

POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
Wydział Chemiczny  
LABORATORIUM PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

## PROJEKTOWANIE PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

Ludwik Synoradzki  
Jerzy Wisiański

# KONCEPCJA TECHNOLOGICZNA



# KONCEPCJA TECHNOLOGICZNA

określenie liczby, kolejności i rodzajów procesów podstawowych niezbędnych do prowadzenia produkcji.

Powstaje w trakcie analizy i sprawdzania koncepcji chemicznej i jej uzupełniania o elementy wyboru metod rozdziału, sposobu prowadzenia procesu (okresowy lub ciągły), określenie warunków oraz głównych rozwiązań aparaturowych

**Nie ma ostrej granicy pomiędzy tworzeniem koncepcji chemicznej i technologicznej !!!**

Kolejne zmiany prowadzą do coraz to doskonalszej wizji procesu z uwzględnieniem wszystkich strumieni materiałowych.

Graficznym przedstawieniem koncepcji technologicznej jest **schemat ideowy**. Stanowi on podstawę tzw. **pracy rozwojowej** nad procesem, tzn. **zbadania wybranych procesów podstawowych** w sposób umożliwiający **powiększanie skali** (przejście od skali laboratoryjnej do skali przemysłowej) i stworzenie **schematu technologicznego**.  
Dalej to **gruntowne sprawdzenie, optymalizacja i uzupełnienia** z uwzględnieniem warunków lokalnych i tzw. **zasad technologicznych**.

**Wstępna koncepcja technologiczna** rodzi się już w fazie opracowywania **laboratoryjnej metody technologicznej**, czy też **założeń do projektu procesowego**. Pełną koncepcję technologiczną zawiera **projekt procesowy**.

# PODSTAWOWE DEFINICJE I WZORY

## Procesy podstawowe

**Elementarne etapy**, jakie można wyróżnić w procesie produkcyjnym przemysłu chemicznego, **charakteryzujące się określonym zespołem**:

- **przemian fizycznych** → **operacje jednostkowe**  
np. destylacja, krystalizacja
  - **przemian chemicznych** → **procesy jednostkowe**  
np. estryfikacja, nitrowanie
- Zespół** **odpowiednio** **uszeregowanych** **procesów** **podstawowych**,  
w wyniku których **z surowców i półproduktów** uzyskuje się w instalacji produkcyjnej określone **produkty**.

## Proces technologiczny ciągły

Wszystkie **etapy przebiegają jednocześnie** i w określonym porządku, **parametry technologiczne nie zmieniają się w czasie**, zaś doprowadzanie surowców i półproduktów oraz odbiór produktów odbywa się równocześnie i w sposób nieprzerwany.

## Proces technologiczny okresowy (periodyczny)

**Etapy następują kolejno po sobie** w czasie, **powtarzają się cyklicznie**, doprowadzenie surowców i półproduktów odbywa się w odstępach czasu wynikających z koncepcji technologicznej procesu, zaś **parametry procesu cyklicznie zmieniają się w czasie**.

## Instalacja produkcyjna

**Zespół aparatów i urządzeń** (zwykle na jednej działce terenu) przeznaczonych do **prowadzenia procesu technologicznego** wg określonej koncepcji technologicznej.

## Proces produkcyjny

Całokształt **czynności technicznych i organizacyjnych** wymaganych dla realizacji procesu technologicznego w odpowiedniej instalacji.

## Parametr technologiczny

**Wielkość fizyczna lub fizykochemiczna** określająca warunki przebiegu procesu podstawowego.

## Reżim (tok) technologiczny

**Warunki prowadzenia procesu technologicznego** wg określonej koncepcji technologicznej, charakteryzowane wartościami wszystkich parametrów technologicznych.

## Zdolność produkcyjna instalacji

**Maksymalna ilość produktu** jaką można wytworzyć w instalacji w jednostce czasu [kg/h] [t/m-c] [t/rok].

## Wydajność (produkcyjna) instalacji

Ilość produktu wytwarzana w instalacji w jednostce czasu  
[kg/h] [t/m-c] [t/rok].

## Wydajność bezwzględna $A$

Stosunek ilości produktu  $m_p$  do ilości surowca  $m_s$  zużytego do wytworzenia tej ilości produktu:

$$A = \frac{m_p}{m_s} \quad [\text{kg/kg}]$$

liczba niemianowana gdy te same jednostki lub  $[\text{m}^3/\text{kg}]$ ,  $[\text{t}/\text{m}^3]$  itp.

## Wydajność względna (uzysk, sprawność) $W$

Miara doskonałości wykonania procesu – stosunek ilości produktu otrzymanego  $m_P$  do ilości produktu, którą można otrzymać teoretycznie, maksymalnie z tej samej ilości surowca  $m_{P_{max}}$ :

$$W = \frac{m_P}{m_{P_{max}}} = \frac{A}{A_{max}}$$

liczba niemianowana:  $\leq 1$  lub  $\leq 100\%$

Wydajność względną liczy się w odniesieniu do określonego surowca, na ogół najbardziej wartościowego i występującego w niedomiarze stechiometrycznym w stosunku do pozostałych surowców.



## Stopień przemiany (przereagowania, konwersji) $\alpha$

Ilość substratu, która przereagowała  $n_0 - n$  ( $m_0 - m$ ) do ilości wprowadzonej w tym samym czasie  $n_0$  ( $m_0$ )

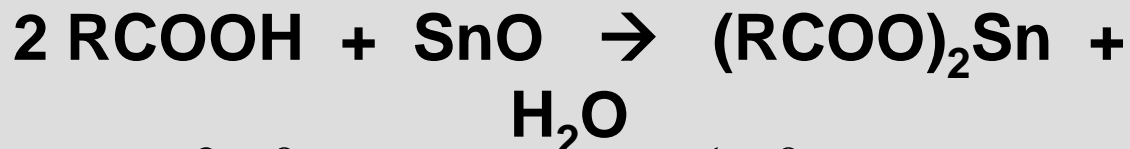
$$\alpha = \frac{n_0 - n}{n_0} \text{ [mol/mol]} = \frac{m_0 - m}{m_0} \text{ [kg/kg]}$$

gdzie:  $n_0, m_0$  – ilości na początku pomiaru;  
 $n, m$  – ilości na końcu pomiaru.

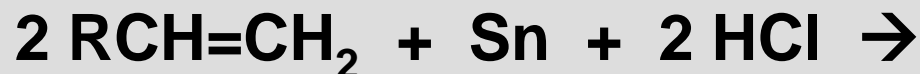
Jeżeli substraty użyto w stosunku stechiometrycznym, to  $\alpha$  dla każdego substratu ma tę samą wartość; jeżeli nie, to  $\alpha$  zależy od tego, dla którego substratu liczymy.

Najważniejszy jest oczywiście stopień przereagowania  $\alpha$  liczony dla substratu występującego w niedomiarze.

## Przykład:



$$\alpha_{\text{RCOOH}} = \frac{2-0}{2} = \alpha_{\text{SnO}} = \frac{1-0}{1} = 100\%$$



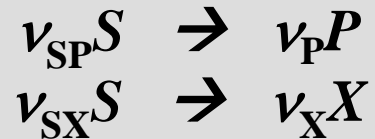
Nadmiar  
substratu

**+10%**

**+20%**

$$\alpha_{\text{R}} = \frac{2,2 - 0,2}{2,2} = 91\% \quad \alpha_{\text{Sn}} = \frac{1 - 0}{1} = 100\% \quad \alpha_{\text{HCl}} = \frac{2,4 - 0,4}{2,4} = 83\%$$

# Selektywność $\sigma$



gdzie:

- $S, P, X$  – odpowiednio surowiec, produkty pożądane i niepożądane;
- $v_{SP}, v_{SX}, v_P, v_X$  – liczby moli w równaniach stechiometrycznych;
- $n_{S0}, n_{P0}$  – początkowe ilości substratu i pożądanego produktu [mol];
- $n_S, n_P$  – końcowe ilości substratu i pożądanego produktu [mol].

**Ilość pożądanego produktu**, która powstała  $(n_P - n_{P0})/v_P$  **do ilości substratu, która przereagowała** w tym samym czasie  $(n_{S0} - n_S)/v_{SP}$  w złożonej przemianie chemicznej:

$$\sigma = \frac{n_P - n_{P0}}{n_S - n_{S0}} \frac{v_{SP}}{v_P}$$

W oparciu o w/w oznaczenia stopień przemiany można określić jako:

$$\alpha = \frac{n_{S0} - n_S}{n_{S0}}$$

oraz względną wydajność reakcji jako:

$$\eta = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{S0}} \frac{V_{SP}}{V_P} \quad \sigma = \frac{n_P - n_{P0}}{n_S - n_{S0}} \frac{V_{SP}}{V_P}$$

stąd widać, że wielkości te są ze sobą powiązane zależnością:

$$\eta = \sigma \times \alpha$$

**Stopień przemiany opisuje postęp reakcji** i jest związany z określonym miejscem (w reaktorze ciągłym) czy momentem czasu (w reaktorze periodycznym), natomiast **wydajność reakcji** (zwana także wydajnością surowcową procesu) **informuje o ostatecznym rezultacie przemian.**

## Szybkość reakcji chemicznej $r$

Szybkość zmiany liczby moli dowolnie wybranego reagenta w układzie reakcyjnym, najczęściej odnosi się ją do jednostki objętości układu reagującego

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}$$

gdzie:  $n_i$  – liczba moli składnika  $i$  znajdującego się w układzie reakcyjnym o objętości  $V$  w chwili  $\tau$  (zał. układ jednorodny)

# ZASADY TECHNOLOGICZNE

określają sposoby najbardziej ekonomicznego i najszybszego prowadzenia procesów przy **maksymalnym wykorzystaniu surowców**, **minimalnym zużyciu energii** i uzyskiwaniu dużej wydajności produktów z jednostki objętości aparatury.

za prof. Bretsznajderem można wymienić następujące zasady:

- Najlepszego wykorzystania **różnic potencjałów**,
- Najlepszego wykorzystania **surowców**,
- Najlepszego wykorzystania **energii**,
- Najlepszego wykorzystania **aparatury**,
- **Umiaru technologicznego.**

# Z. NAJLEPSZEGO WYKORZYSTANIA RÓŻNIC POTENCJAŁÓW

jak najlepsze wykorzystanie siły napędowej,  
gwarantującej szybki przebieg procesu.

$$\text{Szybkość} = \frac{\text{siła napędowa}}{\text{opór}}$$

**szybkość** – np. szybkość reakcji chemicznej, wymiany ciepła, dyfuzji, czy przepływu;

**siła napędowa** – różnica potencjałów – oddalenie od stanu równowagi  
np. różnica stężeń, temperatury, ciśnienia,  
siły ciężkości wynikająca z różnicy gęstości itp.;

**opór** – dyfuzyjny, termiczny, tarcia itp.

**Zasada główna**, służąca do **weryfikacji trzech Z. pozostałych** (najlepszego wykorzystania **surowców**, **energii** i aparatury).

## Z. NAJLEPSZEGO WYKORZYSTANIA SUROWCÓW

Jak najlepsze wykorzystanie surowców jest niezwykle ważnym zagadnieniem zarówno technologicznym, jak i ekonomicznym, gdyż koszt surowców stanowi dużą część (nawet ok. 50%) technicznego kosztu wytwarzania (TKW).

Ma ono również duże znaczenie dla ochrony środowiska naturalnego, co wynika z reguł bilansu masowego.



W myśl zasady **najlepszego wykorzystania surowców**:

- ✓ **analizujemy bilanse materiałowe** porównując teorię z wynikami badań laboratoryjnych i 1/2-technicznych;
- ✓ **stosujemy odpowiedni nadmiar reagentów** w stosunku do stechiometrii;
- ✓ **maksymalnie ograniczamy reakcje uboczne** stosując odpowiednie katalizatory, typów reaktorów, parametry procesu;
- ✓ **stosujemy przeciwprąd materiałowy** gdy występuje granica rozdziału faz a fazy różnią się gęstościami  
→ duża szybkość przenikania masy, np. wieża absorpcyjna HCl, ekstrakcja ciecz-ciecz, ługowanie ciał stałych;
- ✓ **regenerujemy i zawracamy reagenty** (gdy uzasadnione ekon):

## Z. NAJLEPSZEGO WYKORZYSTANIA ENERGII

Analiza racjonalnego wykorzystania energii często decyduje o opłacalności koncepcji technologicznej.

W celu porównania proponowanych rozwiązań wykonuje się **wstępny bilans cieplny**, który można przedstawić w formie wykresu strumieniowego Sankeya (analogicznie do bilansu materiałowego).

Pamiętajmy o możliwości **wielokrotnego wykorzystania ciepła**. Klasyczny przykład **wyparki wielodziałowe** → kolejny dział (aparat wyparny) ogrzewa się oparami wychodzącymi z aparatu poprzedniego, wykorzystując zależność temperatury wrzenia od ciśnienia i stężenia substancji rozpuszczonej.

**Odzyskiwanie ciepła** prowadzi się, gdy mamy **ogrzać** jakiś materiał, a jednocześnie w innym miejscu procesu, inny materiał należy **ochłodzić**.

Przykładowo podgrzewa się surowiec kierowany do procesu, gorącym produktem opuszczającym reaktor.

Szczególnie ważne **wykorzystanie ciepła reakcji egzo**.

Bardzo istotny jest **dobór względnych kierunków przepływu strumieni**, czynników wymieniających ciepło.

Stosując **przeciwprąd** możemy ogrzać **do wyższej temperatury**, ale **nie zawsze jest to korzystne** (patrz: zasada umiaru technologicznego).

TECHNICZNIE: wymiana ciepła **przeponowa** lub **bezprzeponowa**.

→ **Ciepło produktów reakcji** wykorzystuje się do podgrzania surowców lub do produkcji pary wodnej w kotłach, a ciepło frakcji z kolumn rektyfikacyjnych do podgrzania surowca. → zmniejszenie zużycia gazu w palnikach pieca.

→ **Strumienie w różnych fazach**, np. gazy spalinowe ogrzewają materiał stały ładowany do pieca lub palnik zanurzeniowy do zatężania roztworów wodnych.

**wymiana przeponowa z czynnikiem pośrednim**

– sposób specjalny, np. w celu zapewnienia bezpieczeństwa.

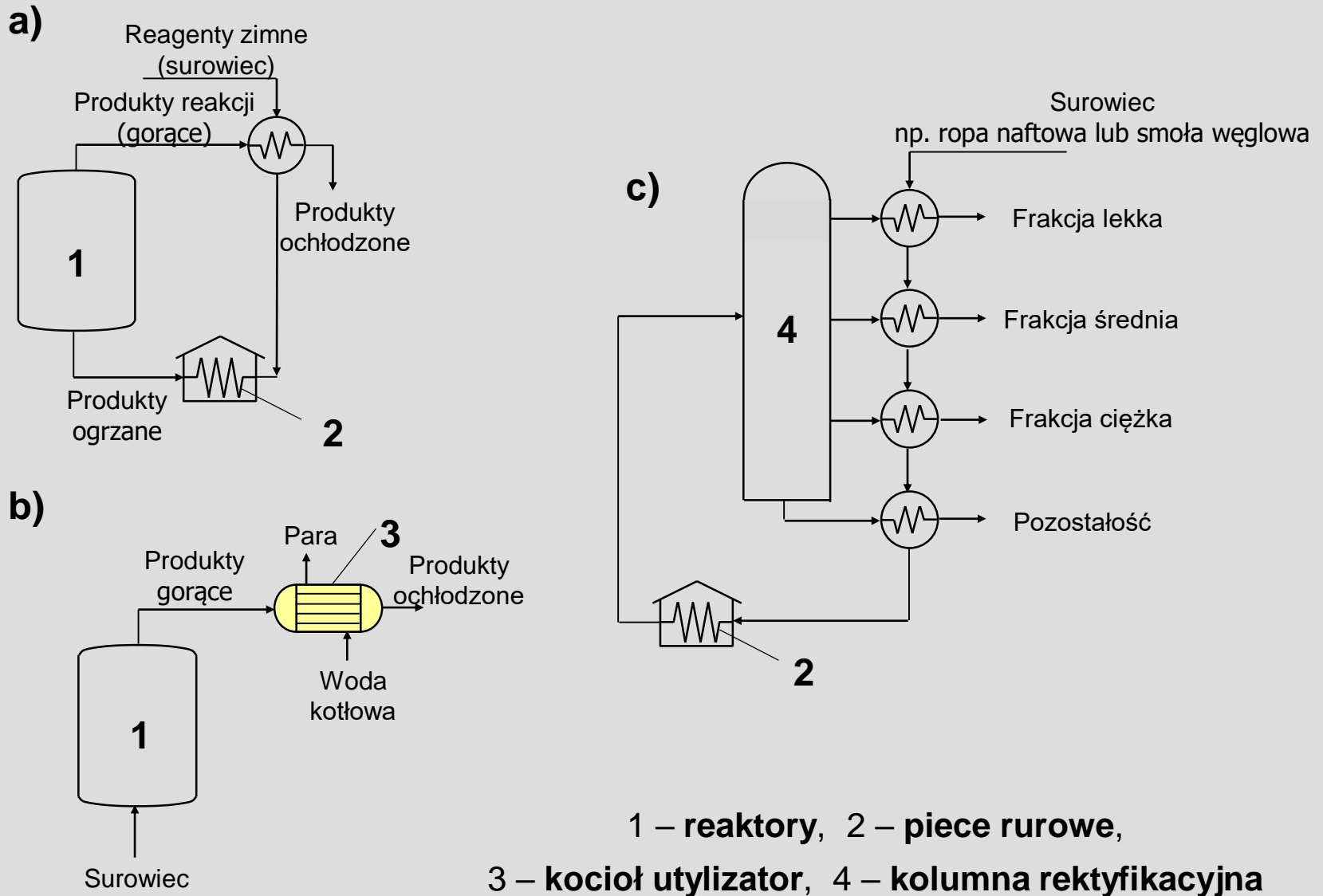
→ nie chcąc ryzykować gwałtownej reakcji czy wręcz wybuchu w przypadku wystąpienia nieszczelności aparatury i kontaktu wody (pary wodnej) ze związkami podatnymi na hydrolizę (chlorek tionylu, związki metaloorganiczne) → **czynnik pośredni** ciecz obojętna chemicznie w stosunku do obu strumieni wymieniających ciepło np. **olej**.

Bardzo istotne jest **ograniczenie strat cieplnych** do otoczenia. Osiąga się to przez stosowanie możliwie **niewielkich różnic temperatur** pomiędzy przestrzenią procesową a otoczeniem oraz **właściwą izolację termiczną**.

Dla reakcji egzotermicznych korzystne są duże aparaty, gdy trzeba utrzymać wysoką temperaturę w przestrzeni reakcyjnej.

**Ilość ciepła** wydzielana w reakcji egzo jest proporcjonalna do **objętości aparatu**, natomiast **wielkość strat cieplnych** jest proporcjonalna do jego **powierzchni zewnętrznej**.

# Sposoby odzyskiwania ciepła stosowane w procesach produkcyjnych przemysłu chemicznego



# Z. NAJLEPSZEGO WYKORZYSTANIA APARATURY

Opracowując **konceptję technologiczną**, zawsze dążymy do jej zrealizowania **jak najmniejszym nakładem środków inwestycyjnych**. Projektowana aparatura i urządzenia powinny być jak najlepiej wykorzystane, a więc zapewniona **maksymalna wydajność produktu z jednostki objętości aparatury**.

Podstawowy czynnik, który należy brać tu pod uwagę, to **osiągnięcie możliwie największych szybkości procesów i operacji jednostkowych** zachodzących w aparatach.

**Szybkość reakcji chemicznej** ogranicza najmniejsza szybkość jednego z trzech elementarnych procesów:

- **właściwej przemiany chemicznej** (obszar kinetyczny);
- **dyfuzji reagentów** (w układach niejednorodnych);
- **wymiany ciepła** (lub ogólnie wymiany energii).

W celu osiągnięcia **dużej szybkości reakcji** korzystnie jest prowadzić **proces w stanie oddalonym od równowagi** (nadmiar substratów).

Potem wydzielamy nieprzereagowane surowce i zwracamy je do procesu. Tak realizujemy obieg surowców – jest to typowa metoda technologiczna, stosowana często w przemyśle (np. synteza amoniaku z azotu i wodoru).



Żeby zastosować odpowiednie rozwiązania techniczne musimy wiedzieć **jakie opory limitują przebieg procesu.**

**1. Opór kinetyczny** zmniejszamy **podwyższając** **szybkości** reakcji przez zastosowanie **katalizatora** lub możliwie **wysokiej temperatury.**

**2. Opór dyfuzyjny** – rozwiązania konstrukcyjne i parametry, powinny **zmniejszać opory przenoszenia masy i ciepła**, np. **zwiększenie** **szybkości ruchu faz** względem siebie, **powierzchni zetknięcia faz**, **burzliwości przepływu.**

**3. Proces wymiany ciepła** – dążymy do **rozwnięcia powierzchni** tej wymiany, **zwiększenia różnicy temperatur** (zgodnie z zasadą maksymalnego wykorzystania różnic potencjałów) lub **zmniejszenia oporów wymiany** (np. poprzez **zwiększenie prędkości przepływów**).

Osiągnięcie celu jakim jest jak **najlepsze wykorzystanie aparatury**, to nie tylko **problemem techniczny** lecz również **organizacyjny**.

→ Dążenie do zapewnienia ciągłości pracy aparatów i urządzeń.

W przypadku **procesów periodycznych** zadanie polega na **odpowiednim ułożeniu harmonogramu** pracy tak, aby **ograniczyć** do minimum **przerwy w wykorzystaniu aparatury**.

Prowadzenie procesu w **sposób ciągły eliminuje** szereg czynności charakterystycznych dla procesu periodycznego takich jak **przygotowanie aparatury, załadunek surowców, doprowadzenie układu do warunków procesowych, czynności końcowe i wyładunek produktu**.

**Procesy ciągłe mają wiele zalet** w stosunku do okresowych, jak np:

- brak przerw w produkcji,
- łatwość automatyzacji bo warunki stacjonarne,
- mniejsza wielkość aparatury i budynków produkcyjnych,
- łatwiejsza mechanizacja czynności.

Należy jednak pamiętać, że o wyborze metody ciągłej lub periodycznej, oprócz zasady najlepszego wykorzystania aparatury, decyduje cały szereg innych czynników technologicznych i ekonomicznych.

Bardzo ważnym kryterium jest tu przewidywana wielkość produkcji.

## Z. UMIARU TECHNOLOGICZNEGO

Jest to **zasada kompromisu**, która mówi, że **zasady technologiczne należy stosować we wzajemnym powiązaniu**, gdyż coś, co jest korzystne z jednego punktu widzenia może być niekorzystne z drugiego.

Dla każdego procesu należy wybrać optymalne parametry.

## Przykłady:

Absorpcja gazu w cieczy połączona z reakcją silnie egzotermiczną. Zbyt duże rozwinięcie powierzchni kontaktu międzyfazowego jest niekorzystne ze względu na ograniczenie możliwości odbioru ciepła. Należy określić optymalną wielkość powierzchni tak aby zapewnić maksymalną szybkość absorpcji w danych warunkach odbioru ciepła z układu.

Przeciwny ruch materiałów jest najbardziej efektywny w suszeniu gorącymi gazami, ale gdy sucha substancja może ulegać rozkładowi bezpieczniej jest zastosować współprąd.

Stosowanie maksymalnych prędkości przepływów, w celu zwiększenia szybkości procesów przenikania ciepła i masy, powoduje wzrost oporów i kosztów przetłaczania płynów.

Jeśli dla określonej reakcji stała równowagi chemicznej jest wysoka w niskiej temperaturze, to z kolei szybkość reakcji może być tak mała,

że praktycznie uniemożliwi jej przebieg w racjonalnym czasie.

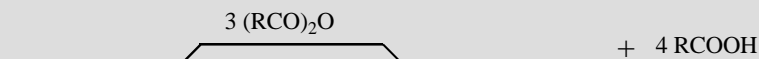
We wszystkich podobnych przypadkach musimy szukać **optymalnego rozwiązania**, zazwyczaj **kompromisu** pomiędzy **sprzecznymi czynnikami** zarówno **technologicznymi**, jak i **ekonomicznymi**.

→ **Jest to istotą zasady umiaru technologicznego.**

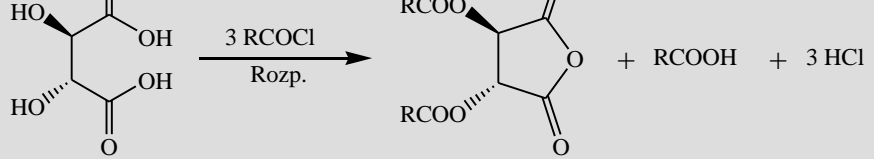
**Odpowiednie uwzględnienie zasad technologicznych jest zawsze warunkiem prawidłowego zaprojektowania i późniejszej efektywnej i ekonomicznej eksploatacji instalacji produkcyjnych przemysłu chemicznego.**

# Koncepcje chemiczne i technologiczne otrzymywania bezwodników i kwasów diacylowinowych

A:

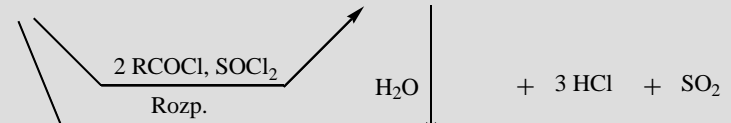


B:



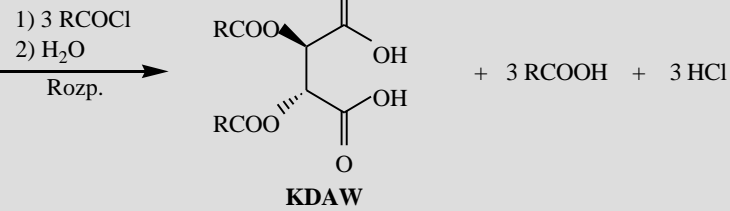
**Acylowanie – dehydratacja**

C:



**Hydroliza**

D:



A: **jeśli RCOOH ciekły** (rozp.) np. octowy (+) brak HCl, prosty rozdział przez dest/kryst (-) st wyk grup acyl

B: **z tanich chlorków** (benzoilu), jeśli RCOOH łatwo oddzielić od BDAW, od 1880

C: **z drogich chlorków** (anizoilu) (+) st wyk grup acyl, bez RCOOH, (-) HCl / SO<sub>2</sub>

L. Synoradzki, U. Bernaś, P. Ruśkowski, **Tartaric Acid and its *O*-Acyl Derivatives. Part 1. Synthesis of TA and *O*-Acyl TAs and Anhydrides**, *Org. Prep. Proced. Int.*, **2005**, 37 (1) 37–63

D: **"Hydroliza bezpośrednia"** BDBW w toluenie, bez jego wydzielania **92%** know how PW WP/53/93 (1993)

Co się podobało, a co nie



Jurek skończył przed ZASADAMI, ja do końca z wieloma dygresjami