

KOTLASTI REAKTORI

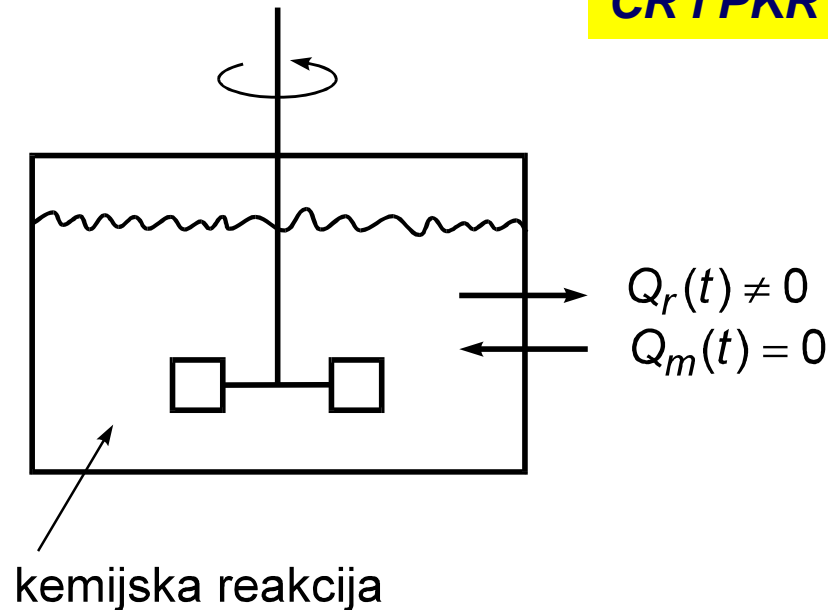
akad.god. 2016./17.

- To je **najstarija poznata vrsta reaktora** (npr. proizvodnja piva i sapuna, nađena u Pompejima).
- I danas, mnogi korisni produkti dobivaju se najekonomičnije u kotlastim reaktorima.
- **Jednostavnost izvedbe i prilagodljivost promijenjenim uvjetima i zahtjevima** čini kotlaste reaktore nezamjenjivim procesnim jedinicama u mnogim kemijskim industrijama.
- Kotlasti reaktori se često koriste **za proizvodnju manjih količina produkata**, npr. lijekova, organskih bojila i drugih kemikalija (*fine chemicals industry*).

OSNOVNE ZNAČAJKE

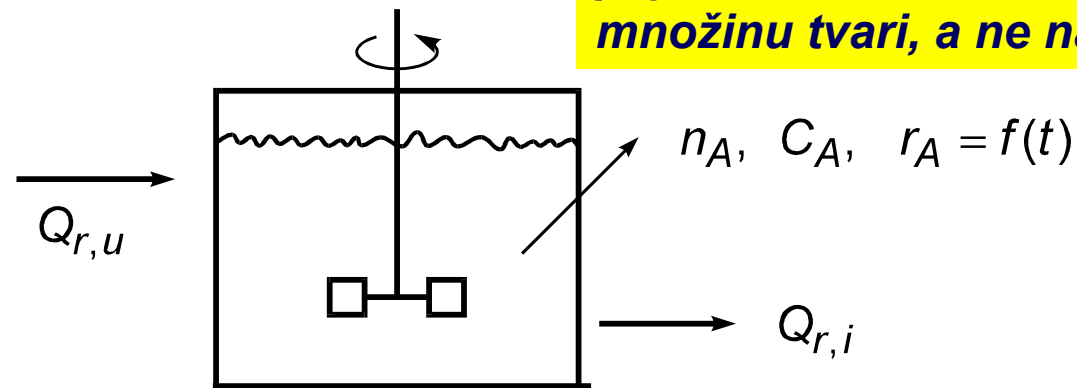
a) Kotlasti reaktor kao zatvoreni sustav

CR i PKR su otvoreni sustavi!



- Za vrijeme kemijske reakcije **ne izmjenjuje se sadržaj odnosno reakcijska smjesa s okolinom** \Rightarrow sva količina reakcijske smjese u KR unese se na početku reakcije, reakcija započinje, traje izvjesno vrijeme i završava, i tek po završetku reaktor se prazni
- **Toplina se može izmjenjivati s okolinom**

b) Kotlasti reaktor kao nestacionarni sustav



pojam nestacionarnosti odnosi se na množinu tvari, a ne na ukupnu masu!

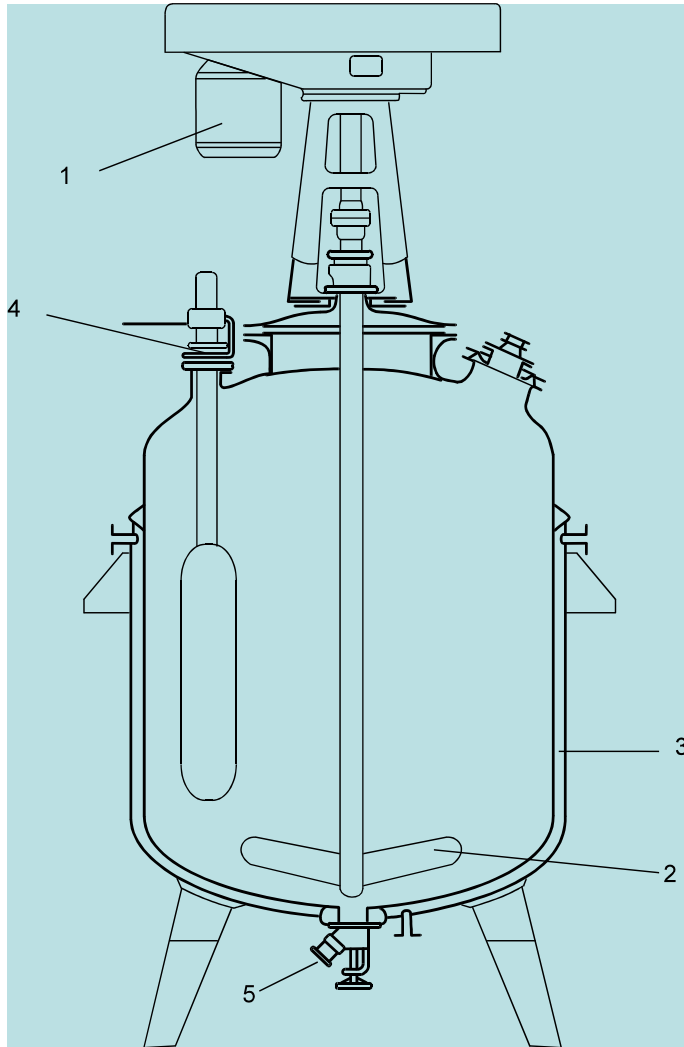
- U kotlastom reaktoru **sve veličine stanja zavise o vremenu**. Prema tome sastav reakcijske smjese, brzina kemijske reakcije i količina oslobođene (utrošene) topline uslijed kemijske reakcije su vremenski promjenljive veličine.
- Kod idealnog kotlastog reaktora jedino se temperatura u reaktoru ne mijenja s vremenom, jer se pretpostavlja izotermni rad.
- Model "idealnog" kotlastog reaktora sadrži također pretpostavku da je volumen reakcijske smjese stalan i nezavisan o vremenu tj. da nema promjene gustoće.

c) s obzirom na stalnost veličina stanja i parametara sustava

- Vrijednosti parametara i zavisnih veličina (veličina stanja) **nezavisne su od položaja unutar reaktorskog prostora** ⇒ kotlasti reaktori su reaktori s **homogenim sastavom** odnosno **dobrim ili idealnim miješanjem**
- Mnoge značajke kotlastih reaktora *zajedničke* su s onima od PKR reaktora: miješanje i izmjena topline s okolinom - grijanje ili hlađenje.
- Oba tipa reaktora uglavnom se koriste za provedbu reakcija u kapljevitoj fazi.
- Za plinskofazne reakcije češće se koriste PKR reaktori, a za višefazne sustave češće se koriste PKR reaktori u nestacionarnom radu.

- Temperatura se općenito može lako održavati na željenoj vrijednosti, odnosno može se kontrolirati ⇒ **dobro miješanje poboljšava prijenos topline kroz reakcijski medij i kroz stijenke uređaja za izmjenu topline.**
- Vrlo sitne čestice katalizatora mogu se dobro i jednolično suspendirati u kapljevitoj fazi i tako ostvariti dobar kontakt s reaktantima.
- Konstruktivno su kotlasti reaktori uglavnom valjkaste posude sa zaobljenim dnom i uređajima za prijenos topline i miješanje.
- Snabdjeveni su s potrebnim cjevovodima i ventilima za unos i izvođenje reakcijske smjese, kontrolnim i mjernim osjetilima, sigurnosnim brtvama, oknima za gledanje, itd.

KOTLASTI REAKTOR

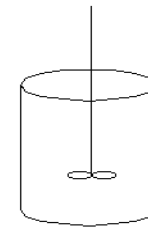


*Shematski prikaz
kotlastog reaktora s
bitnim značajkama*

*1 – motor,
2 – miješalo,
3 – plašt,
4 – ulaz,
5 - izlaz*

**valjkaste posude sa
zaobljenim dnom i
odgovarajućim
uređajima za prijenos
topline i miješanje**





Izvor: Central Fabricators, Inc.

- **Valjkasti oblik reaktora** uvjetovan je uglavnom konstruktivnim razlozima, namijenjen je lakšoj proizvodnji, mogućnosti postizavanja višeg tlaka, boljim miješanjem kao i čišćenjem.
- Kotlasti reaktori se osim za **reakcije u kapljevitom sustavu** koriste i **za provedbu reakcije u heterogenom sustavu kapljevina - kruti katalizator** koji je suspendiran u reakcijskoj smjesi malog promjera čestica ($< 0,1$ mm).
- **Prilagodljiviji su promjeni reakcijskih uvjeta od kontinuiranog načina vođenja reakcije** (odnosno PKR i cijevnih reaktora). Najznačajniji razlozi tome su:
 - ⇒ dodavanje reaktanata lako se može količinski i vremenski programirati,
 - ⇒ temperatura se također može lako mijenjati, odnosno programirati za vrijeme reakcije tako da bude optimalna s obzirom na selektivnost jednog produkta (to vrijedi za složene reakcije),
 - ⇒ vrijeme trajanja reakcije lako se može mijenjati u vrlo širokim granicama, a što ima posredan utjecaj i na izvedbu prijenosa topline.

- Kotlasti reaktor koristi se **u procesima sa složenim kemijskim reakcijama, različitih, promjenljivih značajki, za dobivanje produkata koji nisu uobičajeni i koji su posebne, specifične namjene.** To danas posebno dolazi do izražaja u tzv. "visokim tehnologijama" - npr. pri proizvodnji kompozitnih materijala.
- U kotlastim reaktorima uglavnom se proizvode **manje količine produkata po radnom ciklusu**, tj. volumeni nisu veliki. Izuzetak su reaktori za dobivanje nekih polimera u suspenziji, volumena do 30 m³.
- Često se koriste **na početku proizvodnje** određenog produkta, odnosno smatraju se nekom vrstom pokusnog reaktora. Kasnije se veće proizvodne jedinice, obično PKR ili cijevni reaktori projektiraju na osnovi dobivenih znanja u radu s kotlastim reaktorom.

REAKTORSKI MODELI

- Općenito, reaktorski model je sastavljen od
bilanci množine tvari i
bilanci topline.
- Modeli su jednostavni za pojedinačne reakcije - dovoljne su dvije bilance (množine tvari i topline).
- Za složene reakcije modeli su složeni iz niza bilanci za množine tvari (toliko, koliko ima nezavisnih reakcija) i bilance topline.
- Ako reaktor radi izotermno dovoljna je samo bilanca množine tvari za njegovo dimenzioniranje.

Opća bilanca množine tvari

Količina tvari A nestala kemijskom reakcijom u reaktorskom volumenu = Akumulacija tvari A u reaktorskom volumenu

Opća bilanca topline

Količina nastale (nestale) topline kem. reakcijom u reaktorskom volumenu i jediničnom vremenu = Akumulacija topline u reaktorskom volumenu i jediničnom vremenu + Toplina koja se prenese u okolinu u jediničnom vremenu

- Uobičajena izvedba kotlastih reaktora pretpostavlja **približno idealno miješanje**, a s tim u vezi **izotermnost reaktorskog prostora**. Tada je opći oblik bilance tvari:

$$\frac{dn_A}{dt} = -Vr_A(T, n_i)$$

odnosno, uz formalnu integraciju:

$$t = - \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{Vr_A}$$

- Mogu se izvesti drugi ekvivalentni izrazi.

Uz konverziju:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{V}{n_{A0}} r_A$$



$$t = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{V r_A}$$

Uz $V = \text{konst.}$,

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A$$



$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}$$

i $\frac{dX_A}{dt} = \frac{1}{C_{A0}} r_A$,



$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$$

- **Kada se za vrijeme reakcije mijenja broj molova vrijedi relacija**

$$V = V_0(1 + \varepsilon X_A) \frac{PT_0}{P_0T}$$

ε - značajka proširenja

- odnosno uz P i $T = konst.$,

$$V = V_0(1 + \varepsilon X_A)$$

- U praksi je obično potrebno izračunati **volumen reaktora** (pravilnije: volumen reakcijske smjese).
- U pravilu je volumen koji zauzima reakcijska smjesa 2/3 ukupnog volumena reaktora.
- Volumen se računa prema

$$V = \frac{n_{A_0}}{t} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$$

- ili

$$V = \frac{n_{A_0}}{t} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 + \varepsilon X_A) r_A}$$

- Opća bilanca topline:

$$G_t c_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) r_A V + Q_r$$

ako reaktor radi izotermno!

Q_r - toplina koja se izmjenjuje s okolinom

- Uz idealno strujanje medija kroz plašt te izmjenju topline kroz stijenku, dobiva se:

$$Q_r = U A_s (T_r - T_0)$$

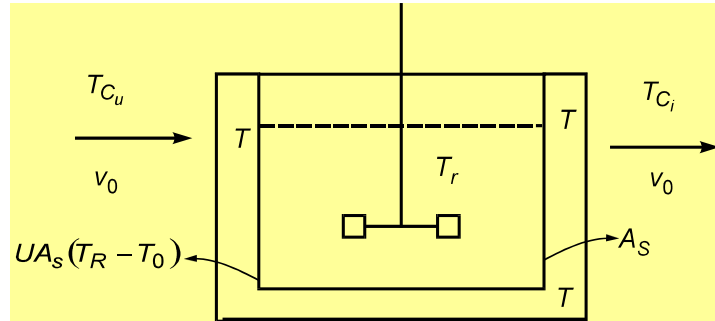
U - ukupni koeficijent prijenosa topline, $\text{kJ s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$

A_s - površina prijenosa, m^2

T_r - temperatura unutar reaktora, K

T_0 - temperatura ogrjevnog ili rashladnog medija u plaštu, K

Prijenos topline kroz plašt kotlastog reaktora uz pretpostavku da je medij u plaštu dobro miješan



Ukupni koeficijent prijenosa topline, U:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_k} + \frac{dA_{sk}}{\lambda A_{sr}} + \frac{1}{\alpha_r} \frac{A_{sk}}{A_{sr}}$$

α_k = koeficijent prijenosa topline sa strane reakcijske smjese, kJ/(m² h K),

A_{sk} = površina prijenosa sa strane reakcijske smjese, m²

α_r, A_{sr} = isto kao gore, samo sa strane medija za odvođenje ili dovođenje topline,

λ = vodljivost topline kroz stijenku reaktora, kJ/(m h K),

d = debljina stijenke, m

Određivanje koeficijenata prijenosa topline

- Koeficijenti prijenosa topline procjenjuju se iz **empirijskih korelacija**, npr.

$$\frac{\alpha_k d_r}{\lambda_f} \left(\frac{\mu_w}{\mu} \right)^{0.14} = 0.36 \left(\frac{d_m^2 N \rho_L}{\mu} \right)^{0.66} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{0.33}$$

Chilton, Drew,
Jebens (1944)

0.87 (koef. za zmijaču)

d_r – promjer reaktora, m

λ_f – toplinska vodljivost smjese, kJ/(m h K)

μ_w – viskoznost reakc. smjese na temperaturi stijenke, kg/(mh)

μ – viskoznost smjese na temperaturi reakcije

d_m – promjer mješalice, m

d_r – promjer reaktora, m

N – broj okretaja mješalice, o/h

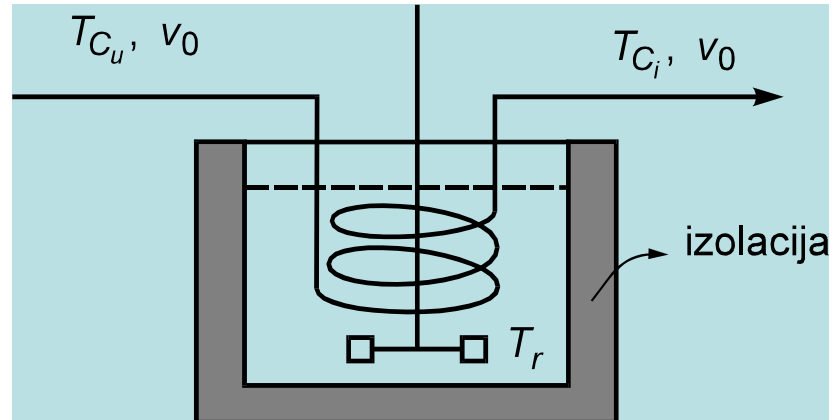
$$\frac{\alpha_r d_r}{\lambda_f} = 0.023 \left(\frac{d_r Q_m}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{c_p \mu_w}{\lambda_f} \right)^{0.4} \Phi$$
$$\Phi = 1 + 3.5 \frac{d_r}{d_z}$$

d_r – promjer reaktora, m

d_z – promjer zmijače, m

Q_m – maseni protok, kg s^{-1}

Prijenos topline kroz zmijaču, idealno strujanje kroz cijevi



$$Q_r = \int_0^L UA_s (T_c - T_r) dl$$

Izmijenjena toplotina

T_c - temperatura medija,

T_r - temperatura u reaktoru

- Prijenos topline kroz zmijaču ili kroz navarene polucijevi oko plašta reaktora. U tom slučaju medij za izmjenu topline uglavnom struji na način idealnog strujanja.

Rektorski modeli kotlastih reaktora

- Barem jedna bilanca množine tvari (ako se samo jedna reakcija odigrava u reaktoru)
- Barem jedna bilanca topline zavisno o toplinskom režimu rada (adijabatski, izotermni ili neadijabatsko neizotermni)
- Bilanca topline za medij u plaštu ili zmijači kojom se odvodi ili dovodi toplina u slučaju da reaktor ne radi adijabatski

Opći slučaj

Postoji izmjena topline medijem u plaštu ili zmijači

- Bilanca tvari $\frac{dn_A}{dt} = -Vr_A(T, n_i)$
- Bilanca topline za reaktor

$$G_t c_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) r_A V + Q_r$$

$(Q_r = 0, \text{adijabatski rad})$

- Bilanca topline za medij:

a) za medij u plaštu, idealno miješanje:

$$G_p c_p^p \frac{dT_p}{dt} = Q_m^p c_p^p (T_u^p - T_p) + UA_p (T_p - T_r)$$

oznaka "p" odnosi se na veličine u plaštu

b) za medij u zmijači, idealno strujanje

$$\frac{\partial T_z}{\partial t} = u \frac{\partial T_z}{\partial z} + \frac{2U}{r \rho c_p^z} (T_z - T_r)$$

Reaktor u izotermnom radu

- Bilanca množine tvari:

$$\frac{dn_A}{dt} = -Vr_A(T, n_i)$$

- Bilanca topline za reaktor:

$$(-\Delta H_r)r_A V = Q_r$$

- Bilanca za medij:

toplinski tok

a) *izmjena kroz plašt:* $(-\Delta H_r)r_A V = \underbrace{Q_r}_{\text{toplina koja se mora prenijeti iz ili u reaktor}} = UA_p (T_p - T_r)$

toplina koja se mora prenijeti iz ili u reaktor

- b) *zmijača*

$$(-\Delta H_r)r_A V = \underbrace{Q_r}_{\text{specifični toplinski tok}} = \int_0^L q_r dz$$

specifični toplinski tok

desni član- ukupna topline koja se izmijeni kroz zmijaču mora biti u svakom trenutku jednaka reakcijskoj entalpiji

Reaktor u adijabatskom radu

- Bilanca množine tvari: $\frac{dn_A}{dt} = -Vr_A(T, n_i)$
- ako se umjesto brzine reakcije u bilancu za toplinu unutar reaktora uvrsti reaktorski model,

$$r_A = n_{A_0} \frac{dX_A}{dt}$$

dobije se

$$G_t c_p (T - T_0) + (-\Delta H_r) n_{A_0} X_A = \int_0^t Q_r dt$$

- Uz adijabatski rad reaktora **bilanca topline** je

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_r) n_{A_0} X_A}{G_t c_p}$$

- Za $X_A = 1$ dobiva se **adijabatska značajka**, maksimalna temperaturna razlika

$$T - T_0 = A_f = \frac{(-\Delta H_r)n_{A_0}}{G_t c_p}$$

- Zavisnost temperature o konverziji je **linearna**

$$T = T_0 + (\Delta T)_{ad} X_A$$

$$(\Delta T)_{ad} = T_{ad} - T_0 = A_f$$

Općenito

- Za veće iznose reakcijske entalpije, izotermni rad u kotlastom reaktoru nije lako izvesti.
- Izmijenjena toplina kroz plašt ili zmijaču mora biti funkcija vremena.
- To se izvodi bilo ***promjenom ulazne temperature*** rashladnog, odnosno zagrjevnog medija, bilo ***promjenom protoka*** tog medija.
- Potrebna je ***posebna bilanca*** za rashladni (zagrjevni) medij, a koja se veže uz bilancu množine tvari.

Temperatura reakcije

Nalaženje optimalne temperature:

- A) određivanje ***jedne stalne temperature*** kod koje će konverzija biti maksimalna i
- B) određivanje optimalnog ***vremenskog temperaturnog profila*** u kojem će konverzija biti maksimalna.

Kriterij optimalnosti obično je ili maksimalna konverzija ili minimalno vrijeme reakcije.

Optimalna ali stalna temperatura zavisi od vrste reakcije:

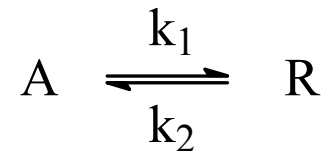
- Reakcije su ***nepovratne***. Tada je optimalna radna temperatura ujedno i ***maksimalno moguća***, odnosno dozvoljena radna temperatura.
- Reakcije su ***povratne i endotermne***. I u ovom slučaju je najviša dozvoljena temperatura ujedno i optimalna.
- Reakcije su ***povratne i egzotermne***. Kod ovih reakcija obično uvijek postoji određeni ***temperaturni maksimum*** za optimalnu konverziju (npr. sinteza amonijaka); viša temperatura može pogodovati brzini kem. reakcije, ali ujedno smanjiti ravnotežnu konverziju. Zbog toga je mogući izbor promjena temperature s vremenom.

- **Optimalna temperatura u bilo kojoj radnoj točki** nalazi se iz uvjeta da je

$$\frac{\partial r_A}{\partial T} = 0$$

- Promjenom temperature za vrijeme egzotermne povratne reakcije može se **skratiti vrijeme** reakcije ili **povećati konverzija**.
- Promjena temperature s vremenom lako se izvodi korištenjem kompjutorskog načina vođenja procesa.

Primjer 1. Povratna egzotermna reakcija prvog reda



kinetički model

$$r_A = k_1 C_A - k_2 C_R = C_A A_{r1} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{R_g T}\right] - C_R A_{r2} \exp\left[-\frac{E_{a2}}{R_g T}\right]$$

$$\frac{\partial r_A}{\partial T} = C_A A_{r1} \frac{E_{a1} R_g}{T^2} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{RT}\right] - C_R A_{r2} \frac{E_{a2} R_g}{T^2} \exp\left[-\frac{E_{a2}}{RT}\right] = 0$$

$$T_{opt.} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{\ln \frac{A_{r1} E_{a1} C_A}{A_{r2} E_{a2} C_r} R_g}$$