

Višefazni katalitički sustavi i višefazni katalitički reaktori

Višefazni katalitički sustavi

Višefazni sustavi su oduvijek prisutni u kemijskoj procesnoj industriji i nalaze brojne primjene u svakodnevnoj praksi:

1) reakcije hidriranja, 2) oksidacije, 3) alkilacije, 4) reduktivne aminacije, 5) hidroksilacije, 6) izomerizacije, 7) acilacije, 8) oksidativne karbonilacije...

Uobičajena područja primjene višefaznih reaktora:

- *naftna industrija* (proizvodnja proizvodnja proizvoda i goriva na bazi nafte) i proizvodnja goriva, rafiniranje ruda, pretvorba kemikalija izvedenih iz ugljena i sinteznog plina u goriva, ugljikovodike i oksigenate...),
- *proizvodnja kemikalija opće i posebne namjene, lijekova, herbicida i pesticida,*
- *proizvodnja polimera i drugih materijala,*
- *procesi u zaštiti okoliša ...*

⇒ **višefazni kemijski reaktor je „srce procesa”**

Višefazni katalitički sustavi

- Molekularnim pretvorbama koje se provode u reaktoru stvaraju se **novi proizvodi s visokom dodanom vrijednošću**
- Učinkovitost odgovarajućeg tipa reaktora povezana je s *projektnim zahtjevima i stupnjem iskorištenja svih separacijskih jedinica i drugih procesnih stupnjeva koji ili prethode ili slijede nakon reaktora* u ukupnom proizvodnom postrojenju
- Iako kapitalni i radni troškovi reaktora obično nisu glavne stavke ukupnih troškova proizvodnje (oko 5–15 % ukupnih troškova), **reaktor utječe na ekonomičnost cijelog postrojenja** ⇒ odabir vrste reaktora i njegova učinkovitost rada u velikoj mjeri utječe na ukupne kapitalne troškove i troškove proizvodnje na proizvodnom postrojenju

Višefazni katalitički sustavi

- Kod visokotonažne proizvodnje opći trend u posljednjih nekoliko desetljeća godina je **zamjena zastarjelih procesnih jedinica** na kojima se troše skupe i opasne sirovine i generiraju sporedni produkti koji nisu ekološki prihvatljivi **s katalitičkim procesima** u kojima se primjenjuju **jeftinije sirovine, naprednije izvedbe katalizatora i reaktora, uz uvažavanje kriterija minimalne ili nulte emisije neželjenih sporednih produkata**

Višefazni katalitički sustavi

- Nedavni razvoj katalizatora **u području naftne i petrokemijske ind.** bio je potaknut zakonodavstvom odnosno potrebom za smanjenjem koncentracije sumpora i drugih neželjenih spojeva (poput dušika i raznih metala), da se smanje njihove razine u odnosu na postojeće ili da se poveća iskorištenje pojedinih frakcija.
- Višefazni reaktori koji se koriste za hidrokrekiranje i hidroobradu ostataka koji sadrže veći udio teških frakcija i metala koriste **heterogene katalizatore s fino podešenim značajkama zavisno o primijenjenoj sirovini.**
- Višefazni postupci **u proizvodnji polimera** – razvoj katalizatora tipa Ziegler – Natta, proizvodnja određenih polimera uključujući reakcije između monomera u tekućoj fazi i lakih plinova; poseban izazov - dizajniranje reaktora i optimiranje samog procesa (procesi prijenosa u viskoznom, nenjutnovskom reakcijskom mediju i sl.)

Višefazni katalitički sustavi

- Višefazni procesi imaju važnu ulogu u **proizvodnji farmaceutika, herbicida i pesticida** – *masa proizvoda kreće se od nekoliko kilograma do nekoliko tisuća tona dnevno*, što obično podrazumijeva upotrebu sofisticiranih (skupih) topljivih organo-metalnih katalizatora koji osiguravaju stereoselektivnost s obzirom na željeni produkt. Visoke konverzije i velika selektivnost presudne su za ekonomiju procesa, jer separaciju reaktanata i produkata nije moguće izvesti uobičajenim separacijskim tehnikama. Napredne katalitičke tehnologije imaju važnu ulogu i u proizvodnji produkata posebne namjene.
- Kod proizvodnje farmaceutika i kemikalija opće i posebne namjene postojeći katalizatori nastoje se poboljšati s ciljem postizanja veće aktivnosti, selektivnosti i iskorištenja te uz minimalan utjecaj na okoliš.

Višefazni katalitički sustavi

- **Katalitički oksidacijski procesi** sve značajniji **u proizvodnji polimera i dr. proizvoda s dodanom vrijednošću**. U većini katalitičkih oksidacijskih procesa postižu se konverzije reaktanata veće od 90–95 %, uz selektivnost iznad 80 %.
Takvi se postupci mogu provoditi u parnoj ili tekućoj fazi ovisno o čimbenicima kao što su:
 - (i) hlapivost reaktanta i produkta te toplinska stabilnost;
 - (ii) reakcijska temperatura potrebna za aktiviranje reaktanata u prisutnosti odgovarajućeg katalizatora;
 - (iii) specifična brzina kemijske reakcije;
 - (iv) sigurnosni aspekti;
 - (v) cjelokupna ekonomija procesa.

Iskorak u ovom području predstavlja **otkriće katalizatora koji rade pri niskim temperaturama pri kojima kontaktiranje plin-tekućina pokazuje brojne prednosti**.

Učinkovit pristup razvoju i odabiru višefaznog reaktora s obzirom na odgovarajuću namjenu uključuje:

- a) istraživanje na razini zrna katalizatora (mikro- i mezo razina),
- b) istraživanje načina kontaktiranja faza i načina strujanja,
- c) istraživanje miješanja u određenom tipu reaktora s obzirom na potencijalni utjecaj na kemizam reakcije i energetske zahtjeve procesa.

Takva analiza dovodi do razvoja katalizatora s poželjnim značajkama te odgovarajuće veličine i oblika koji je optimalan s obzirom na odgovarajući tip reaktora.

Kod uvećanja procesa prisutni su povećani zahtjevi i potrebno je **detaljno razumijevanje načina rada višefaznog reaktora, razumijevanje dinamike fluida i fizičkih procesa prijenosa.**

Podjela višefaznih katalitičkih reaktora

(A) Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora

(B) Reaktori s pokretnim slojem katalizatora

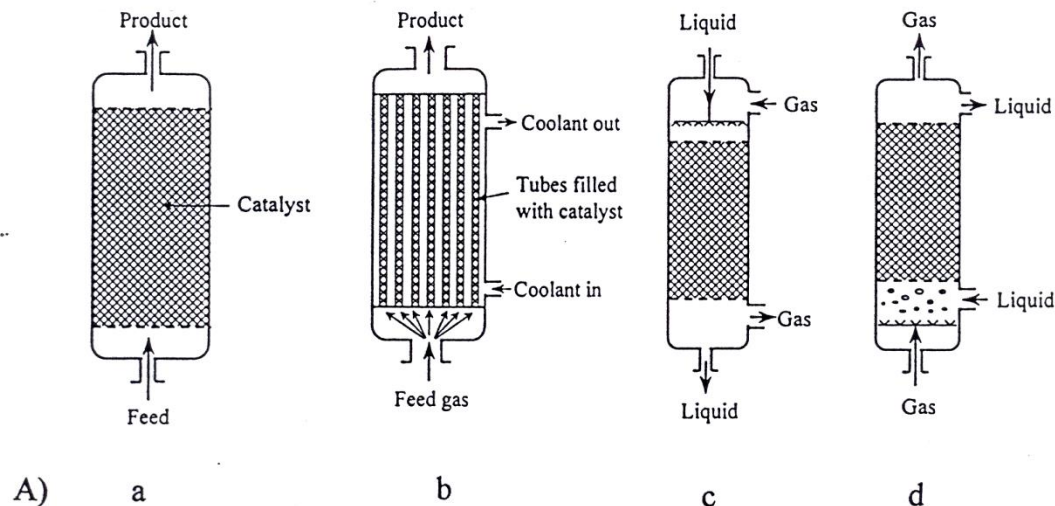
U nastavku će se pod višefaznim reaktorima podrazumijevati reaktori koji sadrže **katalizator kao krutu fazu.**

Heterogeno-katalitički reaktori

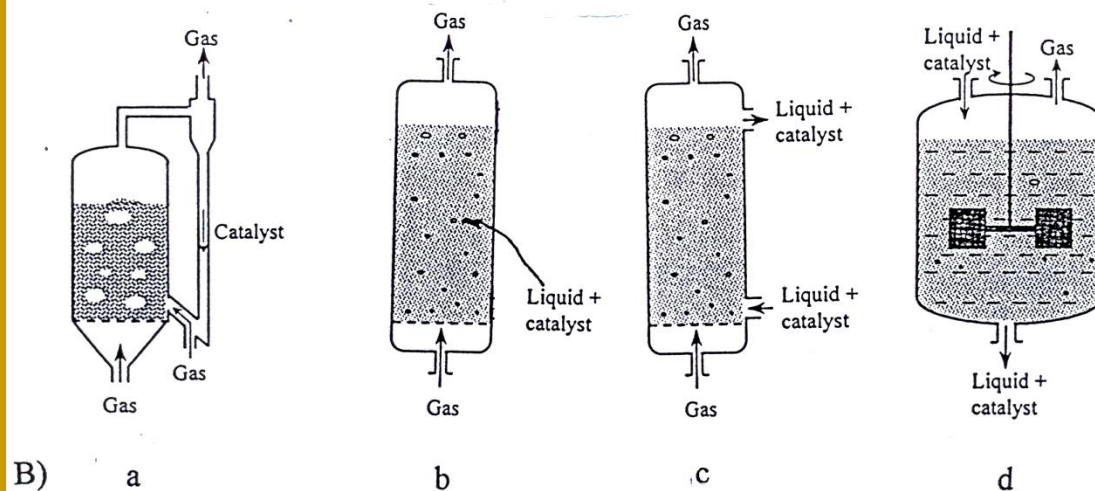
(A): Reaktori s nepokretnim slojem
a- adijabatski reaktor;
b- NINA reaktor s nepokretnim slojem;
c- prokapni reaktor;
d- reaktor s uronjenim nepokretnim slojem

(B) Reaktori s pokretnim slojem katalizatora:
a- reaktor s vrtložnim/uzvitlanim slojem;
b- suspenzijski kolonski reaktor;
c- suspenzijski kolonski reaktor s vrtložnim slojem;
d- suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem.

nepokretni sloj katalizatora



pokretni sloj katalizatora



Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora dijele se na:

- a) adijabatski reaktor s nepokretnim slojem katalizatora,
- b) NINA reaktor s nepokretnim slojem katalizatora,
- c) prokapni reaktor i
- d) reaktor s uronjenim slojem.

Reaktori s pokretnim slojem katalizatora dijele se na:

- a) reaktor s vrtložnim slojem,
- b) suspenzijski kolonski reaktor,
- c) suspenzijski kolonski reaktor s vrtložnim slojem,
- d) suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem i
- e) suspenzijski reaktor s povratnim tokom

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora (engl. *fixed-bed reactor*) (plin-krutina)

- čestice katalizatora ***nepokretne*** jedna u odnosu na drugu
- dolaze u različitim izvedbama:
 - a) ***s jednim slojem katalizatora*** (engl. single-bed) ili ***s više slojeva katalizatora*** (engl. multi-bed)
 - b) ***jedna ili više reaktorskih cijevi ispunjenih česticama katalizatora*** (katalizator može biti unutar cijevi ili izvan cijevi)
- rade uglavnom u okomitom, a rjeđe u vodoravnom položaju.

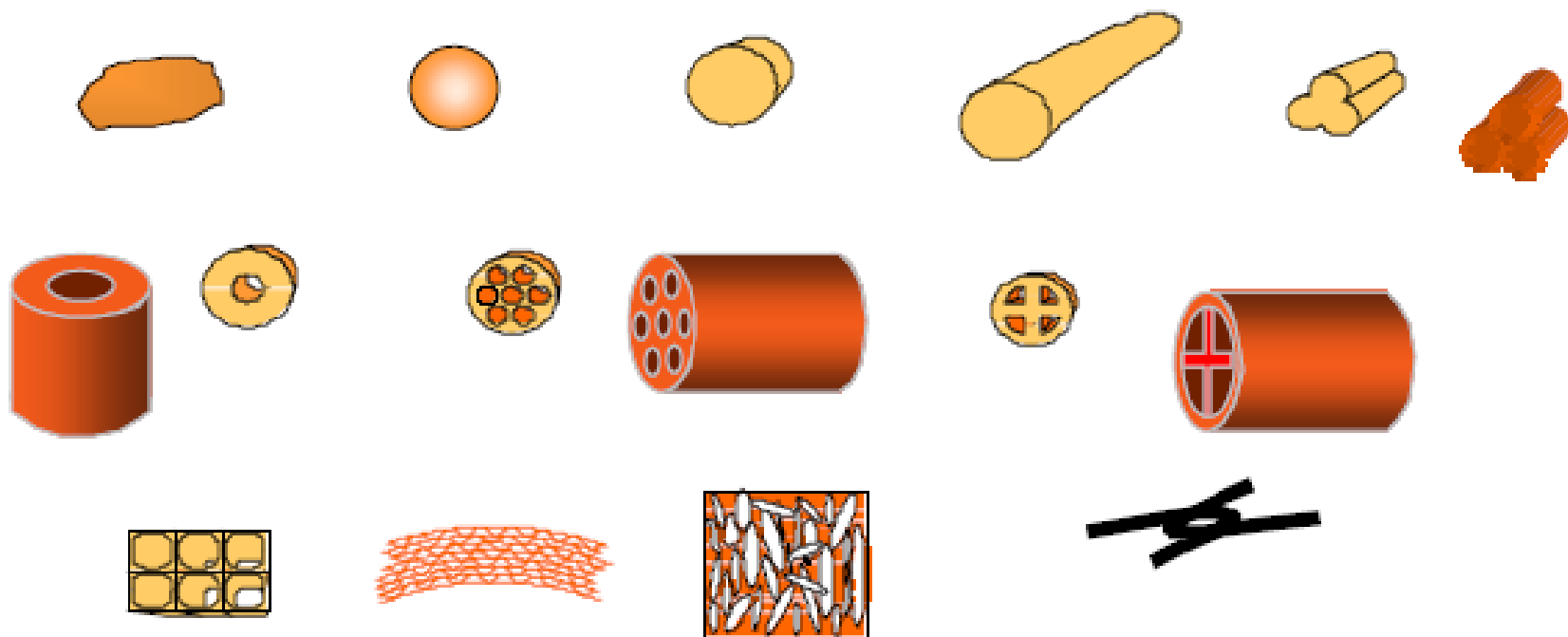
Značajke reaktora s nepokretnim slojem kat.

- Katalizator može biti: u obliku zrna/granula, kuglica, Rashingovih prstenova i drugih oblika različitih dimenzija (od 0,2 do 1 cm).
- Kako se u unutrašnjosti zrna katalizatora nalazi najveći broj katalitički aktivnih centara u cilju smanjenja otpora prijenosu tvari i topline **teži se upotrebi manjih zrna katalizatora**, međutim tada je pad tlaka (Δp) kroz katalitički sloj veći što dovodi do smanjenja učinkovitosti reaktora.
- *Optimalna izvedba katalizatora predstavljat će kompromis između zahtjeva za što manjim otporom prijenosu tvari i topline i zahtjeva za što manjim padom tlaka.*

O čemu treba voditi računa prilikom izbora odgovarajuće izvedbe katalizatora:

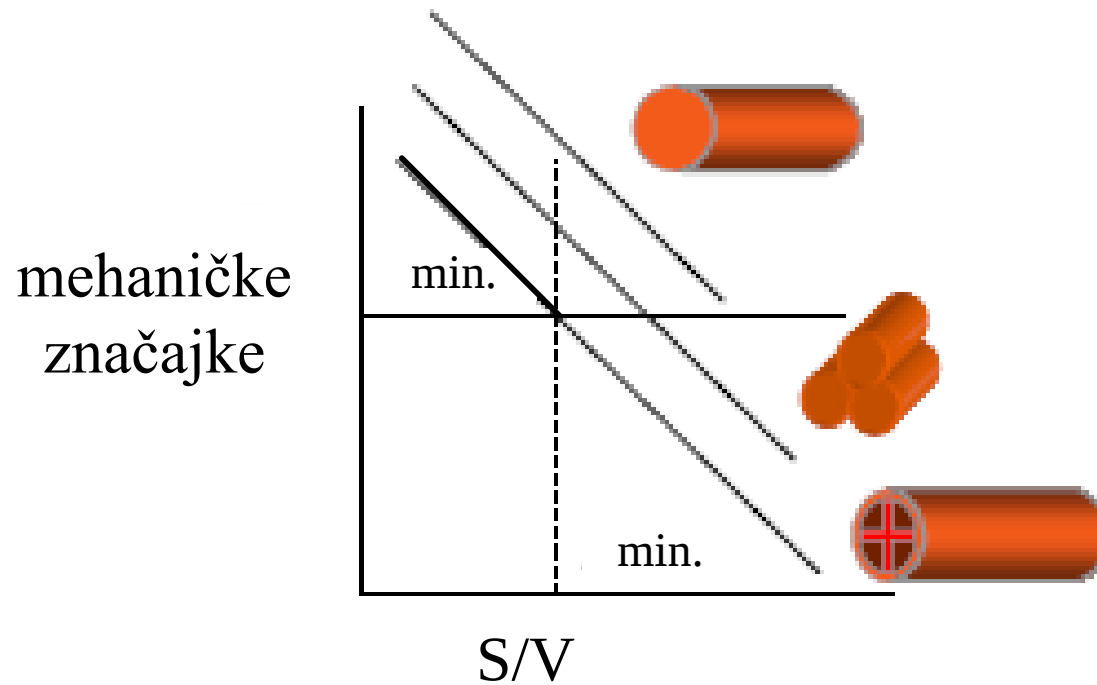
- veličina i oblik zrna,
- poroznost katalitičkog sloja,
- mehaničke značajke katalizatora,
- pad tlaka (Δp),
- troškovi proizvodnje,
- selektivnost katalizatora,
- deaktivacija katalizatora,
- raspodjela kat. aktivnih centara u zrnu katalizatora...

Različite izvedbe katalizatora

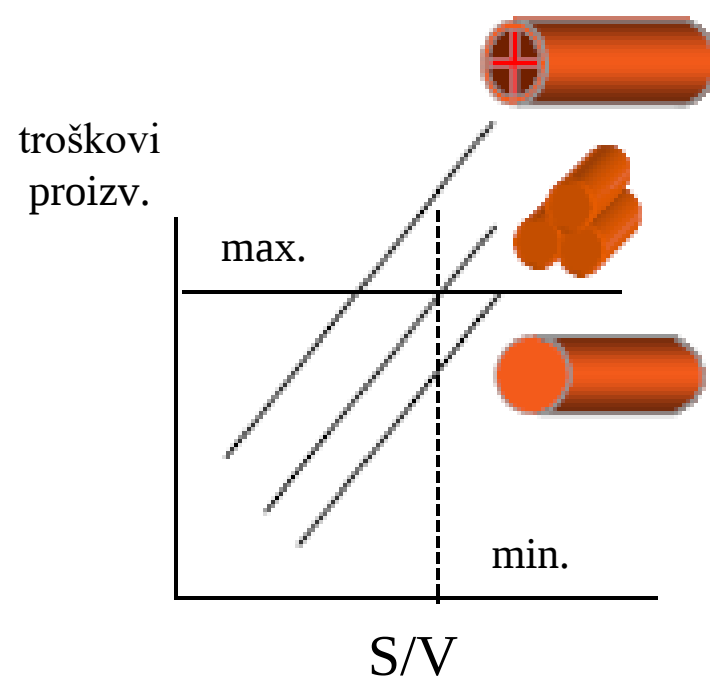
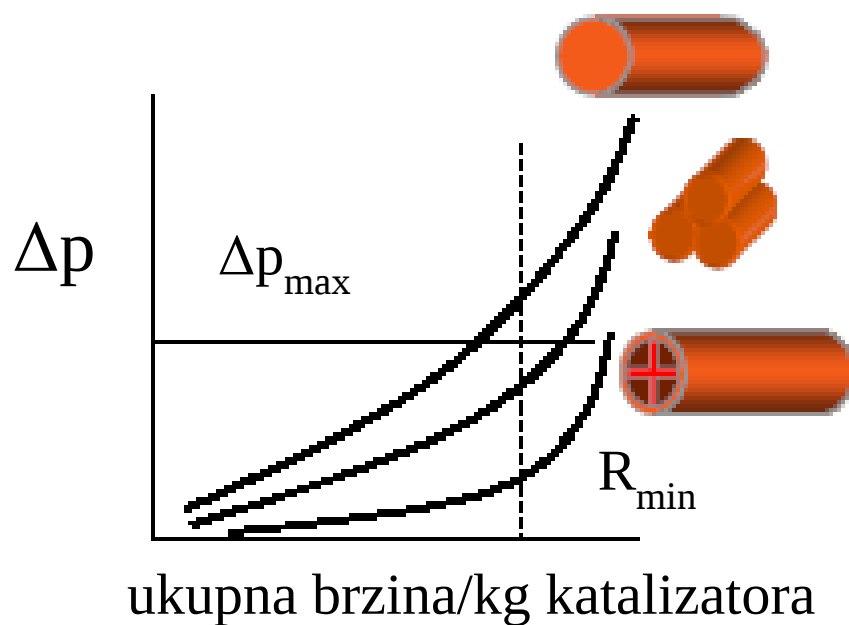


omjer površina-volumen, a'
mehaničke značajke
pad tlaka (Δp)
metoda pripreme

Utjecaj izvedbe katalizatora na meh. značajke



Utjecaj izvedbe katalizatora na Δp i troškove proizvodnje



Metode održavanja temperature u kat. sloju

- dovođenjem/odvođenjem topline kroz stijenske reaktora,
- ugradnjom izmjenjivača topline unutar kat. sloja,
- recikliranjem plina kroz kat. sloj,
- dodatnom raspodjelom ohlađenog plina za recikliranje u različitim dijelovima reaktora/kat. sloja,
- recikliranjem kapljevine

Protok reaktanata kroz reaktor

Odozgo prema dolje

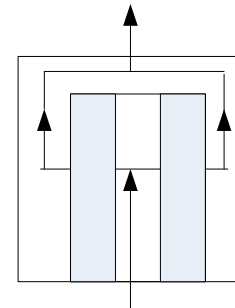
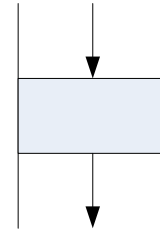
- češće, katalitički sloj je stabilniji, ne dolazi do vrtloženja, pa se na taj način sprječava habanje katalizatora
- velik pritisak na donje slojeve katalizatora što može uzrokovati pucanje katalizatora. Osim toga, dolazi do taloženja finih čestica katalizatora koje nastaju pri habanju na dnu katalitičkog sloja što ima za posljedicu veći pad tlaka.

Odozdo prema gore

- pri strujanju reaktanata odozdo prema gore izbjegavaju se ranije spomenuti nedostaci
- može doći do: nestabilnosti (plesanja) sloja pri većim protocima, do abrazije katalizatora, u drastičnom slučaju i do fluidizacije.

Protok reaktanata kroz reaktor

- **aksijalan** (odozdo prema gore i obrnuto)
- **radijalan** (iznutra prema van ili izvana prema unutra)



Prednosti reaktora s nepokretnim slojem u odnosu na ostale vrste reaktora

- ***jednostavnost izvedbe*** $\Rightarrow$ niska cijena koštanja, minimalna dodatna oprema (posebno adijabatska izvedba).
- ***ne postoji problem separiranja/odvajanja katalizatora od reakcijske smjese*** (može ga se koristiti u širokom rasponu protoka (različito vrijeme zadržavanja u reaktoru) ovisno o tipu reakcije).
- ***jednostavna analiza rada***
- ***mogućnost rada u širokom rasponu radnih uvjeta i vremena zadržavanja u reaktoru.***

Nedostaci u odnosu na ostale vrste reaktora

- ***Problemi vezani uz prijenos topline kako unutar samog sloja katalizatora tako i od reaktora odnosno do reaktora*** (već prema tome da li je proučavana reakcija egzotermna ili endotermna) $\Rightarrow$ taj se problem djelomično uspješno rješava različitim izvedbama reaktora
- ***Zbog pada tlaka kroz katalitički sloj $\Rightarrow$ koriste se zrna većih dimenzija***, pa u slučaju postojanja otpora prijenosu tvari u zrno svi katalitički centri nisu jednako iskorišteni

Nedostaci u odnosu na ostale vrste reaktora

- *Nemogućnost kontinuirane regeneracije katalizatora*, što isključuje upotrebu ovog tipa reaktora u reakcijama kod kojih aktivnost katalizatora brzo opada
- **Ako je deaktivacija brza**, regeneracija katalizatora ili njegova zamjena novim čini ovaj reaktor nepopularnim s ekonomske točke gledišta

Problem deaktivacije može se riješiti *regeneracijom katalizatora „in situ”*, međutim u tom slučaju moraju biti *dva ili više reaktora vezana paralelno* što povećava cijenu koštanja ukupnog procesa.

- **Ako deaktivacija katalizatora nije jako brza**, problem se može riješiti *korištenjem dužeg sloja katalizatora* od potrebnog za postizanje željene konverzije. U tom slučaju kako se ulazni sloj katalizatora deaktivira reakcijska zona se pomiče prema izlazu iz reaktora, ali sloj je dovoljno dug pa se može postići željena konverzija. Korištenje dužeg sloja od potrebnog izbjegava se kod reakcija kod kojih produkt reakcije može biti uzročnik deaktivacije.)

Najveći dio heterogeno-katalitičkih reakcija provodi se u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora i to su ujedno najveći instalirani kapaciteti u industriji.

Tablica - Primjeri procesa koji se provode u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora

Bazna kemijska industrija

Reformiranje parom (primarni i sekundarni)

Sinteze

Metanacija CO

Amonijaka

Sumporne kiseline

Metanola

Okso

Rafiniranje benzina

Katalitički reformiranje

Izomerizacija

Petrokemijska industrija

etilenoksid

etilen diklorid

vinil acetat

butadien

cikloheksan

stiren

ftalni anhidrid

polimerizacija

(hidro)desulfurizacija

Sve izvedbe reaktora s nepokretnim slojem katalizatora podjednako se primjenjuju u ind. praksi:

- a) **višecijevni reaktori s nepokretnim slojem katalizatora i** grijanjem/hlađenjem preko stijenki uglavnom se koriste ***u reakcijama parcijalne oksidacije***, kao što su proizvodnja etilen oksida, oksidacija butana u anhidrid maleinske kiseline, oksidacije metanola i naftalena, sinteza vinil acetata, hidriranje nitrobenzena i fenola i dr. područja primjene,
- b) **adijabatski reaktori s nepokretnim slojem katalizatora** većinom se koriste u proizvodnji sumporne kiseline, sintezi amonijaka i metanola, kao i u proizvodnji brojnih kemikalija.

Podjela reaktora s nepokretnim slojem katalizatora s obzirom na raspodjelu temperature u reaktoru:

- izotermni
- neizotermni

Podjela reaktora s nepokretnim slojem katalizatora s obzirom na izmjenu topline s okolinom:

- izotermni
- adijabatski
- neizotermno-neadijabatski (NINA) reaktori

izotermni reaktori $\Rightarrow$ temperatura u reaktoru se održava stalnom zbog izmjene topline s okolinom putem rashladnog ili zagrijevnog sredstva, zavisno o tome da li je reakcija egzotermna ili endotermna

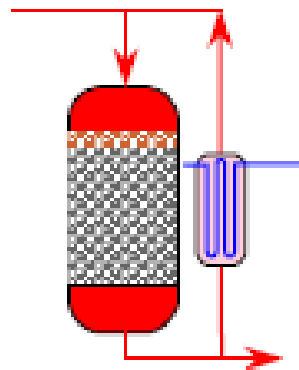
adijabatski reaktori $\Rightarrow$ nema izmjene topline s okolinom, pa temperatura u reaktoru raste ili pada

neizotermno-neadijabatski (NINA) reaktori $\Rightarrow$ postoji izmjena topline s okolinom, ali temperatura u reaktoru nije stalna

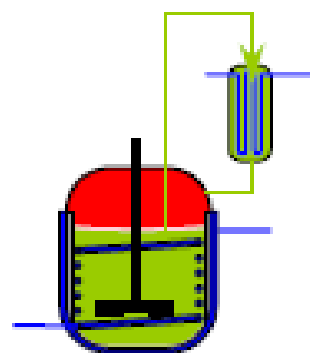
Izmjena topline - neke mogućnosti



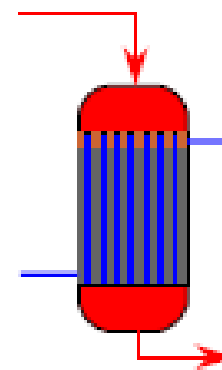
adijabatski rad
(nema izmjene
topline)



vanjska izmjena -
izmjenjivač topline



izmjena preko stijenke;
unutarnja izmjena
pomoću kondenzirane
pare



višecijevni-
izmjena preko
stijenki cijevi



porast toplinske dužnosti

Temperaturna osjetljivost reakcije

Može se iskazati s tri pokazatelja:

- **adijabatska značajka** (adijabatski porast temperature), A_f
- **temperaturna osjetljivost**, O_f
- **toplinski potencijal**, P_t

Adijabatska značajka, A_f

- maksimalna promjena temperature uz zadane radne uvjete i sastav reakcijske smjese pri punoj konverziji ključnog reaktanta, a izračunava se pomoću sljedećeg izraza:

$$A_f = \frac{(-\Delta H_r)C_{A_0}v}{C_p}$$

v - molarni volumen reakcijske smjese,

C_p – molarni toplinski kapacitet.

Vrijednosti adijabatske značajke: **od -1000 do 2000.**

$A_f < 0$ za endotermne reakcije,

$A_f > 0$ za egzotermne reakcije

Temperaturna osjetljivosti, O_f

- ukazuje na promjenu brzine reakcije s promjenom temperature, odnosno daje uvid u brzinu kojom se toplina oslobađa ili gubi kemijskom reakcijom.

$$r_A = k \cdot f(x) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot r_A$$

$$\frac{dr_A}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \cdot r_A \quad / \quad : r_A$$

$$O_f = \frac{dr_A}{r_A dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Toplinski potencijal, P_t

$$P_t = A_f \cdot O_f = \frac{(-\Delta H_r) C_{A_0} v E_A}{C_p T^2}$$

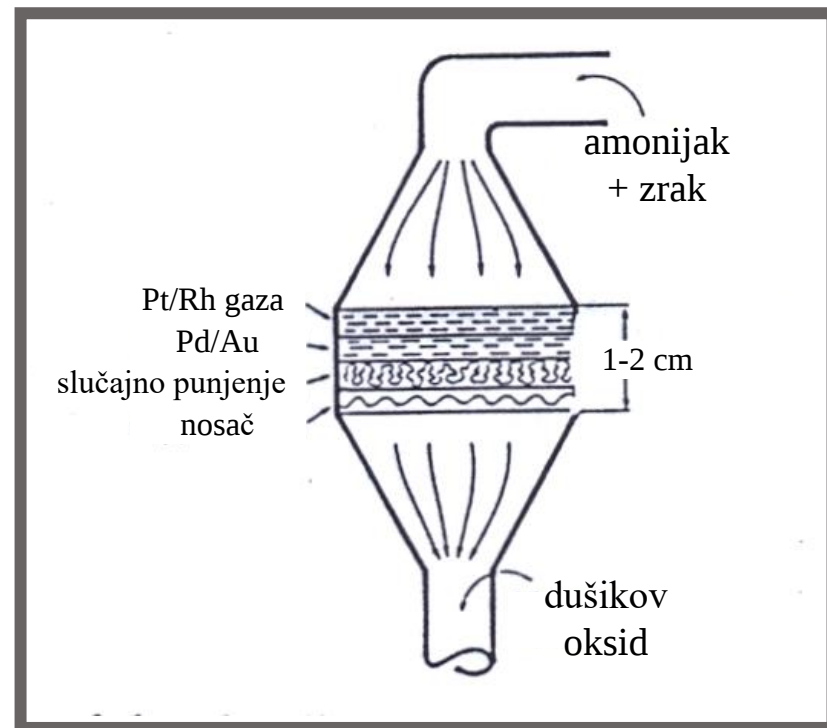
T - početna (ulazna) temperatura.

Uobičajene vrijednosti pokazatelja temperaturne osjetljivosti za NINA reaktore iznose $A_f = 600$ i $P_t = 25$.

Adijabatski reaktori

Reaktor s tankim slojem katalizatora (engl. *Shallow bed reactor*)

- kad se radi o **vrlo brzim reakcijama** (npr. oksidacija amonijaka), koje se zbivaju samo na vanjskoj geometrijskoj površini katalizatora, katalizator može biti u obliku mreža-gaza sačinjenih od plemenitih metala
- debljina kat. sloja iznosi **1 do 2 cm**.
- koriste se za **brze reakcije** za koje je potrebno **malo vrijeme zadržavanja** te uglavnom za **autotermičke reakcije** koje se provode na visokim temperaturama.



nema radijalnog prijenosa topline

Primjeri procesa:

- a) dehidriranje metanola u formaldehid,
- b) oksidacija amonijaka u N_2O (Oswaldov proces pri proizvodnji HNO_3) na Pt/Rh mrežici,
- c) amoksidacija metana (Andrussow proces za proizvodnju HCN); metan, amonijak i zrak prolaze kroz mrežu Pt/Rh pri 800-1000 °C i dr.



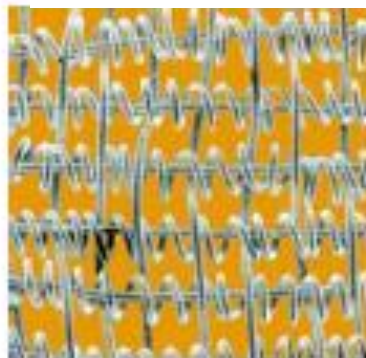
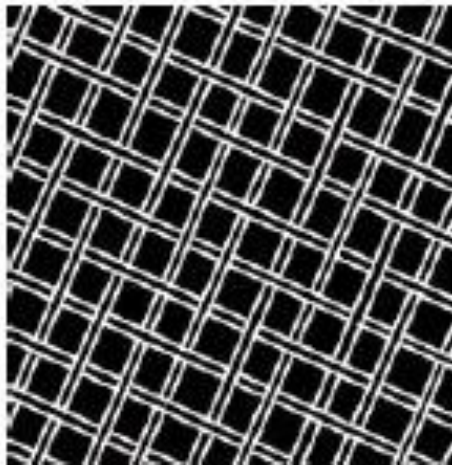
Industrijski reaktori za oksidaciju NH_3

- uobičajeno je: $D/L \approx 1$, a $D/d_p \geq 50$



Izvedba katalizatora

Pt-Rh mreže - različite strukture



Uvjeti za adijabatski rad reaktora

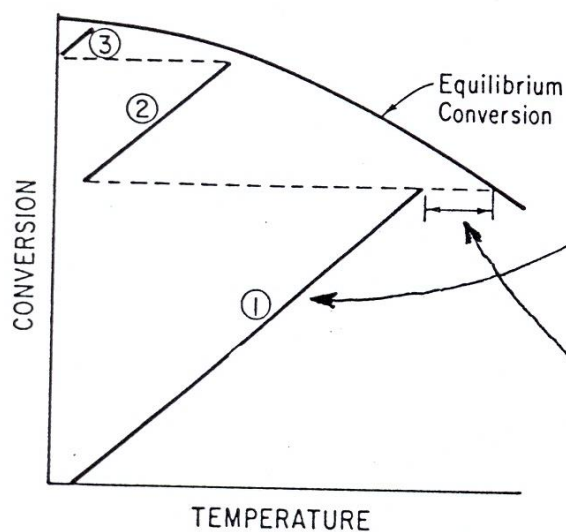
Reaktor može raditi adijabatski ako je ispunjen jedan od sljedećih uvjeta:

- toplina reakcije mora biti mala, tako da se postigne željena konverzija bez velike promjene temperature,
- dodatkom inerta ili viškom reaktanta temperatura u reaktoru održava se konstantnom, budući da inert ili reaktant vežu na sebe oslobođenu toplinu,
- postoji mogućnost za grijanje ili hlađenje između katalitičkih slojeva ili između masivnih adijabatskih reaktora vezanih u seriju. Ovo je uobičajen postupak kod ravnotežnih reakcija.

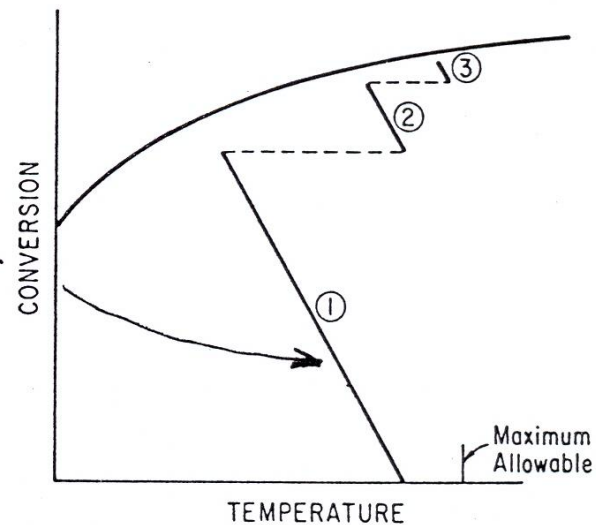
mnogi reakcijski sustavi mogu zadovoljiti jedan od gore navedenih kriterija

adijabatska bilanca topline

$$X_A = C_p T / \Delta H$$



egzotermna reakcija



endotermna reakcija

Bilanca topline za adijabatski način rada reaktora u slučaju egzotermne odnosno endotermne reakcije.

Uobičajene su sljedeće izvedbe adijabatskih reaktora:

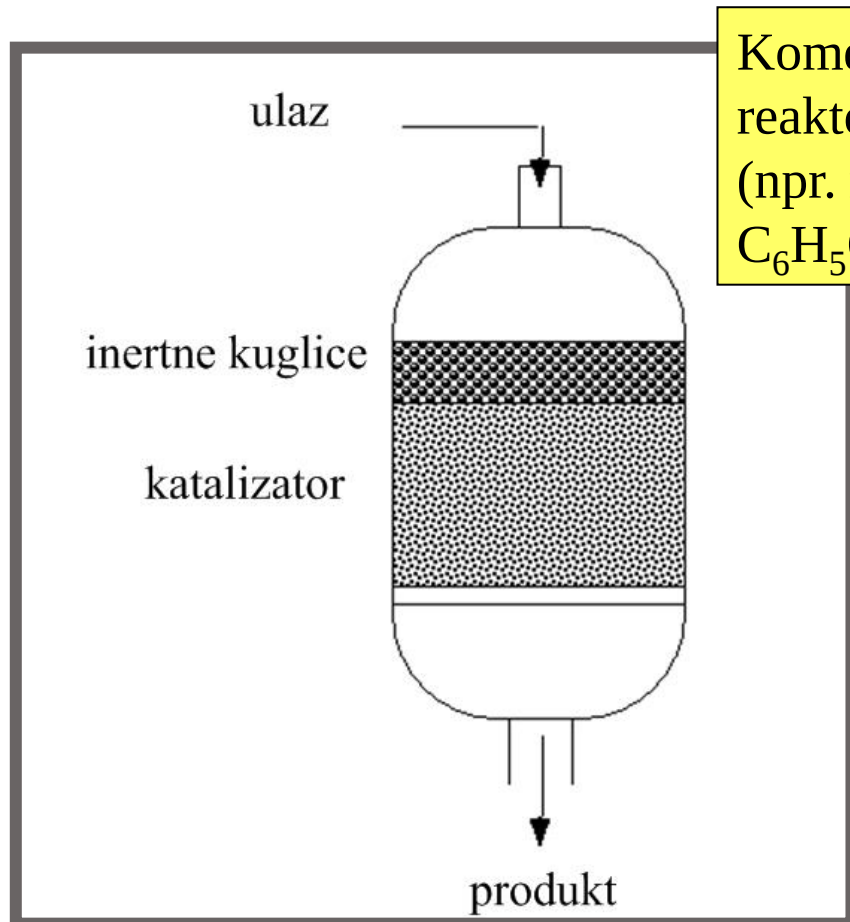
- A) *masivni adijabatski reaktor s jednim slojem katalizatora*
- B) *više masivnih reaktora povezanih u seriju sa grijanjem ili hlađenjem između reaktora*
- C) *višeslojni reaktori s međuslojnim grijanjem ili hlađenjem (vanjskim ili unutarnjim) ili neposrednim kontaktom (engl. quench) između ili unutar katalitičkog sloja*

Bez obzira na mogućnost podešavanja temperature između slojeva/reaktora – svaki sloj/reaktor radi adijabatski!

Uloga podešavanja/reguliranja temperature unutar reaktora:

- pomak od ravnotežnog stanja s ciljem povećanja konverzije ili ukupnog iskorištenja
- održavanje relativno velike brzine reakcije (uz manju količinu katalizatora i ukupnu veličinu reaktora)

A) Reaktori s jednim slojem katalizatora



Komercijalni masivni adijabatski reaktor s jednim slojem katalizatora (npr. reaktor za dealkilaciju toluena: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$).

Prednost ovog tipa reaktora je jednostavnost, mogućnost „in situ” reaktivacije katalizatora.

Primjeri procesa u kojima se koristi ova izvedba reaktora su:

- a) izomerizacija,
- b) katalitički reforming,
- c) hidrokreking viših ugljikovodika.

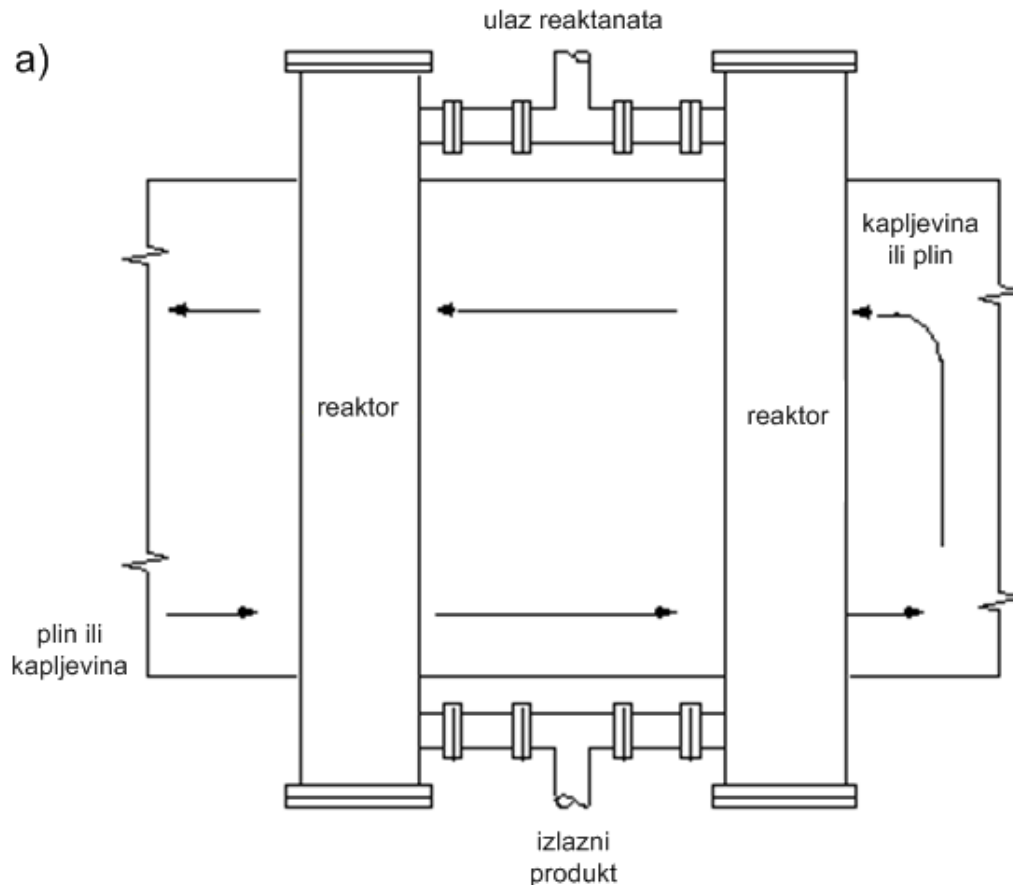
Značajke adijabatskog reaktora s jednim slojem katalizatora

- najjednostavnija izvedba,
- adijabatsko vođenje reakcije je jeftino $\Rightarrow$ u industrijskoj praksi su adijabatski reaktori jako zastupljeni,
- adijabatski reaktor je u potpunosti ispunjen s katalizatorom i uglavnom se koristi za termički neutralne ili za autotermičke reakcije u plinskoj fazi (za slabo egzotermne ili endotermne reakcije), tako da se željena konverzija postiže bez bitnih promjena u temperaturi, što bi moglo negativno utjecati na aktivnost odnosno selektivnost katalizatora,
- velik pad tlaka u reaktoru,
- raspodjela vremena zadržavanja ima velik utjecaj na selektivnost i konverziju,
- od posebne važnosti je održavanje temperature u aksijalnom i radijalnom smjeru.

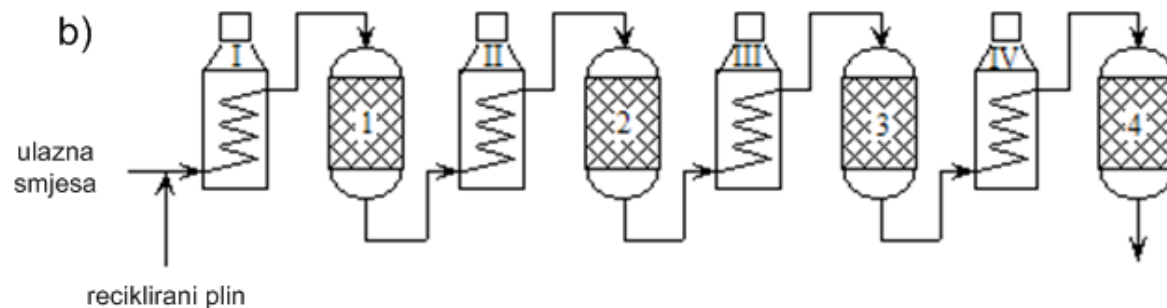
B) Serijski vezani reaktori

Komercijalne izvedbe reaktora s nepokretnim slojem sa sustavom za kontrolu temperature:

- a) višecijevni reaktor izmjenjivač topline,
- b) serija adijabatskih reaktora s vanjskim grijanjem ili hlađenjem (1-4 reaktori, I-IV izmjenjivači topline).



Serije reaktora s međurektorskim grijanjem ili hlađenjem



B) Serijski vezani reaktori

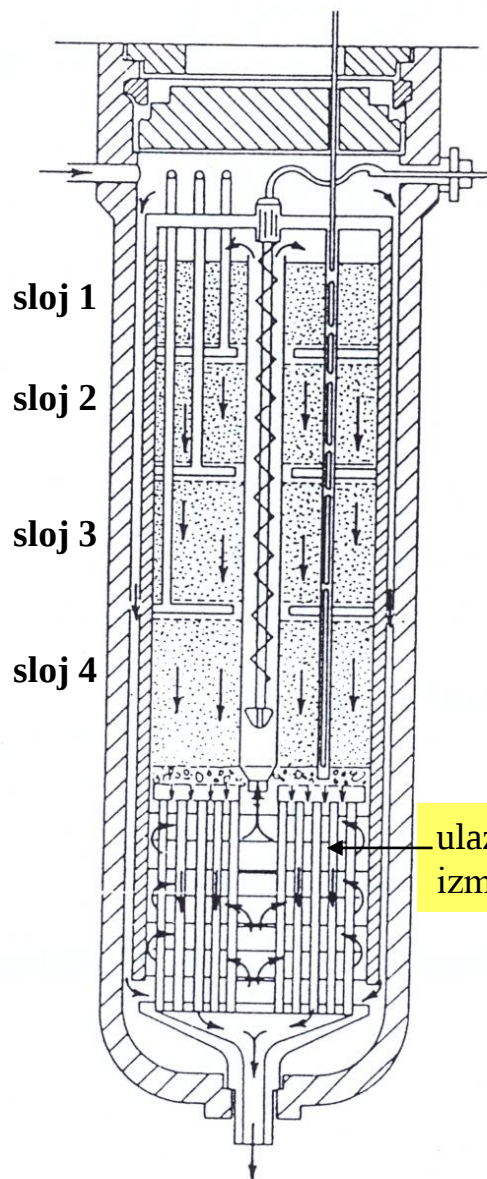
- ***Ako je reakcija jako endotermna*** (temperatura u reaktoru opada i reakcija se zaustavlja prije nego se postigne željena konverzija, npr. u reakcijama katalitičkog reforminga nafte, dehidriranja etilbenzena u stiren i sl.) ***ili egzotermna*** (temperatura u reaktoru postiže kritičnu vrijednost prije nego se postiže željena konverzija, opasnost od eksplozije i sinteriranja katalizatora, manja aktivnost; npr. oksidacija SO_2 u SO_3 , sinteza amonijaka) ***koristi se više manjih masivnih reaktora povezanih u seriju sa međureaktorskim grijanjem ili hlađenjem*** umjesto jednog velikog reaktora.
- Kod endotermnih reakcija problem se može donekle riješiti ***dodatkom nosioca topline (inertni plin)***.

B) Višeslojni adijabatski reaktori

- **Egzotermne reakcije** (npr. sinteza amonijaka ili oksidacija SO_2) mogu se provoditi u *višeslojnim adijabatskim reaktorima* s izmjenjivačima topline smještenim unutar ili izvan reaktora, odnosno uz injektiranje hladne struje reaktanata između slojeva katalizatora (*quench*).
- Višeslojni reaktori sadrže nekoliko odvojenih katalitičkih slojeva koji rade adijabatski, što omogućava dobro održavanje temperature.
- *Moguće su različite metode hlađenja:*
 - unutarnji izmjenjivači topline
 - vanjski izmjenjivači topline ili
 - direktno hlađenje uvođenjem hladnog plina (tzv. **quench** reaktor; *quench cooling*).

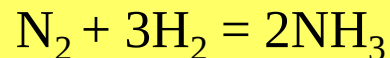
Višeslojni adijabatski reaktori prikladni su za *visokotonažnu proizvodnju*.

B) Višeslojni reaktori



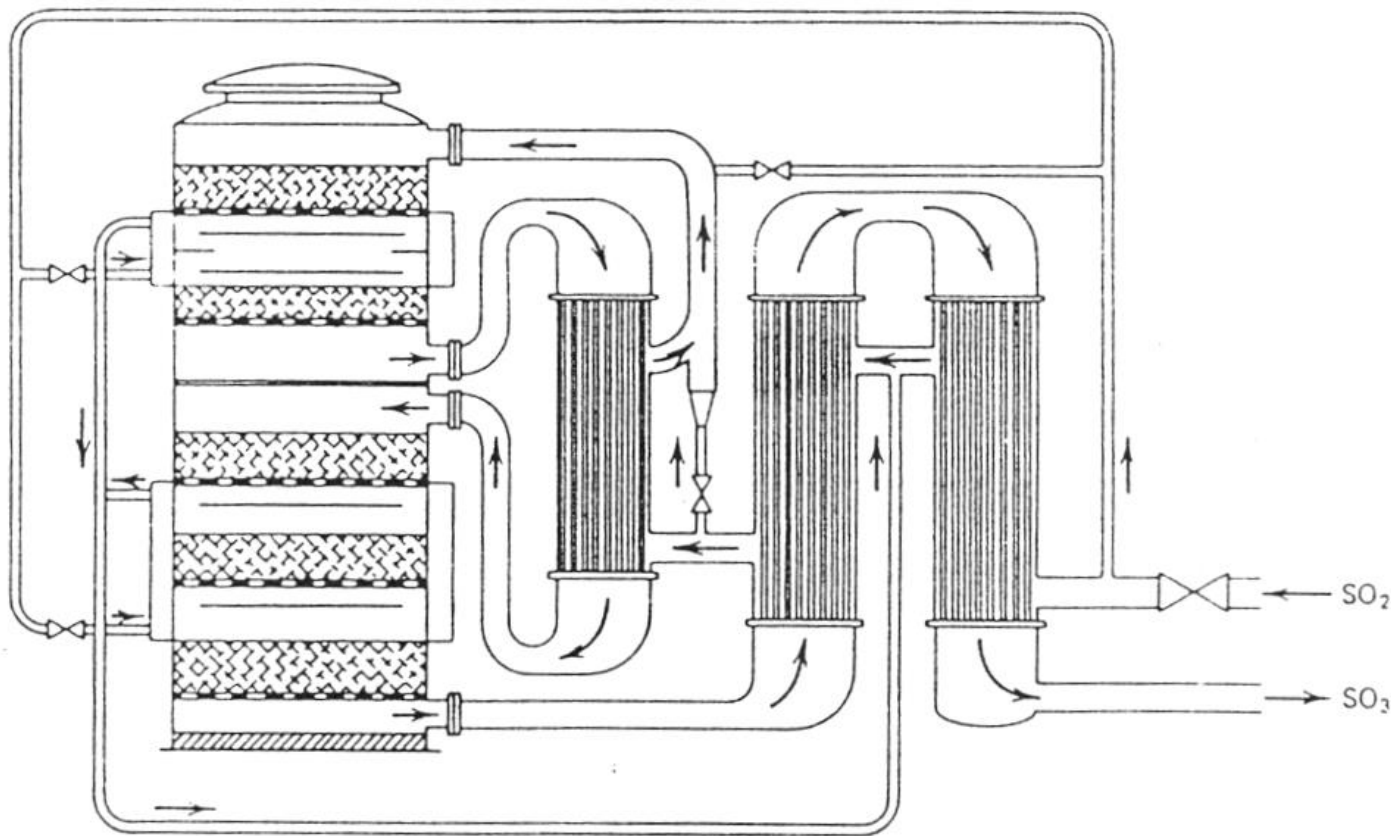
Kako je koncentracija reaktanata, a time i brzina kemijske reakcije najveća na ulazu u katalitički sloj, očito je da će kod jako egzotermnih reakcija i toplina oslobođena po molu reaktanta biti najveća na ulazu pa će ovdje doći i do najvećeg porasta temperature. Iz tog razloga u mnogo slučajeva *visina katalitičkih slojeva u reaktoru nije ista već raste od ulaza prema izlazu iz reaktora.*

Shematski prikaz višeslojnog reaktora s unutarnjom izmjenom topline - višeslojni katalitički reaktor za sintezu amonijaka



izmjenjivač topline nalazi se unutar reaktora

B) Višeslojni reaktori



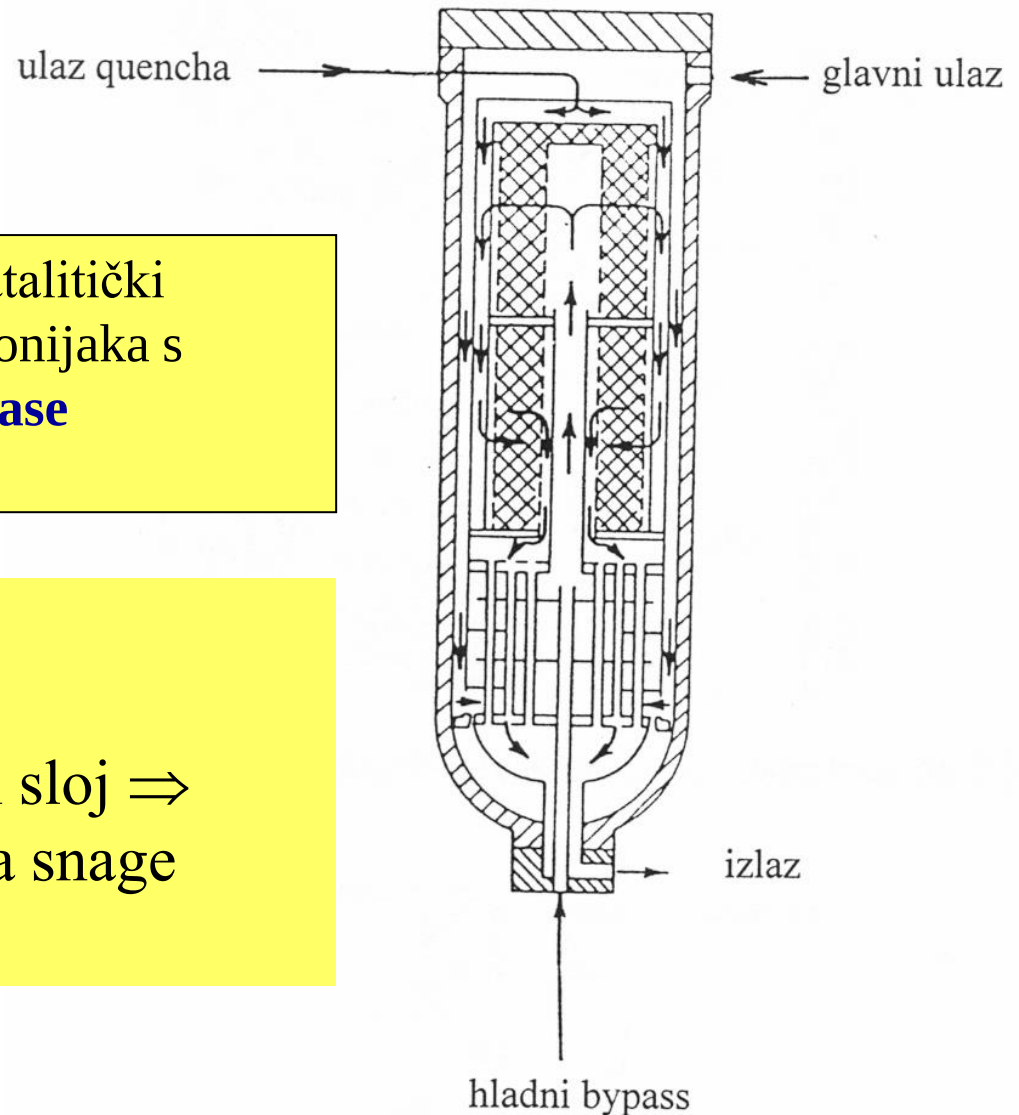
Shematski prikaz višeslojnog reaktora sa izmjenjivačima topline izvan reaktora (reaktor za oksidaciju SO_2 u SO_3).

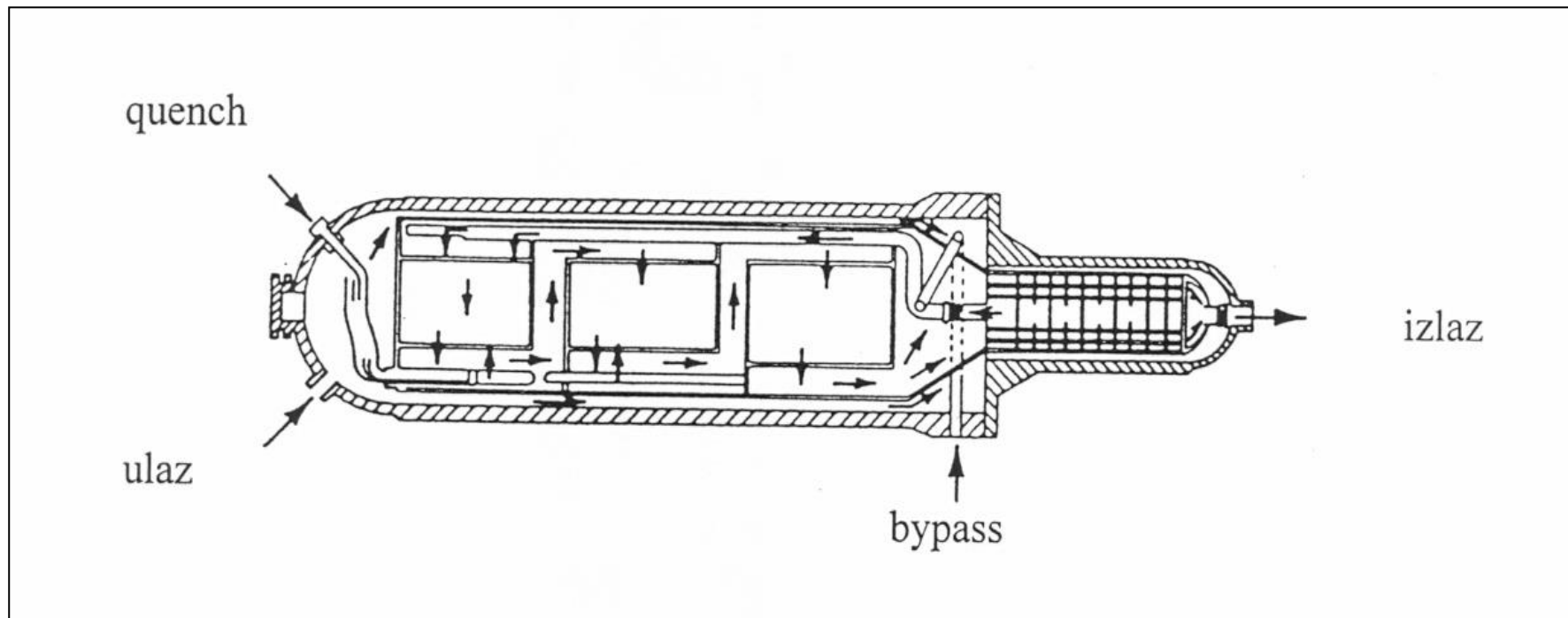
- Često se ne postiže željena konverzija po jednom prolazu kroz reaktor, nego se vrši **recirkulacija** (reforming, sinteza amonijaka).
- Da se smanji cijena recirkulacije i postigne maksimalni kapacitet centrifugalnog recirkulacijskog kompresora, **potrebno je da pad tlaka kroz katalitički sloj bude što manji**. To znači da sloj katalizatora mora biti što niži što bi imalo za posljedicu povećanje promjera reaktora (da se postigne ista konverzija).
- **Kod visokotonažnih procesa**, kao što je npr. sinteza amonijaka to nije moguće (jer je promjer reaktora ionako velik), pa su nađena druga rješenja.
- Moderni reaktori za sintezu amonijaka (koji mogu raditi vodoravno ili okomito) imaju **radijalni tok tvari**

Višeslojni **okomiti** katalitički reaktor za sintezu amonijaka s **radijalnim tokom mase** (H. Topsoev reaktor).

Prednost radijalnog u odnosu na aksijalni tok:

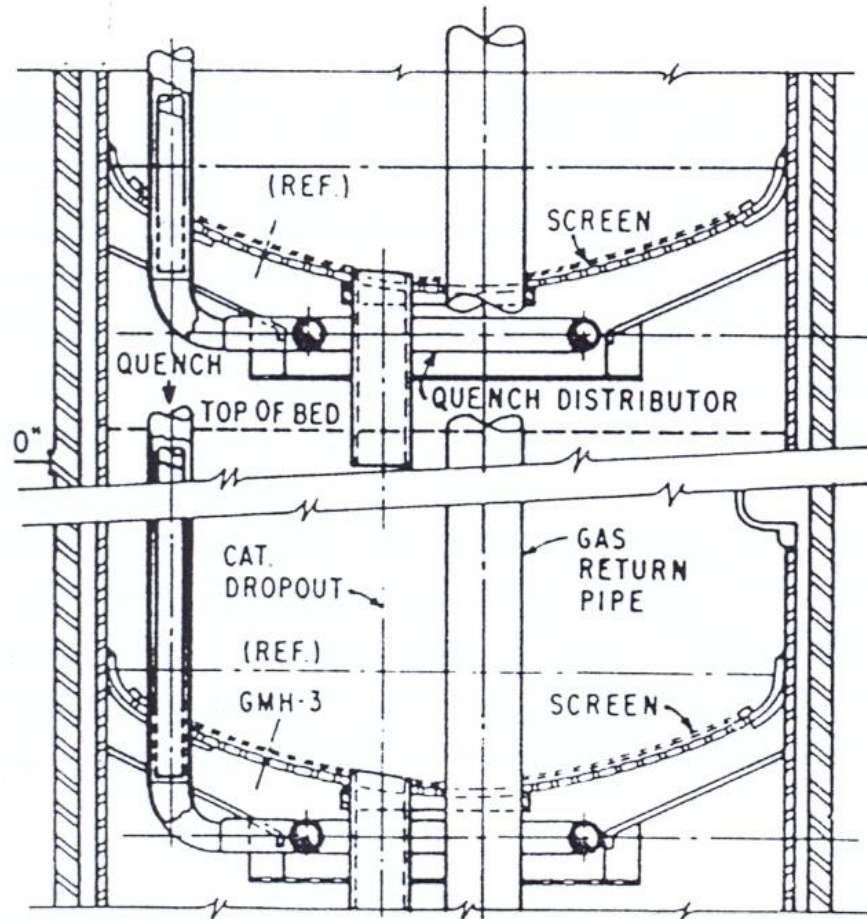
- niži pad tlaka kroz katalitički sloj $\Rightarrow$ manja potrošnja snage
- veća površina toka





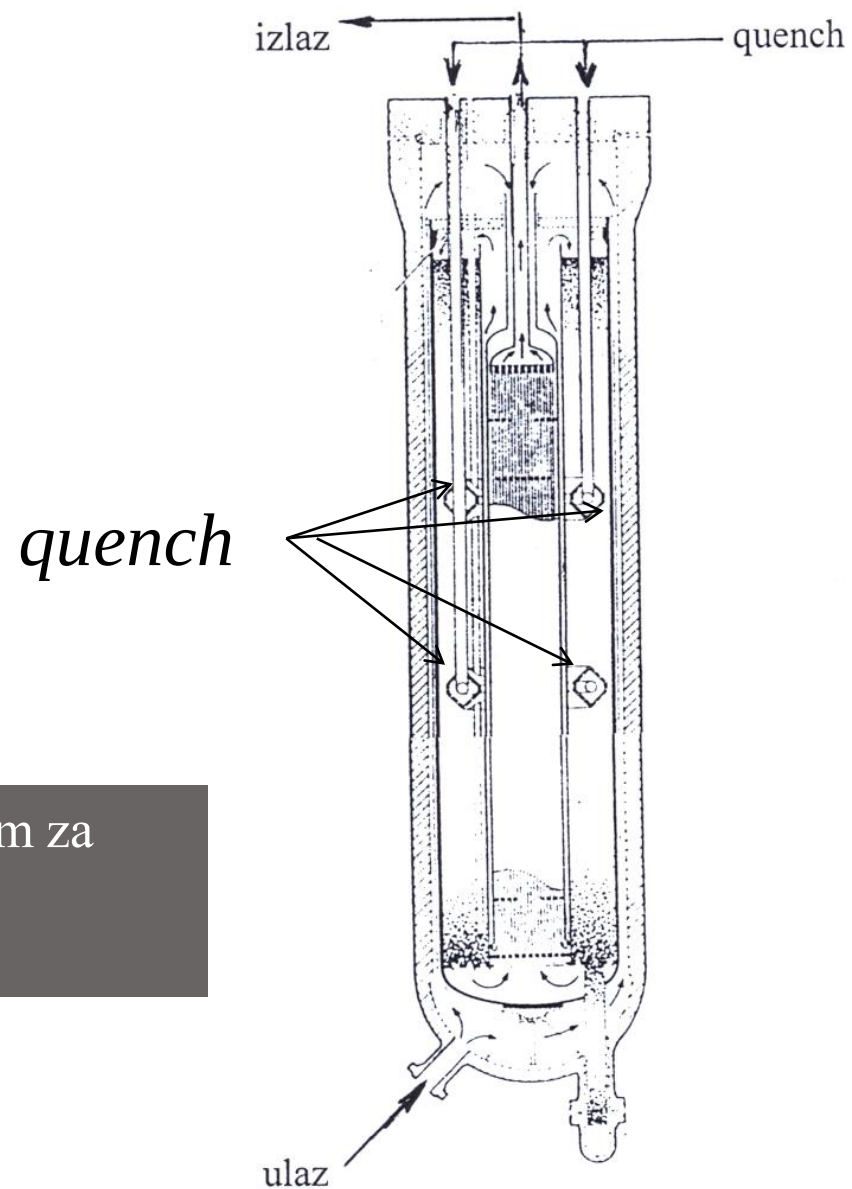
Vodoravni višeslojni katalitički reaktor za sintezu amonijaka **s radijalnim tokom mase** (Kellogov reaktor).

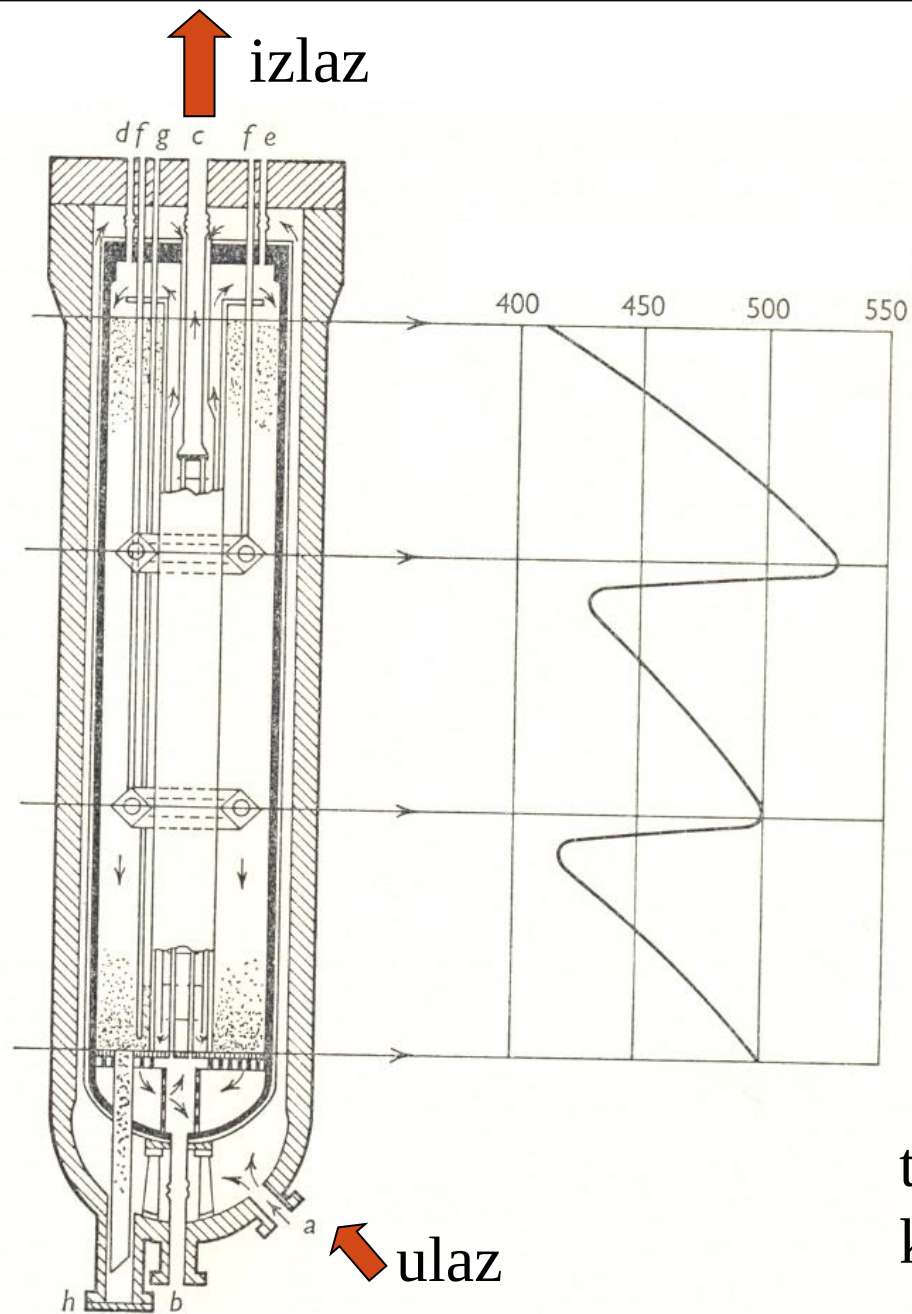
- *Smanjenje temperature u pojedinim dijelovima katalitičkog sloja*
 - naročito dolazi do izražaja **kod ravnotežnih egzotermnih reakcija** kod kojih porast temperature dovodi do smanjenja konverzije i **kod katalizatora koji su osjetljivi na nagle temperaturne promjene**)
 - može se postići *uvođenjem hladne struje (engl. quench) između slojeva katalizatora ili neposredno u katalitički sloj.*



Dio višeslojnog katalitičkog reaktora s *quenchom* između slojeva.

Reaktor s jednim katalitičkim slojem za sintezu amonijaka sa *quench*-om u katalitički sloj.





temperaturni profili
kao rezultat *quench-a*

C) Višecijevni reaktori s nepokretnim slojem katalizatora

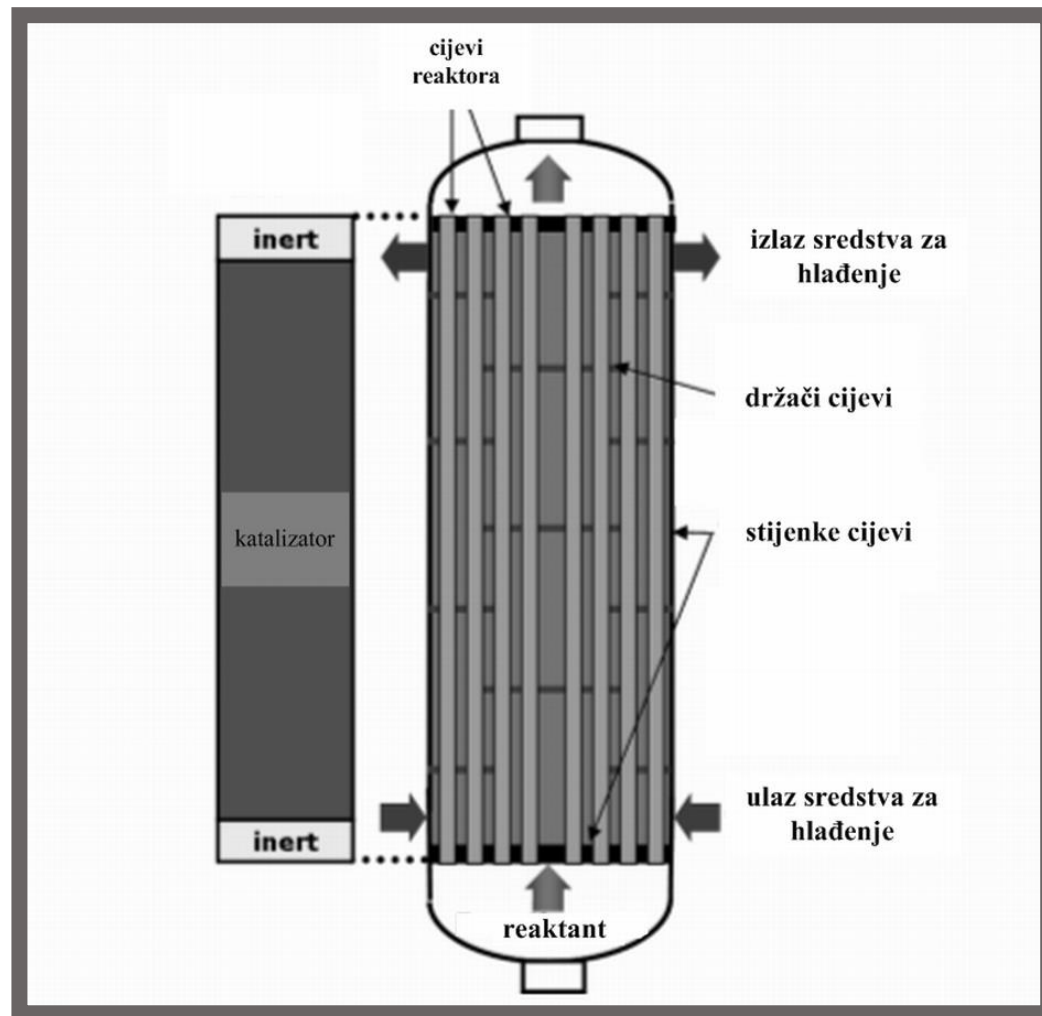
- Sastoje se od **više reaktorskih cijevi (do 20 000)** promjera **1,5-6 cm**, koje mogu biti u horizontalnom ili vertikalnom položaju, a između njih prolazi sredstvo za izmjenu topline.

- Pretežno se koriste za **jako egzotermne** ili **jako endotermne reakcije**.

- Velike brzine strujanja kroz reaktorske cijevi dovode do relativno **homogene raspodjele vremena zadržavanja**, tako da se pri modeliranju mogu smatrati gotovo idealnim cijevnim reaktorima.

•Primjeri procesa:

a) sinteza metanola pri niskim tlakovima, b) oksidacija etilena u etilen oksid, c) hidriranje benzena do cikloheksana, d) dehidriranje etilena u stiren i dr..



Reaktor- izmjenjivač topline

- **jako egzotermne reakcije:**

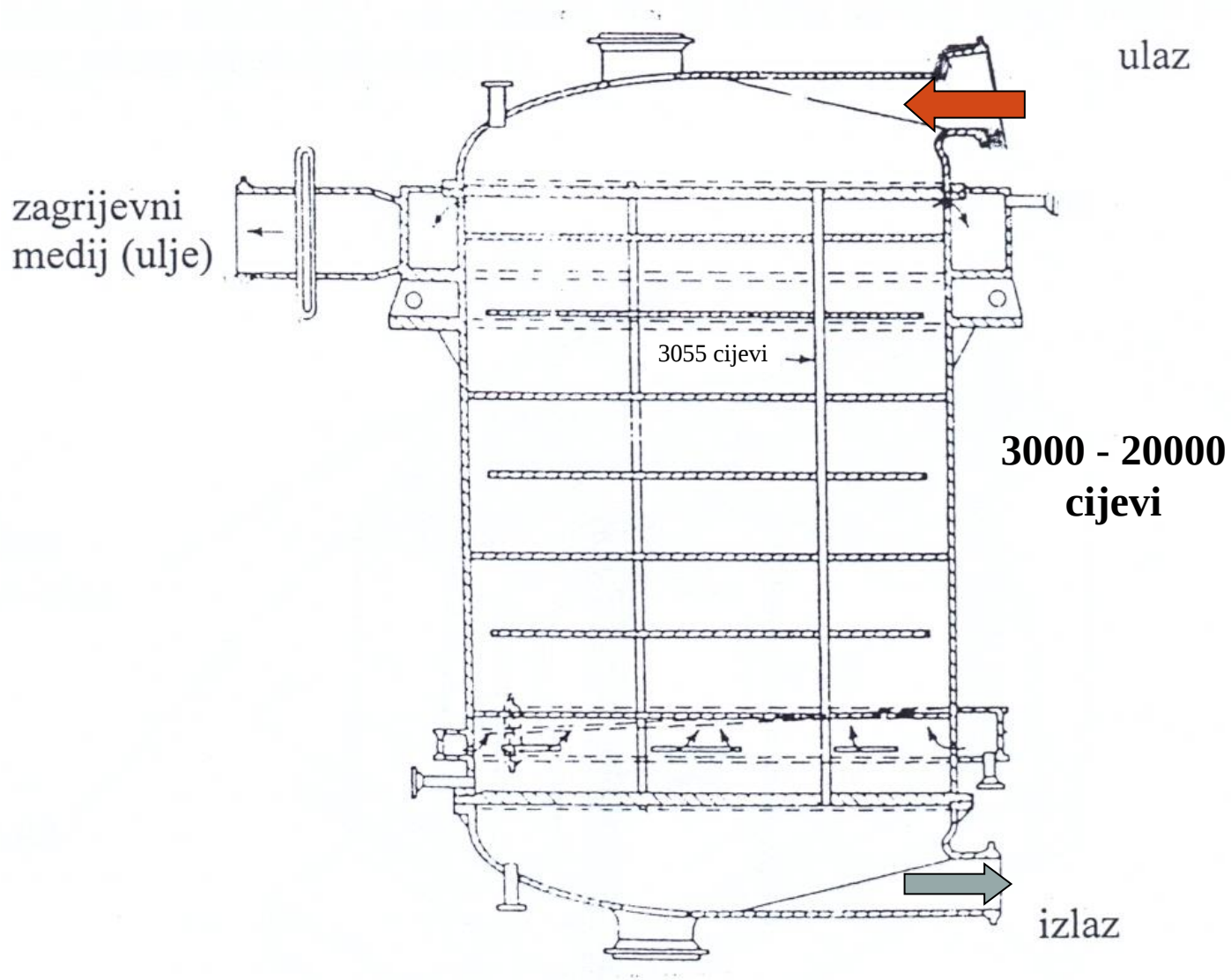
reakcije oksidacije, alkilacije, hidriranja i sl.

- **jako endotermne reakcije:**

reforming vodenom parom, reakcije dehidriranja, dehidratacije i sl.

Neizotermno - neadijabatski (NINA) reaktori – reaktori izmjenjivači topline

- *U slučaju jako egzotermnih ili endotermnih reakcija* potrebno je koristiti reaktore kod kojih je duž reakcijskog puta moguće dovodenje ili odvođenje topline pomoću zagrijavanog ili rashladnog medija.
- Sve egzotermne reakcije kod kojih je adijabatska značajka $A_f = 600$ K ($\Delta T = -\Delta H_A C_{A0} v / C_p$), a potencijal generiranja topline $P_t = 25$ provode se u **reaktorima izmjenjivačima topline**.
- Takav reaktor je *pogodan kod ravnotežnih egzotermnih reakcija kod kojih porast temperature dovodi do smanjenja konverzije ili do promjene selektivnosti*. Cijevi reaktora se nalaze u zajedničkom plaštu kroz koji cirkulira rashladni ili zagrijavani medij, odnosno katalizator se može nalaziti i izvan cijevi u plaštu, a kroz cijev cirkulira rashladni ili zagrijavani medij.

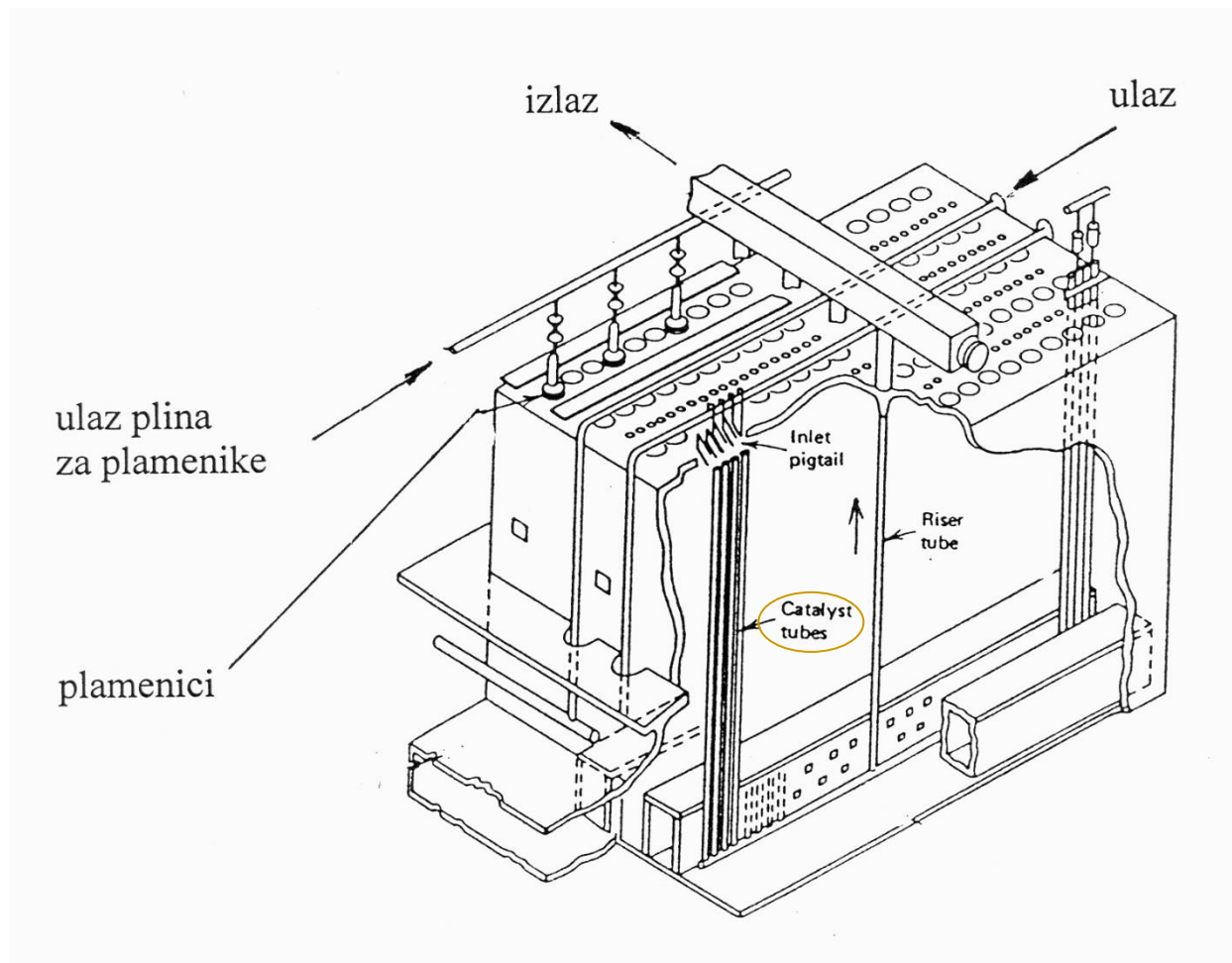


Reaktor izmjenjivač topline za sintezu ftalnog anhidrida.

- potreba za brzim prijenosom topline
pri relativno visokim temperaturama (ca 1000 K)

- u slučaju da se radi o **endotermnoj reakciji**,
(npr. reforming parom
pri proizvodnji vodika)
**reaktor se može
neposredno zagrijavati
plamenom pomoću
plinskih plamenika**, jer
se temperatura mora
brzo podići do 850 °C;

- do prijenosa topline
dolazi **radijacijom** i
konvekcijom u
odgovarajućoj sekciji
reaktora



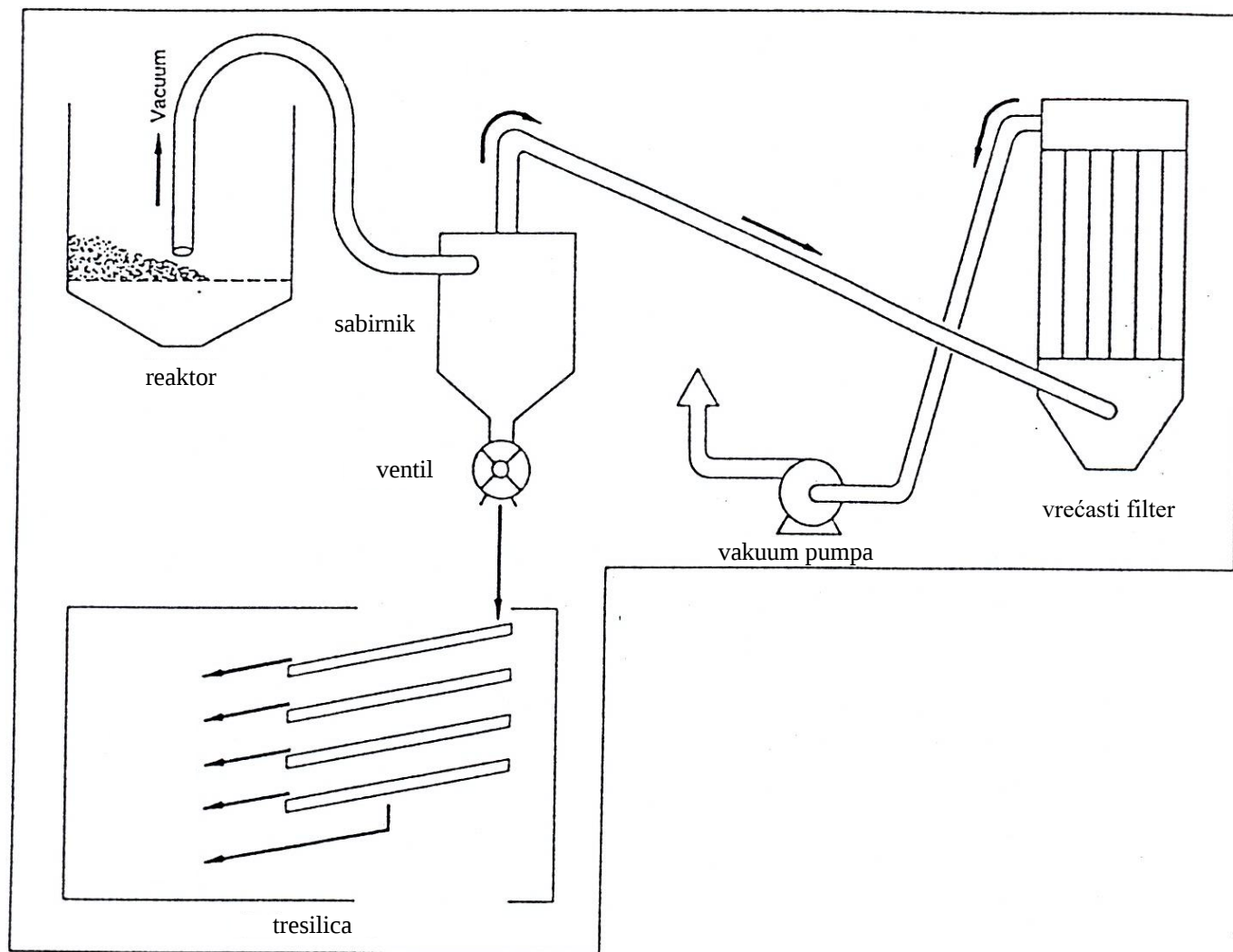
Višecijevni reaktor za reforming parom zagrijavan plamenom

Reaktori – izmjenjivači topline

- Reaktor izmjenjivač topline se obično sastoji od snopa koji sadrži 3000 do 20 000 cijevi $\Rightarrow$ **otežano punjenje cijevi katalizatorom (pad tlaka).**
- Dužina cijevi je od 4 do 7 m, a promjer obično od 2,5 do 5 cm (**šire cijevi** koriste se ako je reakcija spora ili je reakcijska masa jako razrijeđena inernim plinom).
- Katalizator je smješten u cijevi, a održava se zahvaljujući perforiranim diskovima koji se nalaze u cijevi ili su sve cijevi položene na zajedničku rešetku.

Punjenje reaktora katalizatorom

- Katalizator se vadi iz cijevi vakumiranjem ili propuhivanjem dušikom, a ako je moguće zrakom.
- Najveći problem je **jednolika raspodjela reaktanata kroz sve cijevi**. Prvi zahtjev koji je potrebno zadovoljiti da se to postigne je jednoliko i ravnomjerno punjenje cijevi katalizatorom tako da je u svakoj cijevi isti pad tlaka.
- Nakon punjenja katalizatorom svaka cijev se stavlja na **P test**, a ako je odstupanje veće od **5 do 10 %** cijev se mora ponovno napuniti.



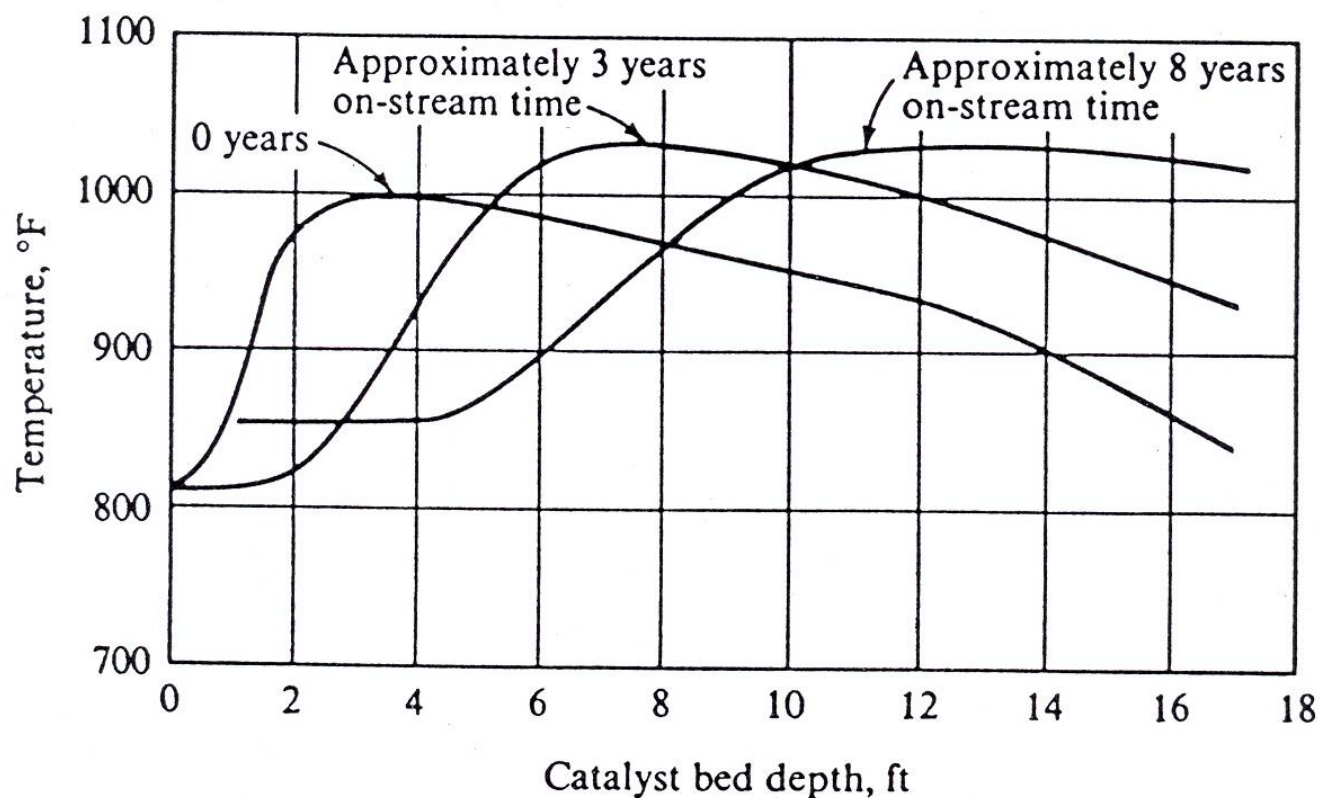
Vađenje katalizatora pomoću vakuuma.

“Vruće točke”

- Kod egzotermnih reakcija temperatura u reaktoru se može bolje kontrolirati ako se izbjegava **javljanje tzv. vrućih točaka (engl. hot spots)**.
- To se postiže razrjeđenjem ulaznog dijela katalizatora inertnim materijalom da se smanji brzina reakcije koja uzrokuje oslobađanje topline kod egzotermnih reakcija $\Rightarrow$ ovo je učinkovito samo ako ne dolazi brzo do deaktivacije katalizatora, jer se u tom slučaju tzv. vruća točka pomiče kroz reaktor prema izlazu (vidi sljedeću sliku).

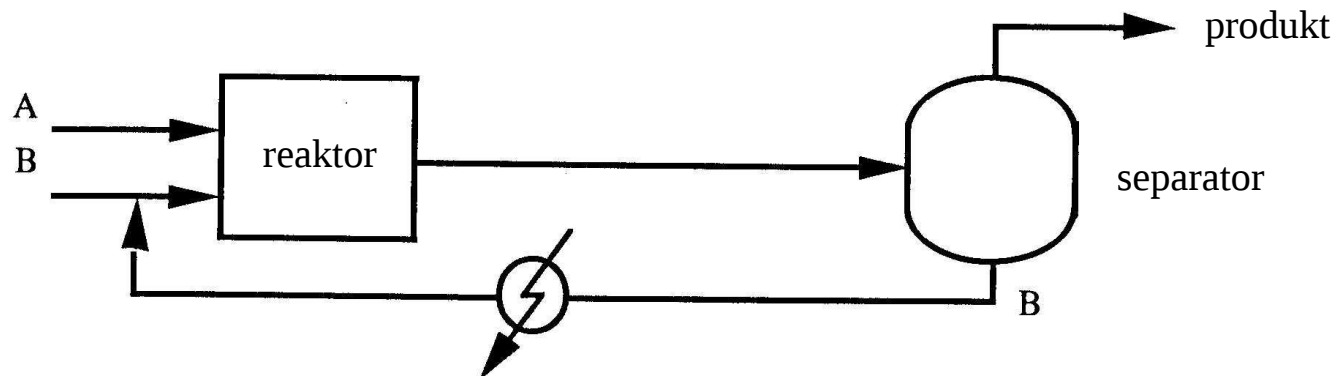
„Vruće točke” – uvjeti kod kojih mala promjena temperature može izazvati velike promjene temperature u pojedinim područjima reaktora

“Vruće točke”

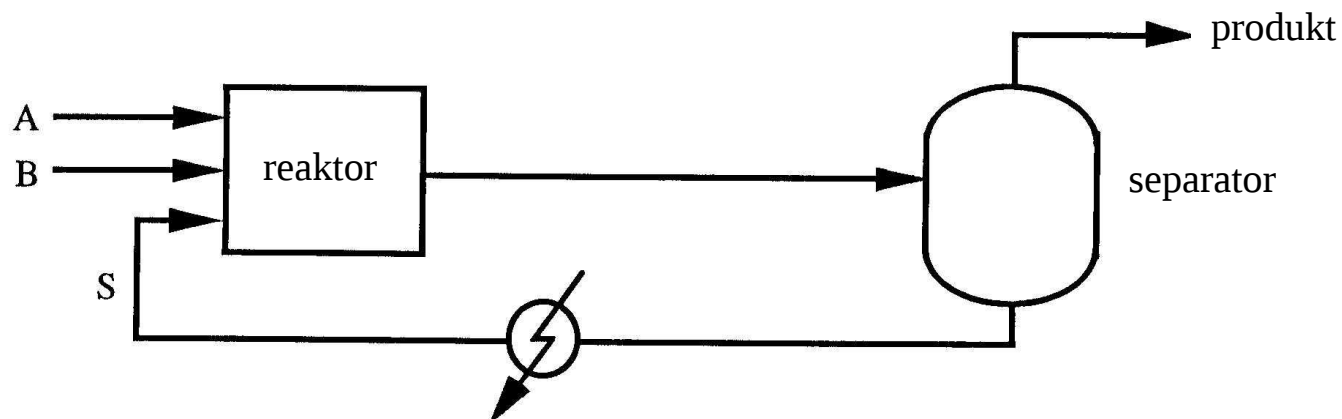


„Vruća točka” se uslijed deaktivacije katalizatora **pomiče kroz reaktor** (npr. reaktor za sintezu amonijaka).

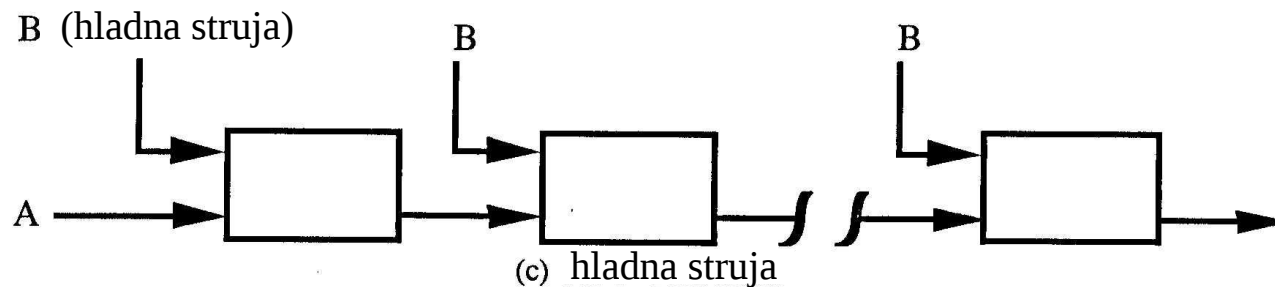
Mogući načini izmjene topline i regulacije temperature



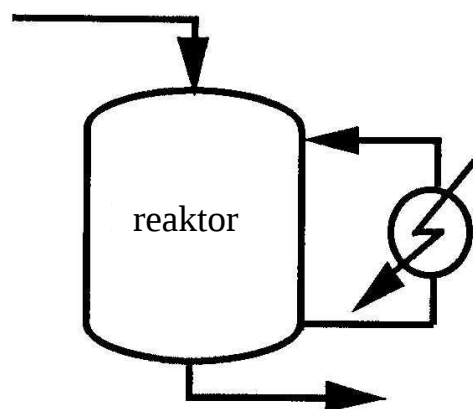
(a) suvišak reaktanta



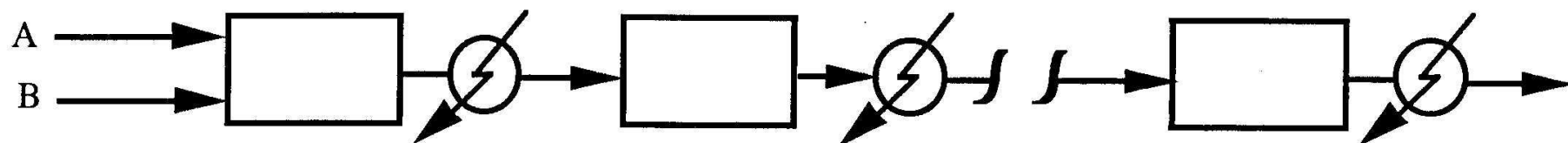
(b) inert



(c) hladna struja



(d) vanjski izmjenjivač



(e) izmjena topline između slojeva

Prokapni reaktor (engl. Trickle-bed reactor) (plin-kapljevina-krutina)

*Sličnosti i razlike sa
suspenz. reaktorima*

ulaz: $T_0 \sim 50-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

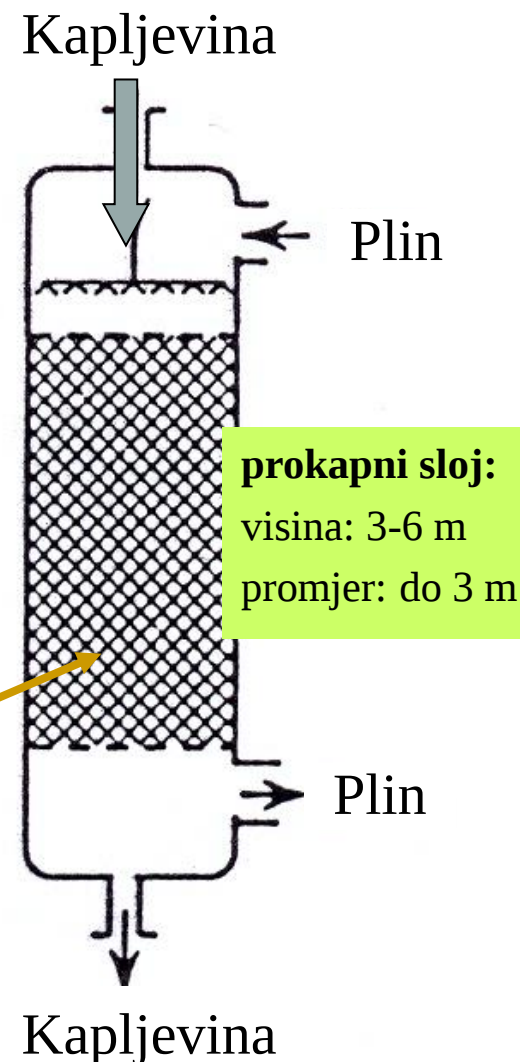
- **Kapljevina** prolazi kroz katalitički sloj odozgora prema dolje pod djelovanjem sile teže (gravitacija), a plinska faza struji istosmjerno (uglavnom) ili protusmjerno.

- Plinska faza, koja je prisutna u suvišku je uglavnom kontinuirana faza, a *kapljevita faza* je dispergirana i moći katalizator (u obliku filma, kapi i sl.). Kapljevina može biti i inert.

- Veličina zrna katalizatora: 0,2- 1 cm.

Plinska faza je u suvišku!

izlaz: $T = T_0 + \Delta T_{ad}$; $T_{izl.} \sim 130-160\text{ }^{\circ}\text{C}$

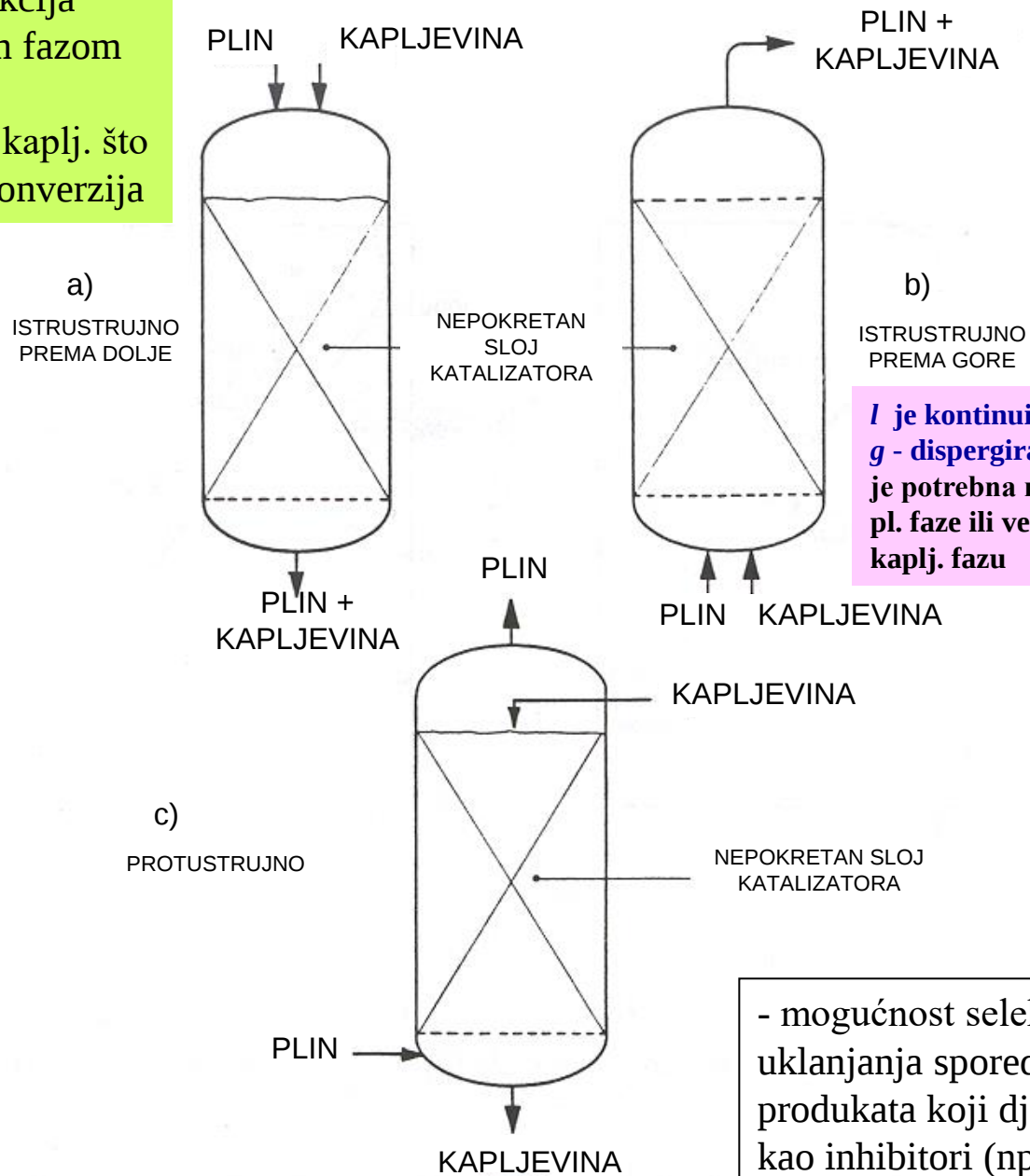


- preporuka kod reakcija limitiranih plinskom fazom
- pl. faza je kont.
- pribl. id. strujanje kaplj. što dovodi do velikih konverzija

Razlika između prokapnog sloja i nepokretnog sloja katalizatora?

PROKAPNI SLOJ:
kapljevina struji prema dolje (a i c)

NEPOKRETNI SLOJ:
kapljevina struji i prema gore (b)



l je kontinuirana, a *g* - dispergirana faza; kad je potrebna mala količina pl. faze ili veliko τ za kaplj. fazu

- mogućnost selektivnog uklanjanja sporednih produkata koji djeluju kao inhibitori (npr. kod HDS)

Prokapni reaktor (engl. Trickle-bed reactor) (plin-kapljevina-krutina)

- U istosmjernom prokapnom reaktoru smjesa plina i kapljevine, koja izlazi iz reaktora se razdvaja, a plin se reciklira.

Prednost istosmjernog prokapnog reaktora:

- **Jednolika raspodjela kapljevite faze kroz katalitički sloj i mogućnost rada s velikim brzinama strujanja kapljevine bez potapanja katalitičkog sloja.**
- U najjednostavnijem slučaju strujanje kapljevine faze se može smatrati **idealnim strujanjem**. Neidealno strujanje ne predstavlja veći problem, ukoliko je sloj katalizatora dovoljno velik (najmanje 1 m).
- Prosječne vrijednosti linearne brzine za kapljevitom fazu su $10\text{-}30 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a za plinsku fazu $300\text{-}1000 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.
- **Separacija krutina-kapljevina nije potrebna.**

Prokapni reaktor (engl. Trickle-bed reactor) (plin-kapljevina-krutina)

Nedostaci:

- a) loša izmjena topline i pojava *tzv. vrućih točaka*,
- b) moguće manje iskorištenje zbog veličine zrna katalizatora
- c) nepotpuno (nejednoliko) močenje katalizatora te problemi vezani uz nezadovoljavajući prijenos tvari i malo vrijeme zadržavanja u zrnu katalizatora
- d) loš prijenos topline u radijalnom smjeru

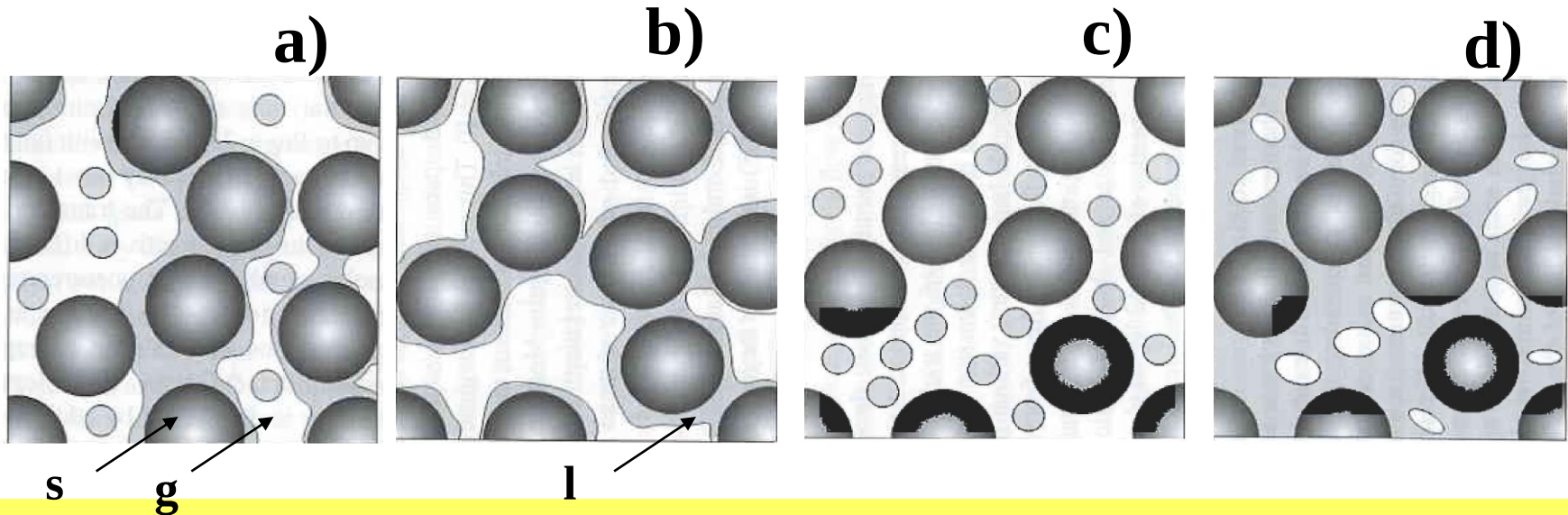
Prokapni reaktori rade uglavnom adijabatski, pa relativno slabo uklanjanje topline ne predstavlja uvijek velik problem.

Općenito, rad prokapnog reaktora zavisi o:

- značajkama katalitičkog sloja (pakiranje, poroznost, oblik i veličina čestica, debljina kat. sloja)
- hidrodinamici
- miješanju u fluidu; načinu strujanja
- međufaznom i unutarfaznom prijenosu tvari i topline
- kinetici reakcije

Konvencionalne metode dimenzioniranja i optimiranja često se zasnivaju na eksperimentima i empirijskim modelima!

Način strujanja u prokapnom reaktoru



- | | | |
|----|---------------------------------|--|
| a) | prokapno strujanje: | kontinuirana faza: g, polukontinuirana faza: l, mala interakcija |
| b) | pulsno strujanje: | polukontinuirana faza: g, polukontinuirana faza: l; jaka interakcija |
| c) | strujanje raspršivanjem: | kontinuirana faza: g, dispergirana faza: l |
| d) | mjehuričasto strujanje: | kontinuirana faza: l, dispergirana faza: g |

(a i b dominiraju u praksi!)

Strujanje u prokapnom reaktoru zavisi o:

promjeru reaktora, veličini i obliku zrna katalizatora, načinu punjenja reaktora, toplinsko-fizičkim značajkama plinovite i kapljevite faze...

Ključni hidrodinamički parametri za prokapni reaktor

D - promjer reaktora;
 d_p - promjer zrna katalizatora

- ***Pad tlaka:***

- kod malog omjera D/d_p promjena poroznosti blizu stijenke reaktora ima velik utjecaj na hidrodinamiku $\Rightarrow$ to rezultira nižim padom tlaka, manjom zadržskom l i g faze, lošijim moćenjem katalizatora i sl.
- kod velikog omjera D/d_p utjecaj promjera reaktora (D) na pad tlaka je beznačajan, zbog smanjenog utjecaja stijenke
- pad tlaka je najveći uz homogenu raspodjelu kapljevine i potpuno moćenje zrna katalizatora
 - u reaktorima s velikim promjerom *teško je postići homogenu raspodjelu kapljevite faze*;
 - prokapni reaktori *često rade uz male protoke kapljevite faze*, ali to može izazvati *nepotpuno moćenje zrna katalizatora* (u tom slučaju pad tlaka je manji nego uz potpuno moćenje);
 - *uz veće protoke kapljevite faze* moguće su velike *oscilacije u mjerenim vrijednostima pada tlaka* zbog nehomogene raspodjele kapljevine
- pad tlaka nije jako ovisan o obliku zrna katalizatora, tj. više ovisi o poroznosti sloja; pad tlaka raste sa smanjenjem zrna katalizatora

Ključni hidrodinamički parametri za prokapni reaktor

- *Zadržka kapljevine (fazni udio) → utječe na fizičke procese prijenosa tvari i topline, moćenje katalizatora, konverziju reaktanata*

a) ukupna zadržka kapljevine (ϵ_L) – volumen kapljevine po jed. volumenu sloja

b) zasićenje kapljevino (β_L) – volumen kapljevine po jediničnom volumenu šupljina (pora) (umjesto po jed. vol. sloja)

- dinamička zadržka kapljevine (ϵ_{Ld}) i

- statička zadržka kapljevine (ϵ_{Ls})

Zadržka kapljevine zavisi o:

promjeru reaktora (kod malog omjera D/d_p),

veličini i obliku čestica,

radnim uvjetima (protok plina i kapljevine),

fizičko-kemijskim značajkama fluida (npr. gustoća i viskoznost g i l , površinska napetost kapljevine i sl.)...

Izračun zadržske odn. faznih udjela (udjela pojedine faze)

- ukupni volumen prokapnog sloja, V
- volumen katalizatora, V_p
- volumen plina, V_G
- volumen kapljevine, V_L
- udio šupljina (poroznost), ε

$$V = V_p + V_L + V_G$$

$$1 = \frac{V_p}{V} + \frac{V_L}{V} + \frac{V_G}{V}$$

$$\frac{V_p}{V} = \varepsilon_p \quad \frac{V_L}{V} = \varepsilon_L \quad \frac{V_G}{V} = \varepsilon_G$$

$$\varepsilon_p + \varepsilon_L + \varepsilon_G = 1$$

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \varepsilon_G$$

Radijalne promjene u strukturi katalitičkog sloja: utjecaj stijenke reaktora u reaktorima malog promjera

- omjer D/d_p može značajno utjecati na **procese prijenosa** u reaktorima s nepokretnim slojem **zbog utjecaja stijenke**, naročito kod omjera $D/d_p < 15$ (ponegdje u literaturi se kao granični omjeri navode **8 ili 10**) - **poroznost kat. sloja najveća je neposredno uz stijenku reaktora**

za $D/d_p \sim 5$:
$$\varepsilon = 0,375 + 0,34 \frac{d_p}{D} \quad \text{Jeschar (1964)}$$

- za $D/d_p > 10$ utjecaj stijenke može se zanemariti $\Rightarrow$ **kriterij za beznačajan utjecaj radijalne disperzije unutar kat. sloja ($D/d_p > 30$; Rase (1990))**.
- nažalost, **jako egzotermne reakcije uglavnom se provode u reaktorima malog promjera** (A. Jess, P. Wasserscheid, 2013.), *pa će disperzija u takvim reaktorima značajno zavisiti o omjeru D/d_p i utjecati na ukupan rad reaktora*

Ključni hidrodinamički parametri za prokapni reaktor

- ***Močenje katalizatora (engl. wetting): vanjsko i unutarnje***

a) vanjsko močenje - mjera udjela površine katalizatora pokrivenog s filmom kapljevine; može utjecati na hidrodinamičke značajke na različite načine, a time i na rad reaktora

b) unutarnje močenje - udjel unutarnje površine katalizatora pokriven s filmom kapljevine (u praksi uglavnom nije potpuno zbog djelovanja kapilarnih sila)

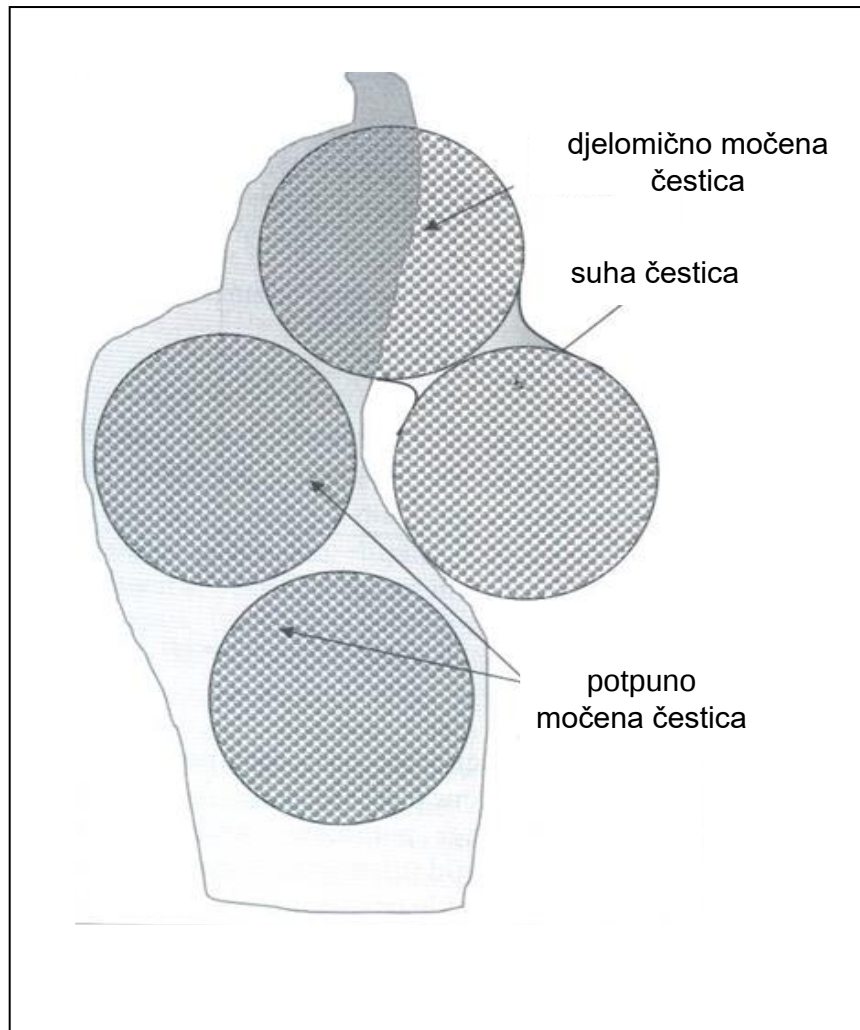
- ***prisutnost filma kapljevine na površini katalizatora*** ograničava pristup plinovitim reaktantima aktivnim centrima

Djelomično močenje može znatno utjecati na rad reaktora:

a) ako je limitirajući reaktant prisutan u kapljevini - tada je brzina reakcije proporcionalna stupnju močenja kat. sloja i zbog toga djelomično močenje ima **negativan** utjecaj na rad reaktora

a) ako je limitirajući reaktant prisutan u plinskoj fazi - brzina reakcije se poboljšava uslijed izravnog kontakta plinovitog reaktanta i aktivnih centara u području koje nije dovoljno močeno, jer je unutrašnjost katalizatora djelomično močena zbog kapilarnog utjecaja - to ima **pozitivan** utjecaj na rad reaktora

Močenje katalizatora



- **kvantificiranje učinkovitosti močenja** je prilično otežano-primjena različitih metoda

- uzimanje u obzir kod proračuna koeficijenata prijenosa, Sh' :

$$Sh' = \frac{k_{Ls} d_p}{D} \alpha$$

↓

α – udio vanjske površine katalizatora (koja je močena)

Ključni hidrodinamički parametri za prokapni reaktor

3 karakteristične brzine prijenosa tvari: G-L, L-S, G-S

Koeficijent prijenosa plin-kapljevina (k_{GL})

- dimenzije reaktora (promjer, visina) imaju malen utjecaj na k_{GL} u usporedbi s utjecajem veličine zrna: k_{GL} raste sa smanjenjem veličine zrna

$$k_{GL} a_{GL} = 0,0036 \left(\frac{u_L}{\varepsilon_{L,d}} \frac{\Delta p}{Z} \right)^{0,35} \quad \varepsilon_{L,d} \text{ -dinamička zadržka kapljevine}$$

Koeficijent prijenosa kapljevina-krutina (k_{LS})

- zavisn je o kontaktu kapljevine s dostupnom krutom površinom; različite korelacije

$$Sh = k_{LS} d_p / D$$

$$Sh = a Re^b Sc^{1/3}$$

$$Re = u d_p \rho / \mu$$

Kawase i Unbrecht (1981): $a = 0,6875$ $b = 0,33$

Tan i Smith (1982): $a = 4,25$ $b = 0,48$

$$Sc = \mu / \rho D$$

Koeficijent prijenosa plin-krutina (k_{GS})

- važan je kod djelomičnog močenja zrna katalizatora; na suhoj površini katalizatora postoji izravan kontakt između reaktanata iz pl. faze i vanjske površine katalizatora; malo korelacija u literaturi (uglavnom malen otpor prijenosu tvari G-S)

Ključni hidrodinamički parametri za prokapni reaktor

Aksijalna disperzija (karakteristični parametri: Pe_L , Bo)

Mears - kriterij za procjenu aks. disperzije → min. dužina reaktora potrebna za izbjegavanje utjecaja aks. disperzije ⇒ **ako je ispunjen ovaj uvjet moguće je primijeniti izvedbenu jednadžbu za CR s id. strujanjem**

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20n}{Pe_L} \ln \left(\frac{C_{ul}}{C_{izl}} \right) \quad \text{ili} \quad \ln 1/(1-X_A)$$

$$Pe_L = u_L L / D_L$$

$$\frac{L}{d_p} < \frac{4}{Pe}$$

⇒ **ako je ispunjen ovaj uvjet moguće je primijeniti izvedbenu jednadžbu za PKR**

L - dužina kat. sloja

d_p - promjer zrna kat.

n - red reakcije

C_{ul} , C_{izl} - konc. na ulazu odn. izlazu iz kat. sloja

D_L - koeficijent aks. disperzije (ili D_a);

u_L - brzina strujanja kaplj.

ε - poroznost

Pe_L - **Pecletova značajka** (zavisi o D , L , d_p , ε)

- utjecaj disperzije je izraženiji kod veće konverzije, većeg n i manje vrijednosti Pe_L

Bo — Bodensteinova značajka (odnosi se na čitav sloj)

$$Bo = \frac{uL}{D_a}$$

d_h - hidraulički promjer

D_a - koef. aks. disp. (ili D_L)

$$Bo = 0,00014 d_h^{-0,75} \varepsilon^{-1}$$

$$d_h = d_p \sqrt[3]{\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1-\varepsilon)^2}}$$

pri malim protocima kapljevine

Ključni hidrodinamički parametri za prokapni reaktor

Prijenos topline:

a) prijenos topline unutar zrna katalizatora:

temp. je uglavnom jednolika unutar zrna zbog vanjskog močenja i prisutnost kapljevine u porama

b) prijenos topline od zrna do okolnog fluida: $Nu = a Re^b Pr^{1/3}$

c) prijenos topline od zrna do zrna

- djelotvorna (ili efektivna) topl. vodljivost sloja; nešto veći temp. gradijenti prisutni u rad., nego u aks. smjeru; topl. vodljivost raste sa smanjenjem d_p i zavisi o dinamičkoj zadržci kapljevine (koja raste s protokom kapljevine i opada s protokom pl. faze)

d) prijenos topline od sloja do stijenke reaktora

zavisi o raspodjeli kapljevine i protoku uz stijenku

Često su reakcije koje se provode u prokapnim reaktorima ***egzotermne prirode*** (npr. hidriranje, oksidacija, hidroobrada i sl.) i ***neophodno je uklanjanje topline razvijene reakcijom*** da bi se spriječila deaktivacija/sinteriranje katalizatora i omogućio siguran rad

→ zbog toga adijabatski način rada prokapnog reaktora u takvim situacijama predstavlja velik izazov.

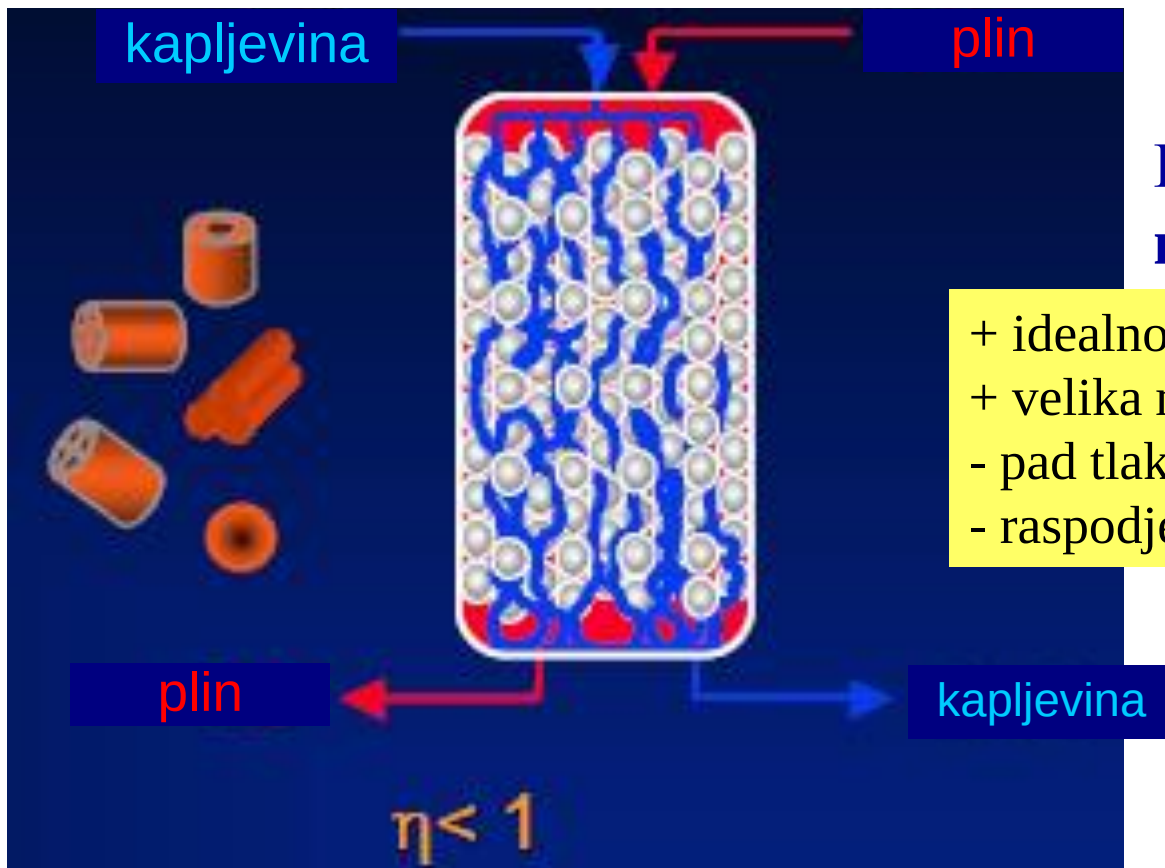
Uklanjanje topline razvijene reakcijom u prokapnom reaktoru moguće je ostvariti na različite načine:

- hlađenjem putem zmijače,
- primjenom *quencha*, te
- primjenom otapala s niskom točkom vrelišta.

Zaključno o hidrodinamici u prokapnom reaktoru:

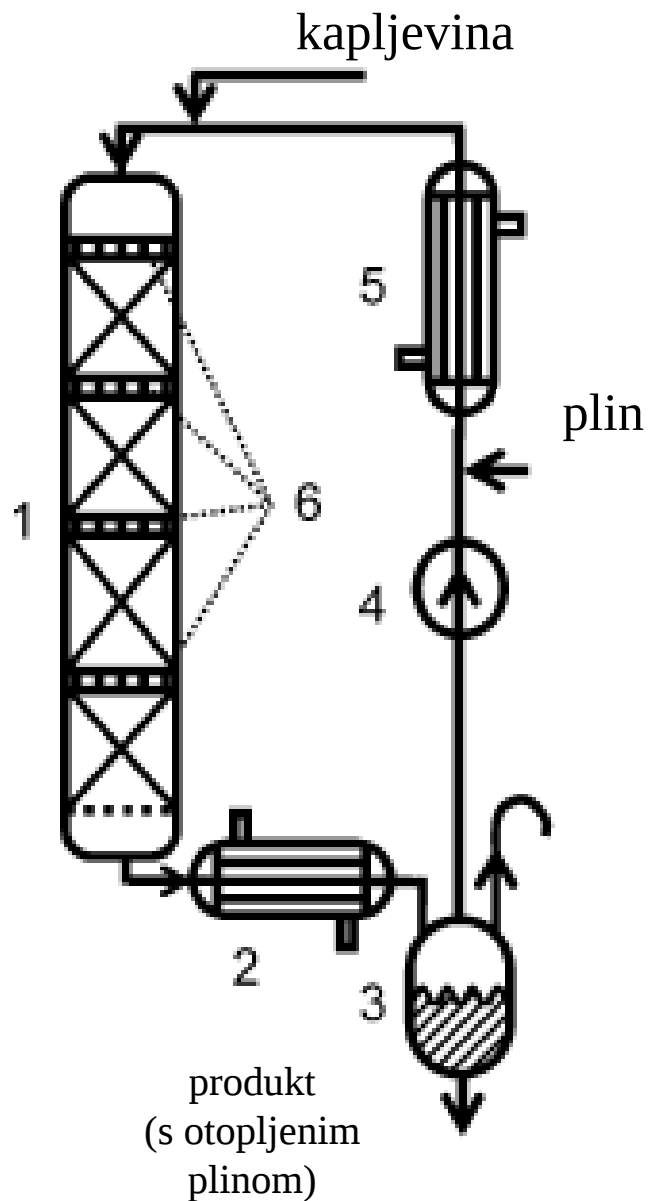
- **Hidrodinamika u prokapnom reaktoru** zavisi o *unutarnjoj strukturi katalitičkog sloja* te o *interakcijama između plinovite i kapljevite faze*.
- Prvi korak je u *određivanju načina strujanja u radnim uvjetima provedbe procesa*
⇒ u literaturi su opisane **različite metode i korelacije**, ali potrebno ih je oprezno primjenjivati (odstupanja između eksp. izmjerenih i procijenjenih vrijednosti mogu biti između +/- 15 i +/- 60 %; ponekad je potrebna primjena CFD modela (engl. *Computational Fluid Dynamic models*)).

Prokapni reaktor (engl. Trickle-bed reactor) (plin-kapljevina-krutina)



Ključne prednosti i nedostaci:

- + idealno strujanje
- + velika masa (volumen) katalizatora
- pad tlaka
- raspodjela kapljevine



Unapređenje rada prokapnih reaktora→

- recikliranje reakcijske smjese
- moguće je međuhlađenje (*quench*)

- 1 – reaktor s katalizatorom
- 2 – izmjenjivač topline (hlađenje)
- 3 – separator
- 4 – kompresor za recikliranje plina
- 5 - izmjenjivač topline (grijanje)
- 6 – (re)distribucija kapljevina-plin

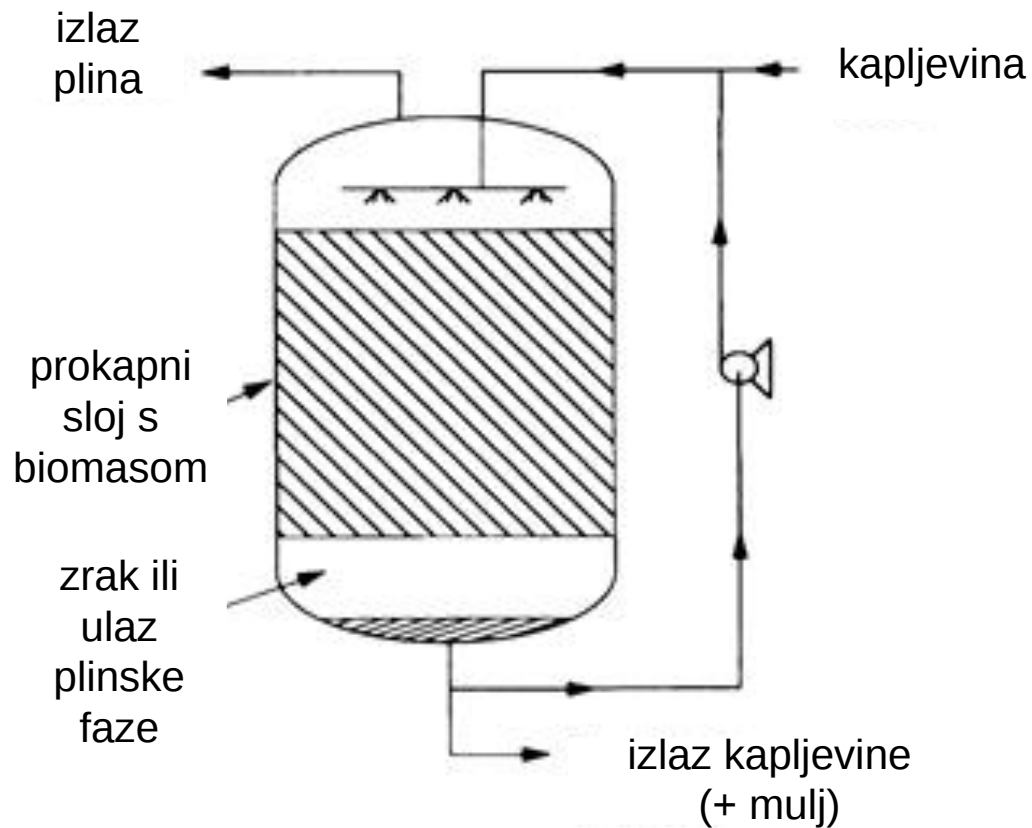
Tehnološka shema prokapnog reaktora s recikliranjem

Glavno područje primjene prokapnih reaktora

- u različitim petrokemijskim procesima hidriranja i proizvodnje baznih produkata; sve veća primjena za proizvodnju finih kemikalija:
 - a) **petrokemija:** HDS ($\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$), HDN, hidrokreking, rafiniranje produkata sirove nafte, hidroobrada razl. naftnih frakcija s rel. visokom točkom vrenja
 - b) **selektivna hidriranja** (hladna hidriranja) acetilena i dr. komponenata iz C4 frakcija,
 - c) hidriranje aldehida i ketona do alkohola,
 - d) redukcija adiponitrila u heksametilendiamin,
 - e) **fine kemikalije:** hidriranje kinina, šećera supstituiranih aromatskim komponentama,
 - f) hidriranje trifluorooctene kiseline i dr.
 - g) oksidacija kumena (na akt. ugljenu), oksidacija SO_2 (na aktivnom C)
 - h) alkilacije, klorinacije i sl.
 - i) Fischer-Tropsch reakcije (Co/TiO_2)

Prokapnim reaktorima ponekad se daje prednost u odnosu na suspenzijske reaktore, posebice u procesima hidriranja!

Primjena prokapnih reaktora u zaštiti okoliša (biofiltracija)



Prokapni reaktori u zaštiti okoliša primjenjuju se kao:

- *biofiltri za čišćenje i deodorizaciju plinova,*
- *za pročišćavanje otpadnih voda i sl.*

Podjela prokapnih reaktora s obzirom na osnovnu izvedbu i način rada

- ***Konvencionalni prokapni reaktori:***

slučajno punjen sloj s poroznim česticama katalizatora

- ***Djelomično strukturirani prokapni reaktori:***

sloj s pravilno punjenim česticama ili katalizatorom nanesenim na **strukturirana punila** (poput Sulzerovih punila) ili **monolitni reaktori** koji obuhvaćaju velik broj malih kanala sa slojem katalizatora nanesenim na stijenke kanala

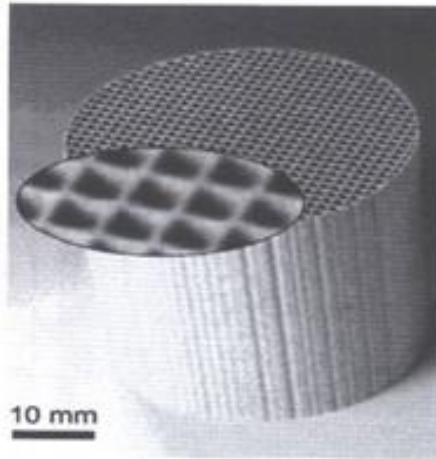
- ***Mikro-prokapni reaktori:***

uključuju brojne mikrokanele ispunjene s česticama katalizatora

Moguće izvedbe strukturiranih punila za prokapne reaktore



a) Sulzerova punila



b) monolitna punila

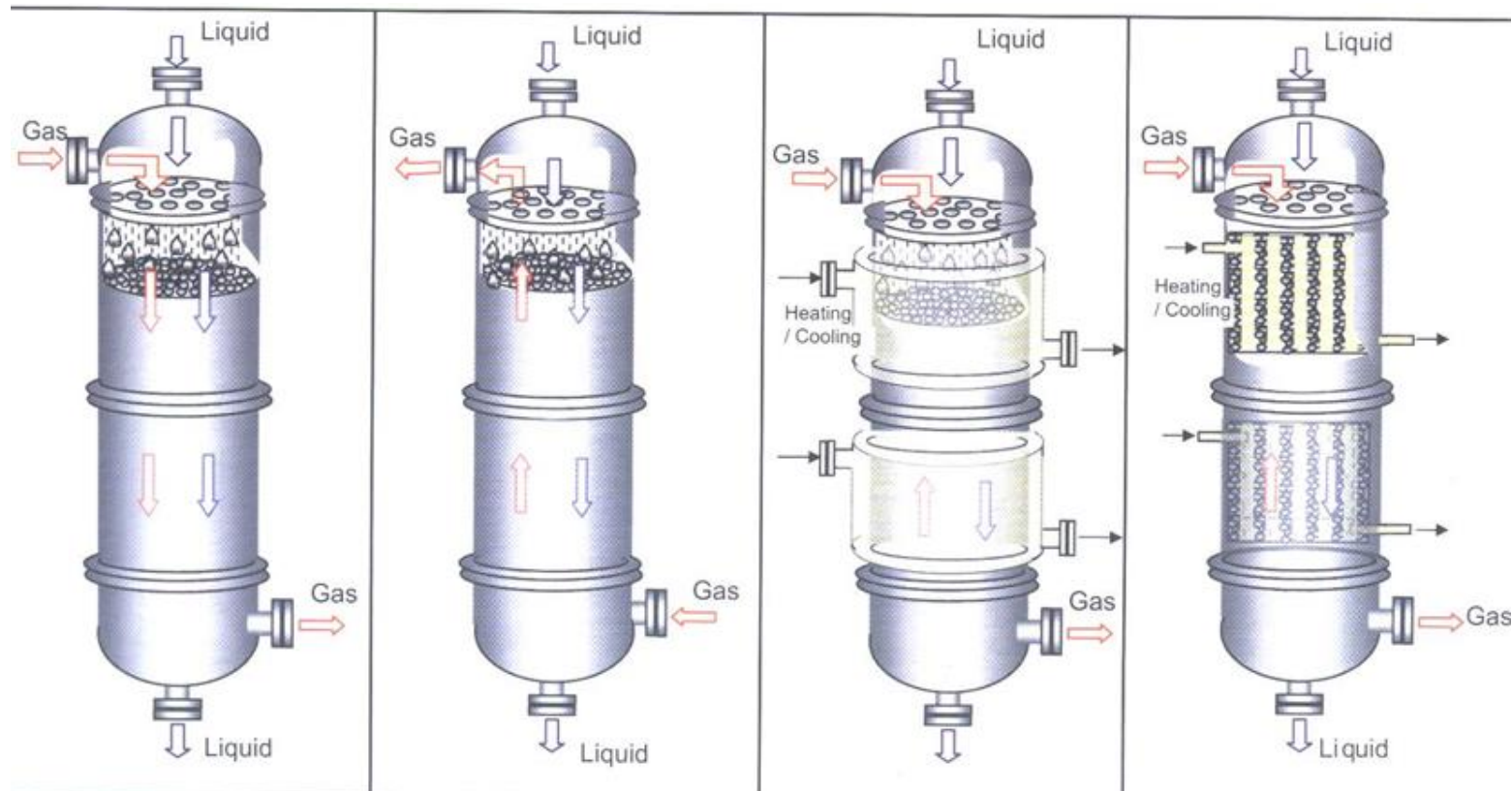


c) strukturirana punila



d) punilo tipa statičke
mješavine

Različite izvedbe prokapnih reaktora s obzirom na način rada



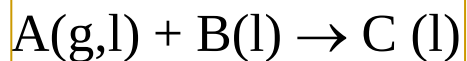
a) **istostrujni**
prokapni reaktor

b) **protustrujni**
prokapni reaktor

c) prokapni reaktor s
izmjenom topline
kroz plašt

d) prokapni reaktor s
unutarnjom
izmjenom topline

Modeliranje i analiza rada prokapnih reaktora



- osnovna reakcija i procesi prijenosa u prokapnim reaktorima slični su onima u suspenzijskim reaktorima; razlika u korelacijama pri određivanju koeficijenata prijenosa!

1. Prijenos iz mase plinske faze do međufazne površine granice g-l

$$r_A = k_g a_i \frac{1}{(1 - \varepsilon_b) \rho_p} (C_{A,g} - C_{A_i,g}) \quad [\text{mol} / (\text{g}_{\text{kat}} \text{s})]$$

a_i - površina međufaznog prijenosa po volumenu sloja, m^2/m^3

k_g - koeficijent prijenosa tvari g-l, m/s

ρ_p - gustoća zrna katalizatora, kg/m^3

$(1 - \varepsilon_b)$ - udio šupljina/volumen sloja (šupljine + krutina)

$C_A(g)$ - koncentracija A u masi plina, kmol/m^3

$C_{A,i}(g)$ - koncentracija A na granici faza, kmol/m^3

$$a_i = \frac{6(1 - \varepsilon_b)}{d_p}$$

2. Ravnoteža na granici faza plin-kapljevina

$$C_{Ai} = \frac{C_{Ai}(g)}{H}$$

C_{Ai} – koncentracija A u kapljevini na granici faza

H – Henryeva konstanta topivosti

3. Prijenos od granice faza do mase kapljevine

$$r_A = k_l a_l \frac{1}{(1 - \varepsilon_b) \rho_p} (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad [mol / (g_{kat}s)]$$

k_l - koeficijent prijenosa tvari u masi kapljevine, m/s

C_{Ai} – koncentracija A u kapljevini na granici faza

C_{Ab} - koncentracija A u masi kapljevine

4. Prijenos iz mase kapljevine do površine katalizatora, l-s

$$r_A = k_c a_c (C_{Ab} - C_{As}) \quad [mol / g_{kat}s]$$

a_c – specifična vanjska (geometrijska) površina katalizatora, m^2/m^3

k_c - koeficijent prijenosa tvari l-s, m/s

C_{Ab} - koncentracija A u masi kapljevine

C_{As} – koncentracija A na granici faza l-s

$$a_c = \frac{6}{\rho_p d_p}$$

5. Unutarfazna difuzija i reakcija u poroznom zrnu katalizatora (uz pretpostavku reakcije prvog reda između otopljenog plina A i kapljevine B)

$$r_A = \eta k C_{As} C_{Bs} \quad [mol / g_{kat}s)$$

η - značajka djelotvornosti

k – konstanta brzine reakcije na površini katalizatora, m^6 kapljevine/(mol $g_{kat}s$)

Kombiniranjem izraza za stupnjeve 1-5 i preuređenjem dobiva se:

$$r_A = \frac{1/H}{K_{vg}} C_A(g), \text{mol}/(\text{g}_{\text{kat}}\text{s}) \quad *1$$

$$K_{vg} = \frac{(1-\varepsilon_b)\rho_p}{Hk_g a_i} + \frac{(1-\varepsilon_b)\rho_p}{k_l a_l} + \frac{1}{k_c a_c} + \frac{1}{\eta k C_{Bs}}$$

g-l masa kaplj. l-s unutarfazna dif.

K_{vg} - ukupni koeficijent prijenosa za plin u zrno katalizatora, $\text{m}^3 \text{ plina}/(\text{g}_{\text{kat}}\text{s})$

Molarna bilanca za komponentu **A**:

m – masa katalizatora

$$\frac{dF_A}{dm} = r_A = -K_{vg} C_A(g) \quad *2$$

Prijenos i reakcija komponente B koja ostaje u kapljevitoj fazi

6. Prijenos komp. B iz mase kapljevine do površine katalizatora

$$r_B = k_c a_c (C_B - C_{Bs}) \quad [mol / g_{kat}s]$$

C_B - koncentracija B u masi kapljevine

C_{Bs} konc. B na površini katalizatora

7. Difuzija i reakcija B unutar zrna katalizatora

$$r_B = \eta k C_{As} C_{Bs}$$

Kombiniranjem izraza za stupnjeve 6-7 i preuređenjem dobiva se:

$$r_B = K_{vl}C_B \quad *3$$

$$K_{vl} = \frac{1}{\frac{1}{k_c a_c} + \frac{1}{\eta k C_{As}}} \cancel{C_B} \quad \text{mol / (g}_{kat}\text{s)}$$

r_B – ukupna brzina promjene koncentracije komp. B

Molarna bilanca za komponentu B:

$$\frac{dF_B}{dm} = r_B = -K_{vl}C_B \quad *4$$

$\Rightarrow$ istovremeno rješavanje jednadžbi modela

***1-4**

Granični slučajevi

- **Prijenos plinovitog reaktanta je limitirajući stupanj** (ako je bilo koji od prva 3 člana u izrazu *1 dominantan ili ako se konc. B u kapljevitoj fazi ne mijenja značajno kroz prokapni sloj)

$$m = \frac{v_g}{K_{vg}} \ln \frac{C_{Aul}}{C_{Aizl}} = \frac{v_g}{K_{vg}} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

masa katalizatora potrebna za postizanje konverzije X_A za plinski reaktant

- **Prijenos tvari i reakcija kapljevitog reaktanta je limitirajući stupanj** (uz pretpostavku da je kapljevita faza u potpunosti zasićena s plinom kroz prokapni sloj)

$$m = \frac{v_l}{K_{vl}} \ln \frac{C_{Bul}}{C_{Bizl}} = \frac{v_l}{K_{vl}} \ln \frac{1}{1 - X_B}$$

masa katalizatora potrebna za postizanje konverzije X_B za kapljeviti reaktant

- **Volumen reaktora koji odgovara masi m, V:**

$$V = \frac{m}{\rho_p (1 - \varepsilon_b)}$$

ε_b – poroznost sloja, m³/m³
(plin+kapljevina)

- **Visina reaktora, H:**

$$H = \frac{V}{A}$$

(1- ε_b) – volumen
krutine/volumen sloja
(šupljine+krutina+kapljevina)

A- površina poprečnog presjeka
reaktora, m²

a) ako je ispunjen kriterij:

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20}{Pe} n \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

$$Pe = \frac{d_p u}{D_a}$$

Pe – Pecletova značajka

D_a – koeficijent aksijalne disperzije

n- red reakcije

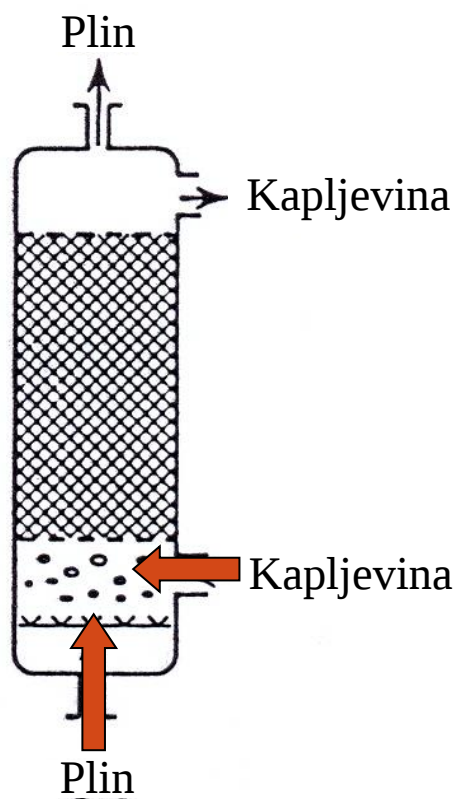
**$\Rightarrow$ može se primijeniti izvedbena jednačba za CR
s idealnim strujanjem**

b) ako je ispunjen kriterij:

$$\frac{L}{d_p} < \frac{4}{Pe}$$

$\Rightarrow$ može se primijeniti izvedbena jednačba za PKR

Reaktor s uronjenim slojem katalizatora (engl. Submerged fixed-bed reactor with gas bubbling)(plin- kapljevina-krutina)



- Ulaz kapljevite i plinske faze je **odozdo prema gore**, s tim da je **protok kapljevine vrlo spor pa je kompletan sloj katalizatora potpuno natopljen kapljevinom**.

- Ovakav tip reaktora pogodan je u slučaju potrebe za dobrim močenjem katalizatora.

⇒ **velika selektivnost i učinkovitost**, kod egzotermnih reakcija za postizanje temperaturne stabilnosti, odnosno kod reakcija kod kojih je poželjno dugo vrijeme zadržavanja reaktanata u reaktoru zbog postizanja potrebne konverzije (rad s malim protocima plina i/ili uz dugo vrijeme zadržavanja kapljevine).

Dimenzije zrna katalizatora su 1-5 mm. Omjer promjera reaktora i zrna katalizatora (D/d_p) može biti i manji od 15 bez većih problema pri radu (za razliku od prokapnog reaktora!).

Prednosti i nedostaci različitih izvedbi višefaznih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Prednosti	Nedostaci
1. Strujanje kapljevine približava se idealnom strujanju (bez miješanja) što dovodi do velikih konverzija za većinu reakcija. 2. Mali gubici katalizatora i mogućnost primjene skupih katalizatora (Pt, Pd, Ru). 3. Nema pokretnih dijelova i zbog toga su niži troškovi održavanja. 4. Mogućnost rada pri višim T i p. 5. Veći reaktor (jeftinija izvedba). 6. Manji omjer kapljevine i krutine i zbog toga manja mogućnost pojave sporednih reakcija u homogenoj fazi. 7. Niži troškovi ulaganja i održavanja. 8. Mali pad tlaka. 9. Mogućnost rada (djelomičnog ili potpuno) u plinskoj fazi s promjenom protoka kapljevine.	1. Manja učinkovitost i selektivnost katalizatora. 2. Nemogućnost rada s viskoznijim kapljevinama ili kapljevinama koje se pjene. 3. Rizik od porasta tlaka ili narušavanja porozne strukture katalizatora zbog sporednih reakcija (prljanje, kruti produkti i sl.) 4. Velik utjecaj hidrodinamike na rad reaktora, osjetljivost na brzine strujanja. 5. Odnos između vremena zadržavanja kapljevine i brzine protoka kapljevine prema doljnjem dijelu reaktora ograničava područje protoka plinovite i kapljevite faze. 6. Nekompletno ili neučinkovito močenje katalizatora uz mali protok kapljevine i malen omjer promjera reaktora i zrna katalizatora ($<15/20$); mogućnost povratnog toka kapljevine 7. Osjetljivost na promjene temperature i problemi s vođenjem topline. 8. Otežano iskorištenje topline reakcije

- **Problemi vezani uz nedovoljno močenje katalizatora, toplinsku (ne)stabilnost i iskorištenje topline** navedeni u prethodnoj tablici **ne pojavljuju se kod reaktora s uronjenim slojem katalizatora** te mogu biti razlog za njihov izbor prilikom rada s nepokretnim slojem katalizatora.

Ključni zahtjevi za izvedbu višefaznih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

- **Zadovoljavajući koeficijenti prijenosa tvari** za stupnjeve plin/kapljevina i kapljevina/krutina
- **Zadovoljavajuće moćenje katalizatora** neophodno ne samo za prijenos tvari kapljevina/krutina, nego i za veliku učinkovitost katalizatora i dobru disperziju topline
- **Optimalna zadržska kapljevine** (dovoljno mala da se izbjegne velik pad tlaka i otpor prijenosu tvari u kapljevini, ali i dovoljno velika da se osigura zadovoljavajuće moćenje)
- **Protok kapljevine što bliži idealnom strujanju** za maksimalnu konverziju (velika radijalna i mala longitudinalna disperzija)
- **Zadovoljavajući prijenos topline**, kako *na makro razini* da bi se ograničila promjena temperature u sloju u radijalnom smjeru do ca. 30 °C, tako i *na mikro razini (zrno)* da bi se kontrolirala brzina i selektivnost i time izbjeglo nastajanje “vrućih točaka” (što je neophodno da bi se osigurala toplinska stabilnost reaktora i dug vijek trajanja katalizatora).

Problemi pri projektiranju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

- ***Loša raspodjela reaktanata kroz katalitički sloj***
- ***Način strujanja kroz reaktor s nepokretnim slojem***
- ***Pad tlaka***

Problemi pri projektiranju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Loša raspodjela reaktanata kroz katalitički sloj

Kod masivnih adijabatskih reaktora katalizator može biti smješten u reaktoru na dva načina:

- a) na rešetki koja je ugrađena u reaktor,
 - b) na sloju inertnih granula od aluminijevog oksida (Al_2O_3) ili keramike.
- Izvedba rešetke mora biti takva da ne uzrokuje pad tlaka, a materijal od kojeg je izrađena mora biti otporan na koroziju (specijalne vrste čelika).
 - Na rešetku se stavljaju keramička, kvarcna ili zrna Al_2O_3 veličine od 2,5 do 10 cm, a na kraju granule koje su 1 do 2 puta veće od zrna katalizatora.
 - Ako promjer reaktora nije prevelik, glava reaktora može se ispuniti inertnim granulama na koje se zatim stavlja katalizator.

Petrokemija Kutina- sekundarni reformer

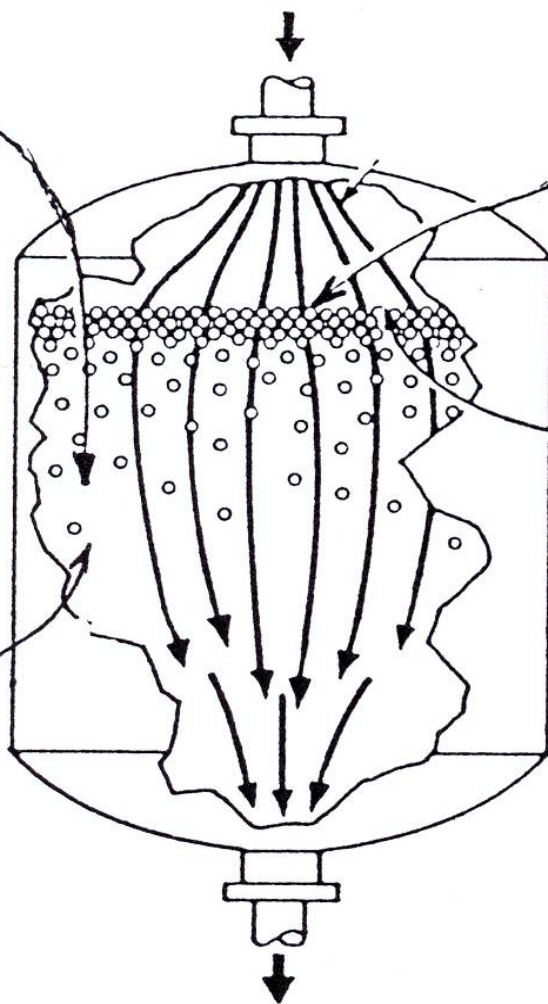


- ***Inertne granule*** stavljaju se na ulazu u katalitički sloj pa se na taj način omogućava bolja raspodjela reaktanata kroz katalitički sloj, a ujedno se sprječava onečišćenje katalizatora nečistoćama ili nepoželjnim tvarima (npr. voda).
- Kako kod masivnih adijabatskih reaktora raspodjela reaktanata kroz katalitički sloj može biti slaba konstruirani su ***različiti uređaji koji pospješuju raspodjelu reaktanta***.

slabi protok

jaki protok uzrokuje stvaranje kanala u sloju katalizatora

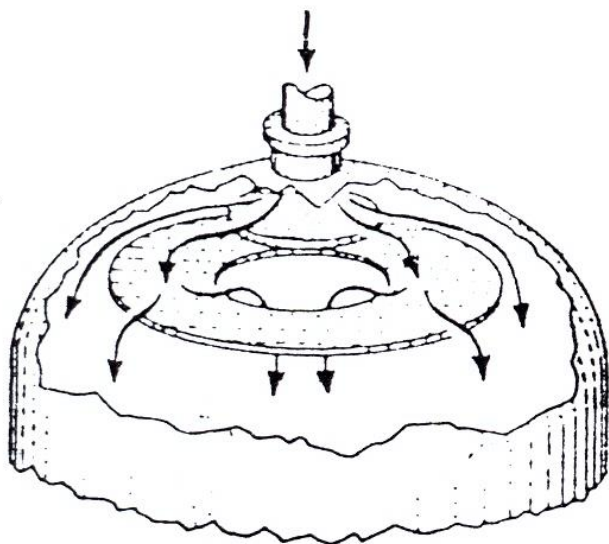
mrtvi prostor



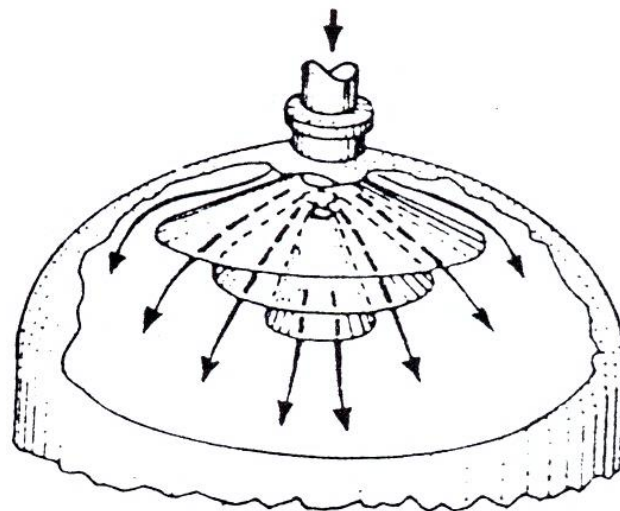
***Loša raspodjela
reaktanata u
masivnom
adijabatskom
reaktoru***

Pomoćni uređaj za poboljšanje raspodjele protoka kroz katalitički sloj masivnog adijabatskog reaktora

disk



koncentrični stošci



Strujanje kroz reaktor s nepokretnim slojem

- ***element fluida*** – dio fluida koji je dovoljno malen u odnosu na reaktor, ali dovoljno velik u odnosu na molekularnu veličinu, tako da se može opisati makroskopskim svojstvima, npr. T , p , ρ , c_i
- ***vrijeme zadržavanja (elementa fluida)*** – vrijeme koje element fluida provede u reaktoru od ulaza do izlaza
- ***raspodjela vremena zadržavanja*** – relativno vrijeme potrebno različitim elementima fluida da prođu kroz reaktor

Strujanje kroz reaktor s nepokretnim slojem

- **idealno strujanje** – nema miješanja u smjeru toka (nema aks. miješanja, ali postoji potpuno radijalno miješanje) $\Rightarrow$ svi elementi fluida imaju isto vrijeme zadržavanja (nema raspodjele vremena zadržavanja)
 - **kompletno rad. miješanje** podrazumijeva da su značajke fluida, uključujući i brzinu – homogeni kroz bilo koji presjek okomit na smjer toka u reaktoru
 - teško ga je postići zbog utjecaja stijenke reaktora te relativnog utjecaja difuzije i konvektivnog prijenosa tvari unutar reaktora što može rezultirati značajnim aks. miješanjem ili disperzijom $\Rightarrow$ **neidealno strujanje**
 - **idealno strujanje je moguće ako je strujanje potpuno turbulentno, ako je utjecaj stijenke zanemariv, te ako je omjer L/D velik ($L/D \gg 1$)**
- **laminarno strujanje** – javlja se kod malih vrijednosti Re ; nema miješanja ni u aks. niti u rad. smjeru $\Rightarrow$ svojstva fluida se mijenjaju u oba smjera
 - postoji raspodjela vremena zadržavanja; *brzina strujanja fluida se mijenja kao parabolična funkcija radijalnog položaja*

Raspodjela vremena zadržavanja, RVZ

Primjena RVZ:

- uvid u način strujanja
- procjena parametara za modele neideal. strujanja (Pe_a , DB)
- procjena rada reaktora

Modeli strujanja:

modeli izvedeni na osnovi hidrodinamičkih značajki sustava:

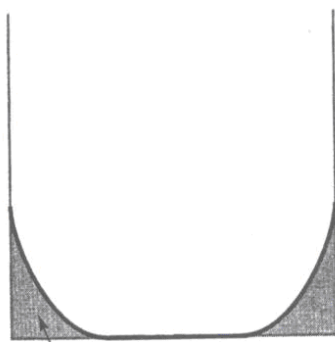
laminarni model,

model aksijalne disperzije

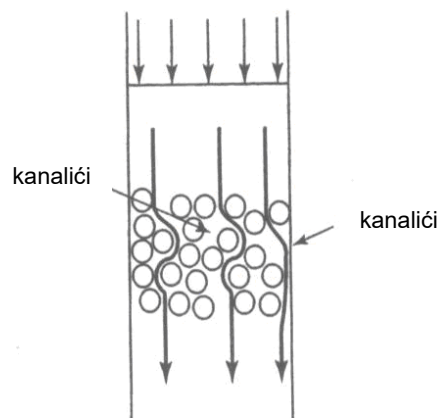
mehanistički modeli

PKR model ili model od N ćelija vezanih slijedno (*“tank in series model”*)

Primjeri neidealnog strujanja



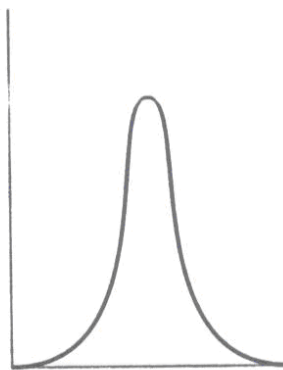
«mrtva zona u reaktoru»



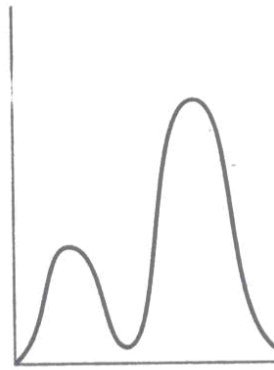
kanaliziranje u sloju



stagnacija



disperzija



kanaliziranje

utjecaj strujanja na
raspodjelu vremena
zadržavanja, RVZ

Strujanje kroz reaktor s nepokretnim slojem

- Pri izboru reaktora s nepokretnim slojem katalizatora ***cilj je postići idealno strujanje fluida***, jer je u tom slučaju izvedbena jednažba reaktora po prirodi jednodimenzijska.
- Za takav način strujanja vrijeme zadržavanja je isto za sve elemente fluida $\Rightarrow$ ***ne dolazi do miješanja u aksijalnom i radijalnom smjeru.***
- Kod izotermnih reaktora sastav reakcijske smjese, a kod neizoternog i temperatura mijenjaju se samo u longitudinalnom odnosno aksijalnom smjeru.
- Dok se za nekatalitičke i homogenokatalitičke reaktore može pretpostaviti idealno strujanje (odstupanje od idealnog strujanja manje od 20 %), **kod heterogeno-katalitičkih reaktora zbog prisutnosti katalizatora to odstupanje od idealnog strujanja je mnogo veće od 20 % ako je omjer $D/d_p < 30$ (25);**
D - promjer reaktora, d_p - promjer zrna katalizatora.

Do odstupanja od idealnog strujanja može doći zbog:

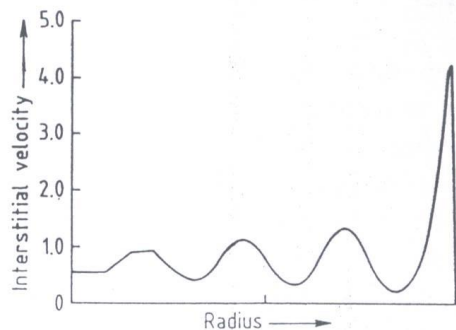
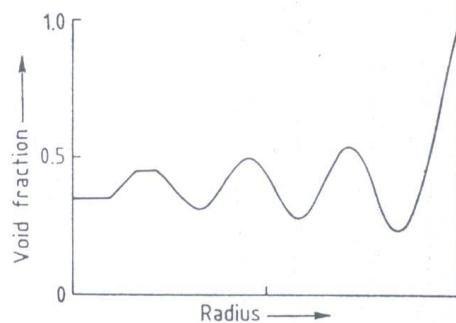
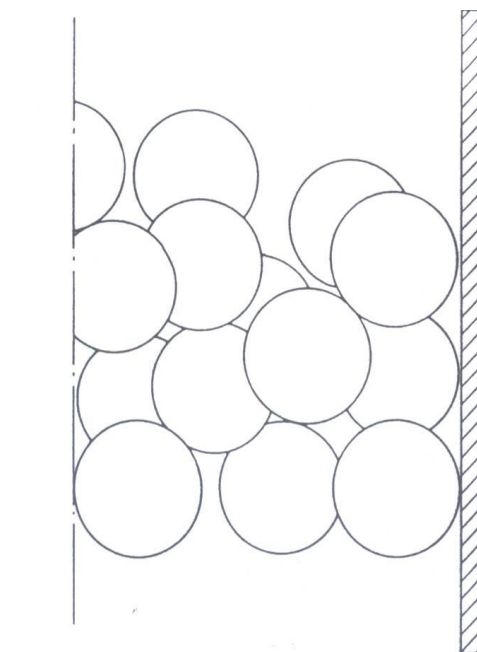
- a) gradijenata brzina protoka,**
- b) loše raspodjele reaktanata po poprečnom presjeku reaktora,**
- c) aksijalne disperzije tvari (kao posljedica molekularne difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja)**
- d) radijalne disperzije**

a) Gradijenti protoka

zbog nejednolike poroznosti katalitičkog sloja

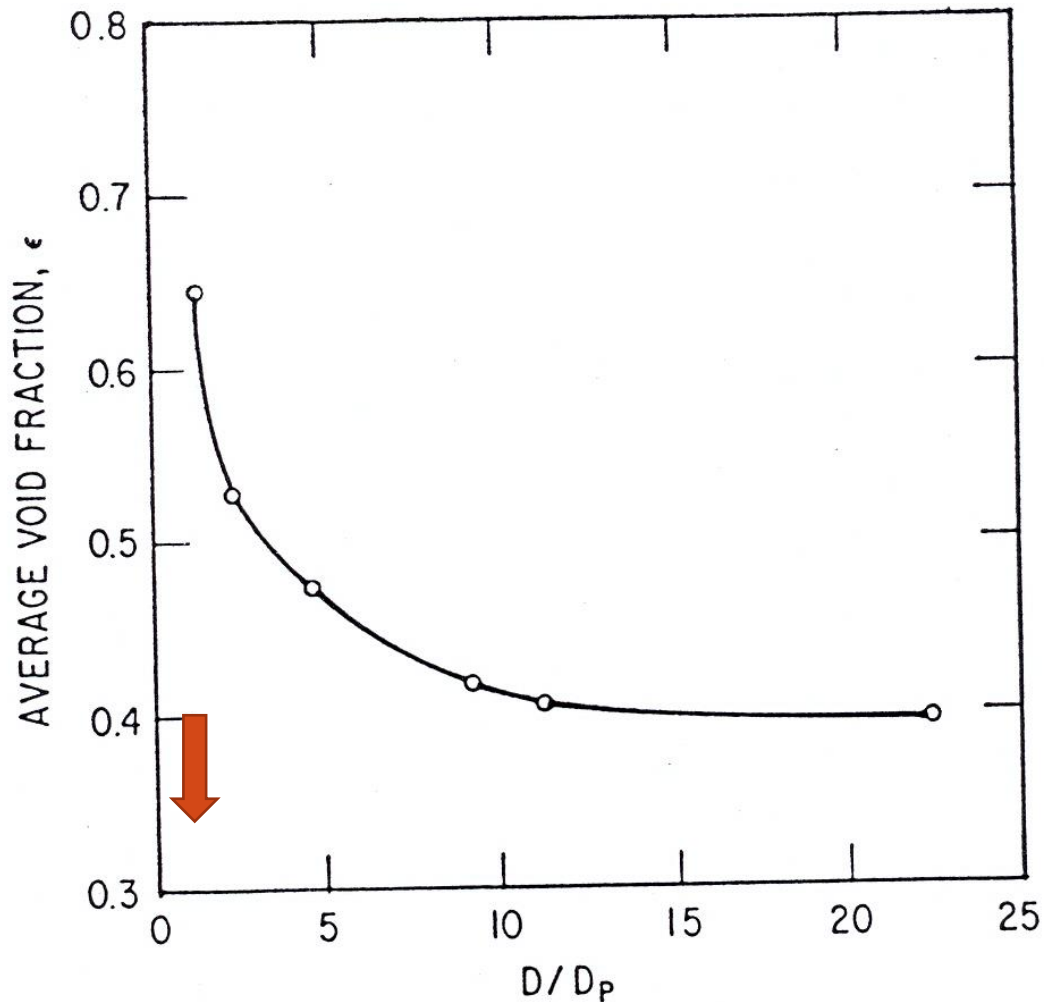
kao posljedica **utjecaja nepokretne stijenke reaktora**

- poroznost katalitičkog sloja (omjer između poroznog prostora između zrna i ukupnog volumena kat. sloja) do dva zrna katalizatora uz stijenku je vrlo mala (ca. 0,23-0,25) i konstantna, a zatim naglo raste uz stijenku reaktora.
- brzina protjecanja fluida na udaljenosti od stijenke reaktora koja je jednaka promjeru zrna katalizatora, može biti **100 do 1000 puta veća od brzine u centru katalitičkog sloja**
- poroznost katalitičkog sloja raste sa smanjenjem omjera D/d_p



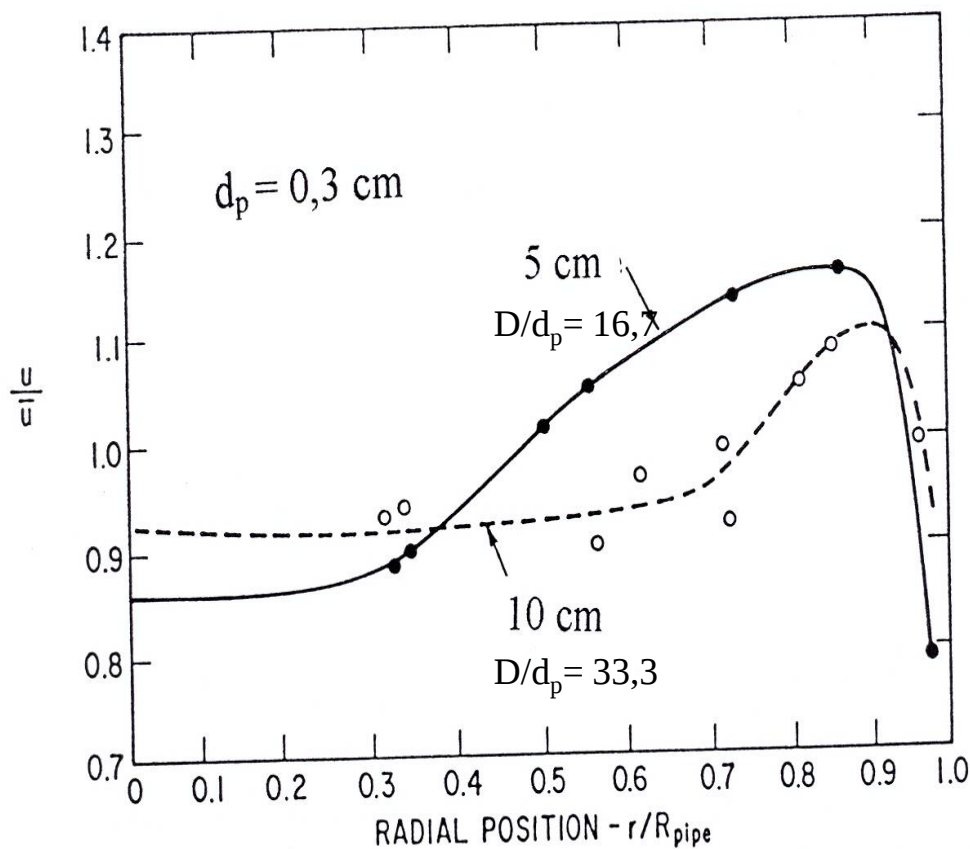
**Radijalna raspodjela šupljina i
profil aksijalnog toka u cijevi
reaktora punjenoj sferičnim
zrnima katalizatora**

a) Gradijenti protoka



Ovisnost poroznosti
katalitičkog
sloja o promjeru reaktora.

Promjena profila brzina s radijalnim položajem u reaktoru za dva različita omjera D/d_p



- profil brzina mnogo je jednoličniji kod većeg omjera D/d_p
- iako adijabatski masivni reaktori zadovoljavaju uvjet da je $D/d_p > 30$, kod neadijabatskih reaktora promjer reaktorske cijevi mora biti mnogo manji (da se omogući dobar prijenos topline na okolinu), što dovodi do nejednolike poroznosti sloja,
- kod dovoljno malog omjera D/d_p utjecaj stijenke reaktora se proteže praktički na cijeli katalitički sloj tako da je poroznost veća u cijelom sloju

Profil brzina u reaktorima promjera 5 i 10 cm.

b) Raspodjela reaktanata kroz katalitički sloj

- trend da se za izvođenje katalitičkih reakcija koriste **masivni adijabatski reaktori** doveo je do problema vezanih uz lošu raspodjelu reaktanata,
- loša raspodjela reaktanata u reaktorima s velikim promjerom dovodi do **zaobilaženja (engl. bypass)** pojedinih dijelova katalitičkog sloja te **kanaliziranja**, što sve utječe na odstupanje od idealnog strujanja kroz reaktor,
- ugradnjom različitih pomoćnih uređaja u reaktor (diskova ili koncentričnih stožaca) omogućava se bolja raspodjela kroz sloj (vidi ranije slike).

c) Aksijalna disperzija

- *Aksijalno miješanje, aksijalna disperzija ili logitudinalna disperzija* - pojmovi koji se koriste za opisivanje fenomena koji uzrokuju raspodjelu vremena zadržavanja reaktanata u reaktoru u aks. smjeru.
- Do različitog vremena zadržavanja pojedinih elemenata fluida u reaktoru dolazi zbog *molekularne difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja fluida, odn. zbog prisutnosti katalizatora*.
- Ovi fenomeni se obično opisuju *aksijalnim koeficijentom difuzije, D_z (ili D_a), odnosno aksijalnim masenim Pecletovim brojem Pe_a* .
- Fluks uslijed aks. disperzije opisuje se zakonima analognim **Fickovom zakonu za prijenos tvari**, odn. **Fourierovom zakonu za prijenos topline kondukcijom**

$$N = -D_a \frac{\partial C_j}{\partial z}$$

$$N = -\lambda_a \frac{\partial T}{\partial z}$$

c) Aksijalna disperzija

- **kod malih vrijednosti Re**

$Re < 1 \Rightarrow Pe$ opada linearno u slučaju plinova, zbog molekularne difuzije; kod toka u kapljevitoj fazi ponašanje može biti i drugačije, ali aksijalne i radijalne promjene uvijek će biti izražene

- **kod većih vrijednosti Re**

$Re > 10 \Rightarrow Pe$ (Pe_a , Pe_r) ne zavisi o protoku

c) Aksijalna disperzija

difuzijski model:

$$D = \frac{l^2}{2\theta_D}$$

l - dužina difuzijskog puta,

θ_D - vrijeme potrebno da molekula prijeđe taj put

$$D_z = \frac{d_p u}{2} = Pe_a$$

$$l = d_p \text{ i } \theta = d_p / u$$

$$u = v_0 / A; [\text{m s}^{-1}]$$

u realnim sustavima:


$$Pe_a = \frac{d_p u}{D_z} \approx 2$$

- masena Pe značajka koja se zasniva na promjeru zrna kao karakterističnoj dimenziji i odnosi se na pojedinačne čestice katalizatora

c) Aksijalna disperzija

Fizičko značenje Pe – omjer konvektivnog i disperzijskog fluksa

$$Pe_a = \frac{uL}{D_z} \equiv \frac{uC_A}{D_z \left(\frac{C_A}{L} \right)} \equiv \frac{\text{konvektivni fluks}}{\text{disperzijski fluks}}$$

Granični slučajevi:

$$D_z \rightarrow 0 \Rightarrow \lim_{D_z \rightarrow 0} Pe_a = \infty \quad (\text{beznačajna disperzija})$$

$$D_z \rightarrow \infty \Rightarrow \lim_{D_z \rightarrow \infty} Pe_a = 0 \quad (\text{jako velika disperzija})$$

Model reaktora s aksijalnom disperzijom

$$D_z \frac{d^2 C_A}{dz^2} - u \frac{dC_A}{dz} - r_A = 0$$

Uvođenjem supstitucija $x=z/L$ i $\tau=L/u$:

$$\frac{1}{Pe_a} \frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{dC_A}{dx} - \tau r_A = 0$$

+ Danckwertsovi rubni uvjeti

$1/Pe_a = DB$ (disperzijska značajka)

zanemariva
aks. disperzija:

$$Re > 10$$

$$L/d_p > 50$$



$$-u \frac{dC_A}{dz} = r_A$$

- smanjenje visine kat. sloja uzrokovat će veće odstupanje od id. strujanja od smanjenja promjera reaktora ($D/d_p > 30$)

c) Aksijalna disperzija

Aris & Amundson

↓
za $Re > 10$ i $L/d_p > 50$ (30) $\Rightarrow Pe_a = 2$ (~ 1), L - dužina reaktora
u tom slučaju utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju može se zanemariti (to je slučaj kod većine industrijskih reaktora)

- kod laboratorijskih reaktora ili industrijskih reaktora s tankim slojem katalizatora, kod velikih X_A i kod malih brzina protoka dolazi do odstupanja od ove vrijednosti (u tom slučaju dis. model nije realan)
- **Mears** daje kriterij pomoću kojeg se može procijeniti minimalna dužina reaktora, L potrebna da se izbjegne utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju, X_A

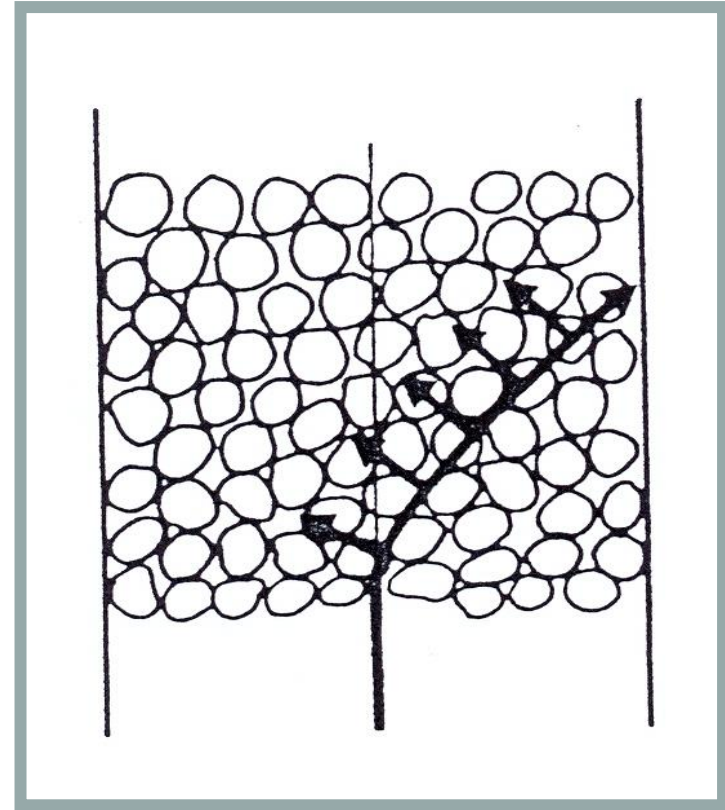
Mears:

$$L / d_p > \frac{20n}{Pe_a} \ln X_A$$

n - red reakcije

d) Radijalna disperzija

- Radijalna disperzija tvari u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora **rezultat je dijeljenja struje fluida** koja nailazi na prepreku, odnosno zrno katalizatora; pritom se **jedna polovina struje kreće lateralno na desno, a druga na lijevo**
- U adijabatskim komerc. reaktorima nema značajnih radijalnih gradijenata jer **nema prijenosa topline kroz stijenke**.
- U neadijabatskim reaktorima može doći do pojave značajnih radijalnih temperaturnih gradijenata zbog prijenosa topline kroz stijenke reaktora.
- **Temp. gradienti u rad. smjeru dovode i do pojave konc. gradijenata (jako egzotermne ili endotermne reakcije).**



Fick:

$$N = -D_r \frac{\partial C_j}{\partial r}$$

Fourier:

$$N = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}$$

d) Radijalna disperzija

- Uvrštavanjem vrijednosti:

$$\theta = d_p / u \quad \text{i} \quad l = d_p / 2$$

(nakon dijeljenja fluid difundira do udaljenosti l koja je jednaka polovici promjera zrna katalizatora)

u **Einsteinovu jednadžbu** dobiva se:

radijalni koeficijent difuzije:

- kod plinova D_r je mnogo veći od molekularnog koef. difuzije (D_{AB}), a kod kapljevina je ta razlika još više izražena
- **kod većih Re** $\Rightarrow$ beznačajan je utjecaj molekul. dif. i vrijedi izraz:

$$D_r = \frac{d_p u}{11,2}$$

$$D_r = \frac{d_p u}{8}$$

radijalni maseni Peckletov broj:

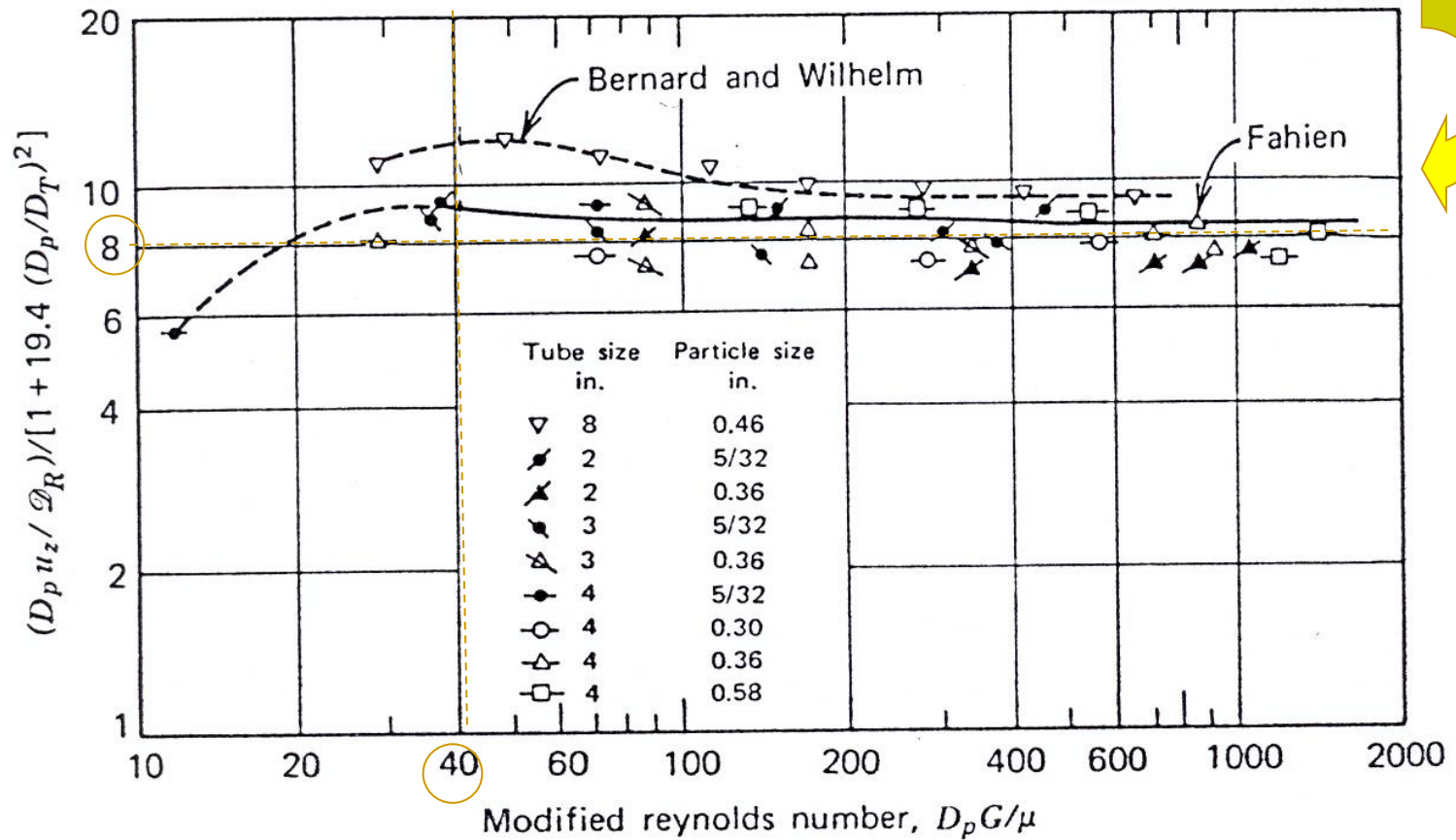
$Re > 40$

$$Pe_r = \frac{d_p u}{D_r} \approx 8$$

(8-10)

d) Radijalna disperzija

- kod $Re > 40$, Pe_r postaje neovisan o protoku i iznosi 8- 10



Ovisnost Pe_r o Re značajki i omjeru D/d_p .

d) Radijalna disperzija

- kod velikih brzina strujanja ($Re > 10$) Pe_r može se izračunati pomoću empirijskog izraza:

Aris (1969.):

$$Pe_r = 1 + 19,4 \left[\left(\frac{d_p}{D} \right)^2 \right]^{-1}$$

$$D/d_p > 10 \rightarrow 30$$

- kod $Pe_r = 10$ i omjera $D/d_p > 30 \rightarrow$ radijalna disperzija može se zanemariti u izotermnim uvjetima rada
- kod velikih vrijednosti Pe značajke $\rightarrow$ reaktor s nepokretnim slojem može se aproksimirati kao pseudohomogeni reaktor odn. kao reaktor s idealnim strujanjem (velike brzine strujanja i/ili mala difuzija u pore);
- ako $1/Pe \rightarrow 0$ vrijeme zadržavanja teži k prosječnom vremenu zadržavanja u idealnom reaktoru; tj.

kriterij: $1/Pe = 0,002$ predstavlja graničnu vrijednost za primjenu pretpostavke idealnog strujanja u cijevnom reaktoru (idealni cijevni reaktor)

d) Radijalna disperzija tvari i topline

- radijalni gradijenti također su funkcija omjera D/d_p i **neznatni su kod $D/d_p > 30$** ,
- kod većine industrijskih reaktora kod kojih ne dolazi do izmjene topline s okolinom (**adijabatski reaktori**), **radijalna disperzija tvari ne uzrokuje značajne gradijente koncentracije pa se može zanemariti pri izvedbi reaktora**;
- **kod NINA reaktora** kod kojih osim temperaturnih postoje i koncentracijski gradijenti u radijalnom smjeru, **radijalna disperzija tvari i topline se mora uzeti u obzir**,
- radijalna disperzija topline izražava se **radijalnim toplinskim Pecletovim brojem, Pe_r** :

K_r - radijalni koeficijent disperzije topline

$$Pe_r = \frac{d_p u}{K_r}$$

- Radijalni toplinski Pecletov broj, **Pe_r** obično iznosi između 5 i 10.

Pad tlaka u reaktoru s nepokretnim slojem

- konvencionalni ind. reaktori značajno se razlikuju s obzirom na pad tlaka
- uz jednake dimenzije i udio šupljina (poroznost) punjeni kat. sloj će davati veći pad tlaka od npr. monolitnih struktura
- odgovarajući koef. međufaznog prijenosa tvari i topline značajno će zavisiti o padu tlaka
- poseban problem predstavlja punjenje tankih cijevi višecijevnog reaktora s nepokretnim slojem (zbog nehomogenog pakiranja katalizatora u sloju), posebice kad se radi o jako egzotermnim reakcijama

Pad tlaka

- ponekad se pad tlaka može zanemariti (uglavnom iznosi < 10 % od ukupnog tlaka), ali *u većini slučajeva je pad tlaka bitan, jer određuje ekonomičnost reaktorskog sustava, odnosno troškove rada*
⇒ cijena reaktora i cijena rada kompresora dominiraju u ekonomskoj strukturi reaktorskog sustava, pa je *pad tlaka značajan element pri projektiranju reaktora i mora biti procijenjen s velikom točnošću.*
- pad tlaka u reaktoru će biti to manji što su *veća zrna katalizatora*, međutim u tom slučaju zbog otpora prijenosu tvari u unutrašnjost zrna katalizatora produktivnost reaktora opada

Pad tlaka

- pri izvedbi reaktora **može se tolerirati određeni pad tlaka**, koji obično iznosi **3 do 15 % od ukupnog tlaka** (kreće se od nekoliko mm Hg stupca kod provođenja procesa kod atmosferskog tlaka do nekoliko atmosfera kod visokih tlakova)

Kriteriji koji određuju maksimalno dozvoljen pad tlaka (Δp) su sljedeći:

- ***rezultirajuća snaga zbog pada tlaka ne smije prijeći silu potrebnu za drobljenje katalizatora;*** kod reaktora s nepokretnim slojem katalizatora maksimalno su opterećena zrna katalizatora na dnu sloja, a opterećenje nastaje ***zbog kombiniranog djelovanja pada tlaka i mase katalitičkog sloja,***
- ***protok mase kroz reaktor mora biti dovoljno velik da se smanje međufazni gradijenti i osigura dobra raspodjela reaktanata;*** porast pada tlaka zbog većeg protoka ne smije povećati cijenu koštanja kompresora i cijenu rada kompresora iznad uštede postignute zbog boljeg rada reaktora.

- Proračun pada tlaka omogućava ***određivanje dužine, L i promjera, D reaktora za zadanu masu (ili volumen) katalizatora*** unutar reaktora.
- Kod reaktora s nepokretnim slojem ponekad je važniji odnos između tlaka i mase katalizatora, nego odnos između tlaka i volumena reaktora:

Fogler (1986):
$$m = (1 - \varepsilon) V \cdot \rho_k$$

masa	volumen	gustoća krutog
katalizatora	krutine/ katalizatora	katalizatora

$(1 - \varepsilon)$ = volumen krutine/ukupni volumen sloja

Izračunavanje pada tlaka kroz katalitički sloj zasniva se na empirijskoj korelaciji za **frikcijski faktor, f** (faktor otpora), koja se može napisati u sljedećem obliku:

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{f u^2 \rho_f}{d_p}$$

p - tlak (N/m² ili Pa),

z - dužina katalitičkog sloja ($z=L$ na izlazu iz sloja),

u - linearna brzina,

ρ_f - gustoća fluida,

d_p - promjer zrna

f - frikcijski faktor

Za nesferična zrna katalizatora promjer zrna d_p zamjenjuje se s **ekvivalentnim promjerom zrna, d_e** :

$$d_e = \frac{6}{a_v} = 6 \frac{V_p}{S_p}$$

V_p - volumen zrna, m³

S_p - specifična površina (ili A), m²

a_v - vanjska spec. površina zrna, m²/m³

Izračunavanje d_e zavisno o geometriji zrna katalizatora

- **ekvivalentni promjer, d_e**

kugla: $d_e = d_p$

$L = 4 \text{ mm}$, $d_p = 3 \text{ mm}$

valjak:
$$d_e = \sqrt{d_p L + 0,5 d_p^2}$$

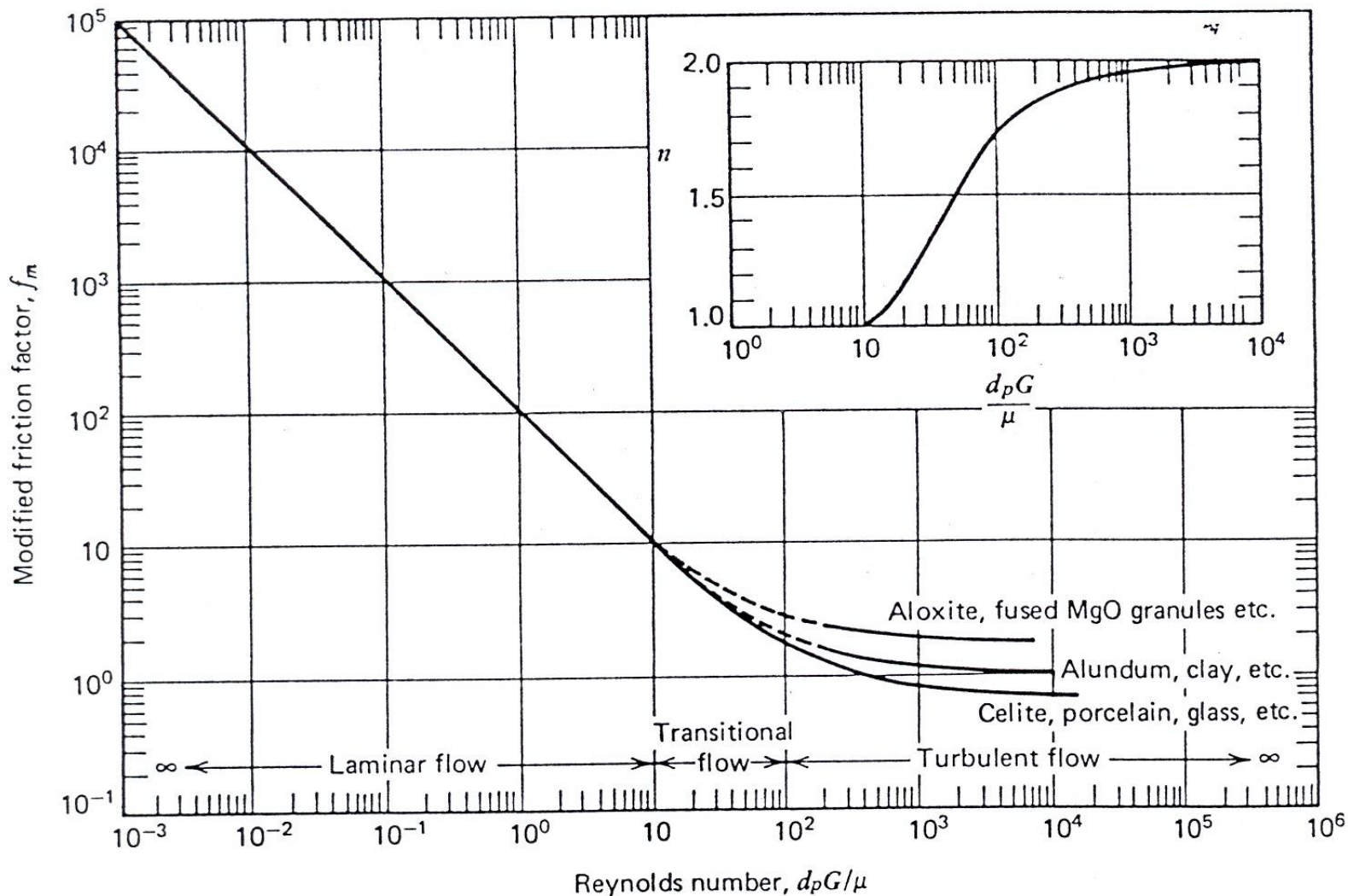
$$d_e = 4,06 \text{ mm}$$

$$d_e = 6 \frac{V}{A} = 6 \frac{R^2 \pi L}{2R\pi L + 2R^2 \pi}$$

$$d_e = 3,27 \text{ mm}$$

Rase (1977):
$$d_e = \frac{6d_p}{4 + 2 \frac{d_p}{L}}$$

$$d_e = 3,27 \text{ mm}$$



Ovisnost frikcijskog faktora (faktora otpora), f o Re značajki.

Tablica - Vrijednosti parametara u korelaciji Ergunovog tipa za frikcijski faktor

Ergun:
Re < 300

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(a + b \frac{1-\varepsilon}{Re'} \right)$$

$$Re' = \frac{d_p u \rho f}{\eta} \quad (d_p \text{ ili } d_e)$$

AUTORI	a	b	područje
Ergun (1952)	1,75	150	$\frac{Re'}{1-\varepsilon} \triangleleft 500$
Handley i Heggs (1968)	1,24	368	$1000 \triangleleft \frac{Re'}{1-\varepsilon} \triangleleft 500$
McDonald i sur. (1979)	1,8 (za glatko zrno) 4,0 (za hrapavo zrno)	180	$\frac{Re'}{1-\varepsilon} \triangleleft 1000$
Mehta i Hawey (1969)	$1,75 \left(1 + \frac{4}{6} \frac{d_p}{(1-\varepsilon)D} \right)$	$150 \left(1 + \frac{4}{6} \frac{d_p}{(1-\varepsilon)D} \right)^2$	-
Tallmadge (1970)	1,75	$4,2 Re'^{5/6}$	$0,1 \triangleleft \frac{Re'}{1-\varepsilon} \triangleleft 10$

ε - poroznost (volumen pora/ukupni volumen kat. sloja);

$(1-\varepsilon)$ - volumen krutine/ ukupni volumen sloja

Izračunavanje f zavisno o režimu strujanja

Leva (1948):

$$f = 100 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 Re_h}$$

laminarno strujanje

$$f = 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)^{1,1}}{\varepsilon^3} \frac{1}{Re_h^{0,1}}$$

turbulentno strujanje

$$Re_h = \frac{d_h \rho_f u}{\eta_f}$$

$$d_h = 4 \frac{\text{volumen dostupna tok}}{\text{nakvašen perimetar}} = 4 \frac{\text{volumen pora / volumensloja}}{\text{nakvašen perimetar / volumensloja}}$$

Rase (1990):

$$-\frac{dp}{dz} = \left[\alpha \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta}{d_p^2} \right] u + \left[\beta \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho f}{d_p} \right] u^2$$

lam. strujanje

turbulentno strujanje

α, β - eksperiment!

U prijelaznom području (prijelaz iz lam.u turbulentno pri Re: 10-1000)

$$\Delta p = f_1 u + f_2 u^2 \quad (\text{Ergun})$$

$$f_1 = 150 \eta \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \quad - \text{ laminarno}$$

$$f_2 = 1,75 \rho_f \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \quad - \text{ turbulentno}$$

η - dinamička viskoznost
(N s m⁻²)

ρ_f - gustoća (kg/m³)

Δp

- utjecaj oblika i veličine zrna, poroznosti katalitičkog sloja (ε)
- kod reakcija u kapljevitoj fazi male promjene pada tlaka ne utječu na c_A i r_A , ali kod reakcija u pl. fazi $c_A = f(p_A)$, pa pad tlaka utječe na smanjenje c_A i r_A

Odnos pada tlaka i poroznosti katalitičkog sloja

- Kada je smanjenje pada tlaka od presudnog značaja koriste se *sferična zrna katalizatora*, jer je za taj geometrijski oblik poroznost katalitičkog sloja velika, pa je prema tome i *pad tlaka mali* ili neki složeniji strukturirani oblik (npr. oblik šupljeg valjka).

$\varepsilon = 0,6-0,8$ (šuplji valjak)

$= 0,37-0,4$ (kugla)

$= 0,35$ (valjak)...

- Na temelju prethodnih izraza moguće je izračunati D (ili L) za zadane vrijednosti $(-\Delta p)$:

$$D^6 - \beta \kappa D^2 - \kappa = 0$$

$$\beta = \frac{150}{4(1,75)} \frac{\pi \dot{m} (1-\varepsilon)}{d_p \dot{m}} = \frac{67,32 \mu (1-\varepsilon)}{d_p \dot{m}}$$

$$\kappa = \frac{64 \alpha \dot{m}^2 W}{\pi^3 \rho d_p^3 (-\Delta p) \rho}$$

$$\alpha = \frac{1,75(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}$$

gdje je:

D, L – promjer odn. dužina kat. sloja

$\dot{m}$ – maseni tok

W – masa katalizatora

μ – viskoznost fluida

Napomena: postoji samo jedno pozitivno rješenje za D ; ako se jednačba rješava za L umjesto za D dobiva se kubna jednačba.

Postoji optimalan odnos između troškova reaktora i troškova pumpanja ili komprimiranja fluida. Što je manji $D \Rightarrow$ veći je omjer L/D i veći je $(-\Delta p)$, tj. troškovi reaktora su manji, ali veći su troškovi pumpanja i obrnuto!

Opće značajke komercijalnih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Prednosti:

1. idealno strujanje
2. jednostavna analiza
3. niska cijena, mali troškovi održavanja
4. nema gubitaka ili habanja
5. široko područje radnih uvjeta i vremena zadržavanja
6. obično velik omjer katalizatora i reaktanata; dugo vrijeme zadržavanja
7. relativno mali troškovi koji se odnose na katalizator i pomoćne uređaje
8. jedini praktičan i ekonomičan tip reaktora pri visokim tlakovima

Opće značajke komercijalnih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Nedostaci:

1. loš prijenos topline u debelom sloju katalizatora
 - a. otežana kontrola i samo mjerenje temperature
 - b. termička degradacija katalizatora
 - c. nejednolike brzine.
2. nehomogeno strujanje, pojava kanaliziranja
3. taljenje katalizatora, deformacija reaktora
4. regeneracija ili zamjena katalizatora je otežana – potreban je prekid rada
5. začepljenje, velik pad tlaka kroz sloj
6. problemi vezani uz otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom u velikim zrnima katalizatora

Opće značajke komercijalnih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Savladavanje nedostataka

1. monolitni nosači su rješenje za nedostatke 2, 5 i 6
2. problemi vezani uz kontrolu temperature mogu se riješiti:
 - a. recikliranjem
 - b. unutarnjom ili vanjskom izmjenom topline
 - c. radom s više reaktora u seriji
 - d. injektiranjem hladne struje („cold shot cooling”)
 - e. reaktor s više pregrada – preraspodjela fluida- hlađenje između pregrada (katalizator je moguće lako ukloniti između pojedinih pregrada)
 - f. razrjeđenje sloja
 - g. samoregulacija temperature s kompetitivnim reakcijama, jedna endotermna, a druga egzotermna
 - h. kontrola temperature primjenom selektivnog katalizatora i povremenim trovanjem katalizatora.