



PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

Uređuje: Domagoj Vrsaljko

ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

C. Forest i sur.

Izolacijske polimerne nano-pjene dobivene pjenjenjem CO₂
(Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO₂ foaming)

Propisi o toplinskoj izolaciji u graditeljstvu, zrakoplovstvu i transportu plinova postaju sve stroži. Jedno od rješenja za ove probleme je proizvesti materijale s vrlo niskom toplinskom vodljivošću. Toplinska vodljivost λ je fizikalno svojstvo materijala koje opisuje kapacitet za provođenje topline, te se izravno odnosi na gibanje molekula. Toplinska vodljivost je definirana kao brzina kojom se toplina širi kroz jediničnu površinu, okomito na smjer toka topline po jedinici duljine i temperature. U SI jedinicama toplinska vodljivost se mjeri u $W m^{-1} K^{-1}$. Mnogi čelijasti materijali upotrebljavaju se u toplinskoj izolaciji kako bi se iskoristila dobra izolacijska svojstva nekih plinova: vodljivosti materijala koji imaju nisku gustoću odgovara vodljivosti plinova, npr. polistirenske pjene ($\lambda \approx 0,04 W m^{-1} K^{-1}$) ili krute poliuretanske pjene ($\lambda \approx 0,03 W m^{-1} K^{-1}$). Međutim, u slučaju nano-poroznih pjena toplinska vodljivost, zbog Knudsenovog efekta koji ograničava provođenje topline kroz zarobljenu plinsku fazu faze, može postati čak i manja od toplinske vodljivosti plina približavajući se vrijednostima koje imaju aerogelovi. Nano-čelijaste pjene predmet su istraživanja u mnogim primjenama kao što su razdvajanja molekula, katalizatori i dielektrične aplikacije. Potencijalno, ovi materijali mogu se upotrebljavati za toplinsku izolaciju jer imaju bolja toplinska svojstva izolacije od postojećih materijala. Sub/superkritični procesi pjenjenja CO₂ već se primjenjuju za dobivanje polimernih mikro-pjena (promjer ćelije 1 – 10 μm). U ovome radu opisan je model predviđanja kvalitativnog utjecaja gustoće pjene i veličina ćelija na toplinske vodljivosti polimernih pjena. Teoretski, model je omogućio određivanje optimalne gustoće pjene (0,1 – 0,2 $g cm^{-3}$) i veličine ćelije (<100 nm) kako bi se dobila polimerna pjena toplinske vodljivosti niže od zraka. Štoviše, neke istraživanja PEI-pjene potvrdila su da nanočelijasti materijal može imati vrlo nisku toplinsku vodljivost (<0,02 $W m^{-1} K^{-1}$) zbog Knudsenovog efekta.

Tablica 1 – Koeficijenti toplinske vodljivosti uobičajenih materijala (razni izvori – Internet)

Materijal	Koeficijent toplinske vodljivosti / λ ($W m^{-1} K^{-1}$)
silicijev aerogel	0,004 – 0,04
zrak	0,025
poliuretanska pjena	0,025 – 0,035
stiropor	0,035 – 0,040
drvo	0,04 – 0,4
mineralna vuna	0,042
alkoholi i ulja	0,1 – 0,21
polipropilen	0,25
mineralna ulja	0,138
guma	0,16
ukapljeni naftni plin	0,23 – 0,26
cement, Portland	0,29
epoksi smola (sa silicijem)	0,30
epoksi smola (bez silicija)	0,12 – 0,177
voda (tekuća)	0,6
staklo	1,1
tlo	1,5
beton, kamen	1,7
živa	8,3
nehrđajući čelik	12,11 ~ 45,0
olovo	35,3
aluminij	237 (čisti)
zlato	318
bakar	401
srebro	429
dijamant	900 – 2320
grafen	(4840 ± 440) – (5300 ± 480)

Izvor: Progress in Polymer Science 41 (2015) 122–145

J. J. Chruściel i E. Leśniak

Modifikacija epoksidnih smola funkcionalnim silanima, polisiloksanima, silseskvioksanima, silicijevim dioksidom i silikatima

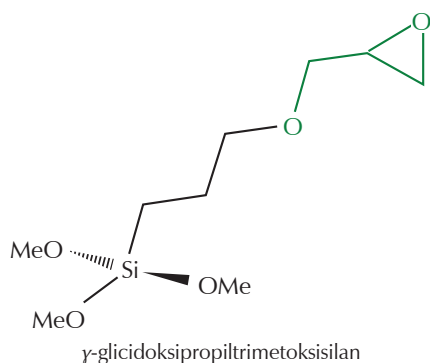
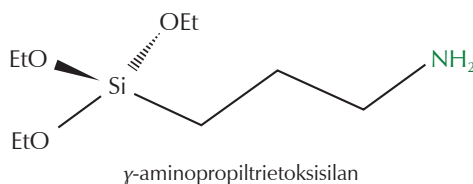
(Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates)

Epoksidne smole na osnovi bisfenol A diglicidil etera (DGEBA) jedne su od najčešće upotrebljivanih duromera. Epoksidne smole imaju nekoliko korisnih svojstava, kao što su visoka vlačna čvrstoća i modul na sobnoj, ali i na povišenoj temperaturi, slabo skupljanje, ne pužu, dobro prijanjaju i imaju dobra izolacijska svojstva te izvrsnu otpornost na kemijsku koroziju.

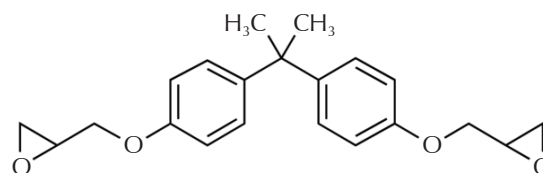
Među različitim polimernim matricama, epoksidne smole su i dalje dominantne u razvoju materijala visokih performansi zbog njihove toplinske stabilnosti, mehaničkih svojstava i obradivosti. Vrlo često se njihova svojstva mogu učinkovito modificirati dodatkom reaktivnih silana, polisiloksana, silseskvioksana, silicijevog dioksida, montmorilonita i drugih

punila. U ovome radu dan je pregled literature vezane uz: (a) sintezu karbofunkcionalnih silana (eng. *carbofunctional silanes*, CFS), polisiloksana (CFPS) i poliedarskih silseskvioksana (POSS); (b) svojstva čistih epoksidnih smola te njihovih kompozita i nanokompozita, dobivenih modifikacijom s reaktivnim silanima, monomerima i polimerima koji sadrže silicij te punilima na osnovi silike, kojima se omogućava poboljšanje mehaničkih svojstava, toplinske i otpornosti na plamen, kao i pružanje korozijske i antimikrobne zaštite (slike 1 i 2).

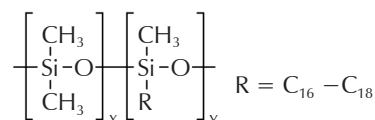
Izvor: Progress in Polymer Science 41 (2015) 67-121



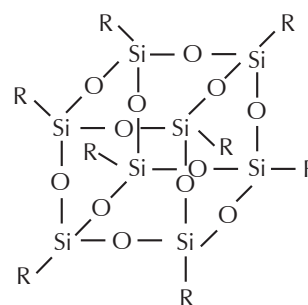
Slika 2 – Primjeri 2 silana, polisiloksana i silseskvioksana (razni izvori – Internet)



Slika 1 – Bisfenol A diglicidil eter (DGEBA)



Poli(dimetilsiloksan-co-alkilmetilsiloksan)



Poliedarski silseskvioksan (POSS)

PROCESNO INŽENJERSTVO

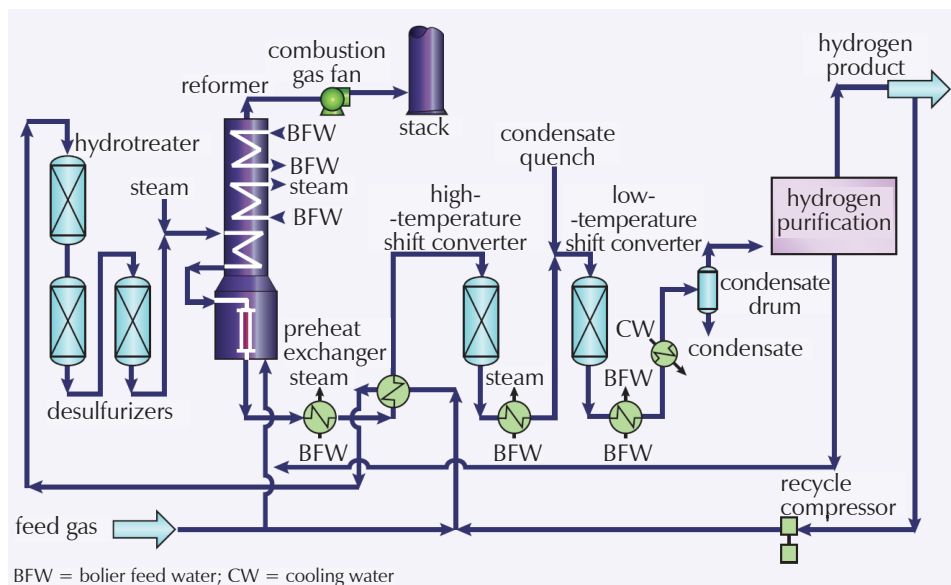
R. Elshout

Proizvodnja vodika parnim reformiranjem

(Hydrogen Production By Steam Reforming)

Parno reformiranje prirodnog plina u rafinerijskim postrojenjima glavni je način proizvodnje vodika u kemijskoj procesnoj industriji. Područja u kojima je potrošnja vodika velika uključuju proizvodnju amonijaka, kriogene industrije i proizvodnju metanola. Potrebe za vodikom unutar raznih sektora kemijske procesne industrije su na svojim najvišim razinama u povijesti i nastavljaju rasti. Glavni postotak vodika upotrijebljen u kemijskoj procesnoj industriji troši se u proizvodnji amonijaka, koji se troši u industriji gnojiva. S druge strane, uporaba metanola opada u vezi s njegovom uporabom kao sirovine za pripremu metil-terc-butil-etera (MTBE), reakcijom metanola s tercijarnim butilenom. U SAD-u je do nedavno MTBE služio za umješavanje u benzin sve dok kao benzinski oksigenat nije izbačen u korist etanola. Osim što su proizvođači vodika, kojeg proizvode uglavnom parnim reformiranjem, rafinerije nafte su također i veliki potrošači vodika. Rafinerije nafte povećale su potrošnju vodika u posljednje vrijeme zbog programa čistih goriva koja zahtijevaju rafinerijsku proizvodnju nisko sumpornog benzina i dizelskih goriva s vrlo niskim

sumporom. Upravljanje vodikom je kritična briga rafinerija jer različiti procesi zahtijevaju različite razine tlaka i čistoće vodika. Prosesi u kojima se upotrebljava vodik i koji zahtijevaju visoke tlakove i visoke čistoće, uključujući hidrokreking, upotrebljavaju vodik iznad 100 kg cm⁻² (1500 psi). Kada se primjenjuje sustav za recikliranje plina, potrebni su viši tlakovi za održavanje parcijalnog tlaka vodika na željenoj razini koncentracije jer raste koncentracija metana u dotoku vodika u hidrokreker. Dovoljni parcijalni tlak vodika potpomaže željene reakcije bez stvaranja koksa. U industriji je sve raširenija praksa proizvodnje vodika za tvrtke u susjedstvu i prodaje se kao vodik "preko ograde" (eng. "over-the-fence" hydrogen). Na taj se način troškovi proizvodnje ne vode u knjigama susjeda i sve je popularnija ne samo u SAD-u već i u Europi. Rafinerijski vodik dobiva se ponajprije iz dvaju izvora – katalitičkog reformiranja plinovitih nusprodukata iz dehidrogenaciju naftena u arome i visoko oktanske benzinske mješavine, kao i iz izravne proizvodnje vodika. Glavnina izravne proizvodnje vodika u naftnoj rafineriji dobiva se parnim re-



Slika 3 – Proces dobivanja vodika parnim reformiranjem metana (eng. steam-methane reforming)

formiranjem metana (eng. *steam-methane reforming*) (slika 3) ili parnim reformiranjem lakih frakcija (eng. *steam-naphtha reforming*). Djelomična oksidacija težih ugljikovodika također se primjenjuje u ograničenom opsegu. U napisu je dan pre-

gled procesa i opreme vezane uz razne postupke dobivanja vodika.

Izvor: Chem. Eng. 117 (5) (2010) 34–38

J. LePree

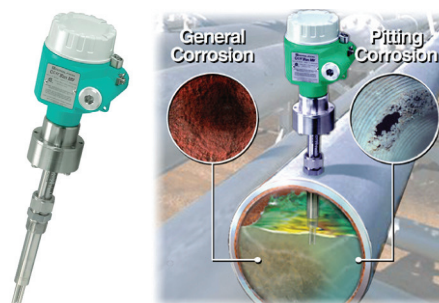
Korozija pod kontrolom

(Keeping Corrosion at Bay)

Kemijska procesna industrija troši 276 milijarde dolara godišnje na sprječavanje, nadzor i popravak šteta nastalih zbog korozije. Važno je napomenuti činjenicu da ta brojka ne uključuje troškove zastoja ili nesreće proizašle iz oštećenja korozijom. Međutim, kako kapitalna potrošnja postaje sve neizvjesnija, održivo upravljanje imovinom postaje presudno, a instalacija odgovarajućeg sustava za praćenja korozije može pomoći pojačati te napore kroz kontrolu, praćenje i sprječavanje korozije. Kako bi se osiguralo pravilno upravljanje imovinom i održivost opreme, procesni inženjeri moraju pratiti stanje njihovih cjevovoda, spremnika, ventila, pumpi i druge procesne opreme. Postoji nekoliko metoda praćenja korozije, koje se mogu podijeliti u dvije glavne kategorije: tradicionalne i automatizirane tehnike praćenja korozije. Unutar svake od ovih kategorija, postoje različite metode. U ovome napisu opisane su najpopularnija tehnika praćenja korozije. Tradicionalne tehnike praćenja korozije uključuju sljedeće:

- *gubitak mase* – često se naziva “kuponi”, ova tehnika uključuje umetanje komada metala izravno u proces. Kuponi se važu prije umetanja i poslije ekstrakcije. Uobičajeno je da se 90 dana nakon umetanja ponovno važu i proučavaju, kako bi se odredila brzina i tip korozije;
- *mjerjenje otpora* – slično mjerenju kuponima, ova tehnika koristi se žicama koje su izložene procesu. Mjeri se otpor, te kako žica korodira, otpor raste i ukazuje na tijek korozije;
- *polarizacija* – ova tehnika mjeri inhibiciju procesa korozije. Ovo mjerenje je obrnuto proporcionalno struji korozije;
- *akustična emisija* – različite vrste korozije emitiraju različite zvukove. Ovi zvukovi se snimaju i pružaju informacije o procesu u odnosu na tijek korozije;

- *ultrazvučna ispitivanja* – kako nastaje korozija, debljina stijenke cijevi se smanjuje. Ultrazvučno ispitivanje cijevi može utvrditi preostalu debljinu stijenke. Ovaj izračun se temelji na vremenu koje je potrebno valu za put naprijed i nazad.
- Automatizirane tehnike praćenja korozije su:
 - ▷ linearna polarizacija (eng. *linear polarization, LPR*) – ova tehnika uključuje mjerenje polarizacijskog otpora korodirajuće elektrode kako bi se utvrdila struja korozije;
 - ▷ analiza harmonijskog izobličenja (eng. *harmonic distortion analysis, HDA*) – ova tehnika mjeri otpor korozivne otopine primjenom sinusnog vala niske frekvencije na mjernu struju;
 - ▷ elektrokemijski šum (eng. *electrochemical noise, ECN*) – ova metoda procjenjuje fluktuacije u šumu struje i napona stvorene na međupovršini metal-otopina.



Slika 4 – CorrTran MV je kompaktni 4 – 20 mA korozijski odašiljač koji se upotrebljava za otkrivanje opće korozije, lokalizirane korozije i vodljivosti u širokom rasponu industrija. Očitavanja se uzimaju u realnom vremenu i ažuriraju se svaku 21 minutu.

Izvor: Chem. Eng. 117 (6) (2010) 21–24