

KEMIJSKI REAKTORI

akad.god. 2025./26.

Cilj kolegija

- upoznati najvažnije tipove kemijskih reaktora
- predočiti na jasan i sažet način osnove analize rada i izvedbe reaktora/modeliranje reaktora.

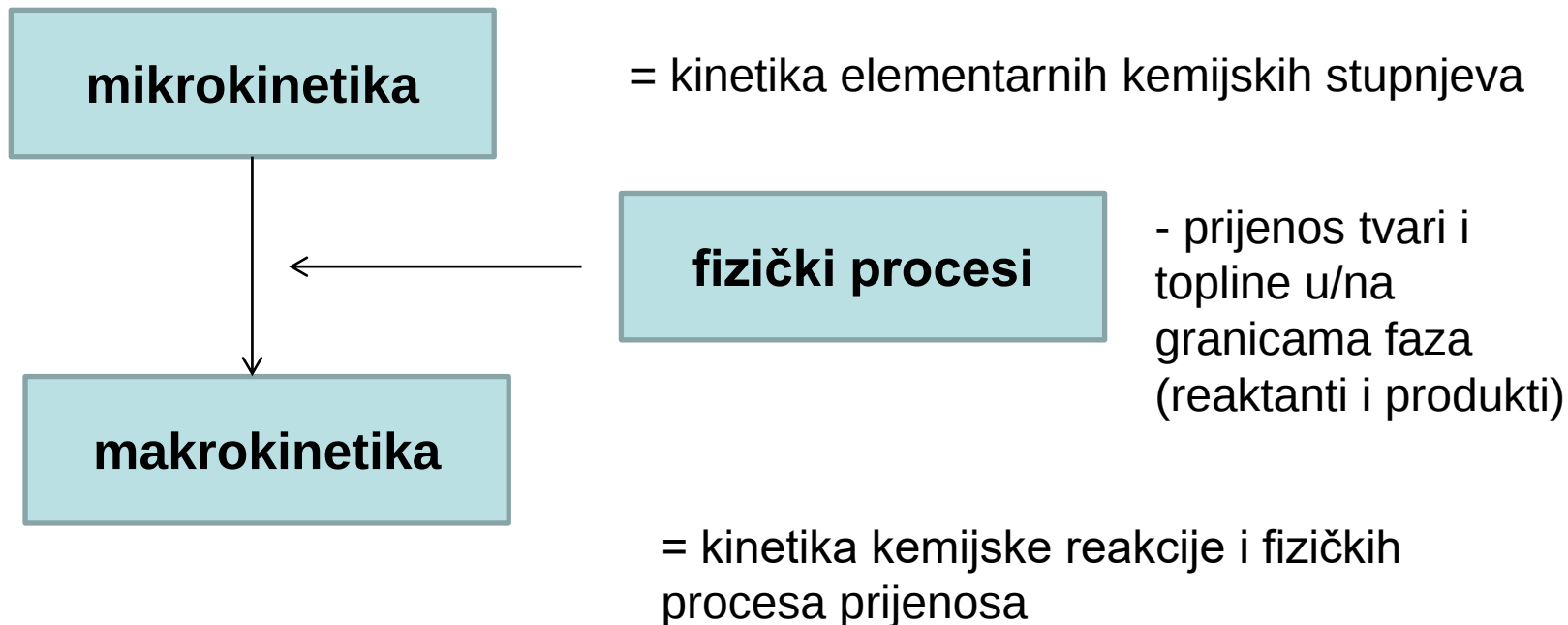
Literatura

- S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, HINUS, Zagreb, 2005.
- Z. Gomzi, Kemijski reaktori, HINUS, Zagreb, 1998.; 2009.
- C. G. Hill, Chemical Engineering and Reactor Design, J. Wiley, N. Y. 1977.
- H. S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- G. F. Froment and K. B. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, J. Wiley, N. Y. 1988.
- H. F. Rase, Chemical Reactor Design for Process Plants, J. Wiley, N. Y. 1977.
- M. O. Tarhan, Catalytic Reactor Design, McGraw-Hill, New York, 1983.
- U. Mann, Principles of Chemical Reactor Analysis and Design. New Tools for Industrial Chemical Reactor Operations, 2nd Ed., Wiley, New Jersey (2009)
- V. V. Ranade, R.V. Chaudhari, P.R. Gunjal, Trickle Bed Reactors, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- A. Jess, P. Wasserscheid, Chemical Technology. An Integrated Textbook, Wiley-VCH, Weinheim (2013)
- Internet.....

Uvod u problematiku, potrebna predznanja, kinetički modeli, prijenos tvari i brzina katalitičke reakcije

- **Kinetika katalitičkih reakcija uz krute katalizatore**
- Bitno je **poznavanje mehanizama i kinetike katalitičkih reakcija** kao i njihovih svojstava i mehaničkih značajki pri optimalnom izboru reaktorskog sustava
- **Posebности vezane uz reakcije na krutim katalizatorima** (mikrokinetika vs makrokinetika) - prisutnost ***adsorpcije***, odnosno ***kemisorpcije***
- **Eksperimentalne metode istraživanja kinetike kemijskih reakcija** (određivanje reakcijskog područja, određivanje brzine reakcije na površini katalizatora, određivanje ukupne brzine kao rezultante svih sudjelujućih procesa)
- **Prijenos tvari i brzina katalitičke reakcije** – kvalitativno i kvantitativno određivanje utjecaja fizičkih procesa prijenosa tvari i topline na ukupnu brzinu procesa

Mikro vs. makrokinetika

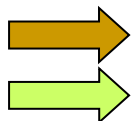


Kemijski reaktor

- izbor i dimenzioniranje reaktora

EKONOMIKA

REAKTANTI



ZAHTJEVI
PROCESA

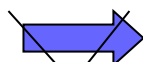
REAKTOR

?

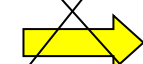
minimalni troškovi
ukupnog procesa



željeni produkti



neželjeni produkti



neizreagirani reaktanti

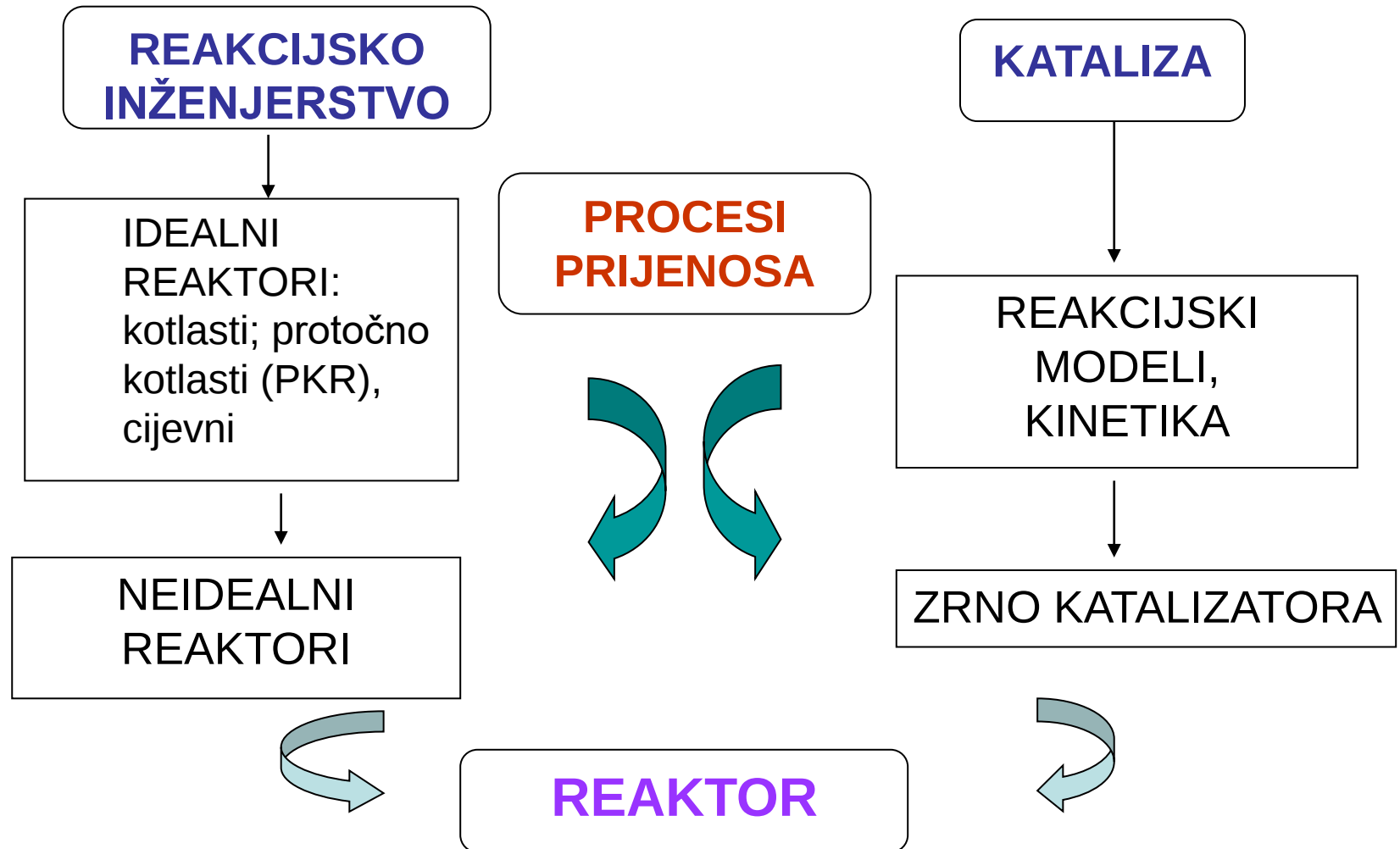
- maksimalna selektivnost
- maksimalna konverzija
- jednostavno uvećanje
- mali pad tlaka
-

- sigurnost
-

Izbor i izvedba kemijskog reaktora općenito zavise o:

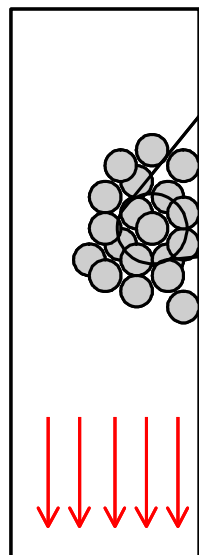
- ***vrsti procesa i osnovnim procesnim varijablama***: vrijeme zadržavanja, temperatura, tlak, prijenos tvari između različitih faza, značajke reaktanata i dostupnost katalizatora,
- ***specifičnim potrebama procesa*** (sigurnost, ekološki zahtjevi, mogućnost prenošenja na veće mjerilo, itd.)
- ***specifični zahtjevi procesa*** (postizanje zadovoljavajuće konverzije, selektivnosti, velikog iskorištenja)
- ***ekonomika*** (minimalni ukupni troškovi procesa)

Katalitičko reakcijsko inženjerstvo

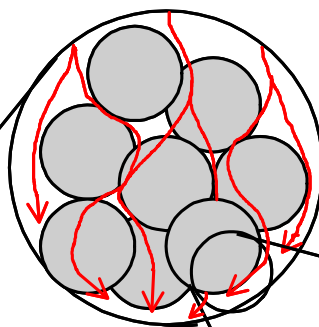


Složeni procesi prijenosa u katalitičkom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora

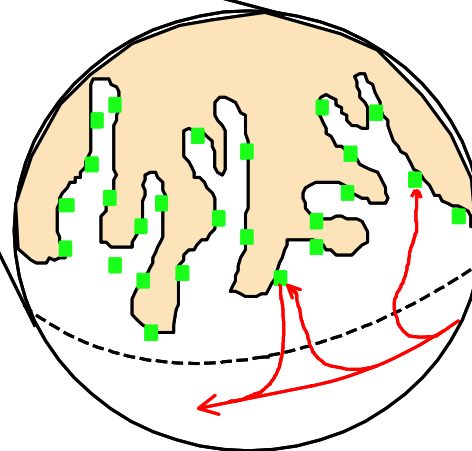
IDEALNO
STRUJANJE



MIJEŠANJE
DISPERZIJA



DIFUZIJA
REAKCIJA
PROCESI PRIJENOSA



Uz krute katalizatore:

- Geometrijski oblik, sastav i struktura katalizatora ostaju u osnovi nepromijenjeni za vrijeme reakcije.
- Uz prijenos tvari međufaznom i unutarfaznom difuzijom, na površini katalizatora dolazi do adsorpcije (kemisorpcije) reaktanata.
- Adsorpcija, odnosno kemisorpcija su procesi koji su bitni za tumačenje katalize na krutom katalizatoru.
- ***Kemijska reakcija između plinovitih ili kapljevutih reaktanata odigrava se na aktivnoj površini krutog katalizatora.***

Bitne značajke kojima treba dati posebnu važnost pri postavljanju kinetičkog modela

- Utjecaj prijenosa tvari (reaktanti i produkti) na ukupnu brzinu reakcije,
- Brzina i selektivnost katalitičke reakcije u zavisnosti od reakcijskih uvjeta,
- Utjecaj adsorpcije (kemisorpcije),
- Utjecaj strukture i mehaničkih značajki katalizatora,
- Deaktivacija katalizatora (uzročnici i vrste deaktivacije) i brzina deaktivacije.

Podsjetnik:

- Aktivni centri na površini katalizatora u jednom reakcijskom ciklusu reagiraju s najmanje jednim reaktantom,
- Površinskom reakcijom nastaje produkt, a oslobođeni aktivni centar može reagirati u drugom ciklusu,
- Reaktant se ne smije previše čvrsto, kemijski vezati s katalizatorom (jer u tom slučaju postaje katalitičkim otrovom); isto se odnosi i na produkte reakcije.
- Dva su osnovna mehanizma reakcije:

**Hinshelwoodov i
Eley-Readelov.**

- **Aktivnost katalizatora** definira se kao omjer brzine reakcije u nekom vremenu i brzine na početku reakcije

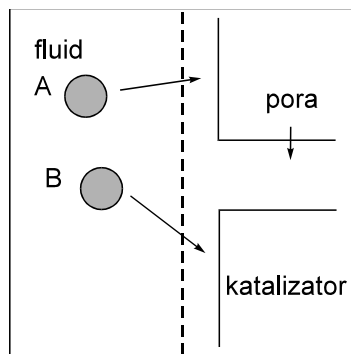
$$a_k = \frac{r_{A_u(t)}}{r_{A_u(t=0)}}$$

- **Selektivnost katalizatora** posljedica je ubrzavanja jedne od reakcija u složenom reakcijskom mehanizmu.
- **Deaktivacija katalizatora** – brzina deaktivacije (koja zavisi o uzročniku i mehanizmu deaktivacije) ugrađuje se u kinetički model ukupne brzine procesa.

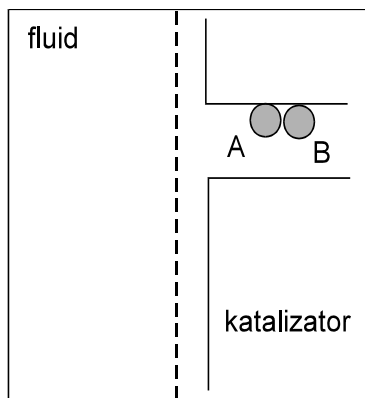
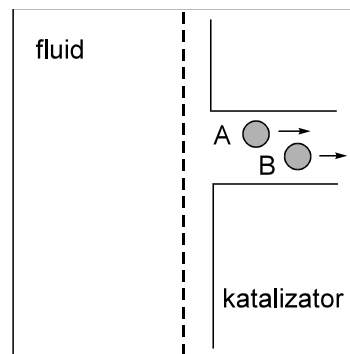
$$a_k(t) = \frac{r_{A_u(t)}}{r_{A0}^s} \quad r_d = -da_k/dt = k_d(C_A, C_B, C_p)^m a_k^d$$

REAKCIJSKI PUT

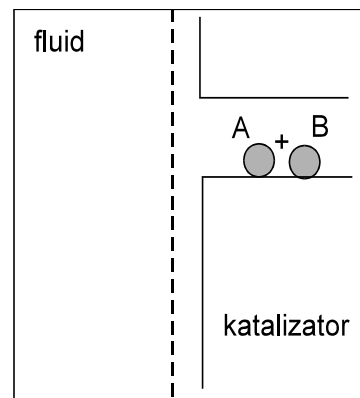
međufazni prijenos tvari do vanjske (geometrijske) površine katalizatora



unutarfazni prijenos tvari u poroznu česticu



adsorpcija reaktanata na aktivni centar



površinska reakcija između adsorbiranih reaktanata

itd.

Za kinetiku kat. reakcija na krutom katalizatoru u slučaju da nema utjecaja procesa prijenosa tvari, važno je poznavanje:

- Proces kemisorpcije,
- Površinske reakcije, odnosno parametara o kojima ona zavisi i
- Količine/broja aktivnih centara na površini.



Irving Langmuir
1881- 1957
Nobelova nagrada 1932.



Cyril Norman Hinshelwood
1897 -1967
Nobelova nagrada 1956.

Pretpostavke uz koje se Langmuirov model može primijeniti:

1. Maksimalna količina adsorbirane tvari odgovara onoj koja je sadržana u jednom sloju na površini krutine.
2. Energija veze između adsorbirane tvari i površine krutine jednaka je za svaku molekulu i nezavisna od prisutnosti drugih molekula koje su adsorbirane.
3. Ne postoji interakcija između adsorbiranih molekula.
4. Adsorpcija je ograničena i odigrava se sudarom između aktivnog mjesta i molekule iz plinske faze.
5. Brzina desorpcije zavisi jedino od trenutne količine adsorbirane tvari.

Brzine adsorpcije

- **Adsorpcijska ravnoteža** postiže se u trenutku kad je brzina kojom molekule ostaju na površini (adsorbiraju se) jednaka brzini kojom napuštaju površinu (desorbiraju se). Adsorpcijska ravnoteža se postiže u pravilu vrlo brzo.
- Brzina adsorpcije, r_A jednaka je brzini sudara molekula s površinom množenom s faktorom koji predstavlja dio molekula koje se adsorbiraju.
- Dio površine (aktivnih mjesta) koji je zauzet adsorbiranim molekulama jednak je θ_A , a dio površine koja je slobodna $1 - \theta_A$.
- Broj sudara proporcionalan je pritisku plina, pa je i količina adsorbiranih molekula stalna.

Brzina adsorpcije proporcionalna je s $(1 - \theta_A)$, tj.

$$r_A^a = k_a p_A (1 - \theta_A)$$

k_a - specifična brzina adsorpcije

Brzina desorpcije:

$$r_A^d = k_A^d \theta_A$$

Pokrivenost površine može se izraziti i kao omjer volumena adsorbiranog plina i volumena plina potrebnog za nastajanje monosloja, tj. V_A/V_{mA}

U ravnoteži su obje brzine jednake, tj.

$$k_A^a p_A (1 - \theta_A) = k_A^d \theta_A$$

pa je tada

$$\theta_A = \frac{k_A^a p_A}{k_A^d - k_A^a p_A}$$

ili

$$\theta_A = \frac{K_A^a p_A}{1 + K_A^a p_A}$$

gdje je

K_A – ravnotežna konstanta
adsorpcije

- Ako se adsorbira više tvari odjednom, a koje su prisutne u plinskoj fazi zauzetost površine pojedinom tvari bit će

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + \sum K_I p_I}$$

odnosno

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + \sum K_I p_I}$$

- gdje je

$$\sum K_I p_I = K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + \dots$$

Ako se adsorbira nekoliko tvari odjednom, a pri tome jedino tvar A disocira, može se izvesti sljedeća relacija

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + \sum K_I p_I)} \quad \text{i} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{(1 + K_B p_B + \sum K_I p_I)}$$

KINETIČKI MODELI HOUGEN - WATSONA

Nekoliko pretpostavki leži u osnovi njihove predodžbe:

1. ***Reakcija na površini krutog katalizatora odigrava se između adsorbiranih molekula***
2. Pri tome je moguć slučaj da se jedan reaktant nalazi u plinskoj fazi, tzv. Rideal - Eley mehanizam.
3. Osnovni model adsorpcije je Langmuirova izoterma.
4. Brzine reakcije na površini proporcionalne su koncentracijama adsorbiranih tvari

Prema tome vrijedi:

$$r_A^s = k \theta_A^a \theta_B^b \theta_C^c \dots$$

Količina adsorbirane tvari, odnosno pokrivenost površine izražava se koncentracijom, tj. parcijalnim pritiskom te tvari u plinskoj fazi.

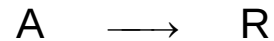
- Pri tome se koristi Langmuirova izoterma kao funkcijska zavisnost između nepoznatih koncentracija na površini katalizatora i poznatih (mjerljivih) parcijalnih pritiska reaktanata u plinu.

- Brzina reakcije na površini može zavisiti od brzina adsorpcije i desorpcije te o brzini katalitičke reakcije:

a) Površinska reakcija je mnogo sporija od adsorpcije i desorpcije. Površinske koncentracije reaktanata definirane su konstantama adsorpcije.

b) Brzine adsorpcije ili desorpcije su značajno manje od brzine reakcije na površini, tako da ne dolazi do adsorpcijske ravnoteže.

Najjednostavnija reakcija na površini je pregradnja
jednog adsorbiranog reaktanta,



koja se opisuje s modelom

$$r_A^s = k\theta_A$$

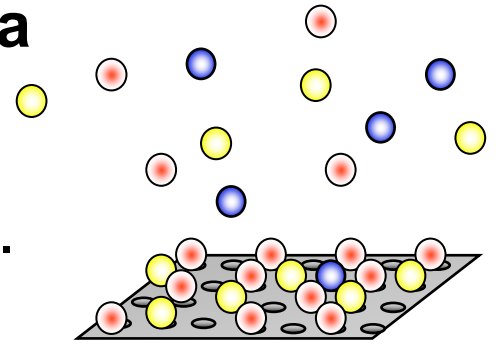
Ako se pokrivenost površine s tvari A izrazi prema Langmuirovom modelu

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$$

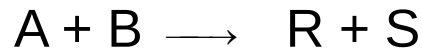
dobiva se izraz za brzinu reakcije:

$$r_A^s = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$$

Adsorpcija više komponenata



- Modeli obično sadrže veći broj parametara.
- Reakcija na površini između dva adsorbirana reaktanta :



$$r_A^S = k\theta_A\theta_B$$

Hougen – Watsonov model je tada dan izrazom:

$$r_A^S = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{\left(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S\right)^2}$$

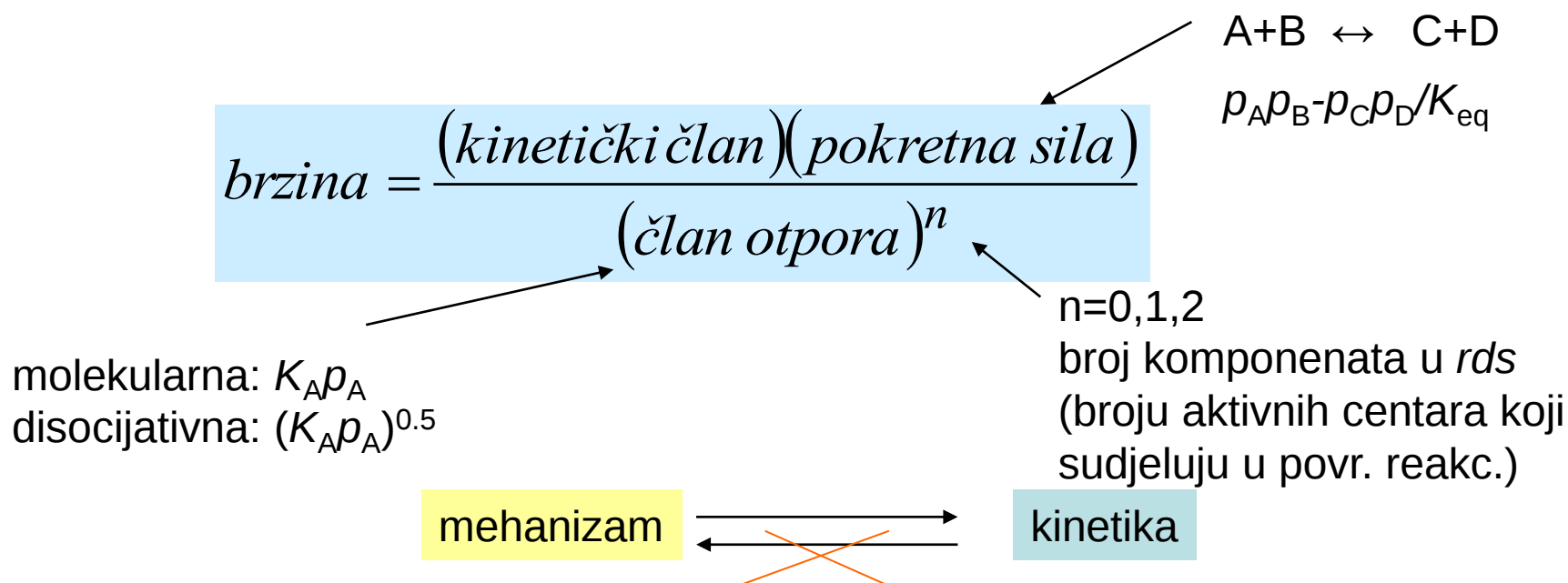
- Ako pretpostavimo Rideal - Eley mehanizam:

$$r_A^s = k\theta_A p_B$$

- odgovarajući Hougen - Watsonov model dan je izrazom

$$r_A^s = \frac{kK_A p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S)}$$

- Postoji vrlo velik broj mogućih mehanističkih Hougen - Watsonovih modela.
- Različite pretpostavke o mehanizmima površinskih reakcija
- Općenito, ti su modeli složeni iz tri dijela,



- Više parametara u modelu $\Rightarrow$ pouzdanost izbora između više mogućih različitih modela naglo opada!
- Često puta se primjenjuju jednostavni empirijski modeli, slični onima za homogene sustave,

$$r_A^s = kA^\alpha B^\beta C^\gamma \dots$$

Utjecaj deaktivacije

- **Brzina deaktivacije katalizatora** može se ugraditi u kinetički model ukupne brzine procesa *koristeći aktivnost katalizatora kao varijablu*:


$$r_{Au(t)} = r_{A0}^s \eta a_k(t)$$

gdje je

$$a_k(t) = \frac{r_{Au}(t)}{r_{A0}^s}$$

a_k - aktivnost
katalizatora kao
funkcija
vremena

- U reaktoru je obično stalna količina (volumen) katalizatora na koji se odnosi proces deaktivacije. Prema tome, brzina deaktivacije može se naći iz reaktorskog modela za kotlasti reaktor, tj.

$$r_d = -\frac{da_k}{dt} = k(C_A, C_B, C_P)^m a_k^d$$

Rješavanjem jednadžbe uz pretpostavljeni kinetički model deaktivacije mogu se dobiti vrijednosti za aktivnost katalizatora u pojedinim vremenima tijekom rada reaktora!



Olaf Andreas Hougen (1893 - 1986)

- doprinos razvoju “modernog” (1925 - 1945) koncepta kemijskog inženjerstva, zajedno sa studentom Kenneth M. Watsonom

***Hougen, O. A.; Watson, K. M.:
Chemical Process Principles, John
Wiley, NY (1947)***

*– prvi puta se obrađuje kinetika
heterogenih reakcija*