

IZBOR I IZVEDBA REAKTORA

akad.god. 2016./17.

Izbor reaktora

Inženjerski pristup uključuje konkretno rješenje pojedinačnog problema koji se nameće u praksi.

- **Reaktor** treba promatrati kao **dio proizvodnog procesa** (procesna jedinica u tehnološkom procesu).
- Treba optimalno dimenzionirati, kako reaktor tako i ostale procesne jedinice.
- **Ne postoje određena i opće prihvaćena pravila** prema kojima bi se nedvojbeno moglo odlučivati o izboru tipa reaktora (*reakcijski sustavi su vrlo različiti, npr. sinteza amonijaka*).

Izbor reaktora

- Nakon izbora reaktora slijedi njegovo **dimenzioniranje** - potrebno je poznavati cijeli niz reakcijskih i reaktorskih parametara.
- Izbor reaktora uvjetovan je mnogim čimbenicima od kojih je velik broj nepoznat ili se tek mora odrediti.
- Postupak izbora između više mogućih alternativa i konačna odluka općenito nije lak zadatak.

Npr. izbor reaktora može biti uvjetovan kapacitetom proizvodnje, cijenom sirovina, ekološkim zahtjevima, investicijskim troškovima; a taj izbor s tehnološkog stajališta ne mora biti optimalan.

Značajke reakcijskog sustava

- *Kemizam reakcije*
- *Termodinamika reakcije*
- *Podaci o kinetici reakcije*
- *Podaci o fizičkim svojstvima sudionika*
- *Podaci o katalizatorima*

Značajke reakcijskog sustava

Kemizam reakcije

- Kemizam reakcije uključuje poznavanje najopćenitijih značajki o ***reakciji, reaktantima i produktima***.
- Dobro je znati ***mehanizam reakcije*** te osnovne uvjete pod kojima se reakcija uopće može odigravati.

Termodinamika reakcije

- Termodinamički podaci o reakciji su bitni podaci na temelju kojih se osniva konkretni izbor (npr. **reakcijske entalpije, konstante ravnoteže, ravnotežne konverzije i njihove zavisnosti o T i p**, itd.).
- Većina tih podataka pristupačna je i bez eksperimentalnog rada, a nalazi se u raznim priručnicima, monografijama ili časopisima.

Značajke reakcijskog sustava

Podaci o kinetici reakcije

- Za dimenzioniranje reaktora, kinetički podaci su neophodni.
- Potrebno je poznavati **kinetički model** i **brojčane vrijednosti konstanti** koje su u njemu nalaze.
- Potrebno je također naći **zavisnosti brzine reakcije o temperaturi**, odnosno **vrijednosti energije aktivacije i Arrheniusove značajke**.
- Uglavnom treba eksperimentalno provjeriti kako kinetički model tako i brojčane vrijednosti konstanti.

Značajke reakcijskog sustava

Podaci o fizičkim svojstvima sudionika

- Općenito, potreban je velik broj brojčanih vrijednosti fizičkih veličina za proračun različitih stanja reakcijskog sustava, *npr., viskoznost, fugacitet, toplinski kapaciteti, gustoća, itd.*
- Podaci o svojstvima fluida i sustava (razne bezdimenzijske značajke, kao što su Re , Nu , Pe , Ar , itd.)
- Različiti koeficijenti prijenosa tvari i topline, npr. koeficijenti prijenosa tvari i difuzije, koeficijenti toplinske vodljivosti i prijenosa topline, značajke usporenja itd.

Značajke reakcijskog sustava

Podaci o katalizatorima

- Definiranje izabranog katalizatora, koji je obično krutina.
- Poznavanje kemijskih i fizičkih značajki, npr. gustoća katalizatora, poroznost, raspodjela veličine pora, aktivna površina, selektivnost, sastav, mehaničke karakteristike, itd.

Značajke procesa

- Reaktor mora biti sukladan ostalim procesnim jedinicama (razmatranje slijeda operacija prije i poslije reaktora)
- Način proizvodnje: **prekidan (šaržni) ili kontinuiran rad**
- Bitni parametar je **kapacitet proizvodnje**
- **Separacija produkata ili priprema reaktanata**

Brzina reakcije i radni uvjeti

- Potrebno je **izabrati optimalne radne uvjete** unutar dozvoljenog područja procesnih varijabli s obzirom na što veću brzinu reakcije (i druge značajke: npr. iskorištenje, selektivnost)
- Osnovni radni uvjeti su:
temperatura, tlak te koncentracija
- Viša temperatura općenito ***ubrzava*** reakcije, a potrebna je posebno kod endotermnih povratnih reakcija, kao i za sve nepovratne reakcije.
- Maksimalno dozvoljene temperature određene su drugim limitirajućim čimbenicima (npr. cijenom postrojenja, sigurnošću rada i sl.)
- ***Maksimalno moguće brzine reakcije*** određuju se rješavanjem odgovarajućih ***bilanci za množinu tvari i topline***.

Brzina reakcije i radni uvjeti

- **Tlak** je značajan za reakcije u **plinskim sustavima** (ravnotežne reakcije).
- Općenito su **viši** pritisci poželjni, jer ubrzavaju reakciju.
- **Ekonomski** i drugi kriteriji uvjetuju **maksimalne tlakove** (obično < 1000 bar). Obično se nastoji raditi pri što nižim tlakovima.

Brzina reakcije i radni uvjeti

- Visoke **koncentracije** reaktanata u **kapljevitim sustavima** općenito ubrzavaju reakciju.
- **Suvišak** jednog od reaktanata pogoduje povećanju brzine kod **povratnih reakcija**.
- Kod **nepovratnih reakcija** **stehiometrijski odnosi** reaktanata su optimalni.
- **Uklanjanje** produkata iz reakcijske smjese kod povratnih reakcija pogoduje postizavanju viših konverzija koje su blizu ravnotežnih.

Usporedba osnovnih tipova reaktora

- **Kotlasti i cijevni reaktor** zahtijevaju *iste volumene* za iste konačne, odnosno izlazne konverzije, uz identične uvjete reakcije.

⇒ to je posljedica suštine rada tih reaktora

- Uz iste uvjete i isti volumen **konverzija u PKR reaktoru uvijek je *manja*** od konverzije u kotlastom, odnosno cijevnom reaktoru:

⇒ **Objašnjenje:** reakcija u KR i CR odigrava se uz najveći mogući koncentracijski gradijent, dok je u PKR-u koncentracijski gradijent uvijek neka srednja vrijednost (kao posljedica miješanja reakcijske smjese)

Povećanje volumena PKR u usporedbi s CR za postizanje istih konverzija

– dobiva se iz omjera odgovarajućih bilanci

- Usporedba PKR reaktora s cijevnim na osnovi njihovih volumena npr., za reakciju

$$r_A = kC_A^n$$

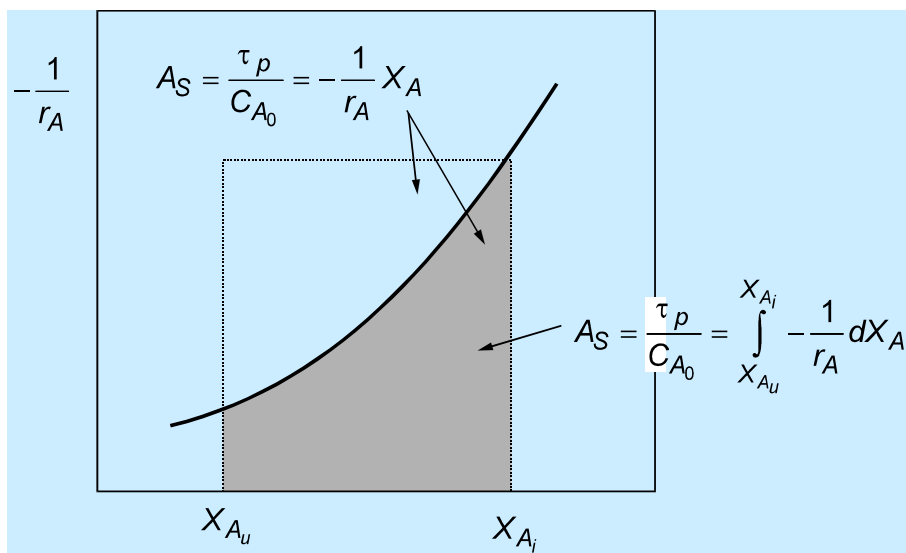
- uz $n \neq 1$ omjer prostornih vremena, (odnosno volumena) je

$$\frac{\tau_{PKR}}{\tau_c} = \frac{(n-1)X_A}{(1-X_A)^n \left[(1-X_A)^{1-n} - 1 \right]}$$

ili za $n = 1$

$$\frac{\tau_{PKR}}{\tau_c} = \frac{X_A}{-(1-X_A) \ln(1-X_A)}$$

Usporedba volumena PKR i cijevnog reaktora za iste uvjete rada



Grafička usporedba volumena PKR i CR za iste uvjete rada

- PKR reaktor ima uvijek **veći** volumen od cijevnog reaktora **za reakcije kod kojih je red reakcije veći od nule**. Za reakcije nultog reda veličina reaktora **nezavisna** je od vrste reaktora.

- **Kod malih izlaznih konverzija**, razlike između potrebnih volumena PKR i cijevnog reaktora su također **malene**, a znatno se povećavaju za **velike konverzije**.

- **Promjena gustoće** također utječe na omjer volumena PKR i cijevnog reaktora. Što je ekspanzija veća, taj je omjer veći.

Sustavi iz više reaktora – pitanje dimenzioniranja

- N slijedno ili usporedno povezanih cijevnih reaktora postiže istu konverziju kao jedan cijevni reaktor istog ukupnog volumena (**povezivanje reaktora ima smisla za protočne reaktore, tj. za PKR i/ili CR!**)
- Prema tome, ako je povezano N cijevnih reaktora u seriju, vrijedi

$$\frac{V_u}{F_{A_0}} = \sum_1^N \frac{V_i}{F_{A_0}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_{A_0}} = \int_0^{X_N} \frac{dX_A}{r_A}$$

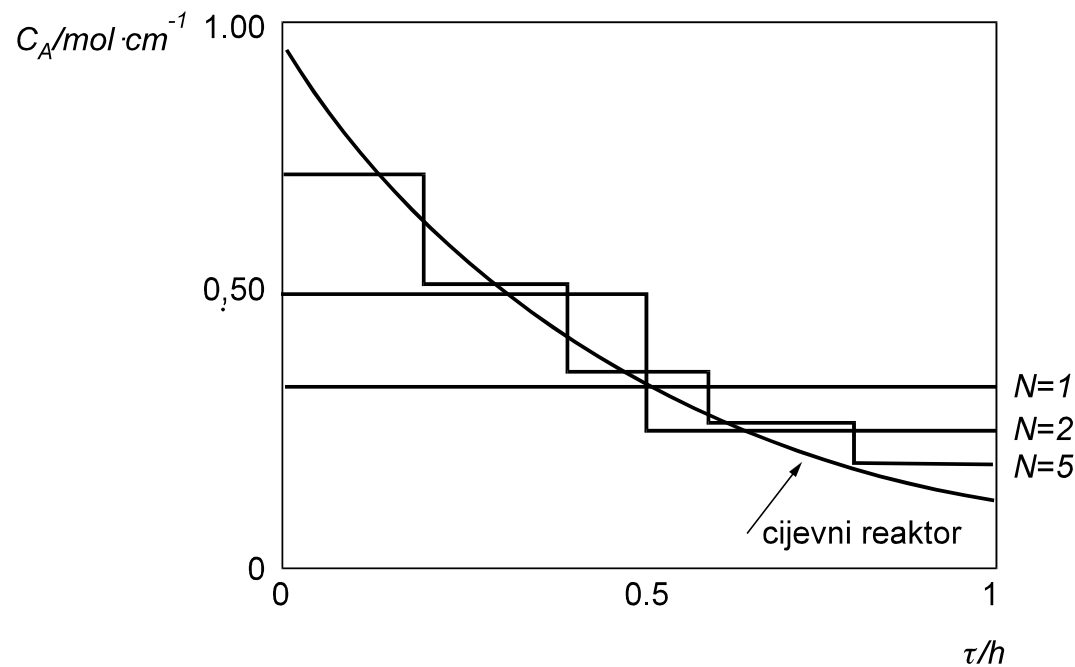
gdje je

$$V_i = F_{A_0} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{dX_A}{r_A} \quad - \text{volumen jednog reaktora}$$

Sustavi iz više reaktora

- **Baterijom** se naziva **više usporedno povezanih PKR reaktora**.
- Konverzija u N jednakih PKR reaktora identična je konverziji u jednom PKR reaktoru istog ukupnog volumena. Baterija PKRa se koristi kako volumen iz konstruktivnih razloga ne bi bio prevelik.
- **Kaskadom** reaktora naziva se **niz PKR reaktora vezanih slijedno**.
- Što je veći broj reaktora u kaskadi to se cijeli sustav približuje po načinu rada cijevnom reaktoru istog ukupnog volumena.

Sustavi iz više reaktora



- Primjer reakcije prvog reda, uz pretpostavku da su svi reaktori jednakog volumena:

$$\tau_i = \frac{V_i}{v_0} = \frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{kC_{A_i}}$$

$$\frac{C_{A_{i-1}}}{C_{A_i}} = 1 + k\tau$$

Koncentracija na izlazu iz N slijedno vezanih PKR reaktora u usporedbi s koncentracijom u CR

Sustavi iz više reaktora

- **Prostorno vrijeme**, τ , identično je za sve reaktore, a ukupno vrijeme jednako je $N\tau_i$,

$$\frac{C_{A_0}}{C_{A_N}} = \frac{C_{A_0} C_{A_1}}{C_{A_1} C_{A_2}} \dots \frac{C_{A_{N-1}}}{C_{A_N}} = (1 + k\tau_i)^N$$

ili

$$\tau_N = N\tau_i = \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_{A_0}}{C_{A_N}} \right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right]$$

- Kada $N \rightarrow \infty$,

$$\tau_N = \tau_C = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$$

\Rightarrow rješenje bilance množine tvari za reakciju prvog reda u CR (ako su svi PKR istog V)

Sustavi iz više reaktora

- Ako PKR reaktori u kaskadi **nisu svi istog volumena**, konačne **izlazne konverzije nalaze se rješavanjem svakog pojedinačnog reaktora**, a može se koristiti i grafička procedura po Jonesu (1951)
- Također su poznate i **kombinacije cijevnih i PKR reaktora** različito međusobno vezanih koje mogu biti optimalno rješenje (npr. kod polimerizacijskih reakcija).

Izbor reaktora i toplinski učinci

- Velik se broj kemijskih procesa u industriji vodi kod **povišenih** temperatura (do 2000 °C).
 - Viša temperatura **ubrzava** reakcije i može **pomicati ravnotežu** u željenom smjeru kod povratnih reakcija.
- ⇒ uvijek su prisutni **problemi prijenosa topline** (vezani s toplinskim učincima reakcije)
- ⇒ **nalaženje optimalne radne temperature**

Način prijenosa topline u ili iz reaktora uvjetovan je radnom temperaturom i reakcijskom entalpijom, što ima neposredan utjecaj i na izbor reaktora!

- Najjednostavnije - **adijabatski rad reaktora**, nema problema s prijenosom topline i manji investicijski i proizvodni troškovi
- zagrijavanjem ili hlađenjem reakcijske smjese izmjenom topline ulaznih ili izlaznih struja iz reaktora, najčešće predgrijavanjem ili hlađenjem.

S obzirom na iznose reakcijske entalpije i energije aktivacije, mogu se reakcije približno svrstati u tri grupe:

a) Reakcije koje *nisu osjetljive na promjenu temperature*, s malom reakcijskom entalpijom i malom energijom aktivacije (npr. razne org. sinteze, posebice u otapalu, reakcije u biološkim sustavima i dr.). Adijabatski način rada je najbolje rješenje, uz predgrijavanje ul. smjese ako je potrebno.

b) Reakcije koje su *umjereno osjetljive na promjenu temperature*, prosječne vrijednosti reakcijskih entalpija i energija aktivacije (jedna od alternativa - adijabatski način rada).

c) Reakcije koje su *vrlo osjetljive na promjenu temperature*, veliki iznosi reakcijskih entalpija i energija aktivacije.

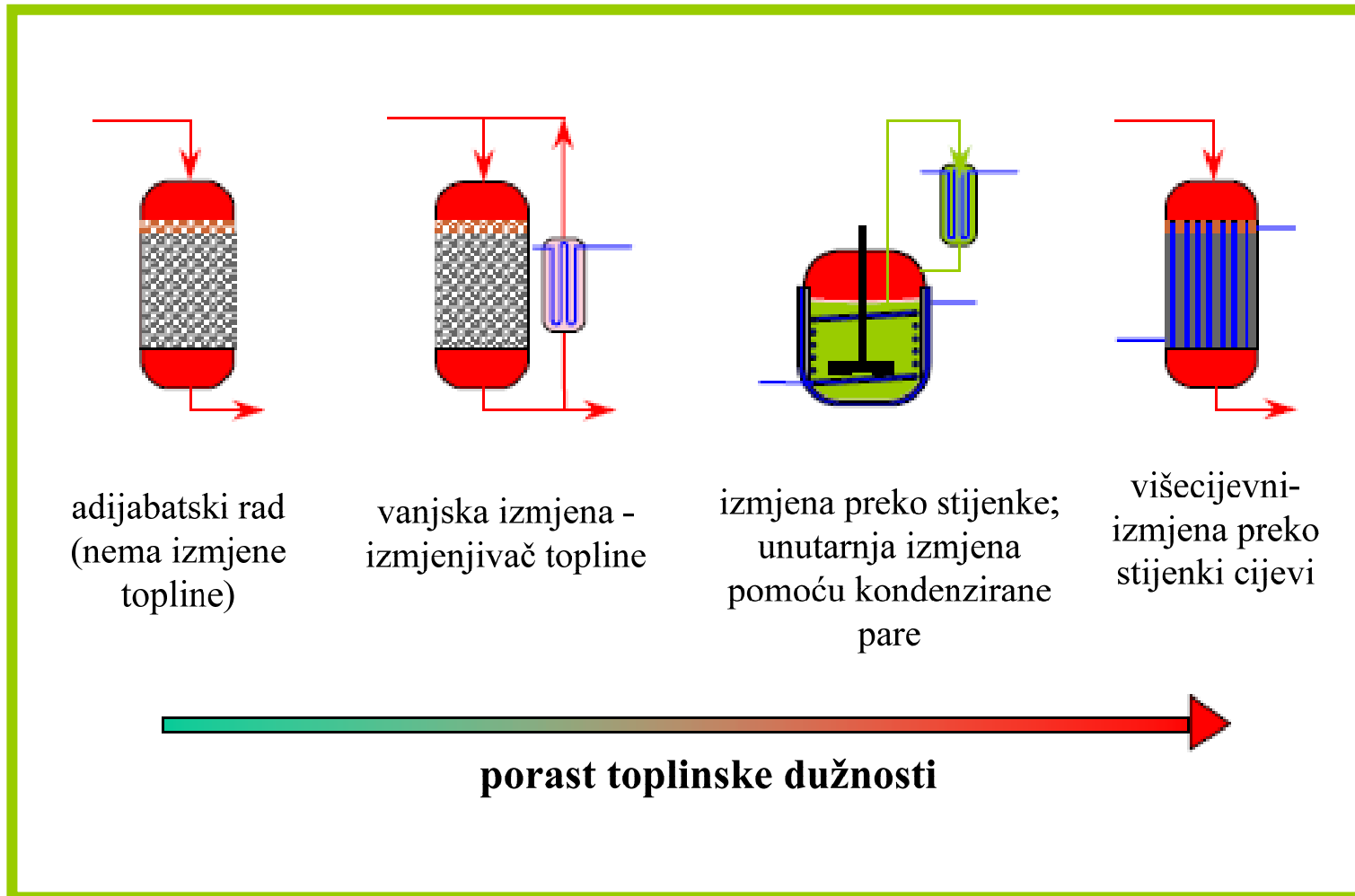
⇒ potrebno je ***kontinuirano odvođenje ili dovodenje topline*** tijekom same reakcije (npr. reaktori za sintezu amonijaka).

- Vrlo brze reakcije, koje su i egzotermne (npr. gorenja, oksidacije ugljikovodika), vode se **adijabatski**, jer je to jedina mogućnost.
 - **Izotermni** način rada je uvijek poželjan zbog većih konačnih konverzija i iskorištenja, a to je najlakše postići kod PKR-a
- ⇒ **Izoternost po prostoru** postiže se bilo adijabatski, bilo kroz prijenos topline (odvođenjem topline).
- **Egzotermne reakcije** su česte u industrijskoj praksi, ali i potencijalno opasne ⇒ **eksponencijalni** porast temperature uz istovremeno **linearno** povećanje odvođenja topline kroz stijenke - potrebno je posvetiti više pažnje izvedbi reaktora

- **Izbor:** PKR i kotlasti reaktor (*miješanje uklanja nastale razlike u temperaturi; prijenos kroz stijenke ili kroz zmijaču*) te kombinacije PKR i cijevnog reaktora u seriji (brži dio reakcije u PKR, a završetak u CR).
- Kod cijevnih reaktora problem prijenosa topline može se riješiti i *izmjenom topline između pojedinih sekcija* unutar kat. sloja (vanjski izmjenjivač topline).
- PKR koristi se za provedbu vrlo brzih egzotermnih reakcija (npr. koloriranje ili oksidacije) - bitni dijelovi su pomoćni uređaji: diskovi, raspršivači ili sapnice
- Jedno od rješenja je i *razrjeđenje reakcijske smjese inertom* čime se usporuje reakcija, a time i brzina izdvajanja topline; isto se postiže *razrjeđenjem katalizatora inertnim materijalom*.

- Toplinu oslobođenu reakcijom povoljno je uvijek iskoristiti za **zagrijavanje** ulazne smjese reaktanata.
- Izborom **PKR** reaktora to se ostvaruje bez ikakvih **posebnih** izmjenjivača topline. **Cijevni** reaktori, koji se češće koriste u industriji, trebaju **posebne** izmjenjivače topline za predgrijavanje ulazne smjese.
- **Kod vrlo brzih egzotermnih reakcija** odvođenje topline moguće je jedino kroz postupak tzv. **quencha** odnosno **brzog prekida toplinskog toka** (brzim padom temperature nastali produkti se “zalede” i dalje reakcije u nepoželjne produkte su zapriječene).
- **Quench** se ostvaruje neposrednim kontaktom rashladnog medija (obično vode) s vrućom reakcijskom smjesom (kao npr. u procesu dobivanja čađe nepotpunom oksidacijom ugljikovodika).
- **Kod endotermnih reakcija** povoljno je **adijabatsko vođenje reakcija, uz razrjeđenje reakcijske smjese inertom** koji tada služi i kao unutrašnje “gorivo”, odnosno izvor topline (npr. kod procesa dehidriranja etilbenzena u stiren). Za endotermne reakcije dobro je rješenje **dodatno zagrijavanje između slojeva s katalizatorom**.

Izmjena topline - neke mogućnosti



Temperaturna osjetljivost reakcije može se kvantitativno ocijeniti s tri pokazatelja:

- *adijabatskom značajkom* (adijabatski porast temperature),
- *temperaturnom osjetljivosti* i
- *toplinskim potencijalom*.

Adijabatska značajka - maksimalna promjena temperature uz zadane radne uvjete i sastav reakcijske smjese pri potpunoj konverziji ključnog reaktanta:

$$A_f = \frac{(-\Delta H_r)C_{A_0}v_s}{C_{p_s}} = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}}{C_{p_s}}$$

v_s - molalni volumen ulazne smjese

C_p - molalni toplinski kapacitet

- za izračunavanje potrebno je poznavanje reakcijskog puta i brzine pojedinih reakc. stupnjeva!

Vrijednosti: -1000 do +2000

-za **endotermne** reakcije A_f je **negativna** (temperatura se snizuje!)

-za **egzotermne** reakcije A_f je **pozitivna**

- *izračunava se već na početku dimenzioniranja \Rightarrow proračun prijenosa topline!*

Značajka temperaturne osjetljivosti, O_f

- ukazuje na promjenu brzine reakcije s promjenom temperature

$$r_A = kf(X_A) = A_r \exp\left[-\frac{E_a}{R_g T}\right] f(X)_A$$

pa je

$$\frac{dr_A}{dT} = \frac{E_a}{R_g T^2} r_A \quad / \quad :r_A$$

- Temperaturna osjetljivost:

$$O_f = \frac{dr_A}{r_A dT} = \frac{E_a}{R_g T^2}$$

- daje uvid u brzinu kojom se toplina oslobađa ili gubi kemijskom reakcijom

Toplinski potencijal, P_t - bezdimenzijska značajka i umnožak je prethodnih dviju,

$$P_t = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}E_a}{C_{p_s}T_0^2}$$

T_0 – početna (ulazna) temperatura

- lako se izračunava za pojedinačne reakcije, dok je kod složenijih reakcija potrebno poznavati potpuni reakcijski put!

Izvedba i dimenzioniranje reaktora

- Osnovni procesni parametri: ***izlazna konverzija*** ključnog reaktanta i ***selektivnost s obzirom na željeni produkt***.
- **Parametri su određeni osnovnim varijablama:**
temperatura, sastav i volumen te ***sastav ulaznih struja, način (dobrost) miješanja i pritisak***.

Za dimenzioniranje potrebno je poznavanje i dr. varijabli i parametara:

- površina i način prijenosa topline,
- protoci ogrjevnog, odnosno rashladnog medija,
- ulazne i izlazne temperature,
- tip mješalice, njene dimenzije i snaga miješanja te
- geometrija reaktora.

Dimenzioniranje reaktora slijedi nakon izbora reaktora između više alternativnih prijedloga (ako postoje!).

Osnova ulazna veličina: zadani kapacitet proizvodnje

IDEAL
REACTOR SYSTEMS,
INC.



"We can't hire you if you don't know how to size reactors!"