

Wykład 2

Bilansowanie

Zadaniem inżynierii chemicznej jest obliczanie i projektowanie procesów chemicznych...

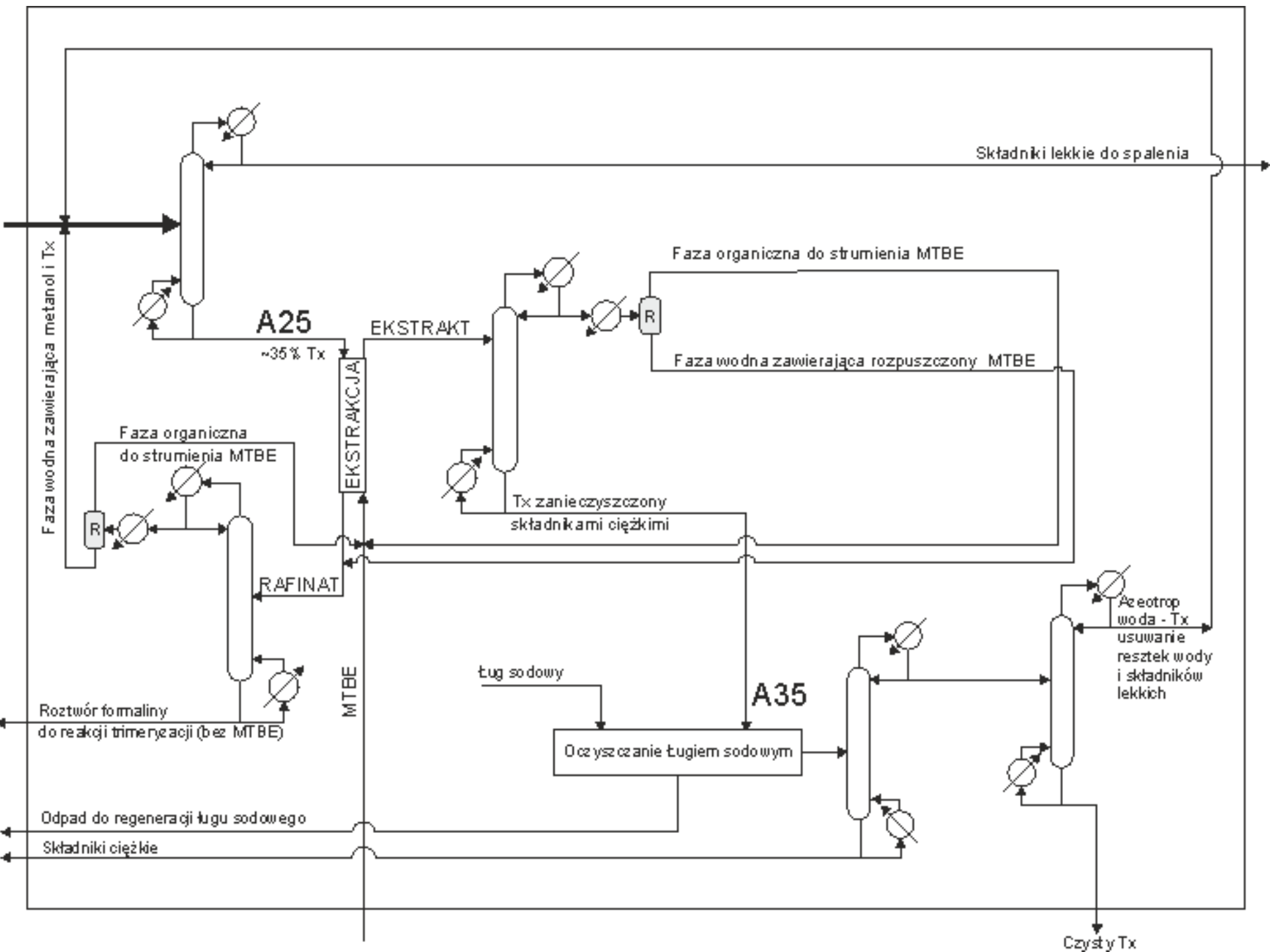
Instalacja chemiczna – układ aparatów połączonych ze sobą strumieniami masy i energii.

Zadanie instalacji – przekształcenie surowców w pożądane produkty za pomocą dostępnych źródeł energii w sposób najlepszy ekonomicznie.

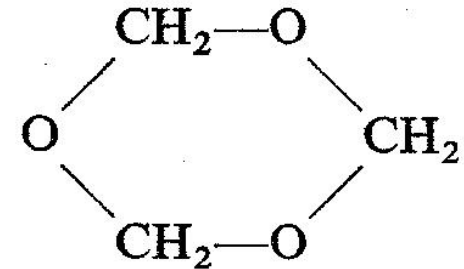
Jak ocenić efekty naszej pracy?

- Bilans zysków i strat (masy, energii)

- Ocena jakości produktu



1,3,5-Trioksan – organiczny związek chemiczny, będący trimerem formaldehydu. Istnieje także jego izomer strukturalny – 1,2,4-trioksan – który występuje naturalnie w żywicy klonów, jednak sam w sobie nie ma żadnego praktycznego zastosowania.



- Tworzy białe, igłowe kryształy, które topią się w temperaturze 61–62 °C. Trioksan wrze w 115 °C. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, alkoholach i acetonie i eterach. Po rozpuszczeniu w wodzie częściowo rozkłada się do formaldehydu.
- Jest stosowany jako wygodna forma transportowania formaldehydu, jako substrat w wielu syntezach organicznych o przemysłowym znaczeniu i jako dodatek do kosmetyków antybakteryjnych, insektycyd, środek pochłaniający przykre zapachy. Po sprasowaniu w tabletki jest stosowany jako wygodne paliwo turystyczne (tzw. suchy spirytus). Jest także monomerem przy produkcji polioksymetyleny (poli(tlenku metylenu), POM) – polimeru o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych.

Eter *tert*-butylowo-metylowy (MTBE) - organiczny związek chemiczny z grupy eterów, otrzymywany z metanolu oraz izobutylenu.

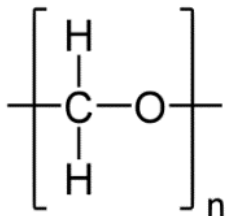
- MTBE jest wysoce łatwopalną cieczą, bezbarwną, o charakterystycznym zapachu, dużej lotności i wysokiej rozpuszczalności w wodzie.
- MTBE jest stosowany do produkcji benzyny jako środek zastępujący tetraetylołów, bo pozwala na zwiększenie liczby oktanowej dzięki zmniejszeniu zjawiska przedwczesnego zapłonu.

Polioksymetylen (POM), znany również jako **poliacetal** lub **acetal**, został opracowany po raz pierwszy przez niemieckiego chemika Hermana Staudingera. Ze względu na początkowe problemy ze stabilnością termiczną polimer nie trafił od razu na rynek.

Około 1960 r. koncern DuPont skomercjalizował go pod marką Delrin. Kilka lat później amerykańska firma Celanese zaczęła dostarczać polioksymetylen pod nazwą Celcon, podobnie jak niedługo potem Hoechst, firma z Niemiec, zaczęła produkować własny **poliacetal**, Hostaform.

Obecnie można wymienić kilku producentów **POM**:

- Ticona (dostarczająca Hostaform i Celcon),
- DuPont (Delrin),
- Polyplastic (Duracon),
- BASF (Ultraform),
- Kolon Plastics (Kocetal),
- Zakłady Azotowe (Tarnoform)**,
- Yuntianhua (Yuntianhua POM),
- BlueStar (BlueStar POM).



Wzór chemiczny polioksymetylenu (POM).

- **Homopolimer POM (np. Delrin)**
- **Kopolimer POM (np. Hostaform)**

Właściwości POM:

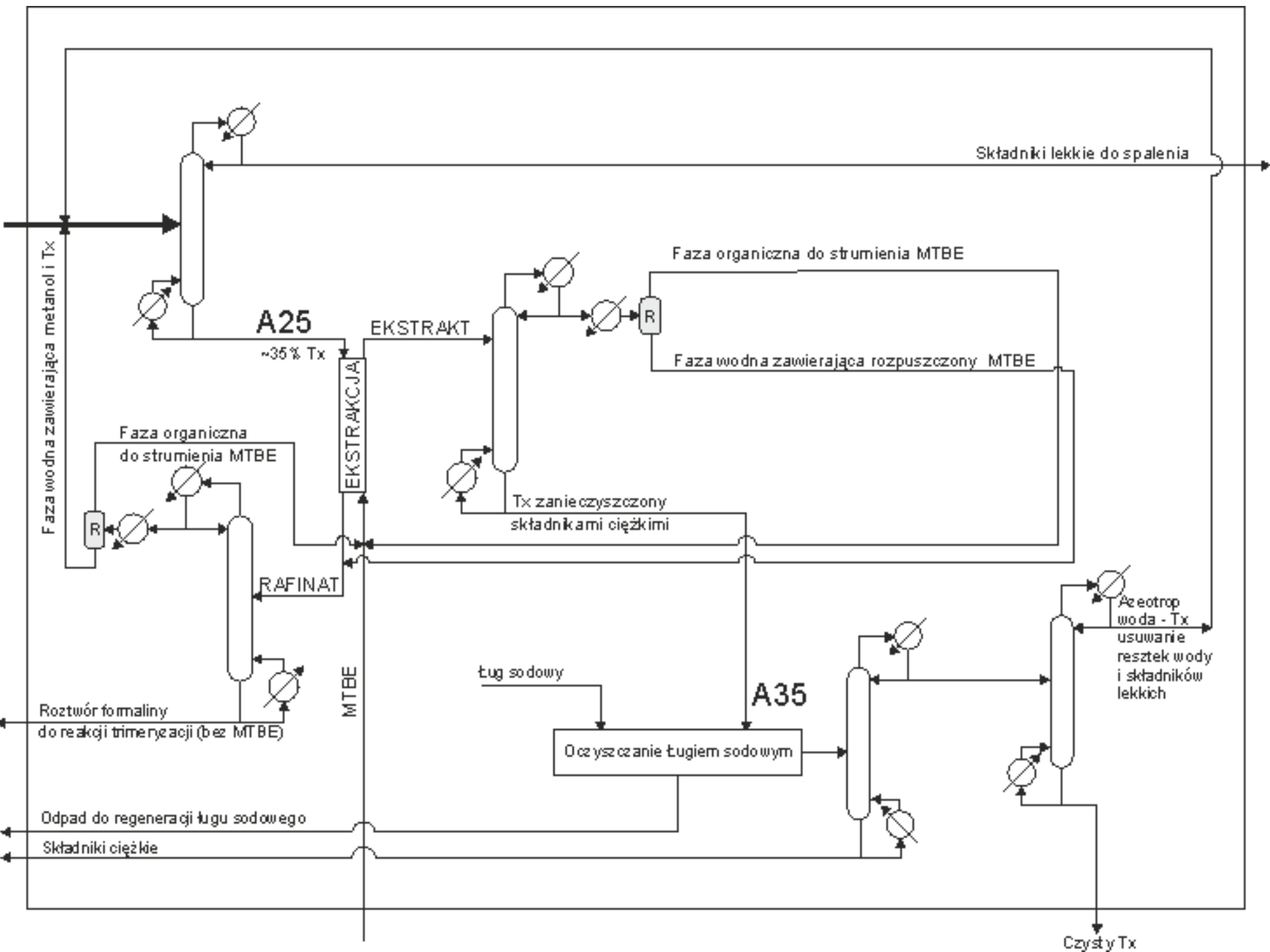
- duża sztywność
- mały współczynnik zużycia
- duża elastyczność
- mała absorpcja wilgoci

Poliacetal najczęściej przetwarzany jest w procesie wtrysku i wytłaczania (płyt i prętów), jednak można również stosować formowanie z rozdmuchem oraz rotacyjne.

POM wykorzystuje się głównie do produkcji komponentów technicznych, ponieważ w takich aplikacjach wspomniane własności mechaniczne dają mu przewagę nad innymi tworzywami.

Typowe zastosowania:

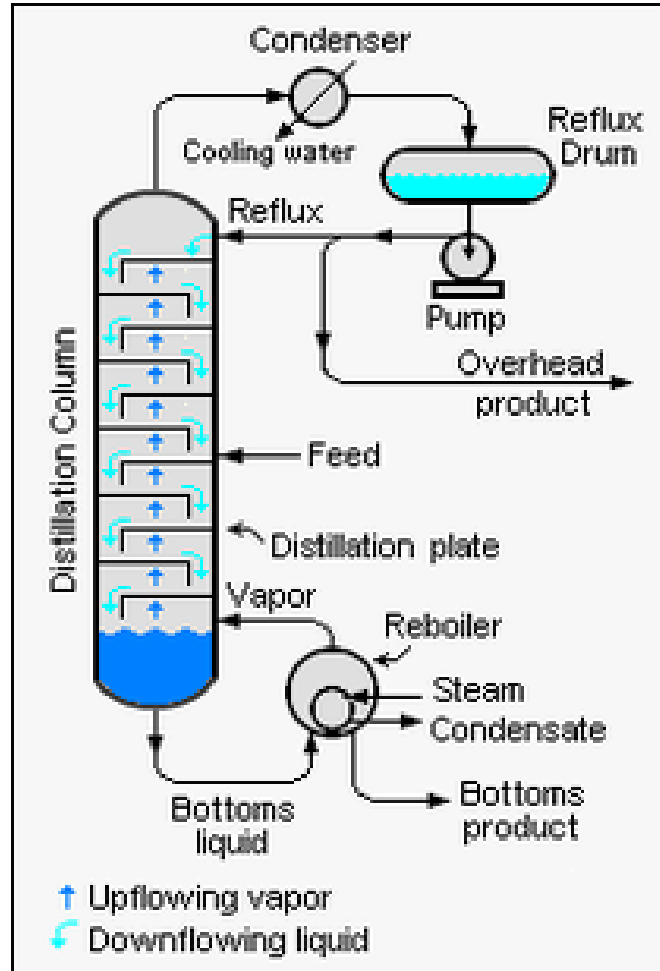
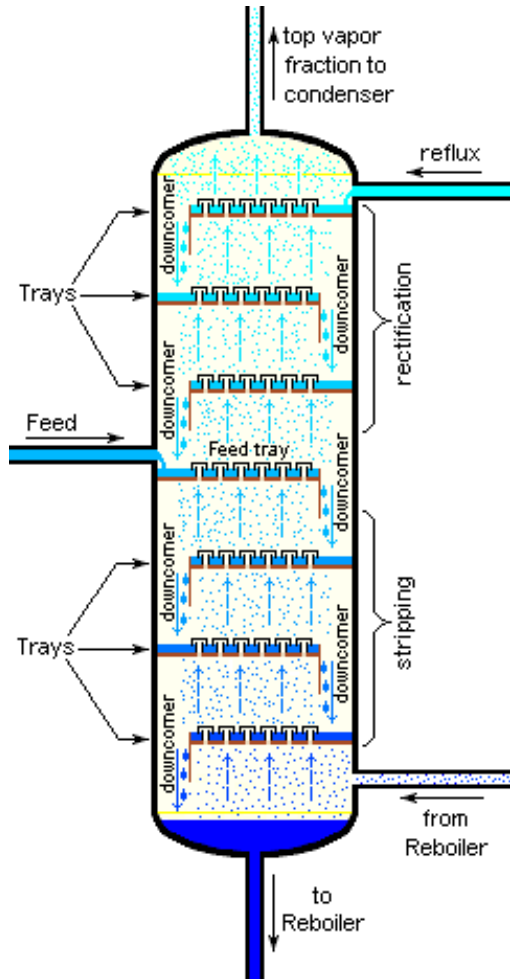
- koła zębate
- sprężyny
- łańcuchy
- śruby
- uchwyty
- zamki błyskawiczne
- zaciski (spinacze)
- pompy paliwowe
- podkładki pod meble



Ekstrakторы

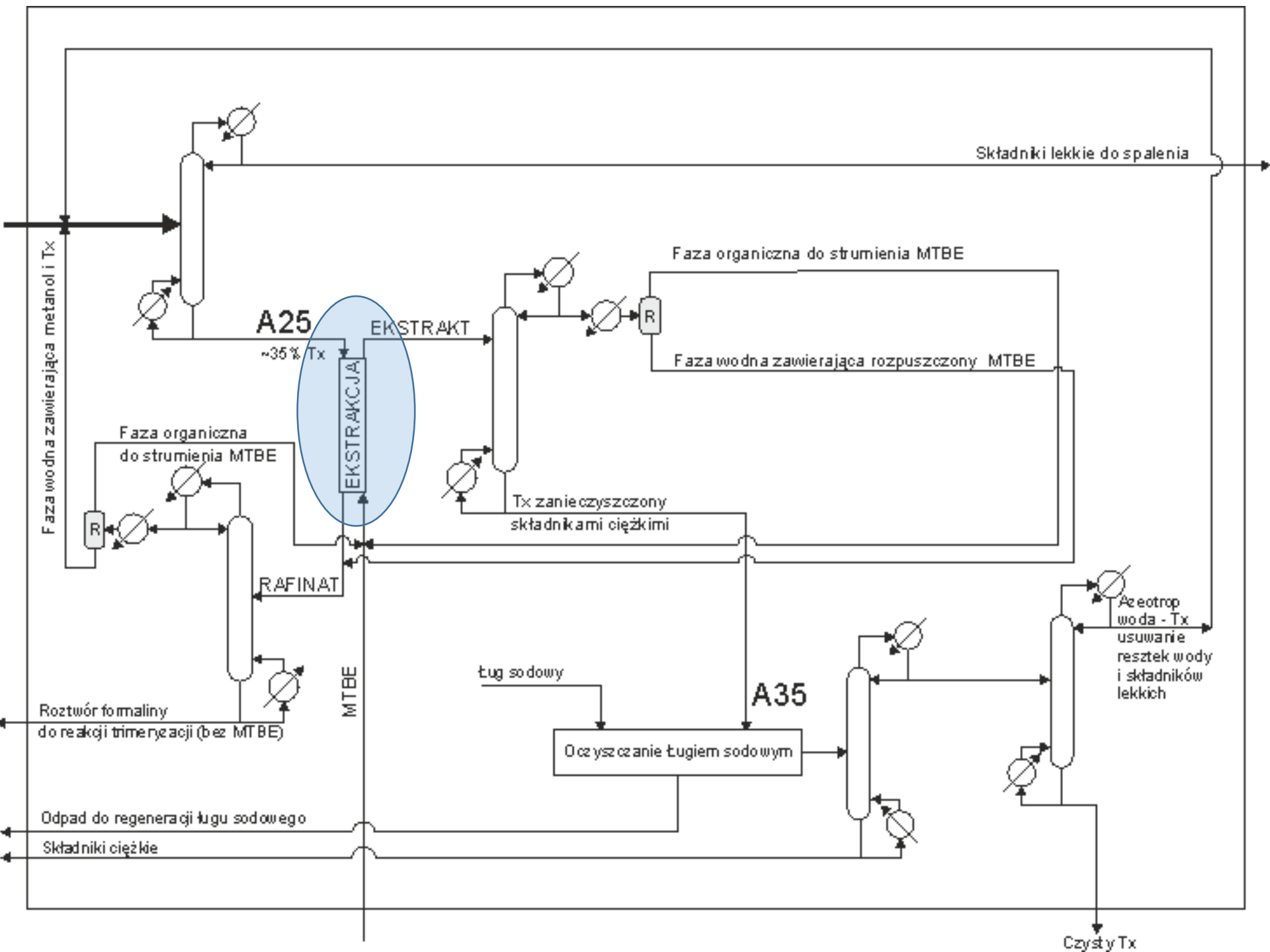


Kolumny rektyfikacyjne

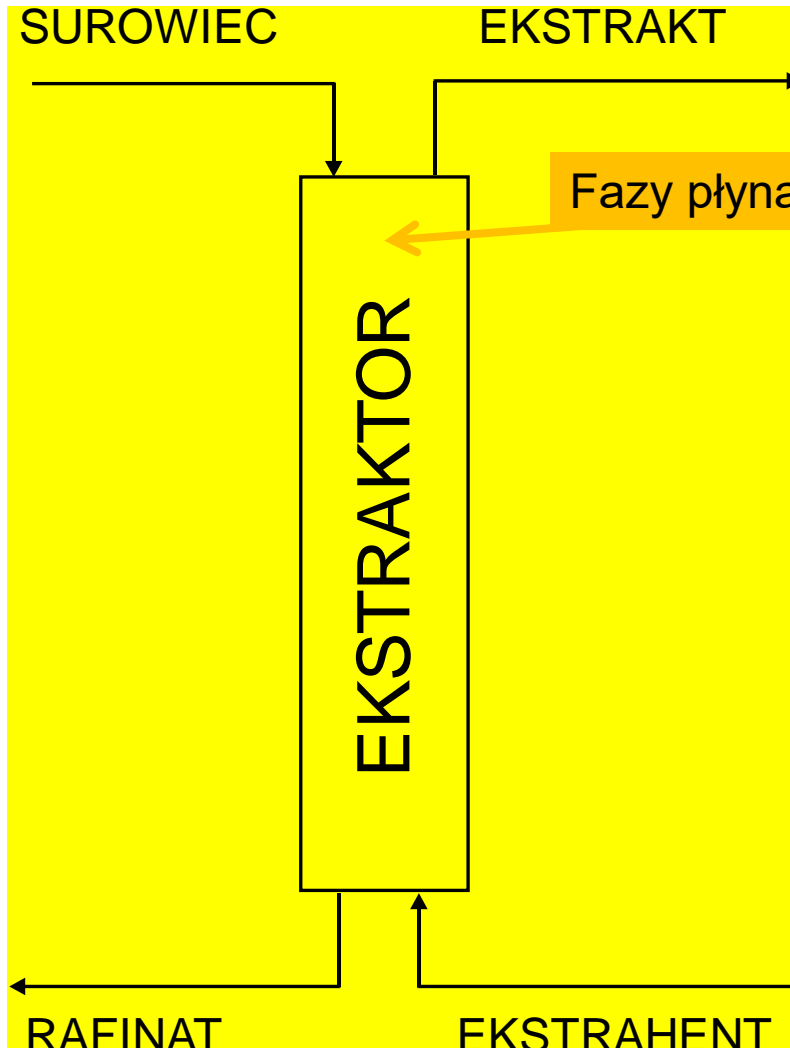


Zakłady Chemiczne





BILANSOWANIE



Suma mas składników na wejściu =

= Suma mas składników na wyjściu

Bilans całych strumieni:

Surowiec + Ekstrahent = Rafinat + Ekstrakt

$$\dot{S} + \dot{C} = \dot{R} + \dot{E}$$

Co oznaczają te symbole

i jaki wymiar mają te wielkości?

Bilans wybranego składnika:

?????

Strumienie i stężenia

- Strumienie: strumień surowca \dot{S} kmol/s, kg/s, m³/s
ltd.

Stężenia: Załóżmy, że w mieszaninie są tylko dwa składniki: A i B

- Ułamek molowy składnika A w mieszaninie A + B
(oznaczenie: mol/mol)

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \left[\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol A} + \text{kmol B}} \right]$$

- Ułamek masowy składnika A w mieszaninie A + B
(oznaczenie mas/mas, ang. w/w)

$$\bar{x}_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{kg A} + \text{kg B}} \right]$$

Strumienie i stężenia

- Ułamek objętościowy składnika A w mieszaninie A + B
oznaczenie (vol/vol)

$$\bar{X}_{A\text{obj}} = \frac{V_A}{V_A + V_B} \left[\frac{\text{m}^3 \text{ A}}{\text{m}^3 \text{ A} + \text{m}^3 \text{ B}} \right]$$

Inne rodzaje stężenia:

- Stężenie masowe (koncentracja masowa)

$$\bar{C}_A = \frac{m_A}{V_{\text{roztworu}}} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{m}^3 \text{ roztworu}} \right]$$

- Stężenie molowe (koncentracja molowa)

$$C_A = \frac{n_A}{V_{\text{roztworu}}} \left[\frac{\text{kmol A}}{\text{m}^3 \text{ roztworu}} \right]$$

Przeliczanie stężeń

Jak przeliczać jedne ułamki na drugie?

- Na przykład **ułamek molowy** na **ułamek masowy**:

wykorzystajmy zależność: $n_A = \frac{m_A}{M_A}$

$$\bar{x}_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{\frac{n_A}{n_A + n_B} M_A}{\frac{n_A M_A + n_B M_B}{n_A + n_B}}$$

$$\bar{x}_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$$

Przeliczanie stężeń

Jak przeliczać jedne ułamki na drugie?

- Na przykład **ułamek masowy** na **ułamek molowy**:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{m_A}{(m_A + m_B) M_A}}{\frac{m_A}{(m_A + m_B) M_A} + \frac{m_B}{(m_A + m_B) M_B}}$$

$$x_A = \frac{\bar{x}_A M_A}{\bar{x}_A M_A + \bar{x}_B M_B}$$

Przeliczenie stężeń

Jak przeliczać jedne ułamki na drugie?

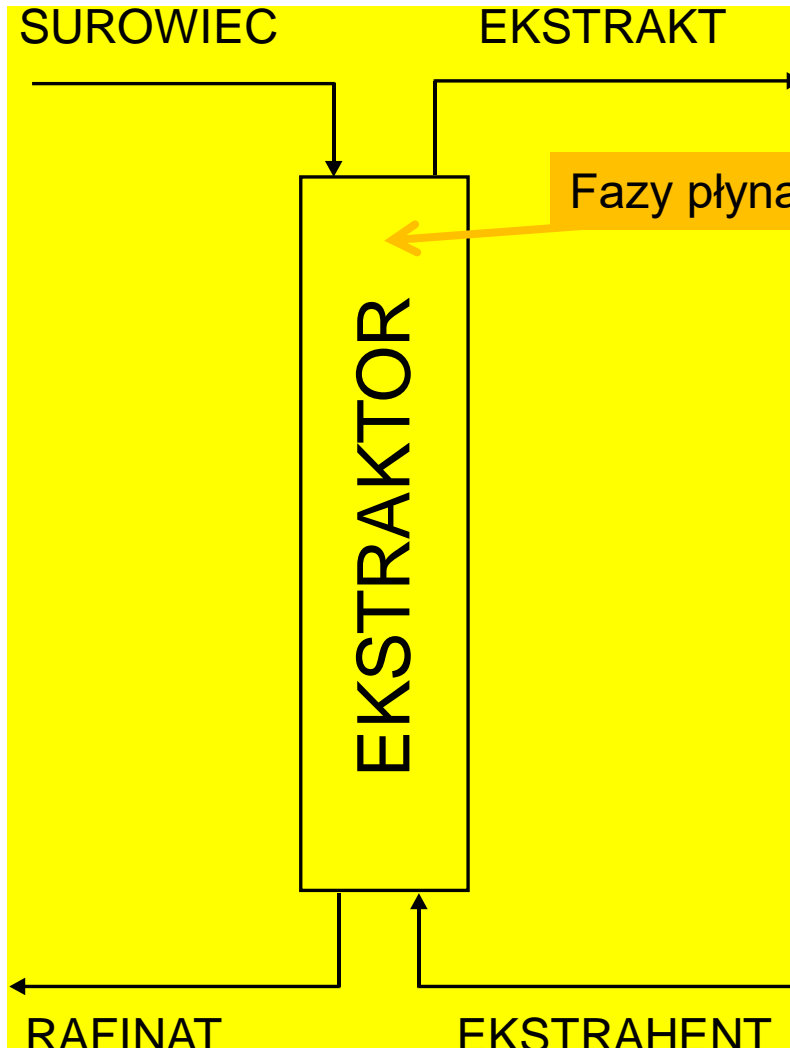
- Na przykład **ułamek masowy** na **ułamek objętościowy**:

wykorzystajmy zależność: $\rho_A = \frac{m_A}{V_A} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{m}^3 \text{ A}} \right]$

$$x_{A \text{ obj}} = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{\frac{m_A}{\rho_A}}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B}} = \frac{\frac{m_A}{(m_A + m_B) \rho_A}}{\frac{m_A}{(m_A + m_B) \rho_A} + \frac{m_B}{(m_A + m_B) \rho_B}}$$

$$x_{A \text{ obj}} = \frac{\frac{\bar{x}_A}{\rho_A}}{\frac{\bar{x}_A}{\rho_A} + \frac{\bar{x}_B}{\rho_B}}$$

BILANSOWANIE



Bilans całych strumieni:

Surowiec + Ekstrahent = Rafinat + Ekstrakt

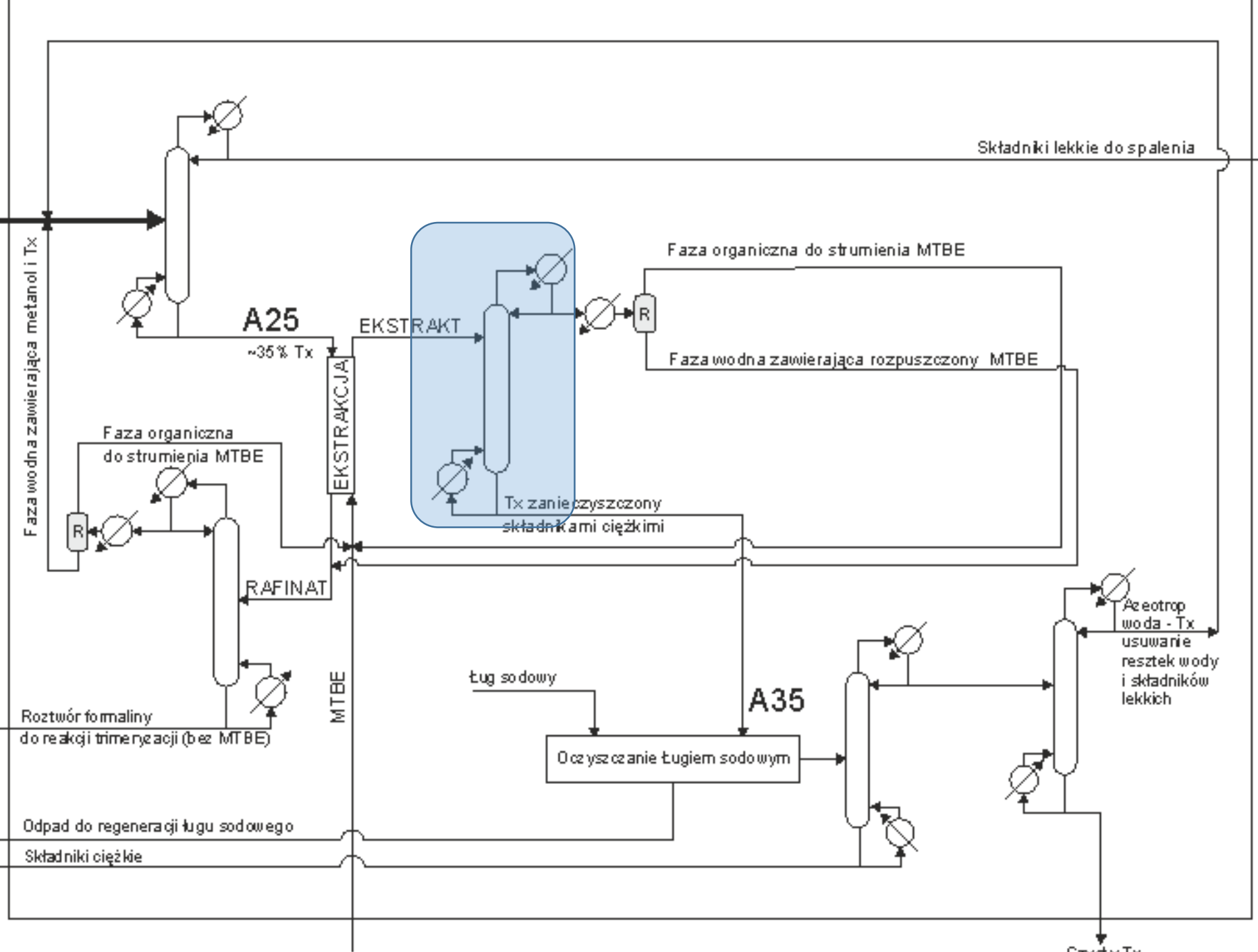
$$\dot{S} + \dot{C} = \dot{R} + \dot{E}$$

Wymiar - na przykład: kmol/s

Bilans wybranego składnika – na przykład: A

$$\dot{S} \cdot x_{AS} + \dot{C} \cdot x_{AC} = \dot{R} \cdot x_{AR} + \dot{E} \cdot x_{AE}$$

↑
 $\frac{\text{kmol A}}{\text{s}}$



Składniki lekkie do spalania

Faza wodna zawierająca metanol i Tx

A25

~35% Tx

EKSTRAKT

EKSTRAKCYJA

Faza organiczna do strumienia MTBE

Faza wodna zawierająca rozpuszczony MTBE

Tx zanieczyszczony składnikami ciężkimi

Faza organiczna do strumienia MTBE

RAFINAT

MTBE

ług sodowy

A35

Oczyszczanie ługiem sodowym

Azotrop woda - Tx usuwanie resztek wody i składników lekkich

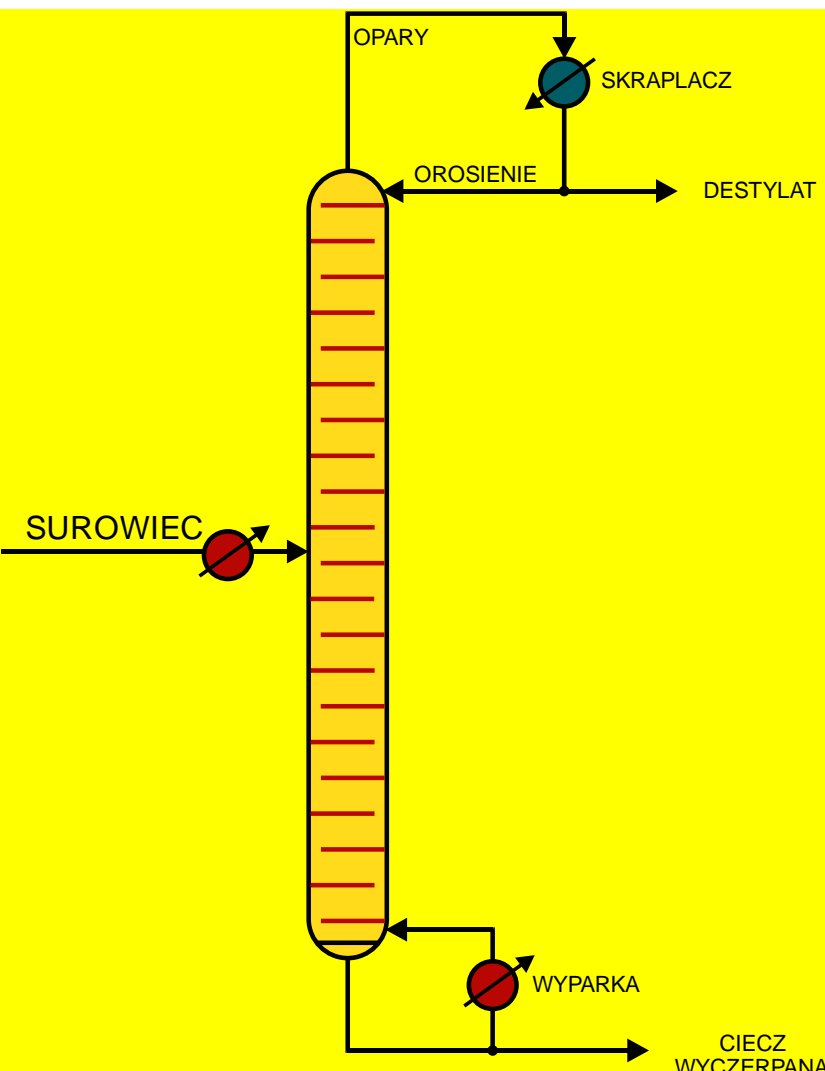
Roztwór formaliny do reakcji trimerizacji (bez MTBE)

Odpad do regeneracji ługu sodowego

Składniki ciężkie

Czysty Tx

Bilansowanie energii



- Dopyływ energii:

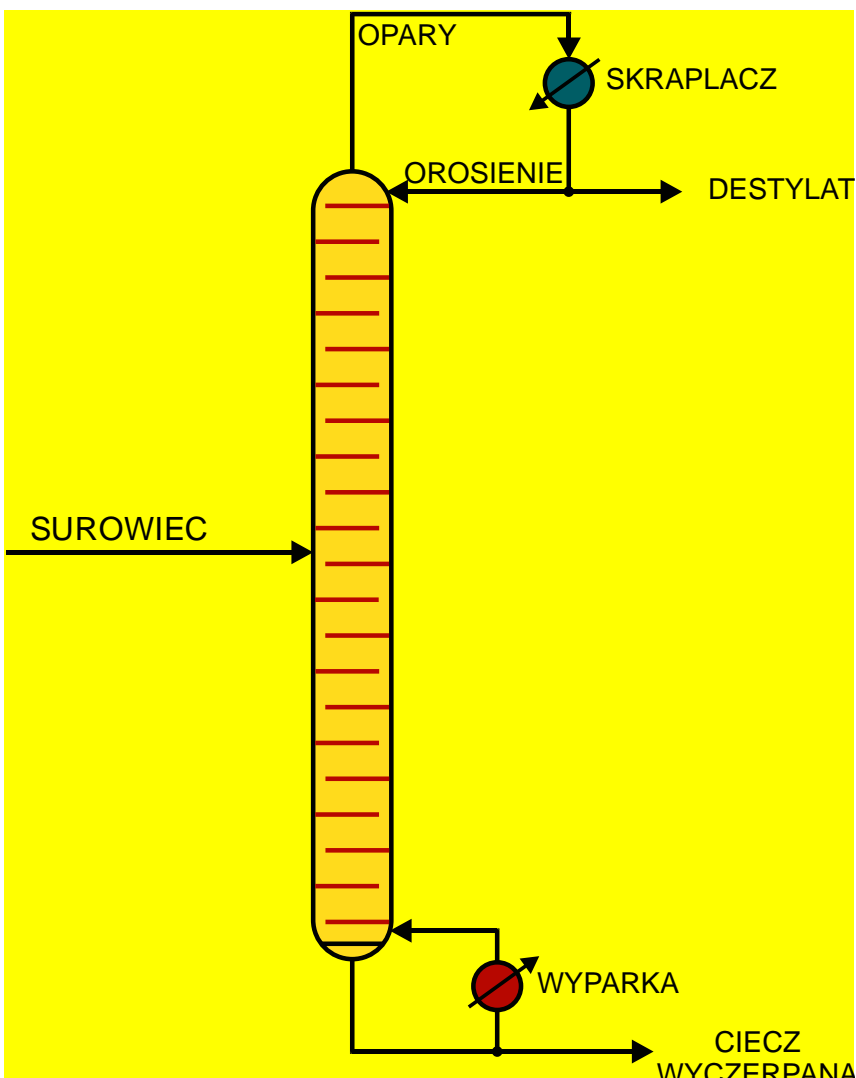
1. Podgrzany surowiec
2. Wyparka

- Odpływ energii:

1. Skroplony destylat
2. Ciecz wyczerpana
3. Skraplacz

Energia doprowadzona do układu +
+ energia odprowadzona z układu +
+ energia zużyta lub wytworzona w układzie +
+ energia zakumulowana = 0.

Bilansowanie energii



- **Dopływ energii:**

1. Podgrzany surowiec
2. Wyparka

- **Odływ energii:**

1. Skroplony destylat
2. Ciecz wyczerpana
3. Skraplacz

$$\dot{S} i_s + \dot{Q}_{wyp} = \dot{D} i_D + \dot{W} i_W + \dot{Q}_{skr}$$

$\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \frac{\text{J}}{\text{kmol}} = W$

Entalpia - Co to?

W najprostszym zapisie jest to iloczyn $c_p \Delta T$

Bilansowanie procesów

Operacje i procesy jednostkowe to elementy współczesnej technologii. Doliczając odpowiednie dla procesu operacje jednostkowe tworzy się **model instalacji** do wytworzenia żądanego produktu.

Nauka o procesach jednostkowych i operacjach jednostkowych daje możliwość zrozumienia fizykochemicznej natury procesu, działania aparatu, a w konsekwencji całego **ciągu technologicznego**.

surowce

energia

Bardzo ważne miejsce w poprawnym opisie modelowanych operacji i procesów jednostkowych zajmują **bilanse masy i energii**.

Bilansowanie procesów

Klasyfikacja operacji i procesów jednostkowych

1. Okresowe i ciągłe

Okresowe - w czasie ich trwania zmieniają się stężenia produktów, a po osiągnięciu zadanych wcześniej wartości proces jest zatrzymywany (przerywany).

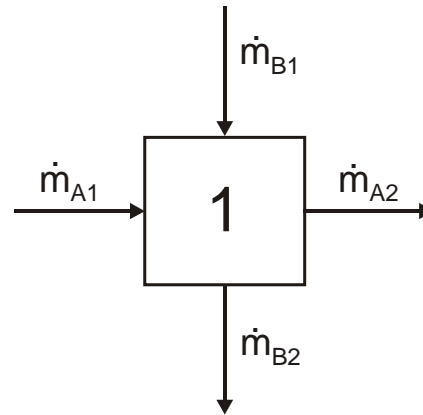
Ciągłe - stężenia składników w strumieniach wlotowych i wylotowych są niezależne od czasu trwania procesu (są stałe).

2. Sposób kontaktowania się faz

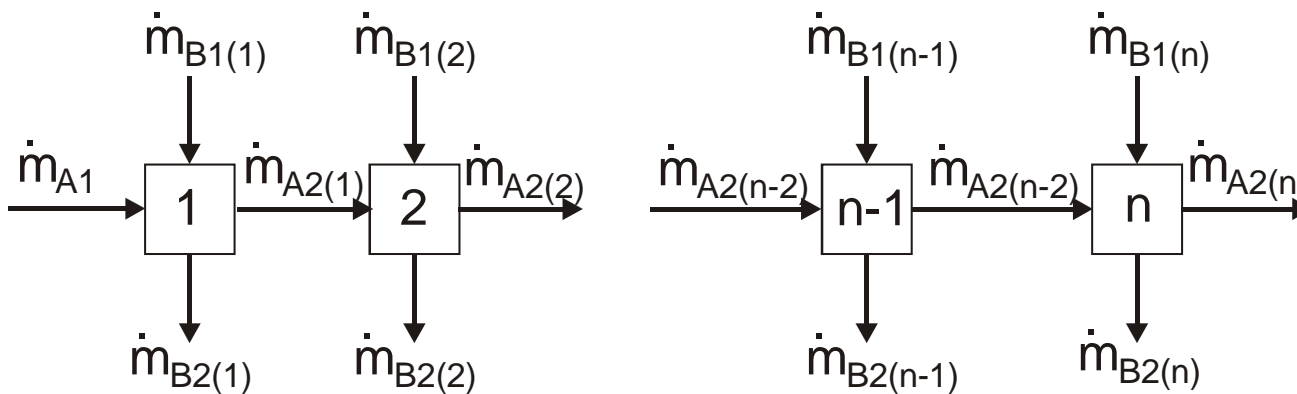
- **Kontakt okresowy** polega na doprowadzeniu faz do stanu równowagi, a następnie do ich rozdzielenia.
- **Kontakt ciągły** (nieprzerywany), w którym fazy stykają się ze sobą, ale pomiędzy nimi nie dochodzi do stanu równowagi.

Bilansowanie procesów

Procesy o kontakcie okresowym



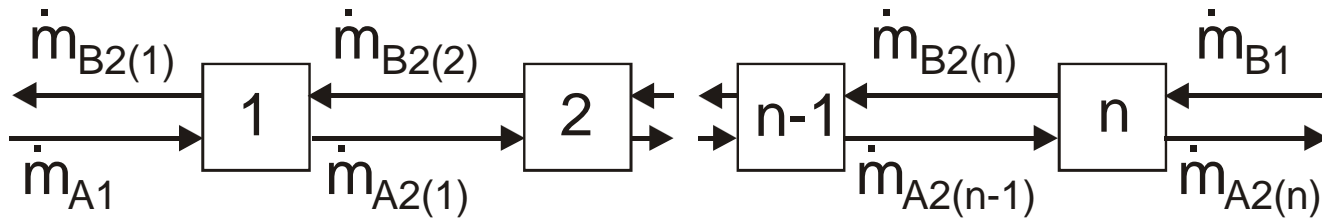
$$\dot{m}_{A2} = k \dot{m}_{B2}$$



$$\dot{m}_{A2(n)} = k \dot{m}_{B2(n)}$$

Bilansowanie procesów

Operacje wielostopniowe przeciwprądowe



$$\dot{m}_{A2(n)} = k \dot{m}_{B2(n)}$$

Bilansowanie procesów

Bilans masy

Całkowite strumienie \dot{m}_1 \dot{m}_2 [kg/s],
 \dot{n} [kmol/s]
 \dot{V} [m³/s].

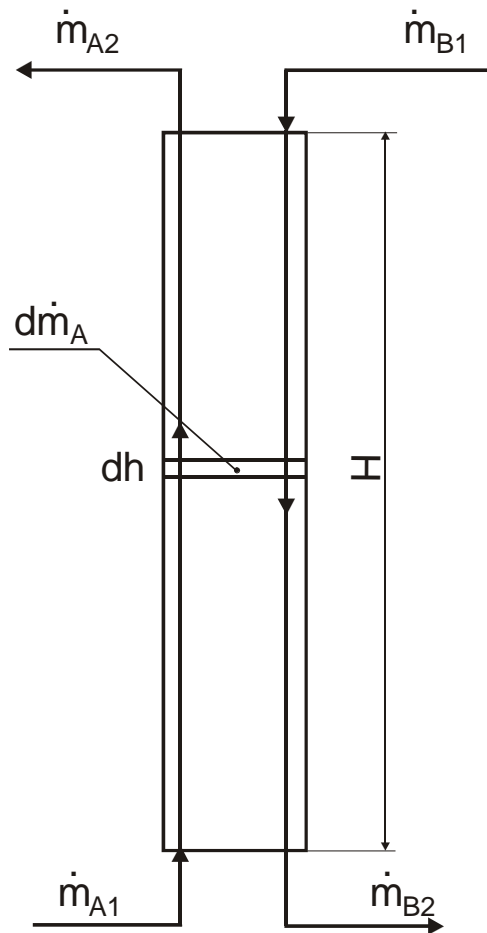
Stężenia u_A [kg A/kg mieszaniny], [kg A/m³ mieszaniny]
[kmol A/kmol mieszaniny], [kmol A/m³ mieszaniny]

Strumienie poszczególnych składników

$$\begin{aligned}\dot{m}_A &= \dot{m} u_A & \dot{m}_A &= \dot{V} c_{mas.A} \\ \dot{n}_A &= \dot{n} x_A & \dot{n}_A &= \dot{V} c_A\end{aligned}$$

Bilansowanie procesów

Operacje o ciągłym kontakcie faz (najczęściej aparaty kolumnowe)



$$d\dot{m}_A = r_A dh$$

r_A szybkość międzyfazowego transportu składnika A

Bilansowanie procesów

Prawo zachowania masy

Suma mas składników na wejściu = suma mas składników na wyjściu

Bilansowanie procesów

Bilans energii

Energię odczuwa się poprzez jej oddziaływanie z materią

W operacjach i procesach jednostkowych głównie interesująca jest
energia cieplna oraz praca

Ciepło jest to energia transportowana z jednego obszaru (ciała) do drugiego pod wpływem gradientu temperatury.

Z kolei praca jest to iloczyn siły działającej na obiekt i skutku (przesunięcia) działania tej siły.

Energia doprowadzona do układu + energia odprowadzona z układu + energia zużyta lub wytworzona w układzie + energia zakumulowana = 0

Układ bez przepływu: $q - \int p dV = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$

Układ z przepływem: $q - \int V dp = \Delta i + \Delta E_k + \Delta E_p$

Bilansowanie procesów

Najczęściej bilans "energetyczny" układu przepływowego sprowadza się do bilansu entalpii:

$$q = \Delta i$$

pozostałe człony w równaniu bilansowym zerują się.

Całkowity strumień ciepła $\dot{Q} = \dot{m} \Delta i = \dot{m} c_{wt} \Delta T$

Bilansowanie procesów

Podział operacji jednostkowych

Operacje jednostkowe można podzielić na trzy grupy, tj.:

- operacje mechaniczne, w których pomiędzy kontaktującymi się fazami zachodzi przenoszenie pędu,
- operacje cieplne, w których pomiędzy kontaktującymi się strumieniami zachodzi wymiana ciepła,
- operacje wymiany masy, w których pomiędzy kontaktującymi się fazami zachodzi wymiana masy.