

INDUSTRIJA TENZIDA U EVROPI

Proizvodnja i potrošnja tenzida u Z. Evropi 2000. iznosila je (kt, računato kao 100% aktivne materije):

	Proizvodnja	Prodaja i interna potrošnja
Anjonski		
LAS	434	338
Alkan-sulfonati	75	72
Alkohol-sulfati	99	86
Alkoholetar-sulfati	305	261
Drugi anjonski	85	75
Ukupno	998	832
Nejonski		
Alkilfenol-etoksilati	116	86
Alkohol-etoksilati	747	645
Drugi etoksilati	160	124
Amino-oksidi	14	13
Drugi nejonski	194	120
Ukupno	1.231	989
Katjonski		
Estri kvaternernih i imidazolinskih soli	151	125
Drugi katjonski	56	41
Ukupno	207	166
Amfoterni		
Betaini	33	31
Imidazolini	5	5
Drugi amfoterni	9	9
Ukupno	47	44
Ukupno tenzidi	2.483	2.031

Svetsko tržište tenzida promenio se u toku poslednjih 10 godina, od dominacije SAD i Evrope u konkurenciju velikih svetskih proizvođača za položaj na tržištu. Karakteristike ovog tržišta su:

- pojava viška kapaciteta, npr. alkohola za deterdžente, kad se iduće godine puste u rad novi kapaciteti od oko 300 kt/god,

- stepen rasta potrošnje u svim oblastima primene je mali, ispod 3% godišnje za deterdžente, tekstil i industriju,

- najveći rast potrošnje je za sredstva za ličnu negu i domaćinstvo, ali oni učestvuju u ukupnoj potrošnji tenzida sa oko 10-20%.

Sa malom zaradom u svim oblastima potrošnje postoje 2 glavna načina za postizanje jakog položaja u svetskoj proizvodnji tenzida. Jedan od njih je usmeravanje na specijalne i razvoj novih, inovativnih proizvoda,

jer u toku poslednje 3 godine većina firmi proizvodi tenzide za koje se smatra da se približava prestanak njihovog korišćenja. Pošto proizvođači tenzida ne mogu sami da postignu razvoj novih proizvoda, jedino realno rešenje je otkup proizvođača specijalnih hemikalija, ali ni najsavremeniji proizvodi ne dovode do velike zarade. Analitičari tržišta predlažu prestanak proizvodnje baznih proizvoda koji često dovode do gubitka u poslovanju usled povećanja cene sirovina i niskih cena finalnih proizvoda. Drugi, mnogo osetljiviji način postizanja položaja na tržištu, je otkup drugih proizvođača uz postizanje maksimalne efikasnosti proizvodnje. Ovde postoji i mogućnost većeg angažovanja u oblasti proizvoda široke potrošnje, u kojoj je integracija preduzeća sve značajniji faktor, ili snabdevanje jeftinim sirovinama.

Firme koriste oba ova načina iako su, do sada, integracija i otkup relativno malo doprineli smanjenju broja proizvođača. Mogući su dalje integracije i otkupi, pri čemu se predviđa veća aktivnost u Evropi, gde ova proizvodna grana nije tako konsolidovana kao u SAD, a koja je i 2000. bila centar promena. U periodu 1997-2000. izvršeno je ukupno 35 većih transakcija od kojih 9 imaju globalni značaj, 8 na evropskom, 6 na SAD, 2 na azijskom i 10 na drugim regionalnim tržištima. Ova aktivnost se izmenila u prethodnom periodu uključivanjem mnogo većih firmi, koje se trude da steknu neophodne strateške uslove za globalnu proizvodnju i snabdevanje potrošača, te će se navesti nekoliko primera.

Nemačka elektroenergetska grupa RWE-DEA smanjila je svoje poslovanje sa deterdžentima prodajom 2001. svog hemijskog sektora "Condea" južno-afričkom proizvođaču tečnih goriva i hemikalija "Sasol", uključujući proizvodnju LAB-a, masnih alkohola, vrlo čistih rastvarača i tenzida na bazi petrohemijskih. "Sasol" teži povećanju svoje proizvodnje alkohola za deterdžente, "Condea" se dobro uklapa u njegove planove, a predviđa se sinergetsko sniženje troškova od oko 150 mil. evra povećanjem efikasnosti proizvodnje.

Nemačke firme "Degussa-Hüls" i "SKW Trostberg" su se 2001. zvanično integrisale u novu firmu "Degussa", ali se "SKW Trostberg" prethodno integrisao sa proizvođačem tenzida firmom "Th. Goldschmidt". Međutim, "Hüls" je 1998. prodao svoje poslovanje sa tenzidima firmi

RWE-DEA i ono je postalo deo "Condea"-e.

"Dow Chemical" je otkupom "Union Carbide"-a dobio 6 postrojenja za etilen-oksidi i etilen-glikol, te je njegov ukupni svetski kapacitet za proizvodnju etilen-oksida dostigao 2,9 Mt/god.

Američka firma "Hunstman", relativno nov učesnik na tržištu tenzida otkupila je 2001. od francuske firme "Rhodia" evropsko poslovanje sa tenzidima firme "Albright & Wilson", a predviđa dalje otkupe radi ojačanja svog položaja na evropskom tržištu. "Huntsman" je ranije otkupljivao postojeće proizvode široke potrošnje, radi poboljšanja njihove efikasnosti, i nije se bavio razvojem novih specijalnih proizvoda a smatra da su proizvodi malog obima proizvodnje, a visoke vrednosti najbolji put za profitabilnost te navodi da postoji konstantna potreba za inovacijama.

Američki proizvođač specijalnih hemikalija "Stepan" ojačao je krajem 2001. svoje poslovanje u Evropi otkupom britanske firme "Manro Performance Chemicals" koja proizvodi tenzide, a specijalizovana je za anjonske tenzije, hidrotrope i kisele katalizatore; pored toga, "Stepan" je takođe otkupio poslovanje sa sulfatom i sulfonatom firme "Ackros Chemicals".

Nemačka grupacija "Henkel" odvojila je 1999. u posebnu firmu svoj sektor industrijskih hemikalija "Cognis" i krajem 2001. prodala ga zajedničkom preduzeću 2 britanske investicione firme; prodaju je odobrila Evropska komisija.

Pored integracije i prodaje, firme povećavaju svoje kapacitete, uglavnom u Aziji. Tako npr. holandska firma "Akzo Nobel" ulaže 23 mil. evra u postrojenje za katjonske tenzide u Singapuru, koje treba da se završi 2003, a daljih 6,5 mil. evra u povećanje kapaciteta za frakcionu destilaciju u Maleziji i 5 mil. evra u povećanje kapaciteta za industrijske deterdžente u zajedničkom preduzeću sa japanskom firmom "Lion". Firma navodi da je to početak njene ekspanzije tenzida u Aziji, sa krajnjim ciljem da ova proizvodnja dostigne isti nivo kao u Evropi i SAD.

U oblasti sirovine npr. BASF povećava svoj kapacitet za proizvodnju etilen-oksida u Antverpenu, koje treba da se završi do kraja 2001, čime će njegov ukupni kapacitet dostići 420 kt/god, a "Shell" povećava kapacitet svog postrojenja alkohola za deterdžente u SAD.

RAZVOJ KOMPANIJE "SOLVAY"

Belgijska kompanija "Solvay", koju je 1864. osnovao istoimeni pronalazač procesa za proizvodnju natrijum-karbonata, danas je po vrednosti prodaje na 20. mestu hemijskih firmi u svetu, jedna od najvećih industrijskih preduzeća u Belgiji i vodeći je svetski proizvođač natrijum-karbonata, vodonik-peroksida i PVC-a, u Evropi natrijum-hidroksida i kuhinjske soli i među prvih 3-4 za skoro sve svoje hemijske proizvode. "Solvay" je "hibridna" kompanija sa 32.000 zaposlenih i 4 proizvodna sektora, od kojih svaki doprinosi usvojenoj strategiji kompanije, tako da se ne predviđa njihovo odvajanje ili prodaja, već se naglasak stavlja na 3 glavna cilja: vodeći položaj određenih proizvoda, proizvodnja specijalnih hemikalija i porast proizvodnje farmaceutskih proizvoda. U ukupnoj prodaji 2000. od 8,8 mlrd. evra učestovali su pojedini sektori (sa glavnim proizvodima (%): hemikalije 30 (natrijum-karbonat, vodonik-peroksid, persoli, fluorni proizvodi, barijum i stroncijum karbonati, kuhinjska so), polimerni proizvodi 34 (PEVG, PVC, inženjerski polimeri), farmaceutski proizvodi 17 (gastroenterološki, psihijatrijski, kardiološki preparati) i prerada 19 (cisterne za gorivo, cevi i priborice od PEVG, vodootporne i medicinske folije, dekorativni adhezivi).

U oblasti polimera "Solvay" je od tradicionalnih proizvoda, kao proizvođač hlor, najpre počeo sa PVC-om i kasnije proširio proizvodnju na poliolefine, posebno PEVG, specijalne polimere i njihovu preradu. Krajem 2001. ugovorio je sa britanskom kompanijom BP veliku međusobnu transakciju polimernih proizvoda, koju je odobrila Evropska komisija. Za proizvodnju PEVG u Evropi i Americi osnovano je zajedničko preduzeće "BP Solvay Polyethylene" sa kombinovanom prodajom od oko 2 mlrd. evra a, pored toga, izvršena je razmena poslovanja u kojoj "Solvay" preuzima od BP proizvodnju inženjerskih polimera, a BP od "Solvay"-a njegovo globalno poslovanje sa PP. U razmenu su uključeni i povećani kapaciteti polifenil- i polietar-sulfona BP u SAD za 40 odn. 15%, izgrađeni 2001; ovi polimeri se koriste u avionskoj, farmaceutskoj, automobilskoj i elektronskoj industriji. Ova razmena će znatno povećati proizvodnju inženjerskih polimera "Solvay"-a (poliviniliden-fluorid i -hlorid, poliarilamidi) sa očekivanom prodajom od oko 960 mil. evra, dok će BP povećati

svoj svetski kapacitet za PP na 3,1 Mt/god u 9 proizvodnih postrojenja u Evropi i SAD. "Solvay" je takođe sa BASF-om osnovao zajedničko preduzeće za PVC, koji donosi veću zaradu od poliolefina, a razmatra i druge mogućnosti. Filijala "Solvay Fluor" otkupila je italijansku firmu za proizvodnju fluornih hemikalija "Ausimont", zajedničko preduzeće italijanske firme "Montedison" i jedne evropske investicione firme. Ovim otkupom, po vrednosti najvećim do sada, firma procenjuje da će povećati prodaju specijalnih fluornih hemikalija na 900 mil. evra i postati jedan od vodećih svetskih proizvođača fluoro-hemikalija i fluoropolimera. U oblasti proizvodnje specijalnih polimernih proizvoda, sa francuskom firmom "Plastic Omnium" osnovano je zajedničko preduzeće "Energy Automotive Systems" koje je vodeći svetski proizvođač sistema za razvođenje goriva u vozilima sa očekivanom prodajom od preko 1 mlrd. evra u 2001.

Otkupom nemačke firme "Kali Chemie", zbog njenog postrojenja za natrijum-karbonat, "Solvay" se uključio i u farmaceutsko poslovanje, jer su u "Kali Chemie" vršena istraživanja gastrointestinalnih lekova i hormona, koje je "Solvay" nastavio i proširio. U ovoj oblasti "Solvay" povećava svoje poslovanje sa peptidima u SAD, gde je osnovao firmu "Peptisynthia", koja je počela sa radom krajem 2001. a baviće se razvojinim istraživanjem i proizvodnjom.

U tradicionalnoj proizvodnji kuhinjske soli "Solvay" je, sa učešćem od 38%, osnovao zajedničko preduzeće ESKO (European Salt Company) sa nemačkom firmom "Kali und Salz", vodećim evropskim proizvođačem soli, koja takođe proizvodi veštačka đubriva i servisira otpadne proizvode. Predviđa se da će ESKO proizvoditi preko 5 Mt/god kuhinjske soli, imati godišnji promet oko 300 mil. evra i 1300 zaposlenih u 6 evropskih zemalja; ovu integraciju treba da odobri odgovarajuća ustanova EU.

Istraživanje i razvoj su prioritetni u "Solvay"-u za njegov hemijski i polimerni, a posebno farmaceutski sektor; istraživački centri postoje u Holandiji, Nemačkoj, SAD i Japanu. Jedan od ciljeva istraživanja je ubrzati razvoj novih lekova i, na najefikasniji način, koristiti biotehnoški dobijene supstance, čiji se broj brzo povećava, poboljšati efikasnost kliničkih proba i ostvariti bolju saradnju sa specijalizovanim organizacijama za klinička istraživanja.

Evropa je glavno tržište kompanije, u ukupnoj prodaji učestvuju (%): Evropa 60, SAD 25, ostale države u Americi 10 i azijsko-pacifička oblast 4. Posebno je za kompaniju interesantna Istočna Evropa, zbog mineralnog bogatstva, velikog broja potencijalnih potrošača i energetskih izvora npr. zemnog gasa, te je bila jedna od prvih evropskih firmi koja se vratila u ovu oblast posle početka tranzicije. Među prvim potezima su bili: preuzimanje njene bivše fabrike u istočnoj Nemačkoj, koja je bila nacionalizovana, investiranje u industriju sode u Bugarskoj i osnivanje zajedničkog preduzeća za proizvodnju 15 kt/god PVC-a "Solmir" u Rusiji, gde predstavlja prvog zapadno-evropskog proizvođača PVC-a sa većinskim vlasništvom.

PROMENE U KOMPANIJI "SHELL"

Kao deo predloga osnivanja zajedničkog preduzeća za rafinerije nafte u Nemačkoj, "Shell" je otkupio 51% imovinskog učešća u petrohemijskom sektoru nemačke kompanije RWE-DEA, sa opcijom otkupa ostalog dela pre 2004, uključujući i etilenski kreker od 500 kt/god u Wesselingu (Nemačka); "Shell" već ima učešće od 50% u drugom krekeru u Wesselingu preko firme "Basell"-a, svog zajedničkog preduzeća za poliolefine sa BASF-om. RWE-DEA praktično prestaje sa hemijskom proizvodnjom, jer je svoju hemijsku firmu "Condea" prodala 2001. južno-afričkoj firmi "Sasol". U 2001. došlo je u "Shellu" u odnosu na 2000. do pada prometa i zarada, pri čemu je on bio manji u celoj kompaniji, 7% odn. 9%, i mnogo veći u sektoru hemikalija, 138% odn. 74%, a ublažen je zahvaljujući prodaji i prestanku rada u toku poslednje 3 godine 40% hemijskih proizvoda. Tako je npr. učešće u proizvodnji polimera znatno smanjeno, ali ne postoji plan prodaje učešća u "Basellu", koja je jedan od gubitnika, već rad na postizanju njene prihvatljive rentabilnosti. S druge strane, "Shell Chemical" predviđa ulaganja od 800 mil. evra godišnje u hemijsko poslovanje, i 0,5-1,0 mlrd. evra u toku sledećih 5 godina za obnovljivu energiju, uključujući korišćenje vodonika, solarnu i energiju vetra. Nedavno je objavljeno da "Shell Solar" predviđa otkup potpunog vlasništva u zajedničkom preduzeću za fotogalvansku proizvodnju sa nemačkim firmama "Siemens" i "E.ON.Energie", čime bi na svetskom tržištu ovih proizvoda postigao učešće od 15%.

MIKROINŽENJERSTVO U HEMIJSKOJ PROCESNOJ INDUSTRIJI

Kao što je poznato, postoji izrazita ekonomičnost masovne proizvodnje, koja je npr. dovela do izgradnje mega-postrojenja u naftnoj i petrohemijskoj industriji, ali kad se postigne ekonomičnost i amortizacija počne opadati, proizvođači moraju da budu sposobni primeniti principe i uređaje mikroinženjeringa, ne samo da svoje operacije učine malim nego "racionalnijim". Minijaturni uređaji, kao reaktori, izmenjivači toplote, statičke mešalice i druge komponente postrojenja, mogu se proizvoditi milimetarskih veličina sa utisnutim mikrometarskim porama i kanalima. Aparati ovako malih veličina su efikasniji za prenos mase i energije, što dovodi do veće selektivnosti i prinosa hemijskih procesa, a predstavljaju najveći napredak u oblastima gde je veličina opreme od ključnog značaja. Oni će omogućiti konstrukciju minijaturnih hemijskih postrojenja, potpuno bezbednih za rad u eksplozivnim i opasnim uslovima, u kojima se ne mogu koristiti uobičajena postrojenja i oprema, što omogućuje razvoj novih metoda sinteze i izvođenja procesa koji se inače ne mogu izvesti ili uopšte nisu poznati.

Na funkcionisanje većine mikroreaktorskih utiču, kao i kod velikih sistema, fizički, hemijski i, u nekim slučajevima, biološki procesi, koje je teško odrediti uobičajenim eksperimentalnim metodama. Projektovanje ovih sistema bilo je, tradicionalno, zasnovano na intuiciji istraživača i skupoj eksperimentalnoj metodi probe-i-greške, ali primena metoda savremene multifazne simulacije može da skрати trajanje razvoja od više meseci ili čak godina, često na samo nekoliko nedelja. Usled malih dimenzija aparata moraju se uzeti u obzir mnogi fenomeni kao što su površinski, elektrokinetički i termički efekti, električna polja i hemijska kinetika različitih supstanci. Svi ovi fenomeni se uključuju u kompleksne programe simulacija, koji se koriste za razvoj "virtuelnih prototipova" mikrouređaja. Tako je npr. firma "CFD Research" razvila multi-veličinski, multi-fizički kompjuterski program za projektovanje biomikrofluidnih i mikroreakcijskih sistema, koji je korišćen za projektovanje mikrofluidnih DNA-čipova, polimerizacionih lančanih reakcija i elektrohemijskih monitora glukoze. Institut "DECHEMA" razvio je kompjuterski program za predviđanje potencijalne primene mikroreak-

tora za određene sinteze. Program se sastoji iz 2 dela: konsultativnog, u kojem se koriste procesno-inženjerski parametri, algoritmi i uprošćeni model mikroreaktora da bi se predvidela njegova izvodljivost, i verifikacionog, za detaljne informacije o mogućoj efikasnosti. Prvi deo programa ispitan je za 2 reakcije: sintezi ftalnog anhidrida iz o-kislena i direktnoj oksidaciji etilena u etilen-oksidi.

Mikrouređaji za razvojna istraživanja se proizvode kako klasičnim metodama, npr. hemijskim nagrivanjem ili dejstvom plazme, tako i mehaničkom ili laserskom obradom, optičkom litografijom, fotopolimerizacijom itd. a smatra se da već postoji ekonomski-povoljna baza za njihovu masovnu proizvodnju. Institut za mikro-tehnologiju iz Mainza (Nemačka) može npr. da proizvede 100-1000 pločica u minuti, uz korišćenje mikro-obrade radi dobijanja željene strukture kanala, i potom složi izbrzdane pločice u određeni uređaj npr. izmenjivač toplote. Mikro-injekciono livenje se koristi za brzu izradu prototipova komponenata uređaja, a nemačka firma za preradu polimernih proizvoda "Battenfeld" prodaje mašine za mikro-injekciono livenje. Razvoj mikroproizvodnje takođe je omogućio izradu uređaja od različitih materijala: stakla, silicijum-dioksida, inženjerskih polimera, nerđajućeg čelika, negvođenih metala itd. Istraživački centar Karlsruhe (Nemačka) kombinuje mikro-stereolitografiju sa brzim razvojem proizvoda injekcionim livenjem na niskom pritisku (toplo livenje) za proizvodnju mikroreaktora od keramike, otpornih na visoke temperature i korozivnu sredinu.

Od početka primene mikroreaktora 1995. stalno se povećava broj hemijskih reakcija i fizičkih promena izvedenih u minijaturi od kojih će neke biti navedene:

- istraživački centar Karlsruhe raspolaže modularnim mikroreaktorskim sistemom od aluminijum-trioksida, za kontinualno izvođenje heterogenih katalitičkih reakcija u gasnoj fazi na temperaturama do 1000°; izmenjivi nosači katalizatora mogu se brzo zameniti radi izbora katalizatora, a drugi raspoloživi konstrukcioni materijali su ZrO₂, BaTiO₃, Al₂O₃/TiN i hidroksiapatit,

- mikroreaktori mogu da olakšaju korišćenje udaljenih ležišta zemnog gasa njegovom likvefakcijom ili dobijanjem tečnih goriva; postoji takođe potencijalna mogućnost intenziviranja likvefakcije zemnog gasa iz

naftnih ležišta, jer 95% nafte ne sa drži dovoljno zemnog gasa za ekonomično korišćenje uobičajene tehnologije, te se on najčešće spaljuje na baklji,

- u rafinerijama nafte i petrohemijskim postrojenjima mikroreaktori mogu da poboljšaju korišćenje dovedenih sirovina i proizvoda, kao i da povećaju integraciju procesa,

- oksidacija amonijaka u NO na platinskom katalizatoru, izvodi se u monolitnom platinskom reaktoru dužine 9 mm sa 49 kanala prečnika 500 μm; postižu se znatno veće brzine reakcije od uobičajenog reaktora sa punjenjem, a neuniformno hlađenje egzotermne reakcije smanjuje temperaturne gradijente i pojavu vrelih mesta,

- reakcija vodenog gasa i izdvajanje vodonika, izvodi se u četvorodelnom uređaju, u kojem dolazi do mešanja isparenog metanola i vode, reforminga sa Cu-ZnO₂ katalizatora na 250°, i reakcije vodenog gasa kroz mikromembranu od Pd i Cu-katalizatorom na nosaču na 280°,

- direktna, kontrolisana (umesno eksplozivne) reakcija kiseonika i vodonika u vodonik-peroksid, čija se potrošnja povećava za beljenje celuloze i hartije i proizvodnju propilen-oksida,

- dehidrogenovanje propana sa Pt-katalizatorom, izvodi se u koaksijalnom cevnom reaktoru sa membranom od Pd/Ag koja razdvaja unutrašnju i spoljnu cev, od kojih spoljna sadrži sloj katalizatora (Pt/Sn na Al₂O₃) prečnika 3-10 μm, a dobijeni vodonik se kontinualno uklanja difuzijom kroz membranu do unutrašnje cevi čime se ravnoteža pomera nadesno; pad pritiska kroz katalizator je 1/5 onog za reaktor sa punjenjem, stvaranje koksa se eliminiše periodičnim pomeranjem reakcije između 2 zone i regeneracijom katalizatora spaljivanjem,

- za elektrohemijsku parcijalnu oksidaciju etanola u acetaldehid primenjen je kontrolisani periodični proces koji se u mikroreaktorima može, a uobičajenim reaktorima ne može izvesti, jer se sa elektrohemijskom ćelijom postiže 98%-na selektivnost za 10 s, ali tada CO dovodi do inhibicije katalizatora. Razvijen je postupak za kontinualno izvođenje reakcije, sa prinosom od 100%, u kojem se umesto elektrohemijske ćelije sa makroskopskim elektrodama koristi ćelija izrađena od velikog broja tanko sečenih, poroznih anoda razdvojenih tankim slojevima izolatora;

korišćenjem neuniformnog napona struje u mikoreaktoru se postižu naimenično čišćenje (desorpcija) i deaktivacija katalizatora (adsorpcija),

– direktno fluorovanje aromatičnih jedinjenja izvodi u 3 trouglasta kanala, svaki dužine 2 cm, širine 400 μm i dubine 280 μm , izrađenih od SiO_2 sa poklopcem od Pirex-stakla, a interni zidovi su obloženi niklom radi sprečavanja korozije; dok se uobičajeni postupci izvode u nekoliko stupnjeva na niskoj temperaturi, mikro-proces se izvodi na sobnoj temperaturi, bez hlađenja, i za monofluorovanje se postižu 80%–na konverzija i 30%–na selektivnost,

– direktno fluorovanje toluena izvodi se u reaktoru sa padajućim filmom, koji se sastoji od reakcione ploče 88 x 46 mm, debljine 1,5 mm sa 64 mikro-kanala urezanih sa jedne strane, povezanim sa mikro-izmenjivačem toplote; fluorovanje se vrši u jednom stupnju, a specifična međufazna površina dostiže 20.000 m^2/m^3 , približno za red veličine veća od uobičajenih uređaja sa dodirnom površinom,

– selektivna oksidacija 1-butena u maleinski anhidrid izvodi se u naslaganim mikro-strukturnim komadima sa pravougaonim kanalima prečnika 80–400 μm , koji su katalitički aktivirani impregnacijom pora katalizatorom i kalcinacijom; postiže se 82%–na konverzija i 33%–na selektivnost a prinosi po zapreminskom vremenu su 5–struko povećani u odnosu na reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora,

– parcijalna oksidacija izoprena u citrakonski anhidrid izvodi se u mikro-kanalnom reaktoru, u kome su kanali obloženi katalizatorom (3 razna, uključujući vanadijum-oksidi); postiže se skoro 100%–na konverzija sa 25%–nom selektivnošću za anhidrid umesto 30%–ne selektivnosti u cevnom reaktoru, u kojem dolazi do pojave vrelih mesta koji se ne javljaju u mikro-reaktoru,

– fotohemijska reakcija benzenofenona i izopropanola u pinakol izvodi se u talasastim kanalima od 500 μm u komadima od SiO_2 sa poklopcem od Pyrex-stakla i ugrađenim detektorom za UV-spektroskopiju; postiže se 60%–na konverzija, a za razliku od uobičajenih reaktora ne dolazi do kristalizacije na staklenim otvorima koje je neophodno stalno čistiti,

– proizvodnja vodonika parnim reformingom iz simuliranog dizela izvodi se u mikrokanalnom reaktoru od nerđajućeg čelika i keramike, u kojem 4 sloja vrše zagrevanje, mešanje goriva, razmenu toplote i katalitički reforming; u eksperimentu je preko 70% vodonika kontinualno

proizvedeno u toku 65 h, a u toku je razvoj membranske separacije radi dobijanja vodonika za gorivu ćeliju,

– u integrisanoj preradi goriva i gorivoj ćeliji mikrokanalni uređaj konvertuje tečno gorivo u vodonik, a sastoji se od reaktora za reforming i za sagorevanje, zapremine nekoliko mm^3 i izmenjivača toplote; postignuta je 100% – na konverzija butana na 600° i trajanja kontakta od 25–35 ms, a sintezni gas iz reformera sadrži 4–20% CO , čiji se sadržaj reaktorom za konverziju vodenog gasa može smanjiti na 1%,

– dobijanje vode kontrolisanom oksidacijom vodonika izvodi se u modularnom sistemu sastavljenom od mikro-mešača, katalitičkog mikro-reaktora (Pt na Al_2O_3) sa kanalima za reakciju i hlađenje i mikro-izmenjivača toplote; rešenje je razvijeno radi korišćenja otpadnog vodonika za dobijanje vode u vasion-skim letilicama i na 40–50° dobijena je stehiometrijska količina sveže vode ovom, inače, eksplozivnom reakcijom,

– pored elektrohemijskih, termičke i fotohemijske reakcije mogu se izvesti racionalnije kontrolisanim periodičkim izvođenjem; razvijen je novi mikro-reaktor sa brzim promenama temperaturnog ciklusa koji može da menja temperaturu gasne struje za 100 K u toku 2 s, za razliku od nekoliko minuta u fluidizovanom sloju, te se planira integracija katalizatora u reaktor za izvođenje heterogenih katalitičkih reakcija u gasnoj fazi.

Kao jedna od fizičkih promena navedeno je dobijanje emulzije ulje-u-vodi koja se izvodi u komadu od Si prečnika oko 10 cm, sa 10.000 kanala dužine 200 i prečnika 20 μm ; mikro-uređaj može da proizvede 6,5 ml/h stabilne emulzije potiskivanjem sojinog ulja kroz kanale pod pritiskom od preko 1,8 kPa, čime u vodenom fazi nastaju mikrooptičke veličine 32,5 $\mu\text{m} \pm 1,5\%$.

Dok je dosadašnji razvoj mikro-reaktora bio prvenstveno usmeren na povećanje efikasnosti hemijskih procesa, sledeća faza će verovatno biti razvoj radi poboljšanja njihove kontrole. Mikroinženjerstvo će revolucionisati hemijsku procesnu industriju na isti način kao što je mikroelektronika transformisala informatiku, i kao što su inovacije skoro godišnje udvostručavale brzinu kompjutera, slična brza promena karakterisaće hemijsku preradu.

NOVI POSTUPAK ZA DOBIJANJE HCl I NaOH

Nemačka firma "SGL Acotec" razvila je jednostupni elektrodijalzni postupak za simultanu proizvodnju

vrlo čiste sone kiseline i natrijum-hidroksida. Sona kiseline se normalno proizvodi reakcijom vodonika i hlora kojom nastaje hlorovodonik, a ovaj se potom rastvara u vodi, a hlor obično elektrolizom soli pri čemu takođe nastaju i vodonik. Novi postupak je posebno pogodan za firme koje troše male količine sone kiseline (bez hlora) i NaOH. U postupku se za potrošnju vodonika koristi anoda u četvorodielnom elektrodijalznom sklopu koji radi na oko 4,05 V i gustinom struje od preko 3 kA/m^2 . U jedan deo elektrodijalznog sklopa se dovodi rastvor NaCl, voda reaguje na katodi stvarajući NaOH i vodonik, koji se potom izdvaja iz kastičnog rastvora i odlazi na anodu gde se oksidiše u H^+ i reaguje sa Cl^- stvarajući HCl. Toplota egzotermne reakcije se koristi za koncentrisanje HCl u vakuum-uparivaču do najmanje 33 mas.% HCl. Proces je ispitan u pilot-postrojenju sa površinom aktivne membrane od 0,35 m^2 , a za postrojenje sa membranom od 1 m^2 , koje proizvodi 6,7 kg/h 33%–ne sone kiseline i 10 kg/h NaOH, potrebno je oko 12 kW. SGL prodaje postupak za kapacitet od 2 t/dan HCl.

PROIZVODNJA FINOG PRAHA AKTIVNIH SUPSTANCI

Japanska firma "Mitsubishi Kakai Kaisha" razvila je postupak za proizvodnju hemijskih aktivnih supstanci za farmaceutske proizvode u obliku finog praha, što je često teško postići jer su one amorfne i teško se rafinišu kristalizacijom. U postupku se hemikalije rastvaraju u superkritičnom CO_2 i rastvor prska u sud pod atmosferskim pritiskom, gde se brzo stvaraju čestice prečnika 0,1–10 μm , koje se sakupljaju u ciklonu sa vrećastim filtrom. Firma proizvodi uređaj za proizvodnju kapaciteta 50 l u kojem se može proizvesti "nekoliko kg/h" finog, amorfno praha.

MATERIJAL VELIKE ELEKTROPROVODLJIVOSTI

Na Univerzitetu nauka u Tokiju razvijeni su anizotropni materijali vrlo velike elektroprovodljivosti, za koje se predviđa mogućnost razvoja novih termoelektričnih elemenata za konverziju termičke u električnu energiju. Mikrocevi prečnika 500 μm od polipirola proizvedene su elektrolitičkom polimerizacijom pirola u vodenom rastvoru, koji je sadržavao i natrijumovu so p-toluen-sulfonata, u toku 2 h na 800 mV u atmosferi azota. Provodljivost mikrocevi iznosi 500 S/cm duž osi, ali je provodljivost površine pod pravim uglom prema osi samo hiljaditi ili milioniti deo, te proizvod predstavlja anizotropni materijal sa najvećom poznatom provodljivošću.

REAKTOR SA OBRTNIM DISKOM

U koncepciji intenzifikacije procesa naglašen je značaj hidrodinamičke reakcione smeše, u kojoj se proces izvodi, i zaključeno da njeno poboljšanje smanjuje potrebnu veličinu reaktora. Neophodna za dalji razvoj hemijske industrije, procesi intenzifikacijom postaju energetski efikasniji, ekološki povoljniji i bezbedniji, a, pored toga, mogu da ispune zahteve kupaca. U budućnosti, to može drastično da izmeni postupke za proizvodnju hemikalija, uključujući mnoge lekove i proizvode široke potrošnje. Neki istraživači smatraju da je razvoj reaktora sa obrtnim diskom (ROD) jedno od najznačajnijih mogućnosti intenzifikacije.

Rad na intenzifikaciji procesa počeo je 80-tih godina u britanskoj kompaniji ICI, i na osnovu tog rada, na Univerzitetu Newcastle razvijen je 1991. ultra-kompaktni uređaj za rotacionu destilaciju. Prva njegova ozbiljna primena bila je u Kini, gde uređaj vrši deaeraciju ogromnih količina vode korišćene za dobijanje nafte iz podzemskih ležišta, a američka kompanija "Dow" postavila je 2001. prvi veći uređaj u postrojenju za proizvodnju HOCl. Paralelno sa ovim razvojem, u američkoj firmi "Eastman Kodak" ispitivani su isparavanje tankog filma slane vode na gornjoj površini obrtnog diska i kondenzacija vodene pare na donjoj, što je dovelo do izgradnje pilot-postrojenja sa više diskova za prečišćavanje vode. Ovim istraživanjima otkrivene su 2. ključne karakteristike: da se korišćenjem obrtnog diska mogu značajno povećati prenos mase i toplote reakcija u tečnoj fazi.

Ubrzo je na Univerzitetu Newcastle počela realizacija ovih rezultata kao osnove za razvoj novog tipa reaktora sa rebrastim pokretnim diskom i internim zagrevanjem ili hlađenjem (ROD) i ispitivanje njegove potencijalne primene za više polimerizacionih i drugih procesa. Radeći u laboratoriji sa uređajem često veličine pilot-postrojenja, najpre je ispitivana sinteza poliestra, izuzetno značajnog industrijskog polimera. U poređenju sa gigantskim postrojenjem, kakvo se obično koristi u industriji, ROD liči skoro na igračku sa diskom u centru, koji se često obrće stotinama ob/s, dok reaktanti brzo reaguju i sa proizvodima se skidaju sa njega; talasi nastali usled rebraste površine diska još više poboljšavaju mešanje poremećajem toka reakcione smeše.

Industrija je na početku bila skeptična, jer se za proizvodnju normalno koriste veliki šaržni reaktori, iako se pri njihovoj upotrebi javljaju problemi, kao što su spora i nejednaka reakcija u pojedinim delovima šar-

že. Sinteza poliestera je tipična za ovaj postupak, u kome razblaženi rastvori kiselina i alkohola reaguju dajući proizvode različitih molekularskih masa (velika polidisperzija). Kako je stupanj koji određuje brzinu procesa gubitak molekula vode pri sintezi, u velikim reaktorima sa mešanjem postoji mala mogućnost njenog uklanjanja, jer se tokom reakcije viskoznost smeše povećava, te je difuzija vode uglavnom ograničena na međufaznu površinu gas-tečnost i svaka količina neuklonjene vode ograničava stvaranje estera; nasuprot tome, u ROD molekuli vode brzo difunduju kroz tečni film na disku. U reaktorima sa mešanjem, povećana viskoznost takođe znatno usporava konverziju, te je potrebno nekoliko časova za postizanje velike konverzije (preko 80 do 90%), dok u ROD proces traje samo nekoliko sekundi, te se sa 1 diskom može postići povećanje konverzije za oko 15-20% i sa vrlo viskozim sirovinama. Ispitivanjem sinteze većeg broja industrijski značajnih polimera, PET, PST itd., je utvrđeno, kao jedna od najznačajnijih prednosti, dobijanje proizvoda konzistentnog kvaliteta sa uskom raspodelom molekularskih masa. Za razliku od šaržnih reaktora, sve reakcije u ROD se odigravaju na istoj temperaturi jer se reakciona toplota, obično egzotermnih reakcija, kao i reakcioni proizvodi, pomoću diska efikasno odvođe.

Povećanjem prenosa potencijalna ušteda toplote je ogromna, jer se u sadašnjoj industrijskoj praksi realno maksimalno koristi oko 60% dovedene energije, a ostatak je praktično izgubljen. Termička efikasnost ROD je, u proseku, 92-93%, te ušteda energije može predstavljati smanjenje 30% ukupne uštede, uz, takođe veoma značajno, prateće smanjenje štetnih gasova staklene bašte od proizvodnje energije. Takođe, znatna ušteda energije potiče i od smanjenja veličine reaktora, koja može da omogućiti, umesto nabavke proizvoda iz drugih preduzeća, njihovu proizvodnju na mestu potrošnje. Poznati problem polimerne industrije je naizmenična upotreba proizvoda različitog kvaliteta, za čiju isporuku je proizvođaču često potrebno više dana, uz povećanje troškova koje kupci, najčešće, ne priznaju. Upotreba ROD bi značila da potrošači mogu sami da proizvedu određeni proizvod koji im je potreban, na dan kad im je potreban, čime bi uštedeli vreme i novac.

Korišćenje ROD trebalo bi da omogućiti dobijanje proizvoda specijalno prilagođenih za određenu primenu. Proizvođač može da vrši promenu polimernog lanca izmenom trajanja boravka reaktanata u reaktoru

i intenziteta mešanja, čime se dobija proizvod određene strukture. Tako npr. poli-n-butil akrilat normalno ima vrlo račvastu strukturu (koristi se kao kopolimer za proizvodnju raznih premaznih sredstava, adheziva i polimernih proizvoda), a polimerizacijom u ROD istraživači su uspeali da promenom dejstva centrifugalne sile na rastop promene stepen račvanja i npr. sa diskom prečnika 200 mm i radom od 100 ob/min dobijaju nerazgranat polimer. Ovaj postupak može se, u principu, primeniti i na druge, industrijski značajnije polimere, odn. ROD se može koristiti za dobijanje polimera različitih stepena račvanja promenom brzine obrtanja diska.

Pronalazači uređaja su 1999. osnovali firmu "Protensive" radi korišćenja različitih mogućnosti intenzifikacije procesa, a, prema sporazumu sa Univerzitetom, rezultati grupnog rada su prešli u intelektualnu svojinu firme. Omogućeno je zainteresovanim firmama da ispitaju svoje procese na prototipu ROD-a, a, zasnovano na uspehu ove inicijative, u toku je drugi projekat u kome učestvuju 10 preduzeća, među njima više velikih farmaceutskih preduzeća i firmi koje ih snabdevaju. Mnoge od njih je na početku trebalo uveriti da se njihovi procesi mogu optimizovati korišćenjem ROD, jer, da bi se on uopšte mogao upotrebiti, reakcija treba da traje 2-3 s. Sve reakcije nisu tako brze, ali mnoge jesu, a problem je što su mnogi proizvođači smatrali da su njihove reakcije vrlo spore, jer su ih izvodili u velikim šaržnim reaktorima, a nisu probali bolje.

Velika farmaceutska firma "SmithKline Beecham" je jedna od onih koja je pridobijena novom tehnologijom, i pošto je ispitala prototip, otkupila je kapacitete ROD od 8 t/dan za izvođenje reakcije po Darzenu radi sinteze značajnog farmaceutskog intermedijara. Firma sada ozbiljno razmatra korišćenje ROD, umesto tradicionalnog šaržnog postupka, jer je trajanje procesa smanjeno za 99,9%, a zapremina sporednih proizvoda i polaznih sirovina za 93 odn. 99%. Pored toga, razvijen je poseban postupak rekristalizacije sa ROD, radi prečišćavanja aktivnog farmaceutskog sastojka, kojim su dobijene uniformne čestice srednjeg prečnika oko 3 µm.

Postoji velika potražnja čestica vrlo male veličine, od elektronske industrije do nanočestica lekova, kozmetičkih i prehrambenih proizvoda. Tako male čestice obično se proizvode nukleacijom iz vrlo presičenih rastvora, a za brzo oblikovanje potrebno je veoma dobro mešanje, jer se, ako ono nije dovoljno intenzivno, stvaraju čestice široke raspodele veličina.

Drugi proizvodni problem ovog postupka predstavlja tendencija aglomeracije i stvaranje suspenzija, što dovodi do neophodnosti sušenja i mlevenja radi izdavanja dobijenih čestica. Svaki od ovih stupnjeva se izvodi jedan za drugim, i dok se dođe do poslednjeg izgubi se 70% čestica, te su prinosi veoma mali. Umesto toga, proizvodnja sa ROD se izvodi u 1 stupnju, kojim se, korišćenjem velike koncentracije i intenzivnog mešanja, dobijaju čestice ravnomerne veličine, a aglomeracija sprečava oblaganjem čestica, čim se stvore, tečnošću koja smanjuje njihovu površinsku energiju.

Optimizacija procesa može da donese i druge, neočekivane korisne efekte. Npr. uobičajeni šaržni reaktori dugo nisu korišćeni za fotohemijske reakcije u industrijskom obimu, pa se sinteza poliakrilata inicirana UV-zracima nije mogla izvesti, jer su oni prodirali u reaktor do maksimalne dubine od 1 mm. Industrijska proizvodnja poliakrilata se izvodi dugotrajnim, sporim procesom, u kome se koriste vrlo razblaženi rastvori reaktanata zbog velike količine stvorene toplote. Primenom ROD omogućeno je brzo izvođenje ove polimerizacije, jer UV-zraci lako prodiru kroz film na disku debljine 200–300 µm, stvarajući aktivne slobodne radikale koji iniciraju proces.

Kataliza je još jedna oblast u kojoj se proces može intenzivirati primenom ROD. U 1997. istraživači sa Univerziteta Newcastle počeli su saradnju sa istraživačima sa Univerziteta York radi korišćenja njihovog iskustva na heterogenim katalitičkim reakcijama, posebno sa organski modifikovanim SiO₂. Cilj saradnje je bio imobilizacija ovih katalizatora na površini ROD-diska radi utvrđivanja eventualnog povećanja brzine reakcija. Razvijeni postupak bio je vrlo efikasan, jer se katalizator mogao lako izdvojiti iz reakcione smeše, filtriranjem ili centrifugisanjem, i regenerisati radi ponovne upotrebe. U kontinualnom postupku katalizator se vezuje za ROD, i separacija postaje integralni deo postupka, a ne poseban stupanj na kraju procesa. Nekoliko projekata u toku obuhvataju polimerizaciju, oksidaciju i kiselu katalizu, a utvrđeno je da trajnost katalizatora može biti izuzetno duga, mnogo duža od nađene u tipičnim šaržnim sistemima. Jedan od interesantnih projekata je kiselna sinteza određenog intermedijara za mirise, čija sadašnja proizvodnja stvara veliki otpad i troši veliku količinu katalizatora, koji se baca po završetku reakcije; postupak sa ROD je znatno efikasniji a potrošnja katalizatora znatno manja.

Jedna američka firma ispituje prednosti prototipa ROD, približno industrijskog kapaciteta, tako da će u njemu izvoditi isti proces, uporedo sa postojećim postrojenjem, u toku 6 meseci i uporediti rezultate. Više dru-

gih firmi su takođe zainteresovane za ispitivanje ROD-pilot-postrojenja za razne polimerizacione procese. Porudžbine za više reaktora počinju lagano da dolaze, i "Protensive" je angažovala firmu "Tritol Chemical" za izradu malih ROD za laboratorijska ispitivanja, farmaceutske primene itd. od kojih je veći deo već u radu, a više narudžbina su u toku.

Smatra se da će glavna industrijska primena ROD verovatno biti za proizvodnju skupih specijalnih hemikalija i polimera, farmaceutskih intermedijara i nanočestica. U međuvremenu, u laboratoriji Centra za razvoj oko 12 ROD proizvodi kilogramske količine nekih od prvih proizvoda.

GORIVE ČELIJE SA METANOLOM

Gorive ćelije sa direktnim korišćenjem metanola za dobijanje vodonika spadaju u još jednu tehnologiju u razvoju koja je potencijalno veoma značajna za hemijsku industriju, što pokazuje saradnja između više velikih hemijskih kompanija (BASF, BP itd.) i proizvođača vozila "DaimlerChrysler" na razvoju tržišnog postupka. Kako na tržištu već postoji višak metanola, korišćenje za gorive ćelije bi predstavljalo rešenje za preduzeća koja ugrožava prestanak značajne proizvodnje oksigenata za avionsko gorivo MTBE. Korišćenje metanola za gorive ćelije potencijalno bi povećalo njegovu godišnju potrošnju od sadašnjih 28 na 90 Mt/god do 2020.

Japanska firma "Yuasa" razvila je gorivu ćeliju koja za dobijanje vodonika koristi metanol, čime se izbegava upotreba reforminga. Firma predviđa da krajem 2001. završi modul sa 24 jedinice koji bi davao 200 kW električne energije od 12 V, a planira industrijsku proizvodnju 2003. Ćelija sadrži anodu od platine ili drugog plemenitog metala i katodu od platine, obe na nosaču od poroznog ugljenika, i membranski elektrolit. U radu vodeni rastvor sa 3% metanola dolazi na anodu gde se skoro potpuno oksidiše u CO₂ i H⁺-jone, a H⁺-joni prolaze kroz membranu i na katodi reaguju sa kiseonikom dajući vodu. Separatori od izljubljenih grafitnih ploča sa obe strane ćelije uklanjaju višak metanola i CO₂ stvoren na katodi, a ekstrahuju nastalu vodu i metanol koji dolazi sa katode; ćelija radi na 90°.

Firme NEC i "Japan Science & Technology" izgradile su baterije gorivih ćelija sa ugljeničnim nanocevi-ma, koje koriste metanol i daju 20% više električne energije od uobičajenih ćelija na vodonik (sa čvrstim polimernim elektrolitom), a 10 puta veću gustinu struje od litijum-jonskih baterija. Baterija sadrži elektrode od ugljeničnih nanocevi razdvojene čvrstom fluoropolimernom elektrolitskom membranom, a elektrode su proizvedene postupkom laserskog uparavanja, razvijenog od NEC-a, u kome se fini prah katalizatora od plemenitog metala taloži na njihovoj površini: Pt-

Ru na anodi i Pt na katodi. Pri radu iz metanola na anodi nastaju protoni, i potom prolaze kroz membranu do katode gde reaguju sa kiseonikom iz vazduha stvarajući vodu. Nominalni napon ćelije je 0,5–1,0 V, a NEC predviđa da će baterija ćelija omogućiti višednevni rad prenosnog kompjutera pre ponovnog punjenja metanolom. Prototip je prvi stupanj ka industrijskoj proizvodnji koja se predviđa za 2006.

NOVE KOLONE ZA TEČNU HROMATOGRAFIJU

Američka firma "ZirChrom Separations" razvila je nove kolone za tečnu hromatografiju velike efikasnosti (HPLC), kojima se procesni opseg proširuje od 2–8 na 1–14 pH, a maksimalna temperatura od 60° na 200°. U novim kolonama kombinovano je punjenje od cirkona modifikovanog ugljenikom i hemijska modifikacija površine firme "Cabot". Pri izradi kolona, funkcionalni ligand vezuje se za čestice prečnika 3 µm C–C-vezom, koja je jača od one koje vezuju ligande za uobičajene čestice SiO₂, pa se česticama pune cevi od nerđajućeg čelika dužine 10 cm i prečnika 0,5 cm. Sa kolonama se postiže jednaka ili bolja efikasnost osnovne separacije od kolona na bazi SiO₂ za razdvajanje molekula male molekulske mase (ispod 500).

Nemačka firma "Merck" razvila je nove kolone Chromolith Performance i Chromolith SpeedROD izrađene od osnovne od poroznog silika-gela, sa različitim većim i manjim porama dobijenim novim, patentiranim procesom "sol-gel" korišćenjem alkoksiliana, vrlo prečišćenih i bez sadržaja metala. Monolitne i sa nespecifičnom strukturom, obe kolone imaju ukupnu poroznost preko 80%, a strukture pora nosećeg materijala dovode do vrlo malog povratnog pritiska, što omogućuje protok do 9 ml/min. Kolone su lake i vitke, sa crnom plastičnom prevlakom, dužine do 10 cm i mogu da razdvoje najkomplikovanije smeše na njihove komponente maksimalnom brzinom. Performance-kolone mogu da razdvoje kompleksnu smešu od 33 pesticida za manje od 15 min, a za razdvajanje još komplikovanih smeša mogu da budu spojene do dužine od 1 m. Pošto su kolone takođe izrađene od silicijumove matrice, kao i uobičajene HPLC kolone, relativno lako mogu se koristiti postojeće, ne vršeći razvoj ekstenzivnih novih metoda.

Firma "Waters" razvila je hibridne kolone Xterra, u kojima su kombinovani pH otpornost polimera sa mehaničkom stabilnošću silicijuma, namenjene prvenstveno za farmaceutska istraživanja. Kolone omogućuju, u odnosu na uobičajene, do 60 puta veću količinu uzorka i ultra-brzo prečišćavanje, ne smanjujući čistoću. Kolone se proizvode sa česticama od 5 i 10 µm, unutrašnjeg prečnika 10–50 mm i dužine 10–500 mm.

UKLANJANJE SUMPOR-VODONIKA IZ GASNIH STRUJA

Zemni gas normalno sadrži kao primese vodu, CO₂ i H₂S koji se moraju ukloniti pre transporta ili prodaje. To se posebno odnosi na H₂S zbog njegovih osobina: ekstremna toksičnost (veća od HCN), korozivnost (iako je malo rastvorljiv u vodi, razblaženi vodeni rastvor je kiseo i može da bude vrlo korozivan) i neprijatan miris. Iz ovih razloga sadržaj H₂S u gasu je strogo regulisan, a obično se zahteva njegovo uklanjanje do vrlo malog nivoa, tako da nekiput predstavlja glavni uzrok prečišćavanja gasova.

Za izbor postupka za uklanjanje H₂S moraju se uzeti u obzir: radni pritisak sistema, koncentracija H₂S u ulaznoj struji, prisustvo drugih zagađivača, lokalni propisi i ekonomičnost izabranog rešenja. Postoje 4 dominantna postupka za uklanjanje H₂S iz zemnog gasa: upotreba čvrstih ili tečnih prečišćivača, tečni redoks-postupci i Clausov sistem povezan sa tretmanom izlaznog gasa. Svakim od ovih sistema može se ukloniti i rekuperisati preko 99,9% H₂S iz zemnog gasa, a, sa izuzetkom Clausovog sistema, oni se mogu koristiti i za druge industrijske ili dimne gasove.

Čvrsti prečišćivači se dugo koriste za uklanjanje malih količina H₂S iz zemnog gasa, a jedan od najstarijih je sunderasto gvožđe, koje se još uvek koristi. Međutim, iz njega pri prečišćavanju nastaje kao reakcioni proizvod hazardni (pirofori) FeS, te ga sve više zamenjuju ekološki povoljni, granulirani prečišćivači na bazi gvožđa iz kojih nastaje bezopasni FeS₂. Da bi čvrsti prečišćivači bili što efikasniji, gas mora biti zasićen vodenom parom i korišćen postupak sa 2 suda koji rade serijski. Kad sadržaj H₂S na izlazu iz prvog suda se približava ulaznom, dovod se prekida i gasna struja prebacuje u drugi sud, što omogućuje zmenu prečišćivača bez prekida procesa. Efikasnost rada ne zavisi od protoka gasa, a veoma zavisi od masenog protoka H₂S kroz sloj prečišćivača, što je povoljno za ciklus prebacivanja struje iz jednog u drugi sud. Pri ispravnom radu postiže se kapacitet od približno 0,11 kg H₂S po kg prečišćivača, procesni troškovi su relativno mali, ali su investicioni veliki. Upotreba ovog postupka je ekonomična za uklanjanje 50–200 kg/dan H₂S, a otpadni prečišćivač se izbacuje na deponiju kao nehazardni otpad što, za razliku od mnogih zemalja, u Evropi nije dozvoljeno.

Tečni prečišćivači sadrže amine, nitrite i triazine, koji se danas najviše upotrebljavaju, a koriste se na 2 načina. U kontinualnom postupku prečišćivač se direktno injektuje u struju gasa, iz koga su prethodno uklonjeni tečni ugljovodonici i voda, i smeša potom razdvaja u koalescentnom filtru, iz koga prečišćeni gas odlazi na sušenje, a otpadni prečišćivač, koji je biodegradabilan, na deponiju. U šaržnom postupku gas prolazi kroz sud napunjen prečišćivačem. Efikasnost tečnih prečišćivača, koja se obično meri u litrima prečišćivača po milionu m³ gasa i ppm H₂S zavisi od protoka gasa i znatno varira, ali je najveći deo u intervalu 6,72–11,82. Cena tečnih je znatno veća od cene čvrstih prečišćivača, što dovodi do velikih procesnih troškova, ali to delom kompenziraju relativno mali investicioni troškovi. Ova sredstva su ekonomična za uklanjanje do 50 kg/dan H₂S.

Tečni redoks-sistemi sastoje se od tretmana gasa vodenim rastvorom metalnih jona, obično gvožđa, koji mogu da prenesu elektrone u redoks-procesu. Za ubrzanje reakcije obično se koristi netoksični, helatni gvozdjeni katalizator, a proces izvodi u tečnoj fazi. Najpre u apsorberu dolazi do dodira kiselog gasa sa vodenim rastvorom helatnog gvožđa pri čemu se H₂S apsorbuje u tečnosti i jonizuje u sulfidne i vodonikove jone. Rastvoreni vodonikovi joni reaguju sa helatnim feri-jonima, dajući elementarni S i fero-jone, a rastvor potom dolazi u dodir sa vazduhom u oksidatoru, gde apsorbovani kiseonik prevodi fero- u aktivne feri-jone; zbirna reakciona šema je oksidacija H₂S u elementarni S i vodu. U autocirkulacionom redoks-postrojenju (obično korišćenom za prečišćavanje struje kiselih gasova), apsorpciona i oksidaciona komora se nalaze razdvojene u istom sudu, u kome se, bez pumpe, postiže velika brzina cirkulacije usled velike razlike između gustina aerisanih tečnosti. Kiseli gas ulazi u apsorpcionu komoru, gde dolazi u dodir sa oksidanim redoks-rastvorom te iz H₂S nastaje elementarni S. Parcijalno redukovani rastvor potom cirkuliše u oksidacionu komoru gde dolazi u dodir sa vazduhom koji reoksiduje jone gvožđa; izlazni vazduh iz oksidacione i tretirani kiseli gas iz apsorpcione komore izbacuju se u atmosferu. U konusnom, donjem delu procesnog suda taloži se suspenzija sa oko 15 mas.% S, koja se kontinualno odvodi na vakuum, trakasti filter gde se koncentriše na oko 65 mas.% S; stalože-

ni S se može prodati kao đubrivo ili ponovo suspendovati i otopiti radi upotrebe. Tečni redoks-sistemi mogu se upotrebiti za direktno prečišćavanje struje zemnog gasa ili za kiseli gas iz uređaja zaaminski tretman. Sa oba načina lako se postiže uklanjanje preko 99,9% H₂S, ali je direktno prečišćavanje ekonomično za manje količine i pritiske (ispod 40 bara), a prečišćavanje posleaminskog tretmana za veće količine i pritiske (preko 40 bara). U poređenju sa upotrebom prečišćivača, investicioni troškovi za tečne redoks-sisteme su relativno veliki, a procesni vrlo mali, obično ukupno 0,30–0,35 dolara po kg uklonjenog H₂S. Za razliku od sistema sa prečišćivačima, investicioni troškovi redoks-sistema skoro potpuno zavise od količine S u gasu, a ne od njegove količine, i najekonomičniji su za uklanjanje 20–25 t/dan S, iako postoje i mnogo veći.

Clausov sistem, koji se mnogo koristi u rafinerijama nafte, prevodi H₂S oksidacijom sa kiseonikom u S i vodu. U sistemu se 1/3 H₂S u ulaznom gasu najpre oksidiše u SO₂ u peći, uz preciznu kontrolu vazduha za oksidaciju, a nastali SO₂ i ostatak H₂S reaguju u peći i u seriji reaktora sa Al₂O₃-katalizatorom dajući, po zbirnoj reakcionoj shemi, elementarni S i vodu. Ukupna efikasnost uklanjanja H₂S je funkcija broja katalitičkih reaktora, sa 2 obično 92%, sa 3 97% i sa 4 98%, te se za uklanjanje preko 98% mora vršiti tretman izlaznog gasa iz poslednjeg kondenzatora istopljenog S. Iako postoje različiti sistemi za tretman ovog izlaznog gasa, većina se zasniva na redukciji SO₂ u H₂S ili hidrolizi redukovanih sumpornih jedinjenja u H₂S, sa priključenim uređajem zaaminski tretman sa reciklovanjem u Claus-postrojenje, selektivnoj katalitičkoj redukciji ili tečnom redoks-procesu. Dodatak dela zaaminski tretman skoro udvostručuje investicione, te iako su procesni troškovi mali, sistem je najekonomičniji za uklanjanje preko 15–20 t/dan S.

NOVI AGENS ZA PU-PENE

Belgijska firma "Solvay Fluor", filijala kompanije "Solvay", gradi u Francuskoj prvo industrijsko postrojenje za proizvodnju Solkane 365 mfc, kapaciteta 15.000 t/god, koje treba da se završi 2002. Solkane je po hemijskom sastavu pentafluorobutan i dobija se katalitičkim fluorovanjem pentahlorobutana, koga takođe proizvodi "Solvay", sa HF u tečnoj fazi. Radi sprečavanja stvaranja višestrukih hlorfluoro-derivata,

razvijen je komplikovani proces, sa direktnom zamenom halogena i adicijom olefina elektroforezom, kojim se postižu veliki prinosi i selektivnost. Solkane se koristi kao agens za dobijanje PU-pena, za izolaciju u domaćinstvima i industriji, a za razliku od drugih hlorfluoro-ugljenika ne oštećuje atmosferski ozonski sloj. Firma je 2000. počela proizvodnju u pilot-postrojenju od 50 t/god radi ispitivanja tržišta, a očekuje brzi porast njegove potrošnje kao zamene postojećih tipova CFC i HCFC, koji će iz ekoloških razloga prestati da se koriste.

PREČIŠĆAVANJE VODA I OTPADNIH VODA

Američka firma "USFilter" proizvodi mnogobrojne uređaje za procesnu industriju, među kojima i specifična rešenja za prečišćavanje procesnih i otpadnih voda, koji odgovaraju korišćenim procesima, smanjuju troškove, doprinose povećanju proizvodnje i svode na minimum neispunavanje zakonskih propisa.

Dejonizacioni uređaji serije SG su specijalno projektovani za hemijsku procesnu industriju radi uklanjanja čvrstih materija i SiO₂ iz sirove vode, svode na minimum troškove provere, montaže i puštanja u rad, a poboljšavaju kvalitet vode i pouzdanost prečišćavanja. Sudovi sa punjenjem i mešovitim punjenjem, i istosmernim tokom, su pod pritiskom, prema ASME standardu, prečnika oko 46 cm, sa prirubicama za priključak, obloženi gumom, povezani cevima od nerđajućeg čelika 316 L, sa pneumatski pokretanim leptirastim ventilima i solenoidima ispred cevi i vodova.

Firma proizvodi veći broj sistema sa aktivnim ugljem za dobijanje vrlo čiste vode, obezbojavanje i prečišćavanje intermedijarnih i nekvalitetnih proizvoda, tretman otpadnih voda i kontrolu emisija isparljivih organskih jedinjenja. Laboratorija firme za sertifikovano testiranje obezbeđuje kvalitet proizvoda, a korisnicima pruža tehnički servis od idejnog projekta do reaktivacije otpadnog uglja, za koju raspolaže najboljom postojećom opremom.

Sistem Pact za vrlo zagađene otpadne vode predstavlja provereno rešenje, posebno ako postoje strogi propisi za kvalitet efluenta, a primenjuje se od zagađenih podzemnih do vrlo zagađenih otpadnih voda iz petrohemijske i farmaceutske industrije, Pact koristi biofizički proces sa spršenim aktivnim ugljem i biomasom radi smanjenja kontaminacije i uklanjanja toksičnih supstanci. Sistem ima izvrsnu stabilnost i poboljšava uklanjanje organskih supstanci, nitrifikaciju i bioprobe, smanjuje količinu mulja za odlaganje i isparljivih organskih jedinjenja, a efikasnost je najče-

šće veća nego za alternativne procese.

Proizvod Eliminator efikasno uklanja H₂S iz gasnih i tečnih struja uz znatno manje investicione i operativne troškove od obično korišćenih rastvora. On brzo deluje i može se direktno injektovati u struju fluida, te su montaža i korišćenje brzi i jednostavni. Firma ima preko 20 godina iskustva u desulfurizaciji uklanjanjem H₂S iz proizvoda i procesa, a organizuje demonstraciju rada na mestu primene.

NOVI BIOHERBICID

Istraživači američkog Servisa za poljoprivredna istraživanja razvili su bioherbicide za uništavanje korova koji sadrži neopasnu gljivu u uljnoj emulziji. Cilj rada je bio eliminacija rizika povezanog sa hemijskim herbicidima, kao što su prenošenje na druge useve i zagađivanje podzemnih voda. Aktivna komponenta je gljiva Myrothecium verrucaria, koja se nalazi u prirodi, a koristi se suspenzijom njenih spora u vodenom rastvoru, koji se potom meša sa jednakom količinom ulja za useve, normalno korišćenog za hemijske herbicide. Kod bioherbicida ulje služi kao emulgator, koji održava vlagu, i sinergetsko sredstvo koje omogućuje gljivi da uništi korov, jer oštećuje voskastu opnu ćelija korova, što omogućuje da gljiva prođe u tkivo biljke i raste. Bioherbicid se prska direktno na korov u količini od 468 l/ha. Ni gljiva ni ulje sami ne oštećuju biljke, te prirodno prenošenje gljive na druge useve nije opasno. U testovima na poljima gljiva je uništavala korove istom efikasnošću kao hemijski herbicidi atrazine i 2,4-D.

EKOLOŠKE NAGRADE EPA

Američka Agencija za zaštitu okoline (EPA) dodeljuje godišnje nagrade preduzećima i pojedincima kao priznanje za tehnologije koje smanjuju stvaranje i industrijsku upotrebu hazardnih hemikalija. Nagradivanja se odnose na 5 grupa, uključujući alternativne sinteze, alternativne reakcione uslove i razvoj hemikalija bezbednih za zdravlje ljudi i okolinu. U 2001. nagradu je dobilo 4 preduzeća: "Eden Bioscience" za rad na stimulaciji rasta useva bez genetskih promena, "Bayer USA" za razvoj natrijum-iminodisukcinata kao biodegradabilne i netoksične zamene helatnih agensa, "Novozymes North America" za razvoj enzimatskog kao zamene alkalnim sistemima za čišćenje pri obradi tekstila i "PPG Industries" za predlog upotrebe irijuma umesto olova za elektroplatanje. Od pojedinaца nagradu je dobio profesor sa Univerziteta Tulane za razvoj više katalitičkih reakcija sa tranzicionim metalima u kojima se ne koriste organski rastvarači.

PREČIŠĆAVANJE OTPADA

Američka firma "Hydro Processing" pustila je u rad u Teksasu prvu liniju postrojenja za oksidaciju komunalnog mulja superkritičnom vodom. Kad 2. linija bude puštena u rad, postrojenje će tretirati oko 130 m³/dan mulja sa 7-8% č.m. što predstavlja količinu iz 2 komunalna i 1 industrijskog sistema za sakupljanje otpadnih voda. U postupku Hydro Solids, organske materije se oksidišu u CO₂ i vodu na 590° i 240 bara, teški metali najčešće prelaze u neizluživi oblik, a so, glina ili minerali izlaze kao inertan materijal. Procesni troškovi iznose oko 180 dolara po t suvog materijala, što je oko 65% cene za izbacivanje mulja na deponiju, ali se otpadna toplota i dobijeni CO₂ prodaju, što smanjuje procesne troškove za 66%.

Svedska firma "Chematur Engineering" gradi za jednu britansku firmu postrojenje za oksidaciju otpada superkritičnom vodom. Kad postrojenje kapaciteta 3 m³/h bude pušteno u rad sredinom 2002. predviđa se razaranje organskih materija u otpadnoj vodi i smanjenje potrošnje hemijskog kiseonika (COD) od 60-100.000 ppm na ispod 20 ppm. U postupku Aqua Critox struja otpadne vode se pumpa do pritiska od 250 bara i predgreva na oko 400° pre ulaska u reaktor, i dodaje se kiseonik, koji je vrlo rastvorljiv u superkritičnoj vodi, kao inicijator. Toplota oksidacije povećava temperaturu do max. 600°, a trajanje zadržavanja od 30-90 s je dovoljno da razori sva organska jedinjenja u CO₂, N₂ i vodu. Za razliku od alternativnih metoda, kao što je spaljivanje, nije potrebno dopunsko prečišćavanje izlaznih gasova. Firma navodi da je postupak konkurentan alternativnim.

Finska firma "Conox" razvila je proces termičke oksidacije kojim se za koncentrovane industrijske otpadne tokove postiže skoro 100%-no smanjenje potrošnje kiseonika (COD). U procesu se za spaljivanje koristi čist kiseonik pod pritiskom, te je zapremine gasova sagorevanja samo 2% one za spaljivanje vazduhom pod normalnim pritiskom. Oksidacija se izvodi na 10 bara u reaktoru potpuno potopljenom u sud pod pritiskom ispunjen vodom. Koncentrovani, predgrejani otpad se pumpa u gorionik na vrhu reaktora gde ga kiseonik pod pritiskom atomizuje u male kapljice koje sagorevaju iznad 1200°. Iz organskih jedinjenja nastaju CO₂ i voda, a neorganska se skupljaju kao talog na zidovima suda, pa se najveći deo rastvara u vreloj vodi dok se nerastvorena kasnije izdvajaju iz suspenzije. Firma navodi da je, usled njegove kompaktnosti, postrojenje značajno jeftinije od uobičajenih peći za spaljivanje otpada. "Conox" planira da prva industrijska postrojenja izgradi 2002.

IN MEMORIAM
