

Néhány példa

Kezdjük a téma tárgyalását két példával.

A hőszivattyú

Ha T_A hőmérsékletű anyagáramból T_B hőmérsékletű anyagáramba hőt akarunk átvinni (1. ábra), akkor a spontán hőátadás feltétele:

$$T_A > T_B,$$

ahol T az abszolút hőmérséklet.

A hőátadás a termodinamika második főtétele szerint azért következik be spontán, mert a két — diaterm falon át érintkező — áramból álló rendszer entrópiája növekedik. A T_A és T_B hőmérsékletek közötti q hőáram:

$$\dot{q} = T_A \dot{S}_A = T_B \dot{S}_B,$$

ahol

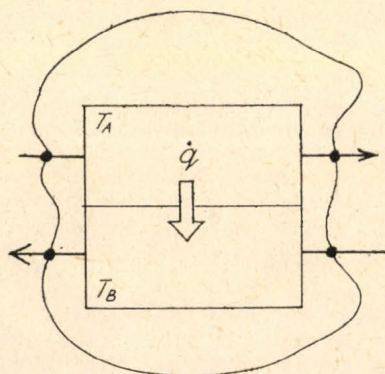
\dot{q} a hőáram (átadási áram),

\dot{S} az entrópia áram (konvektív áram).

A 2. ábra $T-\dot{S}$ koordináta-rendszerében érzékeltejük, hogy a T_A és T_B hőmérsékletű áramok közötti hőáram $\Delta\dot{S} = \dot{S}_B - \dot{S}_A$ termeléssel jár.

Mi a helyzet akkor, ha a T_B kisebb hőmérsékletű anyagáramból akarunk a T_A nagyobb hőmérsékletű áramba hőt átvinni? Ezt az emberi szándékot a természet nem képes tudomásul venni. Szándékunkat csak akkor tudjuk keresztülvinni, ha valamilyen műfogást alkalmazunk. Evégre mindenképp szét kell választani az A és B konvektív áramot, hogy a spontán A—B irányú hőátadást megakadályozzuk. A B áramból akkor lehet hőt kivenni, ha $T_{B'} < T_B$ hőmérsékletű segédárammal diaterm falon át érintkeztetjük.

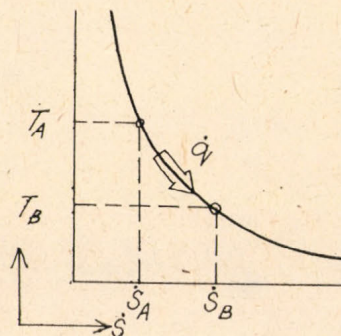
A T_A hőmérsékletű áramba akkor lehet hőt átszármaztatni, ha ez $T_{A'} > T_A$ hőmérsékletű



1. ábra. Izoterm hőcsere

*Aspiráns. Készülő kandidátusi értekezésének egyik fejezete a recirkulációs alrendszerekről szól.

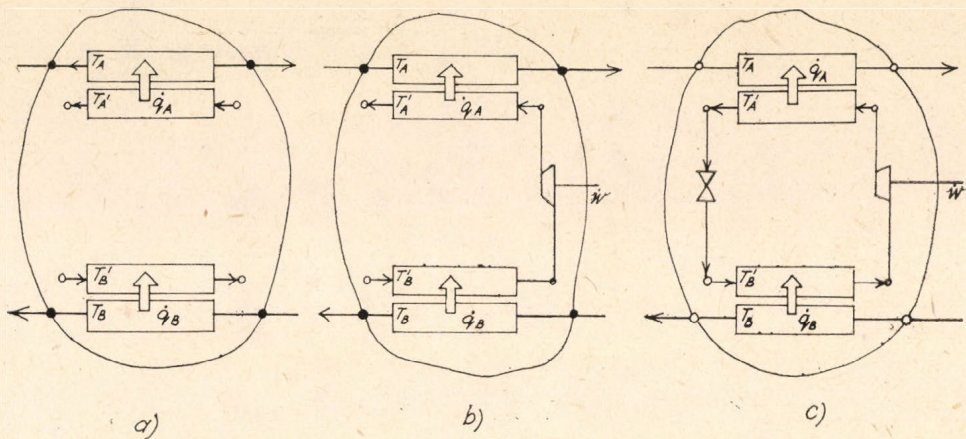
**Aspiránsvezető. Eötvös Loránd Tudományegyetem, TTK, Kémiai Kibernetika Laboratórium



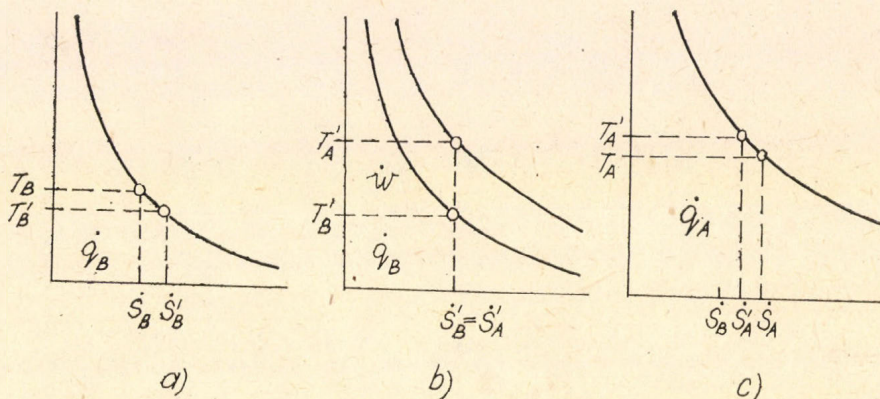
2. ábra. Az izoterm hőcsere entrópiatermelése

segédáramból származik (3a ábra). Most már nem az a kérdés, hogy miképpen lehet a kisebb hőmérsékletű segédáramból a nagyobb hőmérsékletűbe hőt átvinni, hiszen ez épp úgy lehetetlen, mint a főáramok között, hanem az, hogy miképpen kell a segédáramokat úgy egyesíteni, hogy ennek során a segédáram hőmérséklete $T_{B'}$ -ről $T_{A'}$ -ra emelkedjék? Ez akkor lehetséges, ha a $T_{B'}$ hőmérsékletű segédáramot komprimáljuk külső munka befektetésével. Itt az a lényeges, hogy egyrészt külső munkáról van szó, hiszen a kontroll felületen belül munkavégző energiaforrás nincsen, másrészt a mechanikai munkához nincsen entrópia rendelve. Mindenesetre a \dot{w} kompresszor-teljesítmény hozzáadódik a segédáram által felvett \dot{q}_B hőáramhoz és a T_A hőmérsékleten e kettő összege adódhat át a segédáramból az A főáramba (3b ábra). Mi történik ezt követően a $T_{A'}$ hőmérsékletű nagynyomású segédárammal? Egy lehetőség, hogy nyomását fojtáson át — vagyis munkavégzés nélkül — leejtjük, eközben az eredeti $T_{B'}$ hőmérsékletre hűl (3c ábra). A szándékunkat —, hogy tehát alacsonyabb hőmérsékletű áramból nagyobb hőmérsékletű áramba juttattunk hőáramot — külső mechanikai teljesítménnyel és segédáram segítségével értük el. Evégből olyan technológiai hálózatot kellett létrehozni, amelyben a segédáram recirkulál. A segédáram a kontroll felületen belül marad sem inputja, sem outputja nincsen. Ezért joggal mondhatjuk a technológiai hálózat ilyen alrendszeréről, hogy zárt recirkuláció.

Vizsgáljuk meg mégegyszer ezt a hőszivattyú körfolyamatot termodinamikai szempontból. Megkíséreljük $T-\dot{S}$ koordináta-rendszerben érzékelteni a recirkuláció egymást követő folyamatait. Szempontunkból az a lényeges, hogy a zárt recirkulációs alrendszer entrópiatermelő és ez a végső magyarázata annak, hogy kisebb hőmérsékletű áramból nagyobb hőmérsékletű áramba sikerült hőt átvinni — külső munka befektetése árán. Itt emlékeztetünk arra, hogy Planck a termodinamika második főtételét a következőképpen fogalmazta



3. ábra A hőszivattyú körfolyamat lépésenkénti kialakítása



4. ábra. A hőszivattyú körfolyamat entrópiatermelése

meg: nem lehetséges olyan termodinamikai hálózatot konstruálni, amely hőt szivattyúz kisebb hőmérsékletű helyről nagyobb hőmérsékletű helyre anélkül, hogy egyébként ne változna meg.

Az ásványolaj párlatok krakkolása

Térjünk át most a recirkuláció egy másik példájára. Ebben ásványolajpárlatok krakkolásáról lesz szó. A krakkolás olyan termikus vagy katalitikus reakció, amelynek során (forrponthatáiraival jellemzett) ásványolajpárlat kezdő forrponjtjánál kisebb végforrponjtú párlatokra, végforrponjtjánál nagyobb kezdő forrponjtú párlatokra vagy maradékra bomlik. Az ásványolaj-feldolgozás nomenklatúráját használva most olyan példát fogunk tárgyalni [1], amelyben könnyű- és nehézgázolaj is külön-külön reaktorban krakkolásra kerül (5. ábra a, b). Az 1. táblázatban megadjuk a krakkolás hozamait százalékban.

A táblázatból az derül ki, hogy egyik krakkoreaktorban sem teljes a konverzió, a könnyűgázolaj 46,2%-a nem krakkolódik, a nehézgázolaj 42,4%-a változatlan marad a reaktoron való áthaladás után. Ez azt jelenti, hogy a párlatok szétválasztása (lepárlás) után (5. ábra, c):

— a nem reagált könnyűgázolaj és a nehézgázolajból keletkezett könnyűgázolaj a friss könnyűgázolajjal összekeverve bevezethető a könnyűgázolaj krakkoló reaktorba;

— a nem reagált nehézgázolaj és a könnyűgázolajból keletkezett nehézgázolaj a friss nehézgázolajjal összekeverve bevezethető a nehézgázolaj krakkoló reaktorba.

Természetesen nincsen semmi ok arra, hogy a technológiai hálózat két lepárló tornyot tartalmazzon (5. ábra, d). Mekkora lesz ebben a hálózatban a bruttó betáplálás a könnyűgázolaj krakkoló reaktorba, ill. a nehézgázolaj krakkoló reaktorba?

Ha a friss betáplálás g_0 és ennek 25%-a könnyűgázolaj, 75%-a nehézgázolaj, akkor a bruttó betáplálás rendre:

$$g_1 = 0,25g_0 + 0,462g_1 + 0,247g_2,$$

$$g_2 = 0,75g_0 + 0,253g_1 + 0,424g_2.$$

Ennek a kétismeretlenes lineáris egyenletrendszernek a megoldása:

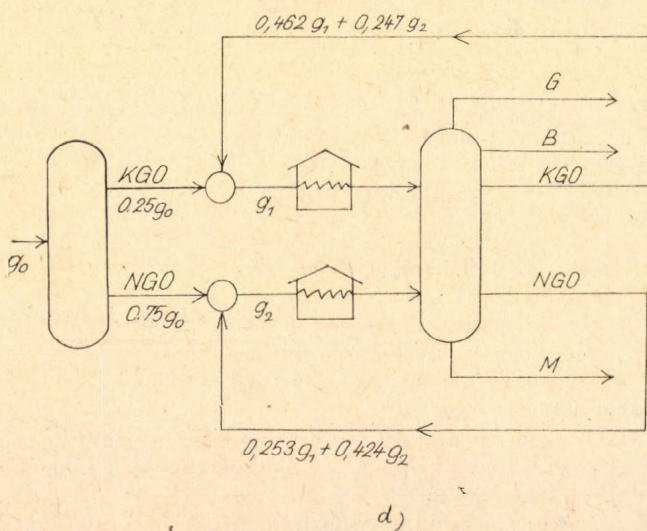
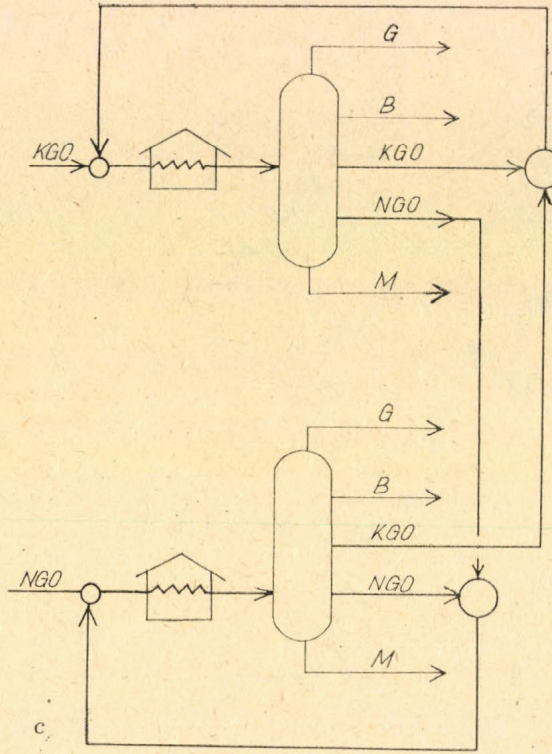
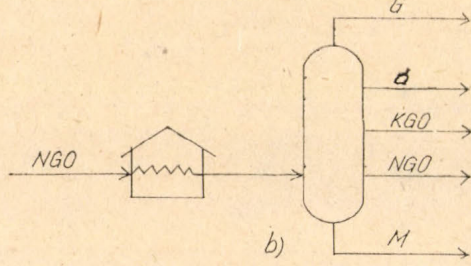
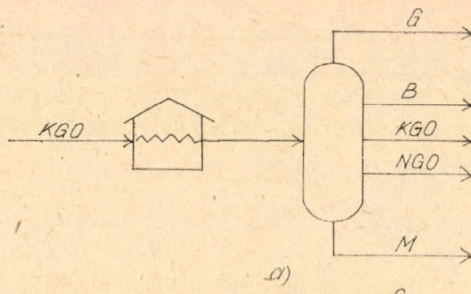
$$g_1 = 1,3306 g_0,$$

$$g_2 = 1,887 g_0.$$

A g_1/g_0 , ill. a g_2/g_0 hányadost szokták recirkulációs aránynak nevezni.

A két recirkulációs arány ismeretében elkészíthetjük a recirkulációs hálózat anyagmérlegét. A számítás bázisa: $g_0 = 100$. A számítást a 2. táblázat tartalmazza.

Az imént olyan folyamatos üzemű technológiai hálózatot tárgyaltunk, amelyben két recirkulációs alrendszer is volt (KGO, NGO), mindkettő nyitott. (Nyitott a technológiai hálózatban az olyan al-



Termék		Könnyűgázolajat krakkoló reaktor	Nehézgázolajat krakkoló reaktor
Krakkógáz	G	6,8	4,1
Benzin	B	13,7	7,8
Könnyűgázolaj	KGO	46,2	24,7
Nehézgázolaj	NGO	25,3	42,4
Maradék	M	8,0	21,0

Termék	Könnyűgázolajat krakkoló reaktor	Nehézgázolajat krakkoló reaktor	Összesen
Krakkógáz	G $6,8 \times 1,3306 = 9,047$	$4,1 \times 1,887 = 7,736$	16,783
Benzin	B $13,7 \times 1,3306 = 18,226$	$7,8 \times 1,887 = 14,718$	32,944
Maradék	M $8 \times 1,3306 = 10,643$	$21 \times 1,887 = 39,627$	50,270
Összesen	37,916	62,081	99,997

rendszer, amelynek anyagáram hozzávetése és elvezetése is van.) Ne feledjük, hogy a hozzávetés és az elvezetés anyagi minőségét (összetételét) tekintve eltérő.

Ezen a helyen rá kell mutatnunk a zárt és a nyílt recirkulációs alrendszer jellegzetes különbségére.

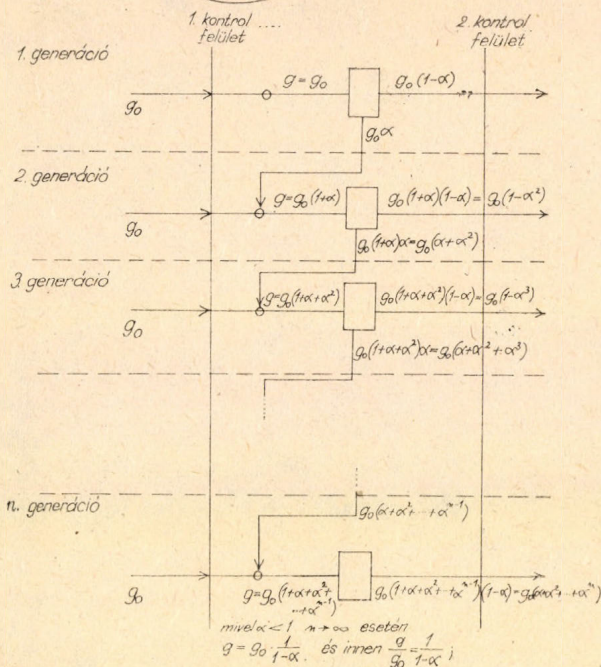
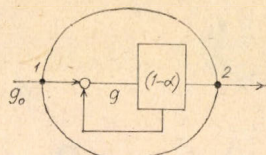
Az a segédáram, amely valamely zárt recirkulációs alrendszerben folyik, teljes tömegében azonos életkorú, életkora attól számít, amikor betöltötték a technológiai hálózat zárt: bemenetet, kimenetet tartalmazó vezetékkel körébe.

A nyílt alrendszerben egy bizonyos időpontban jelenlévő anyagáram nem teljes tömegében azonos életkorú. Ha ezt az anyagáramot véges elemi térfogatokból állónak tekintjük, akkor ezeknek az elemi térfogatoknak a belépéstől számított s az alrendszerben eltöltött életkora nagyon is különböző. Van olyan elemi térfogat, amely egyetlen alkalommal teszi meg az utat az alrendszer bemenete és a kimenete között és nem is kerül a recirkulációs áramba, másik pedig többször is. Vagyis a bemenetnél első generációs anyag 2., 3., ..., n generációs térfogatelemmel találkozhat. Ha az alrendszerben a konverzió $(1 - \alpha)$, a friss betáplálás a kontrollfelületnél g_0 és az alrendszer bemenete g , akkor a recirkulációs tényező:

$$\frac{g}{g_0} = \frac{1}{1 - \alpha}$$

vagyis a recirkulációs tényező a konverzió reciproka. A levezetés a 6. ábrán követhető.

5. ábra. Recirkulációs körök kialakítása egy gázolaj krakkolási technológiában



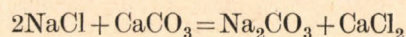
6. ábra. A recirkulációs tényező konverziótól való függésének teljes indukciós levezetése

A recirkuláció kvantitatív elmélete elég jól kidolgozott. Az elmélet Nagievől [2] származik. Az előbbi számpéldából látható, hogy az elmélet lineáris matematikai modellen nyugszik, ami annak a feltevésnek következménye, hogy a konverzió a recirkulációs aránytól független. Ez túl szoros megkötés, amit a korszerű, számítógéppel segített matematikai szimulációban nem kell megtartani. A feladatnak így nem lehet zárt alakban megoldást adni, ellenben valamilyen konkrét esetben iterációval juthatunk el a végeredményhez.

(Ezzel kapcsolatban néhány kérdés vetődik fel számítástechnikai szempontból, s ezek mindegyikére több különböző választ is lehet adni. Minden új válasz gyorsabb konvergenciát ígér. Ez azonban nem érinti a recirkuláció kémiai technológiai vonatkozásait.)

A Solvay-cluster [3]

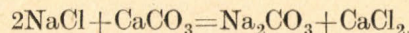
A Solvay-féle szódagyártás során használt műfogás általánosításáról van szó. Ez a szódagyártás két nyersanyagot (bányaterméket) használ fel: kősót és mészkövet. Ámde a sztöchiometriailag felírható



kémiai reakció nem megy végbe.

Solvay 1860-ban rájött, hogy a 3. táblázatban közölt hat reakció mindegyike alkalmas berendezésben jó konverzióval végrehajtható. E reakciókban intermedierek is szerepelnek és mivel minden intermedierből éppen annyi fogy el, mint amennyi keletkezik, a reakcióköteg (a Solvay-cluster) nettó eredménye a fenti sztöchiometriai reakció.

A reakciókat a 4. táblázatban bemutatott reakciómátrixba rendezve nemcsak az látható jól, hogy a Solvay-cluster reakcióinak lineáris kombinációja a



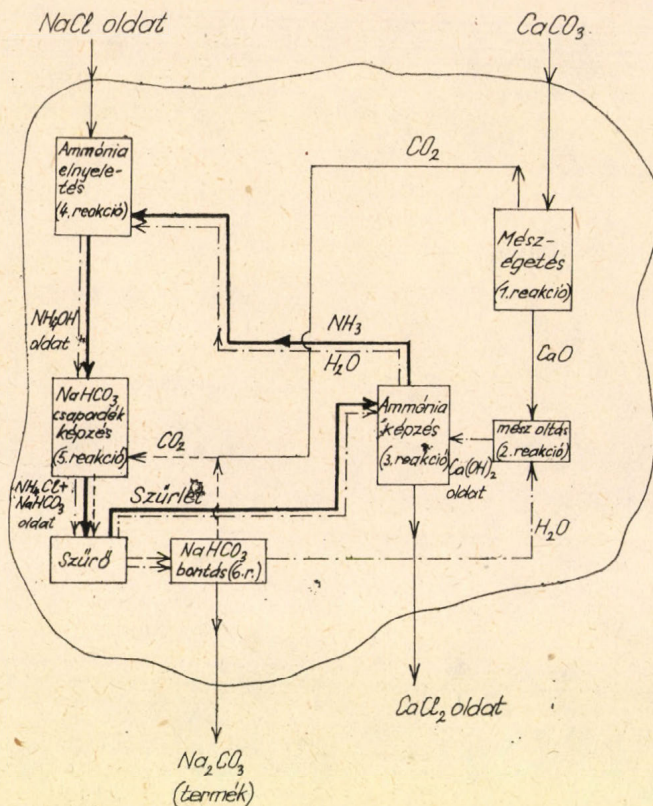
reakció, vagyis sztöchiometriailag nem független azoktól, hanem az is, hogy a folyamatos üzemi szódagyártás megindításakor két segédanyaggal kell feltölteni a technológiai hálózatot (7. ábra). Ezek a víz (hogy a 2. reakció végrehajtható legyen az első generációban) és az ammónia (hogy a 4. reakció végrehajtható legyen az első generációban). Ez a két segédanyag aztán más reakciókban ekvivalens mennyiségben keletkezik úgy, hogy a későbbiekben a recirkuláció fenntartható. A szódagyártásban nyolc intermedier képez zárt recirkulációs alrendszer, négy komponens pedig

3. táblázat

Reakció	Hőmérséklet, °C
1. $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000
2. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$	100
3. $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	120
4. $2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{OH}$	60
5. $2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	60
6. $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	200

4. táblázat

	CaCO_3	CaO	CO_2	H_2O	Ca(OH)_2	NH_4Cl	NH_3	CaCl_2	NH_4OH	NaCl	Na_2CO_3	NaHCO_3
1.	-1	1	1									
2.		-1		-1	1							
3.				2	-1	-2	2	1				
4.				-2			-2		2			
5.			-2			2			-2	-2		2
6.			1	1							1	-2
Nettó	-1							1		-2	1	



- : NH_3 recirkulációs kör
- : CO_2 recirkulációs kör (a „karbonát” alakban bevitt és elvett CO_2 -dot nem jelöltük)
- · - : H_2O recirkulációs kör (az oldószerként bevitt, ill. elvett H_2O -t nem jelöltük)

7. ábra. Komponens forgalom a Solvay-féle szódagyártási technológiában

nyitott recirkulációs alrendszerben vesz részt.

A szódagyártásban felhasznált műfogást sok más, a szódagyártástól független kémiai technológiai hálózat kiképzésében is igénybe vették. Ebben az átvitt értelemben beszélünk Solvay-clusterről. Vizsgáljuk meg a Solvay-cluster kialakulásának feltételeit.

Az eredeti Solvay-cluster reakcióit tartalmazó 3. táblázatban feltüntettük minden egyes reakció mellett azt a hőmérsékletet is, amelyen a reakció technológiai szempontból elegendő konverzióval levezethető. A kialakuló konverzió természetesen a termodinamikai (egyensúlyi) lehetőségen kívül még több egyéb vonatkozástól is függ, most egyelőre a termodinamikai vonatkozást tárgyaljuk. Annak ugyanis, hogy egy kémiai reakció technológiai szempontból elegendő konverzióval menjen végbe, az mindenesetre előfeltétele, hogy termodinamikai (egyensúlyi) konverziója kielégítő legyen. Az egyensúlyi konverzió a Solvay-clusterben nem lehet túl kicsiny, mondjuk néhány százalék, mert ez a reakcióelegy költséges szeparálását és ezt követően nagy recirkulációs arányt von maga után. Az igen nagy konverzió megint csak nem kívánatos, mert igen stabil intermedierekre vezet, ami a technológiai hálózat más helyén okozhat zavart. Ököltszabályként el lehet

fogadni, hogy a reakció egyensúlyi állandója legyen $K=1$ körüli érték. Ez esetben ugyanis a standard reakció-szabaddentalpia zérus körül van, mert

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = 0.$$

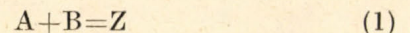
Ezért azt mondhatjuk, hogy egy Solvay-cluster termodinamikailag szükséges feltétele:

$$\Delta G_j^\circ \leq 0 \quad j=1,2,\dots,R,$$

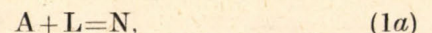
ahol j a Solvay-clusterben szereplő reakciók futó indexe,

R a reakciók száma.

Tekintsünk egyelőre olyan esetet, ahol $R=2$, vagyis a termodinamikailag nem lehetséges



reakciót a következő Solvay-clusterral kerüjük meg



Az 1. reakció termodinamikailag nem lehetséges, mert standard reakció szabaddentalpiája pozitív

$$\Delta G_{(1)}^\circ = G_Z - (G_A + G_B) \cong 0. \quad (2)$$

Az (1a, 1b) Solvay-cluster akkor megvalósítható, ha a reakciók standard reakció szabadentalpiája rendre negatív:

$$\Delta G_{(1a)}^0 = G_N - (G_A + G_L) \leq 0, \quad (2a)$$

$$\Delta G_{(1b)}^0 = (G_Z + G_L) - (G_B + G_N) \leq 0. \quad (2b)$$

Ezekben az egyenletekben G_i az i -edik vegyület standard képződési szabadentalpiáját jelenti.

Rendezzük át az egyenlőtlenségeket:

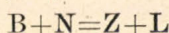
$$G_Z - G_B \geq G_A, \quad (3)$$

$$G_N - G_L \geq G_A, \quad (3a)$$

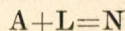
$$G_N - G_L \geq G_Z - G_B. \quad (3b)$$

A 8. ábra azt mutatja, hogy a bal oldalon álló szabadentalpia-különbségek hogyan változnak a hőmérséklettel. A (3b) feltétel T_1 hőmérséklet alatt, a (3a) feltétel viszont T_2 hőmérséklet felett teljesül.

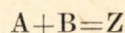
Ez másszóval annyit jelent, hogy a



reakciót T_1 hőmérséklet körül kell levezetni, az

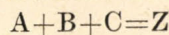


reakciót pedig T_2 hőmérséklet körül, s akkor a Solvay-cluster termodinamikailag lehetséges és kiadja az



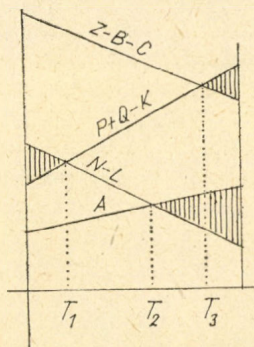
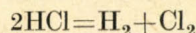
netto reakciót.

Ugyanezt a gondolatmenetet alkalmazzuk most a



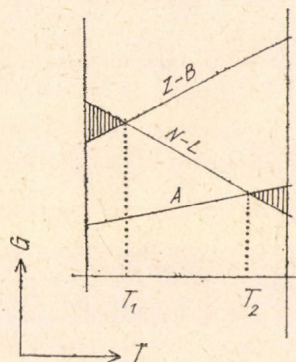
reakcióra, amelyet három reakciót tartalmazó Solvay-clusterral akarunk megvalósítani. A reakciók szokásos és átrendezett alakja az 5. táblázatban olvasható. A szabadentalpia-hőmérséklet függvényeket a rajz mutatja (9. ábra).

Az derül ki általános szabályként, hogy a Solvay-cluster termodinamikailag akkor lehetséges, ha a félreakciók szabadentalpia vonalai metszik egymást: át lehet lépni az egyik vonalról a másikra. Ha az egymást metsző vonalak „collstock” alakja a G vs. T diagramon nem jelenik meg, a szóbanforgó cluster termodinamikailag nem lehetséges. Ilyen esetet mutat a 10. ábra, a

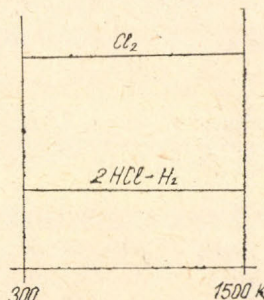


8. ábra. A termodinamikailag megengedett Solvay cluster jellegzetes ábrája a G vs. T diagramon $R=2$ esetén

Reakció	Konvencionális felírás	Átalakított egyenlet
Netto	$A + B + C = Z$	$Z - B - C = A$
1.	$A + L = N$	$N - L = A$
2.	$N + K = L + P + \dot{E}$	$N - L = P + \dot{E} - K = A$
3.	$B + C + P + \dot{E} = K + Z$	$Z - B - C = P + \dot{E} - K = A$

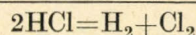
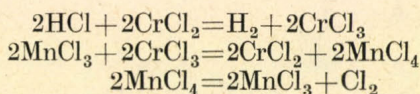


9. ábra. A termodinamikailag megengedett Solvay cluster jellegzetes ábrája a G vs. T diagramon $R=3$ esetén



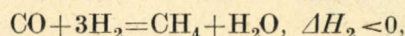
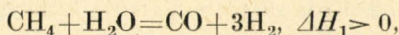
10. ábra. A HCl bomlásának G vs. T diagramja

reakció esetére. A Cl_2 és a $(2\text{HCl} - \text{H}_2)$ vonal nem metszi egymást. Ha találunk további reakciókat és azok az előbbi szabálynak megfelelő termodinamikai viszonyban vannak, akkor kísérletet tehetünk egy Solvay-cluster szintézisére. Ilyen megoldás például a következő:



A kémiai hőszivattyú [4, 5]

Lehet olyan reakció clustert is összeállítani, amelyet zérus netto reakció jellemez. Ilyen például az ún. ÁDÁM—ÉVA rendszer:



ami természetesen azt jelenti, hogy ugyanaz a reakció a két ellenkező irányban két (néhány száz fokkal) eltérő hőmérsékleten megy végbe.

Ez a reakció cluster akkor lehetne kémiai hőszivattyú munkaközege, ha a második — exoterm

— reakció nagyobb hőmérsékleten menne végbe, mint az első (a 3. ábra analógiája alapján). A hőszivattyú követelménye: $T_2 > T_1$. A munkaközeg zárt recirkuláció esetén kiinduló állapotába tér vissza és

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &> 0, \\ \Delta H_1 + \Delta H_2 &= 0, \\ \Delta S_1 + \Delta S_2 &= 0,\end{aligned}$$

ahol H és S rendre standard entalpiát és standard entrópiát jelent.

A cluster reakciók reakció-szabadentalpiája negatív:

$$\begin{aligned}\Delta G_1^0 &= \Delta H_1 - T_1 \Delta S_1 < 0, \\ \Delta G_2^0 &= \Delta H_2 - T_2 \Delta S_2 < 0.\end{aligned}$$

A standard reakció-szabadentalpiák összege is negatív. A fenti két egyenlet összege megfelelő helyettesítésekkel:

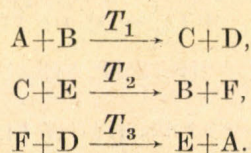
$$\begin{aligned}\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 &= (T_2 - T_1) \Delta S_1 < 0, \\ &= (T_2 - T_1) \frac{(\Delta H_1 - \Delta G_1^0)}{T_1} < 0.\end{aligned}$$

Mive a fentiek szerint

$\Delta G_1^0 < 0$ és $\Delta H_1 > 0$, a $(\Delta H_1 - \Delta G_1^0)/T_1$ tört pozitív, a standard reakció-szabadentalpiák összege csak úgy lehet negatív, ha $T_1 > T_2$, vagyis éppen ellenkező a reláció, mint ahogy a kémiai hőszivattyú számára szükséges lenne.

Ebben semmi meglepő nincsen, ez közvetlenül következik a második főtétel Planck-féle megfogalmazásából, amely tiltja, hogy hő kisebb hőmérsékletű helyről nagyobb hőmérsékletű helyre áramoljék anélkül, hogy ezzel összefüggésben „egyéb változás” is történjék. Ez az „egyéb változás” egy harmadik kémiai reakció lehet.

Az ÁDÁM—ÉVA reakcióra kapott eredmény bármennyire banális, mégis megmutat valamit egy kezelésmódból, amelyet most háromszög reakcióra fogunk alkalmazni. Legyen ez a három reakció:



Már a sztöchiometria azt mutatja, hogy A, B, C, D, E és F zárt recirkulációs hálózat munkaközegét alkotják. Ezt a három reakciót három különböző reaktorban játszhatjuk le és gondoskodunk a reakciótermékek szeparálásáról (amelynek kiviteli módja és energia ráfordítása most ne foglalja el figyelmünket), hogy a szétválasztott komponensek megfelelő párosításában újra reagálhassanak. Legyen $T_1 > T_2$ és $\Delta H_2 > 0$, $\Delta H_1 < 0$, vagyis a 2. reakció endoterm és az 1. exoterm, a 3. pedig olyan, hogy visszavigye a rendszert kiinduló állapotába. Zárt recirkuláció-

ról van szó, amely azt eredményezi, hogy a munkaközeg a T_2 hőmérsékleten felvett hő egy részét $T_1 > T_2$ hőmérsékleten leadja. Ez hőszivattyú hatás. Kérdés, hogy mekkora lesz ΔH_3 és milyen hőmérsékleten kerül forgalomba.

A válasz azon a megfontoláson alapul, hogy zárt recirkulációban a munkaközeg netto állapotváltozása zérus és ezért

$$\begin{aligned}\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 &= 0, \\ \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 &= 0.\end{aligned}$$

A cluster minden reakciójának az alkalmas hőmérsékleten negatív a standard reakció-szabadentalpiája, ezért írhatjuk:

$$\begin{aligned}\Delta G_1^0 &= \Delta H_1 - T_1 \Delta S_1 \leq 0, \\ \Delta G_2^0 &= \Delta H_2 - T_2 \Delta S_2 \leq 0.\end{aligned}$$

Két következtetést vonhatunk le. Az első:

$$\Delta S_2 > 0,$$

ami abból következik, hogy a második reakció endoterm $\Delta H_2 > 0$ és természetesen $T_2 > 0$.

A második következtetés levonása végett adjuk össze a két egyenletet:

$$\begin{aligned}\Delta H_1 + \Delta H_2 - (T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2) &\leq 0 \\ -\Delta H_3 - (T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2) &\leq 0 \\ \Delta H_3 &> -(T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2).\end{aligned}$$

A jobb oldalhoz hozzáadunk és levonunk $T_1 \Delta S_2$ tagot és rendezünk:

$$\Delta H_3 > (T_1 - T_2) \Delta S_2 + T_1 \frac{\Delta H_3}{T_3}.$$

Most kiemeljük ΔH_3 -at:

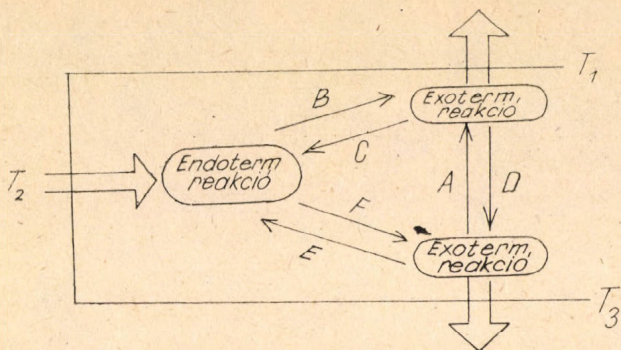
$$\Delta H_3 < \frac{T_3(T_1 - T_2) \Delta S_2}{T_3 - T_1}.$$

A jobb oldalon a számlálóban csupa pozitív mennyiség szerepel, a nevező biztosan negatív és ezért

$$\Delta H_3 < 0$$

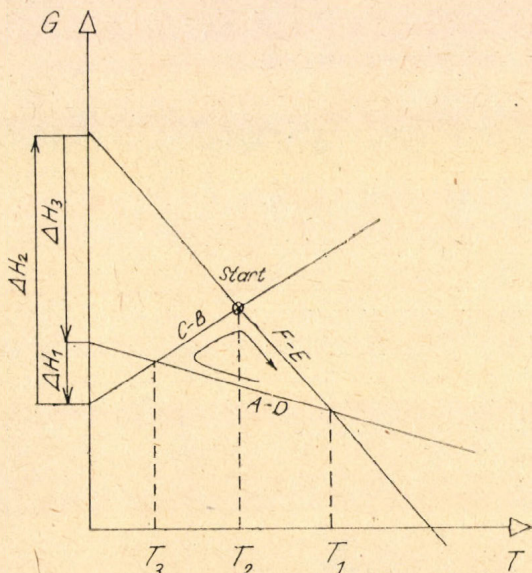
vagyis a harmadik reakció exoterm. Éppen ezt akartuk kimutatni. Ez ugyanis azt jelenti, hogy a második reakció által T_2 hőmérsékleten felvett hőnek csupán egy részét adja le a munkaközeg a $T_1 > T_2$ hőmérsékleten, másik részét a harmadik reakcióban leadja T_3 hőmérsékleten. Ez a hőmérséklet tartozik kisebb lenni mint T_2 , ami a második főtételből közvetlenül következik, hiszen a második főtétel szerint nem lehet olyan zárt recirkulációs alrendszer konstruálni, amely hőt szivattyúz nagyobb hőmérsékletre anélkül, hogy ezzel összefüggésben „egyéb változás” is történjék. Az adott esetben az egyéb változás exoterm reakció révén hőleadás T_2 -nél kisebb hőmérsékleten (11. ábra).

Vizsgáljuk meg, hogy milyen képet mutat a tárgyalt zárt recirkulációra vezető reakció cluster szabadentalpia vs. hőmérséklet diagramban. Most is átirjuk a reakciókat félreakciókkal:

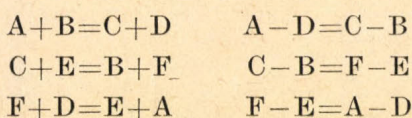


11. ábra. Anyagáramlások és hőmérsékletviszonyok egy $R = 3$ reakcióból álló kémiai hőszivattyú esetén

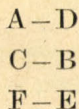
1. reakció: $A + B \xrightarrow{T_1} C + D \quad \Delta H_1 < 0$
2. reakció: $C + E \xrightarrow{T_2} B + F \quad \Delta H_2 > 0 \quad T_1 > T_2 > T_3$
3. reakció: $F + D \xrightarrow{T_3} E + A \quad \Delta H_3 < 0$



12. ábra $R = 3$ reakcióból álló kémiai hőszivattyú konzisztens termodinamikai feltételének ábrázolása a G vs. T diagramon (a reakciókat lásd a 11. ábránál)

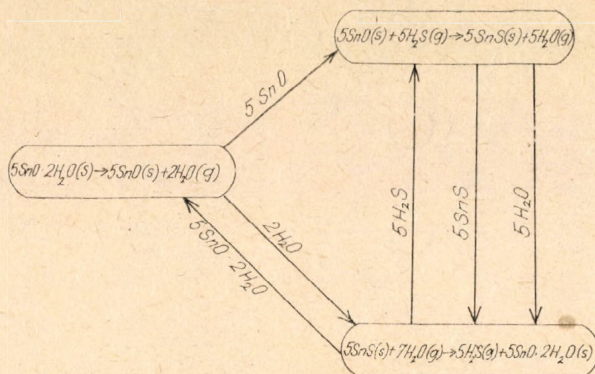
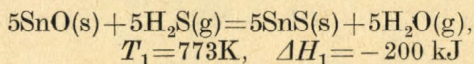


vagyis három félreakcióról van szó, ezek

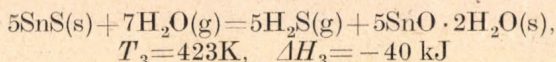
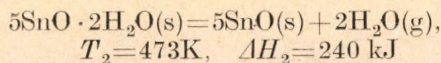


A részletesebb analízis azt mutatja, hogy kémiai hőszivattyú konzisztens termodinamikai feltétele az, hogy a G vs. T diagramban a három félreakció szabadentalpia vonala párosával metsze egymást. A metszéspontok kiadják a három működési hőmérsékletet. A körüjárás iránya az óramutató forgásának felel meg.

Példaképpen reakció clustert mutatunk be, amelyet kémiai hőszivattyú megvalósítására javasoltak (13. ábra):



13. ábra. Egy kémiai hőszivattyú megvalósítására alkalmas reakció cluster



Az ábrából nagyon jól kivehető, hogy a kémiai hőszivattyú gyakorlati kivitele legalább három probléma megoldását igényli:

1. szilárd-gáz reaktor kiképzése,
2. szilárd-gáz szeparátorok és hidraulikus záruk konstrukciója,
3. szilárd anyag szállítása a reaktorok között.

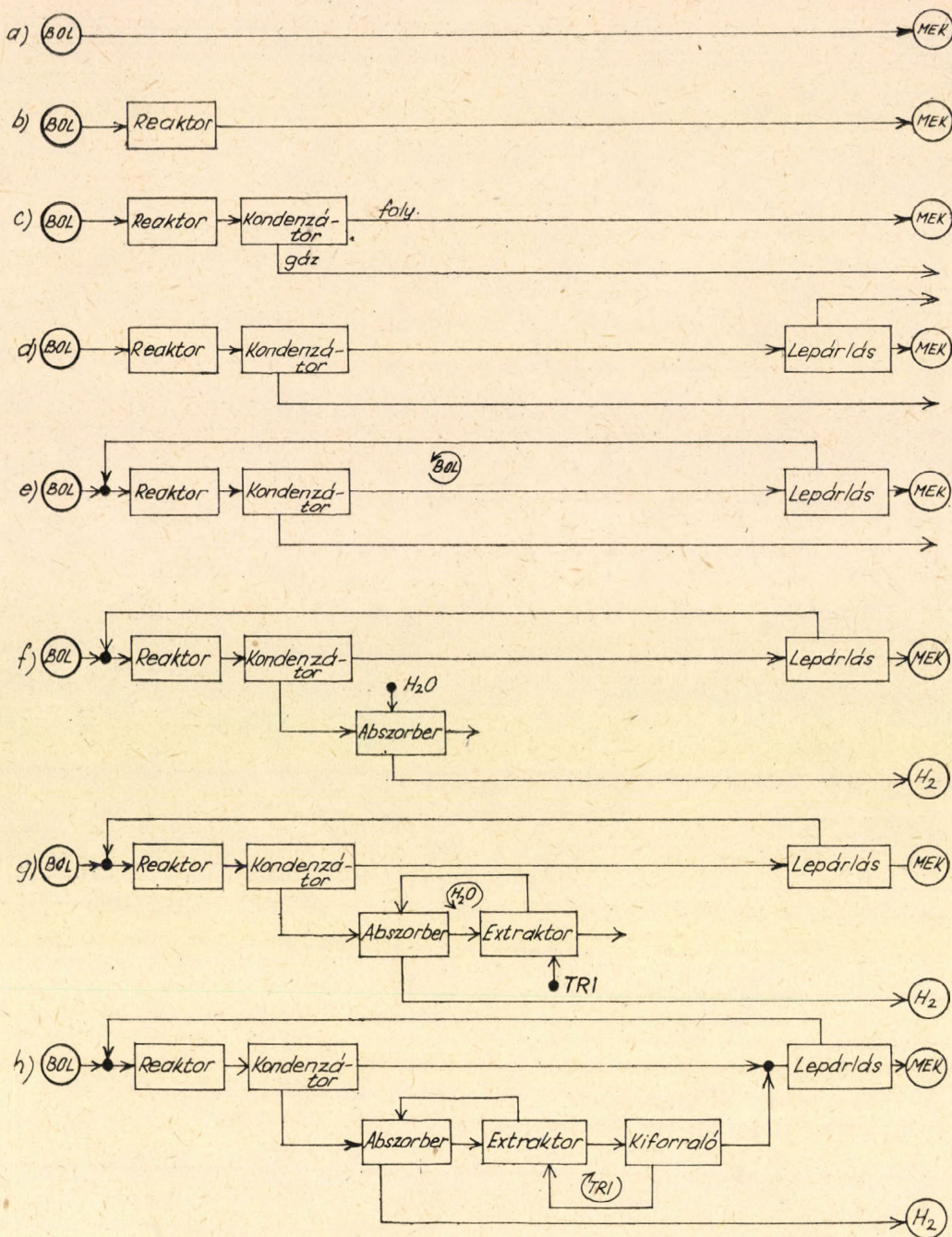
E problémák megoldása után, a kémiai hőszivattyúk beépülhetnek kémiai technológiai hálózatokba zárt recirkulációs alrendszerként olyan esetekben, amelyekben nagy hőmérsékletű áramok közt vetődik fel a hőgazdálkodás igénye.

Recirkuláció és hálózattervezés [6]

Az eddigi példákban — javarészt — tiszta esetekkel foglalkoztunk, olyan hálózatokkal, amelyek vagy zárt vagy nyitott recirkulációs alrendszer tartalmaztak. Most olyan hálózatot tárgyalunk, amelyben mindkét típusú alrendszer előfordul. A tárgyalást ezúttal nem a hálózat-analízis, hanem

— a hálózat szintézis szempontjából vezetjük és — csak az anyagáramok tárgyalására szorítkozunk. A példa: metil-etil-keton (MEK) gyártása butanoltól (BOL) (14. ábra, a).

A MEK előállítás egyetlen gázfázisú katalitikus reakcióval megvalósítható. A butanol katalitikus dehidrogénezésekor hidrogén szakad le (14. ábra, b). A konverzió azonban nem teljes (kinetikai okok miatt), úgy hogy a reaktorból kilépő gáz reagálatlan butanolt és hidrogént is tartalmaz a metil-etil-keton mellett. Nincs olyan elválasztási módszer, amely a reaktor kilépő hőmérsékletén gazdaságosan hatékony lehetne, ezért célszerű a gázt lehűteni. A környezet hőmérsékletére hűtve, két fázis alakul ki (14. ábra, c). A cseppfolyós fázis nem tartalmaz hidrogént. Nincs más hátra, mint a BOL—MEK elegy szétválasztása. Ez minden nehézség nélkül megvalósítható lepárlással. Ezen esetben a hálózatnak nemcsak az előírt minőségű MEK a kibocsátása, hanem melléktermékként megjelenik



14. ábra. A 2-butanolból (BOL) történő metil-etil-keton (MEK) előállítás elvi folyamatábrájának lépésenkénti kialakítása. (A hálózat szintézis során csak az anyagáramokkal törődtünk.)

— a reagálatlan BOL is, valamint
 — a kondenzátorból kilépő gázfázis (14. ábra, d).

Lehetőség van a hálózat fejlesztésére. A BOL visszavezethető a reaktor elé s ezzel egy nyitott recirkuláció jön létre (14. ábra, e).

A gázfázis figyelemre méltó mennyiségben tartalmaz butanolt és metil—etil—ketont. Úgy, hogy ennek a visszanyerésére valamit tenni kell. Elég kézenfekvő, hogy abszorpciót kell beiktatni. A BOL és a MEK jól oldódik vízben, úgyhogy abszorbens-folyadékként vizet választunk. Ez a választás azzal jár, hogy a hidrogént ugyan szeparáltuk a technológiai főáramból, de hidrogén helyett vizet

vittünk bele (14. ábra, f). Mindenesetre három komponensű folyadék elválasztását kell megoldanunk. Két lehetőség van: lepárlás vagy folyadék—folyadék extrakció. Az előbbi azeotrópképződés miatt nem ad éles elválasztást, az utóbbi azzal a hátránnyal jár, hogy újabb munkaközeget viszünk az áramba. Szelektív oldószert keresünk munkaközegenként, a szolvens kiválasztásakor gondolni kellett arra, hogy könnyen elválasztható legyen. A triklóretilén (TRI) a munkaközeg, amely jól oldja a BOL-t és MEK-et (14. ábra, g). Az extrakt kiforralóba kerül, a BOL és MEK keverék pedig lepárlóba.

A műveletek lineáris elrendezése után az a helyzet, hogy a kondenzátorból is a kiforralóból is BOL—MEK elegy távozik, tehát ezeket egyesíteni kell a lepárlás előtt (14. ábra, *h*). Ilyenformán két zárt recirkulációs kört építünk ki: a vízre és a TRI-re, az előbbit az abszorber és az extraktor, az utóbbit az extraktor és a kiforráló között.

Így aztán a technológiai hálózatnak két outputja van, a MEK főtermék és a hidrogén melléktermék.

A hálózatban egy érdekes áramot figyelhetünk meg. Ez a kondenzátorból a lepárló előtti keverőig visz anélkül, hogy bármiféle műveletet tartalmazna. Tehát a kondenzátor és a keverő között a technológiai főáram két párhuzamos ágon halad, a BOL—MEK elegy nagyobb tömege megkerüli az abszorber—extraktor—kiforráló műveleteket. Szokás az ilyen megkerülő kapcsolást by-pass-nak nevezni.

A hálózatot csupán anyagáramlás szempontjából terveztük meg. Az áramok előírt hőmérsékletét hőcserélő műveletekkel állítjuk be. Ezek tervezése a hálózattervezés következő fázisa.

Összefoglalás

A kémiai technológiában a recirkuláció (és a bypass) műfogás, amelyet a hálózat fejlesztésekor alkalmazunk. A hálózatfejlesztés gazdasági célt szolgál és vagy anyaggazdálkodási vagy energia-gazdálkodási értelme van. A gazdálkodás nem feltétlenül takarékoskodást jelent. Recirkulációval — megvalósítható olyan szándékolt átalakítás, amelynek termodinamikai vagy kinetikai korlátja van;

- javítható, valamilyen átalakítás gazdasági hatékonysága, a veszteségek csökkentésével;
- kiiktatható a technológiai hálózat és a környezet között ez utóbbit szennyező-károsító hálózati kibocsátás.

A recirkulációs alrendszerek beillesztése a technológiai hálózatba a vegyészmérnöki tervezés leginkább tapasztalaton és intuíción alapuló mozzanata.

A szerzők azt vizsgálják lehetséges-e ezt a mozzanatot algoritmus segítségével létrehozni.

A kézirat beérkezett: 1982. jún. 8.

JELÖLÉSEK

(1 - α)	konverzió
g	tömegáram, kg/s
G	standard moláris képződési szabadentalpia, J/mol
H	standard moláris entalpia, J/mol
K	kémiai egyensúlyi állandó

q	hőáram, J/s
R	egyetemes gázállandó, J/(mol K)
S	standard moláris entrópia, J/(mol K)
\dot{S}	entrópiaáram, J/(s K)
T	hőmérséklet, K
w	kompresszor-teljesítmény, J/s

IRODALOM

- [1] Пинаев, Г. Ф — Печковский, В. В.: Основы теории химикотехнологических процессов. Изд, школа, Минск, 1973.
- [2] Назнев, М. Ф.: Учение о рециркуляционных процессах химической Технологии, Москва, 1958.
- [3] May: Dror and Rudd, D. F; Chem. Eng. Sci. 31. 59 (1976).
- [4] Fujii, Sh., et al: J. of Chem. Eng. of Japan. 10. 224 (1977).
- [5] Lauerhass, L. N.—Rudd, D. F.: Chem. Eng. Sci. 36. 803 (1981).
- [6] Austin, D. G.—Jeffreys, G. V.: The manufacture of Methyl Ethyl Ketone from 2-Butanol. The Institution of Chemical Engineers, London, 1979.

РЕЗЮМЕ

По мнению авторов, два основных типа рециркуляции существует: замкнутая (напр.: насос теплоты) и открытая (напр.: повторное использование непрореагированного сырья после разделения) рециркуляции. В сложных ХТС оба типа рециркуляции могут встречаться, даже несколько раз. Производство соды по Сольвею является классическим примером замещения термодинамически недопустимой химической реакции серией допустимых реакций, содержащих промежуточные вещества, так называемым кластером Сольвея.

Рециркуляция в химической технологии представляет собой искусственный приём при развитии ХТС. Включение рециркуляционных подсистем в ХТС является шагом синтеза ХТС, основанным прежде всего на опыте и интуиции, что наглядно показывается на примере производства метил-этил-кетона из вторичного бутанола.

SUMMARY

According to the authors' opinion there are two types of recycle: closed-loop recycle (e. g. heat pump) and open-loop recycle (e. g. reusing the unreacted part of a raw material after separation). Both types of recycle might arise in complex chemical process networks. The Solvay soda ash process is the classic example of the replacement of an infeasible reaction by a cluster of feasible reactions involving the closed-cycle use of intermediate chemicals. Recycle is a technique often used in evolutionary development of chemical process networks. Fitting recycle subsystems into the process network is that step of chemical process synthesis which is most based on experience and creativity. The approach is outlined on the example of the manufacture of methyl-ethyl-ketone from 2-butanol.