



## PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

Uređuje: Domagoj Vrsaljko

### ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

C. Paetz i R. Hagen:

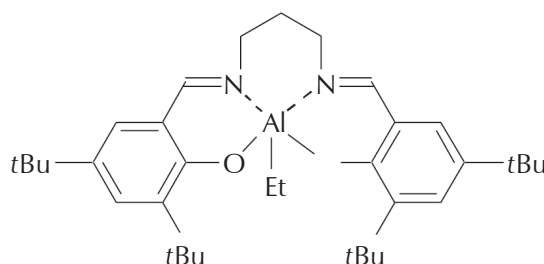
#### Polimerizacija u taljevini racemičkog laktida u visokoučinkovitu poli(mliječnu kiselinu)

(Melt Phase Polymerization of Racemic Lactide to High-Performance Poly(Lactic Acid))

Posljednjih godina sve više raste potražnja za plastikom proizvedenom iz biomase, što dovodi do razvoja cijelog niza različitih tipova plastike barem djelomično proizvedene iz biomase kao što su poli(mliječna kiselina), polibutilen sukcinat ili poli(hidroksimaslačne kiseline). Među njima, proizvodnja poli(mliječne kiseline) (PLA) prenesena je na tehničku skalu s najviše uspjeha. Upotreba laktida, tj. cikličke mliječne kiseline umjesto mliječne kiseline upotrebljava se za dobivanje polimera velike molekularne mase potrebne za minimalna mehanička svojstva. Upravo zato se često govori o polilaktidu umjesto poli(mliječnoj kiselini). Jedina tvornica polilaktida na svijetu koja radi na tehničkoj razini do sada je proizvodni pogon u tvornici Natureworks (Cargill) u Blairu, SAD, s nazivnim kapacitetom od 140 000 t/god.

Kako je poli(mliječna kiselina) optički aktivna postoje tri različita laktidna enantiomera: *L,L*-laktid (LTL), *D,D*-laktid (LTD), i *D,L*-laktid (*mezo*-laktid, LTM). Upotrebljavajući katalizator kao što je kositrov okteat (kositrov(II) 2-etilheksanoat), laktid se može transformirati u PLA polimerizacijom otvaranja prstena (eng. *ring opening polymerization*, ROP). S obzirom na činjenicu da mliječna kiselina postoji u najvećoj mjeri kao *L*-enantiomer, tehnički PLA je izgrađen od *L,L*-jedinica (PLLA). PLLA ima tališta do 170 °C u slučaju polimerizacije enantiomerno čistog laktida. Međutim, vrlo lagan pristup za stvaranja PDLA je prisilna racemizacija *L,L*-laktida, čime se stvara smjesa LTL, LTD, i LTM. Budući da se vakuumskom destilacijom ili kristalizacijom LTM lako može odvojiti od LTL-a i LTD-a, na taj se način može dobiti racemični *DL*-laktid (*rac-DL*). Kemijska sinteza mliječne kiseline iz sintetskog plina daje racemičnu smjesu *L,L*-laktida i *D,D*-laktida te je jeftinija u odnosu na biotehnološku proizvodnju. Polimerizacija *rac-DL* standardnim katalizatorima ROP, npr. kositrovim okteatom, dovodi do formiranja potpuno amorfne PLA s vrlo lošim mehaničkih i toplinskih svojstvima. Međutim, upotrebom stereoselektivnih katalizatora (eng. *stereoselective catalysts*, SSC) može se dobiti tzv. stereo blok kopolimer PLA (SBC-PLA), koji može imati talište do 216 °C. Mnogi različiti SSC-i proučavani su tijekom posljednjih nekoliko godina. Među njima SSC-i tipa salan/salenskog pokazali su se kao najobčavavajući kandidati. Istraživani su i različiti metali, a među njima su aluminij i irij pokazali najbolje rezultate. U ovom radu opisan je proces proizvodnje poli(mliječne kiseline) s talištem višim od 150 °C iz racemične smjese. Razvijen je stereoselektivni katalizatorski sustav za polimerizaciju u taljevini racemičkog laktida, koji se sastoji od inicijatora Al-salen, hidroksilnog kokatalizatora i

kiselog aditiva za gašenje reakcije. Proučavan je udjel povratka monomera, utjecaj temperature, koncentracije katalizatora s ciljem dobivanja visokog prinosa procesa, koji se može prenijeti na tehničku razinu.



Slika 1 – Katalizator Al-salen za stereoselektivnu polimerizaciju racemičkog laktida

Izvor: Chem. Ing. Tech. 86 (4) (2014) 519–523

H. Becker i sur:

#### Optimiranje katalizatora za Fischer-Tropschovu sintezu uvođenjem transportnih pora

(Optimization of Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis by Introduction of Transport Pores)

Tijekom niskotemperaturne Fischer-Tropschove sinteze (FTS) sintetski plin se prevodi u ugljikovodike i vodu na katalizatorima koji sadrže kobalt na aktivnim mjestima. U širokom spektru proizvoda koji nastaju tim reakcijama dugolančani ugljikovodici su najpoželjniji spojevi jer se iz tih spojeva hidrokreiranjem mogu proizvesti tekuća goriva. Postoje različite vrste FTS reaktora, kao što su npr. suspenzijski kolonski reaktor i reaktor s nepokretnim slojem. Mikro-strukturirani reaktori s katalizatorskim premazom na zidovima reakcijskih kanala obećavajuća su alternativna konvencionalnim reaktorima zbog učinkovitog uklanjanja topline u kombinaciji s malim padom tlaka. Međutim, količina katalizatora manja je nego kod konvencionalnih reaktora, što povećava troškove i ograničava produktivnost reaktora. Da bi se prevladali ti nedostaci, količina katalizatora unutar reaktora, a time i debljina sloja katalizatora moraju se povećati. Nažalost, povećanje duljine difuzije smanjuje brzinu potrošnje CO, kao i selektivnost prema dugolančanim ugljikovodicima. Kako se difuzija smatra jedinim mehanizmom transporta u katalizatoru, ključno je optimirati porozni sustav kako bi se postigla maksimalna učinkovitost i dobivanje dugolančanih ugljikovodika. Male pore su nužne kako bi se osigurala velika unutarnja površina i omogućila disperzija aktivnih mjesta, a time i velika aktivnost, unatoč izraženim difuzijskim otporima. Prema tome, uvođenje dodatnih transportnih pora većih promjera način je

kako poboljšati prijenos tvari transportnim porama s velikom površinom potrebnom za visoku aktivnost. U ovome radu istraživano je utjecaj dodatka transportnih pora katalizatoru na prevladavanje difuzijskih ograničenja te na rezultirajući učinak reakcijske brzine i selektivnosti procesa. Dokazano je da transportne pore dopuštaju povećanje difuzijskog puta uz zadržavanje velike brzine reakcije i C5+ selektivnosti, tj. produktivnost se može povećati optimiranjem udjela transportnih pora

Izvor: Chem. Ing. Tech. 86 (4) (2014) 544-549

H. J. Zander i sur.:

#### Optimiranje reaktora s nepokretnim slojem za sintezu dimetil etera primjenom 2D modela

(Fixed-Bed Reactor Optimization for the Synthesis of Dimethyl Ether Using a 2D Model)

Dimetil eter (DME) potencijalna je zamjena za dizelsko gorivo. Čisto izgaranje, umjereni tlak para, veći sadržaj energije u usporedbi s metanolom i relativna neovisnost o nafti glavne su prednosti DME-a. Nadalje, DME je bazna sirovina za velik broj kemikalija, uključujući olefine i polimere. Globalna potražnja DME-a iznosi nekoliko milijuna tona godišnje. Proširenje uporabe DME-a kao zamjene za ukapljeni naftni plin može znatno povećati tu brojku. Dimetil eter uobičajeno se proizvodi iz sintetskog plina. Nakon parnog reforminga slijedi sinteza metanola pa eterifikacija. Dodatkom CO<sub>2</sub> ulazu u reformator omjer ugljika i vodika pomaknut je na optimalnu vrijednost, a time se smanjuje potrošnja energije u cjelokupnom procesu. Zbog termodinamičkih ograničenja oba reakcijska koraka, proizvodnja metanola i zatim proizvodnja DME-a pate od ograničene pretvorbe, i stoga zahtijevaju viši tlak procesa. U ovom je radu istražena izravna reakcija iz sintetskog plina u DME, koja ima veću ravnotežnu konverziju i jednostavan je jednostupanjski proces. Konstante ravnoteže i konverzija izračunati su iz osnovnih termodinamičkih jednadžbi. Kako toplina oslobođena tijekom egzotermne reakcije može biti vrlo velika, zahtijeva se pažljivo projektiranje oblika reaktora. Čisti aksijalni modeli nisu dovoljni jer oni zanemaruju važne radijalne otpore prijenosu topline. Dakle, 2D model, koji uključuje aksijalne i radijalne gradijente implementiran je i primijenjen pri optimiranju dizajna.

Izvor: Chem. Ing. Tech. 86 (4) (2014) 550-553

## PROCESNO INŽENJERSTVO

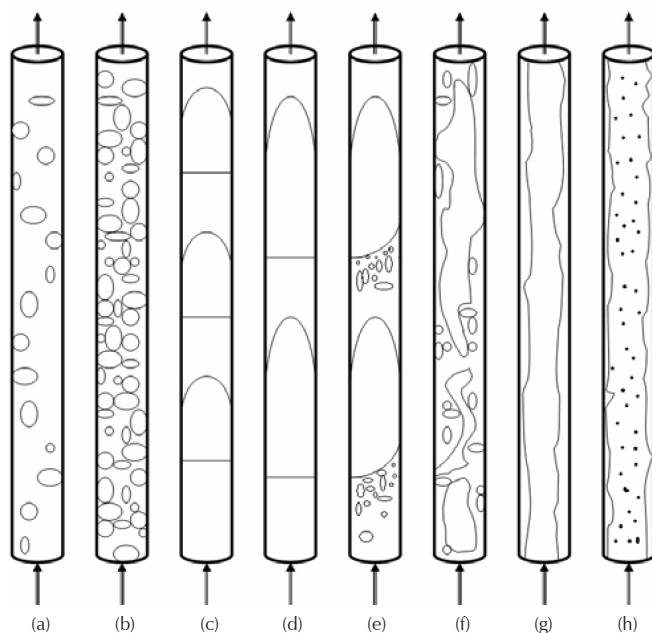
S. Haase:

#### Utjecaj sferičnih čestica katalizatora na režim toka plin-kapljevina u minikanalima kvadratnog presjeka

(Impact of Spherical Catalyst Particles on Gas-Liquid Flow Regimes in Minichannels with Square Cross Section)

Kemijsko-inženjerska istraživanja u posljednjem desetljeću pokazala su da provođenje reakcija plin-kapljevina u malim kanalima s katalizatorom ugrađenim u stijenke, kao npr. u monolitnim reaktorima, može dovesti do poboljšanja učinkovitosti u odnosu na konvencionalne višefazne reaktore sa slojem katalitičkih čestica ili suspendiranim katalitičkim

česticama. Poboljšanje učinkovitosti uglavnom se pripisuje poboljšanom kontaktiranju plina-kapljevine-krutine i povećanom vanjskom prijenosu mase u segmentiranoj vrsti toka. Ta vrsta toka, karakterizirana tokom izduženih domena (balona) zraka koje su razdvojene domenama kapljevine, naziva se i Taylorov tok. Projektiranje procesne opreme koja uključuje strukture minikanala zahtijeva detaljno poznavanje uvjeta toka unutar aparature. U ovome članku opisana su istraživanja režima toka u praznim i kuglama punjenim kvadratnim kanalima provedena primjenom optičke vizualizacije toka uz pomoć kamere velike brzine. Prikazane su mape tokova kao i nove korelacije na osnovi bezdimenzijskih Weberovih brojeva za kapljevine i plinove kojima se predviđaju prijelazi između režima tokova. Segmentirane vrste tokova pojavljuju se u proučavanim praznim i punjenim kanalima za vrlo niske Weberove brojeve plinova i niske Weberove brojeve kapljevina. Takav tok kapljevina može pridonijeti projektiranju visokoučinkovitih kontaktirajućih uređaja.



Slika 2 – Strujanje fluida u mikrokanalima: (a, b) mjehuričasto strujanje (eng. bubbly flow), (c, d) segmentirano (Taylorovo) strujanje (eng. segmented (Taylor) flow), (e) prijelazno segmentirano-uzburkano strujanje (eng. transitional slug/churn flow), (f) uzburkano strujanje (eng. churn flow), (g) strujanje u filmu (eng. film flow), (h) anularno strujanje (eng. annular flow) (izvor: A. Šalić et al.: Mikroreaktori, Kem. Ind. 59 (5) (2010) 227-248, ref. 57)

Izvor: Chem. Ing. Tech. 86 (4) (2014) 467-475

M. Schultes:

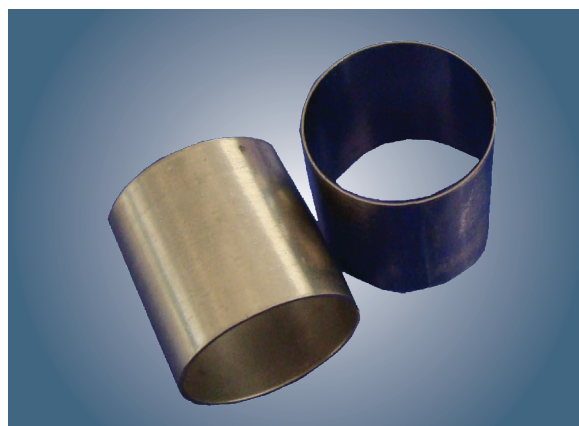
#### Utjecaj unutarnjih dijelova kolone na učinkovitost punila

(The Impact of Tower Internals on Packing Performance)

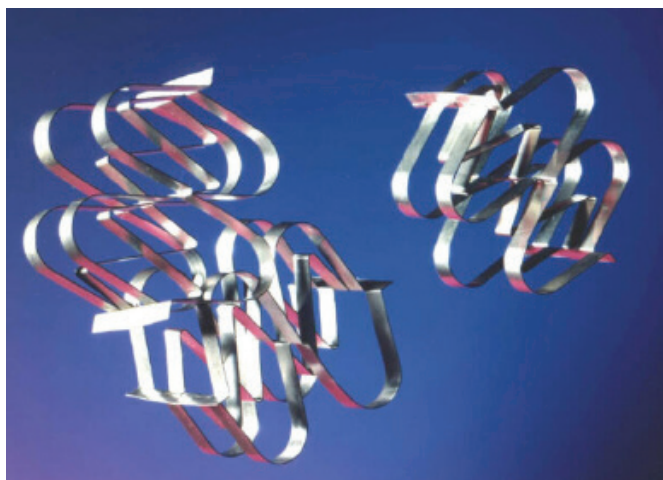
Prvu generaciju nasutih metalnih punila (eng. metal random packings) razvio je Fritz Raschig, osnivač tvrtke Raschig u Ludwigshafenu, Njemačka. To je punilo nazvano Raschigov prsten® i postalo je sinonimom za nasuta punila. Sastoji se

od metalnih cilindara čija je visina jednaka promjeru. Razvoj Raschigovog prstena znatno je poboljšao destilaciju katrana. Godine 1920., nakon što je Raschigov prsten patentiran, Fritz Raschig počeo je reklamirati Raschigov prsten i 1921. godine organizirao proizvodnu liniju u svojoj tvrtki Keramische Werke Raschig AG. Ukupni učinak kolone ovisi o unutarnjoj opremi kolone i nasutih punila. U napisu je dan pregled najnovijih proizvoda tvrtke Raschig GmbH, punila Raschig Super-Ring®, koja pripadaju četvrtoj generaciji nasutih punila. Godine 1998. Raschig Super-Ring No. 2 testiran je u pogonima Fractional Research Inc. Uočeno je znatno poboljšanje kapaciteta i pada tlaka u odnosu na druga nasuta punila, a bez smanjenja učinkovitosti. Nedavno ponovno testiranje za Raschig Super-Ring No.2 upotrebljavajući novu unutarnju opremu kolone otkrilo je da kolona s novom unutarnjom opremom dodatno poboljšava performanse kolone.

Izvor: Chem. Ing. Tech. 86 (5) (2014) 658–665



Slika 3 – Raschigov prsten



Slika 4 – Raschigovi superprsteni



Slika 5 – Raschig Super-Pak, osim nasutih metalnih punila (eng. *random packings*) u kolonama se upotrebljavaju i strukturirana punila (eng. *structured packings*). Na slici je prikazan primjer istog proizvođača. (izvor: <http://www.raschig.com>)