinteze oksimetilenskih etera



Slika 4 – Oksimetilenski eteri su spojevi ugljika, kisika i vodika ($CH_3O(CH_2O)_nCH_3$). Zbog velike koncentracije kisika tijekom izgaranja dolazi do suzbijanja stvaranja onečišćivala. Kao dizelsko gorivo smanjuju emisiju čađe i NO_x. Ford trenutačno vodi istraživački projekt u iznosu od 3,5 milijuna eura, sufinanciran s njemačkom vladom, kako bi testirao automobile koji rade na monooksimetilenskom eteru (OME1) i dimetil eteru (DME). Karlsruhe Institute of Technology koordinator je tog projekta, u suradnji s TU Kaiserslautern i TU München (izvor: https://www.comsynproject.eu/).

Kada je riječ o dizelskim gorivima, upotreba takozvanih oksimetilenskih etera (OME) pobudila je značajan interes posljednjih godina. Posebno oksimetilenski eteri tipa $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$ (OME_n) s $n = 3 – 5$ koji pokazuju svojstva slična uobičajenom dizelskom gorivu, ali nasuprot dizelskom gorivu tijekom izgaranja stvaraju znatno manje čađe i NO_x. Nadalje, oksimetilenski eteri mogu se proizvesti iz obnovljivih izvora proizvodnjom metanola, pa se tako i ukupna emisija CO_2 može smanjiti.

Unutar rada sažima se i raspravlja nedavni napredak u pogledu proizvodnje, primjene i karakterizacije oksimetilenskih etera.

Chem. Ing. Tech. **90** (10) (2018) 1520–1528

PROCESNO INŽENJERSTVO

Norbert Asprion, Michael Bortz

Modeliranje, simulacija i optimiranje procesa: od pojedinačnih rješenja do mnoštva rješenja – podrška odlučivanju

(Process Modeling, Simulation and Optimization: From Single Solutions to a Multitude of Solutions to Support Decision Making)

Cilj modeliranja, simulacije i optimiranja procesa je stvaranje modela kojima će se predviđati ponašanje stvarnih industrijskih procesa. Skupa istraživanja u stvarnom svijetu tada se zamjenjuju eksperimentima (simulacijama) u virtualnom svijetu. Da bismo predvidjeti ponašanje stvarnih procesa, tj. osigurali pouzdana rješenja stvarnih problema, razvijeni model mora biti prediktivan. Razvoj pouzdanih prediktivnih modela ključan je korak modeliranja. Na temelju takvih modela usporedbom različitih rješenja simulacija vrlo često se dobiva i novi uvid u industrijski proces.

Modeliranje, simulacije i optimiranje procesa olakšavaju projektantu mnoge zadatke poput identificiranja optimalnih koncepata, optimalnih dizajna i optimalnih operativnih varijabli u konceptualnom i procesnom dizajnu. Pomažu mu razumjeti složene odnose višekomponentnih smjesa u reaktorima i separacijskim jedinicama te pružaju podršku pri tumačenju i dizajniranju eksperimenata ili analiziranju varijabilnosti rezultata na temelju različitih nesigurnosti.

U simulaciji procesa primjenjuje se matematički model kemijskog procesa, a rezultirajući sustav jednadžbi rješava se radi dobivanja podataka o ovisnim varijablama za zadane ulazne varijable. Model se obično sastoji od više podmodela iste ili različite skale (granularnosti). Na primjer, modeli ravnoteže faze za različite jedinične procesne operacije poput onih koje se provode u miješalicama ili kolonama su na istoj skali (granularnosti), dok su skale različite ako se primjenjuju na primjer reakcijski i termodinamički modeli o interakciji molekula kombinirani s modelima za jedinične procesne operacije koji se uglavnom odnose na ravnotežu tvari i energije.

U radu se raspravlja o proširenju primjene simulacije i optimiranju procesa kako bi se olakšao razvoj procesa.

Slika 5 – Logotip tvrtke Aspen Technology. Inc. Aspen HYSYS (ili jednostavno HYSYS) je kemijsko-inženjerski procesni simulator tvrtke Aspen Technology, Inc., koji se primjenjuje za matematičko modeliranje kemijskih procesa, od jednog pogona do kompletnih kemijskih postrojenja i rafinerija. HYSYS može izvesti mnoge temeljne proračune kemijskog inženjerstva, uključujući one koji se tiču ravnoteže tvari, ravnoteže energije, ravnoteže para-tekućina, prijenosa topline, prijenosa tvari, kemijske kinetike, frakcioniranja i pada tlaka. HYSYS se široko upotrebljava u industriji i znanstvenim ustanovama za ustaljenu i dinamičku simulaciju (engl. *dynamic simulation*) i simulaciju stacionarnog stanja (engl. *steady-state simulation*), projektiranje procesa, modeliranje performansi i optimiranje.

Chem. Ing. Tech. **90** (11) (2018) 1727–1738

USKORO!

Stanislav Kurajica

RENDGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU

studeni, 2020.