
Novi istraživački trendovi u području kemijskog reakcijskog inženjerstva i katalitičkih tehnologija

Metodologija intenzifikacija procesa (engl. Process Intensification, PI)

Intenzifikacija procesa (PI)

- Intenzifikacija procesa jedna je od glavnih strategija u području kemijskog inženjerstva za suočavanje sa sve većim zahtjevima vezanim uz dizajniranje i upravljanje kemijskim procesima na učinkovit i održiv način.
- Istraživanja na ovom području sežu do sredine prošlog stoljeća i još uvijek su važno područje istraživačkih aktivnosti kemijskih inženjera kako u akademskoj zajednici, tako i u ind. i stručnoj praksi.

Intenzifikacija procesa (PI)

- Tijekom posljednjih desetljeća kemijska industrija bila je izložena brojnim i dalekosežnim promjenama poput povećanja troškova energije i sirovina, podizanja tržišne konkurencije, postizanja kraćih životnih ciklusa proizvoda i povećanih zahtjeva na tržištu sirovina i proizvoda.
- Veći zahtjevi kupaca i djelomično mijenjanje lanaca opskrbe sirovinama predstavljaju posebno velik izazov. Kako bi se prevladali ovi problemi i da bi proizvodni procesi ostali konkurentni, proizvodni procesi moraju se razvijati i nadograđivati s ciljem veće učinkovitosti i fleksibilnosti.

Intenzifikacija procesa (PI)

- Ovaj trend je započeo prije nekoliko desetljeća i još uvijek traje, a pretpostavlja se da će biti glavni pokretač razvoja održivih kemijskih procesa i proc. tehnologija u budućnosti.
- Jedan od ključnih instrumenata za povećanje učinkovitosti kemijskih procesa je intenzifikacija procesa (PI).
- Gledajući iz apstraktne perspektive, kemijski procesi su gotovo uvijek ograničeni kinetikom reakcija i fenomenima prijenosa tvari i topline. PI predstavlja dobre metodičke preduvjete da bi se takva ograničenja prevladala ili značajno smanjila uz postizanje veće učinkovitosti procesnih jedinica ili procesa u cjelini.
- Kratka definicija PI-a: „raditi više s manje” (*J. Jenck, F. Agterberg, M. Dröscher, Green Chem. 2004, 6, 544. DOI: <https://doi.org/10.1039/B406854H>*)



FKIT MCMXIX



Pojam **intenzifikacija procesa** potječe još iz 70-tih godina prošlog stoljeća, a uveden je 1980-tih kad postaje nezavisna disciplina u kemijskom inženjerstvu (iako su primjeri takvog pristupa bili prisutni i ranije, ali se nisu povezivali s PI, npr. strukturirana punila u destilacijskim kolonama) - Ramshaw C. (1983) “HIGEE” Destillation – An example of Process Intensification, *The Chemical Engineer*, pp. 13-14.

PI - strategija dizajniranja/projektiranja procesa koja dovodi do drastičnih promjena u veličini procesa – za nekoliko redova veličine!

Stankiewicz & Moulijn (2000) - redefinicija pojma:

novi uređaji, procesne tehnike i metode razvoja procesa koje dovode do značajnih poboljšanja u biokemijskim i kemijskim procesima u pogledu potrošnje energije, generiranja otpada, veličine postrojenja (broja procesnih stupnjeva), itd.

- Jedno od najvećih postignuća u području PI, vezano uz reakcijsko inženjerstvo, u proteklim desetljećima bila je minijaturizacija opreme.
- *Mikro- i milimetarski reaktori* posjeduju izuzetno povoljan omjer površine i volumena, svojstvo koje značajno utječe na prijenos topline i omogućuje sigurno rukovanje pri vrlo egzotermnim reakcijama.
- U kombinaciji s vrlo malim vremenima zadržavanja, ovi su mikroreaktori predodređeni za rukovanje vrlo otrovnim, eksplozivnim ili općenito opasnim tvarima.
- Tehnički relevantni protoci mogu se postići jednostavnim numeriranjem/uvećavanjem broja takvih reaktora ili njihovim uvećanjem na nešto veće promjere (koji su još uvijek na mezo razini).

- Danas se mikroreaktorska tehnologija industrijski primjenjuje i smatra se primjerom primjene PI.
- Osim mikrotehnologije, kemijski reaktori tema su brojnih istraživanja u području PI-a.
- Tzv. rotirajući disk reaktori koriste centrifugalne sile za postizanje visokih turbulencija, pri čemu se istovremeno povećava prijenos tvari i u skladu s tim povećava brzina kemijske reakcije.
- U literaturi se nalaze brojni primjeri drugih novih i naprednih izvedbi višenamjenskih kemijskih reaktora (*F. Dautzenberg, M. Mukherjee, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 251. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00228-1)*).

Intenzifikacija procesa u širem smislu uključuje dva osnovna inženjerska pristupa:

a) razvoj novih procesnih uređaja ili opreme

napredne izvedbe reaktora i procesnih uređaja koji se razlikuju od tradicionalnih izvedbi, a omogućavaju intenzivno miješanje, prijenos topline i mase i sl. te

b) razvoj novih procesnih metoda i/ili tehnika

nove ili hibridne separacije, integracija kem. reakcije i separacije, izmjene topline i faznog prijelaza u tzv. višenamjenskim reaktorima (reaktori s reverznim tokom, reaktivna destilacija, reaktivna ekstrakcija, membranski reaktori, gorivne ćelije i sl.), tehnike koje primjenjuju alternativne izvore energije (npr. Sunčeva energija, ultrazvuk, mikrovalovi, plazma tehnologija i sl.) te primjenu novih metoda vođenja i razvoja procesa (npr. namjerno izazvana nestacionarnost procesa).

Pristup koji se oslanja na primjenu metodologije intenzifikacije procesa omogućava značajan napredak u području (bio)kemijske proizvodnje i pretvorbe tvari.

Intenzifikacija procesa Process intensification

Razvoj procesnih uređaja/opreme Development of process equipment

Reaktori
Reactors

Reaktor s rotirajućim diskom
Spinning disc reactor
Monolitni reaktor
Monolithic reactor
Mikroreaktor
Micro reactor

Oprema za nereaktivne procese
Equipment for non-reactive operations

Statičko miješalo
Static stirrer
Izmjenjivač topline
Heat exchanger
centrifugalni apsorbler
Centrifugal absorber

Razvoj procesnih metoda/tehnika Development of process methods

Multifunkcionalni reaktori
Multifunctional reactors

Integrirano grijanje
Integrated heating
Reaktivna separacija
Reactive separation
Reaktivna ekstruzija
Reactive extrusion

Hibridne separacije
Hybrid operations

Membranska adsorpcija
Membrane adsorption
Membranska destilacija
Membrane distillation
Centrifugalno polje
Centrifugal field

Alternativni izvori energije
Alternative energy sources

Ultrazvuk
Ultrasound
Sunčeva energija
Solar energy
Mikrovalovi
Microwaves

Druge metode
Other methods

Nadkritični fluidi
Supercritical fluids
Plazma tehnologija
Plasma technology
Dinamičke operacije
Dynamic operations

Podjela multifunkcionalnih (višenamjenskih) reaktora

(F. Dautzenberg, M. Mukherjee, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 251.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00228-1))

- **Multifunkcionalnost tipa A**

- *na razini katalizatora: može se uvesti kombiniranjem katalitičkih značajki svojstava s posebno dizajniranom strukturom katalizatora*

- **Multifunkcionalnost tipa B**

- *na granici faza : integriranjem kemijske reakcije s povećanjem međufaznog prijenosa*

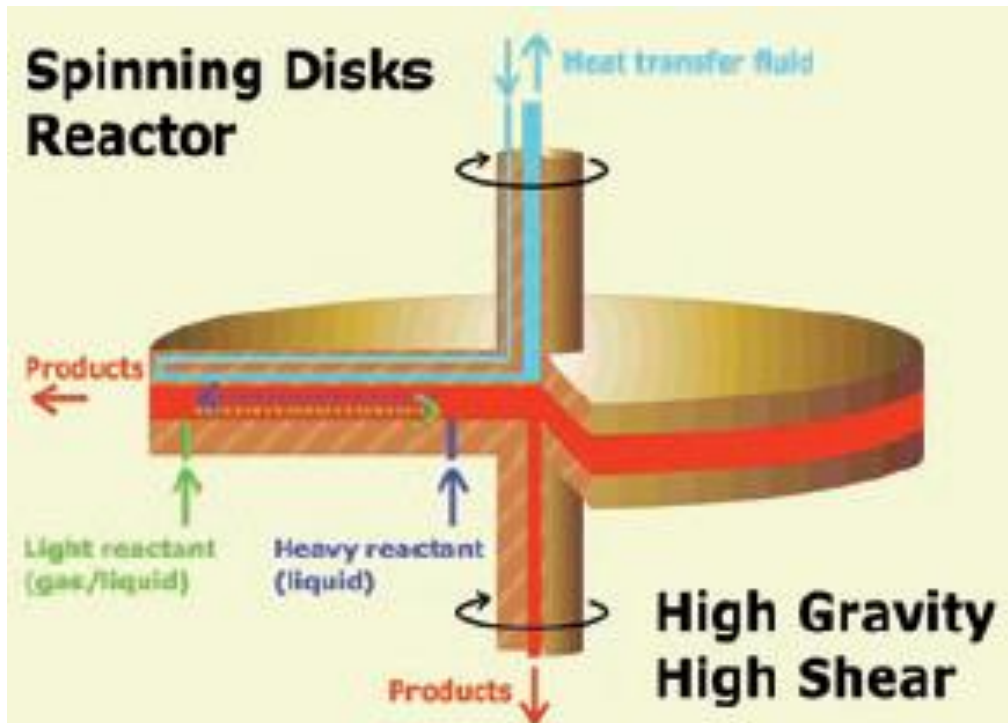
- **Multifunkcionalnost tipa C**

- *unutar samog reaktora: integriranjem/povezivanjem kemijske reakcije s procesima koji se provode unutar reaktora, poput prijenosa topline ili separacijskih procesa*

- **Multifunkcionalnost tipa D**

- *na međureaktorskoj razini: kombiniranjem dva načina rada reaktora korištenjem recirkulacije krutine*

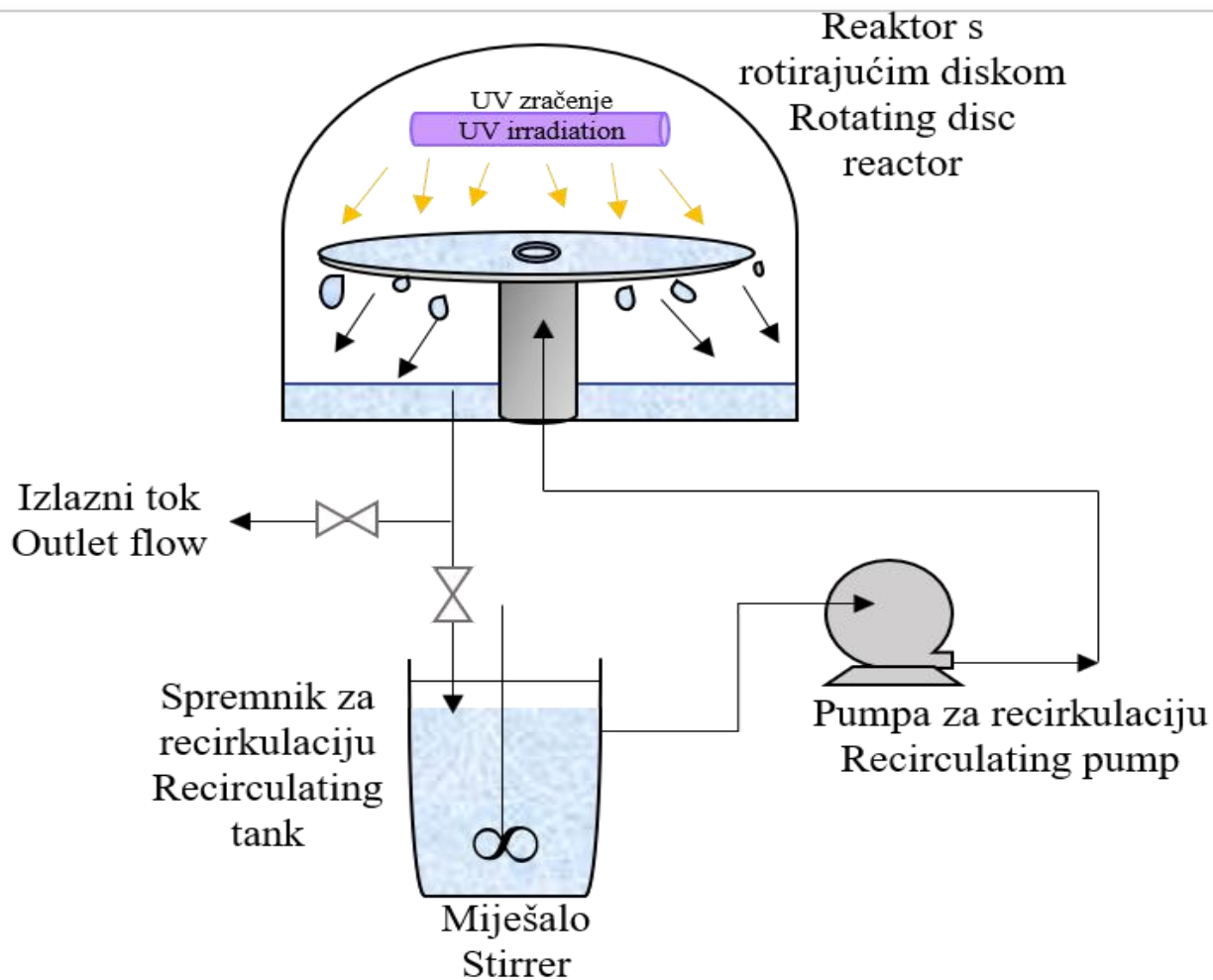
Multifunktionalnost tipa B



TU Eindhoven

- primjena u sustavima s velikim toplinskim fluksom ili viskoznim tekućinama
- naročito prikladni za primjenu pri brzim, jako egzotermnim reakcijama koje uključuju jako viskozne reaktante

Fotokatalitički reaktor s rotirajućim diskom

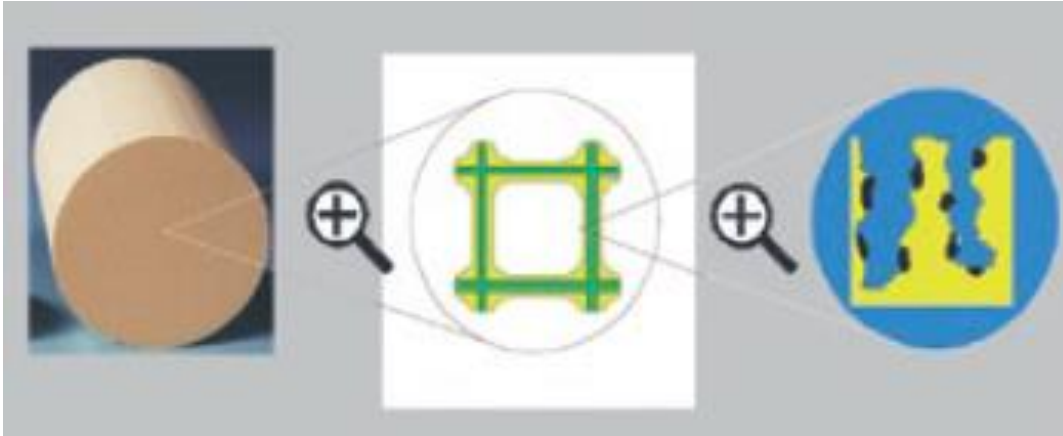


Multifunktionalnost tipa C



**SMR™ static mixer reactor
(Sulzer Chemtech)**

- kombinacija intenzivnog miješanja te prijenosa topline i tvari
- miješanje i prijenos tvari osigurani su ugradnjom elemenata koji potiču miješanje u reaktorskim cijevima, dok je prijenos topline ostvaren putem ljuske ili stijenke (na slici se intenziviranje miješanja ostvaruje primjenom zmijače za prijenos topline)
- kompaktnost
- velika selektivnost (uska raspodjela vremena zadržavanja)
- velika toplinska učinkovitost



- monolitni reaktori

- mikro-
reaktori



Mogućnosti i izazovi - metodologija intenzifikacije procesa (PI)

- kombinacija kemijske reakcije i procesa prijenosa topline
- primjena strukturiranih katalitičkih reaktora
- hibridni (višenamjenski) reaktori (kombinacija kemijske reakcije i separacije u jednom procesnom stupnju):

povezivanje membranskih procesa i reakcije

povezivanje reakcije i adsorpcije

reaktivna/katalitička destilacija (kemijska reakcija i destilacija)

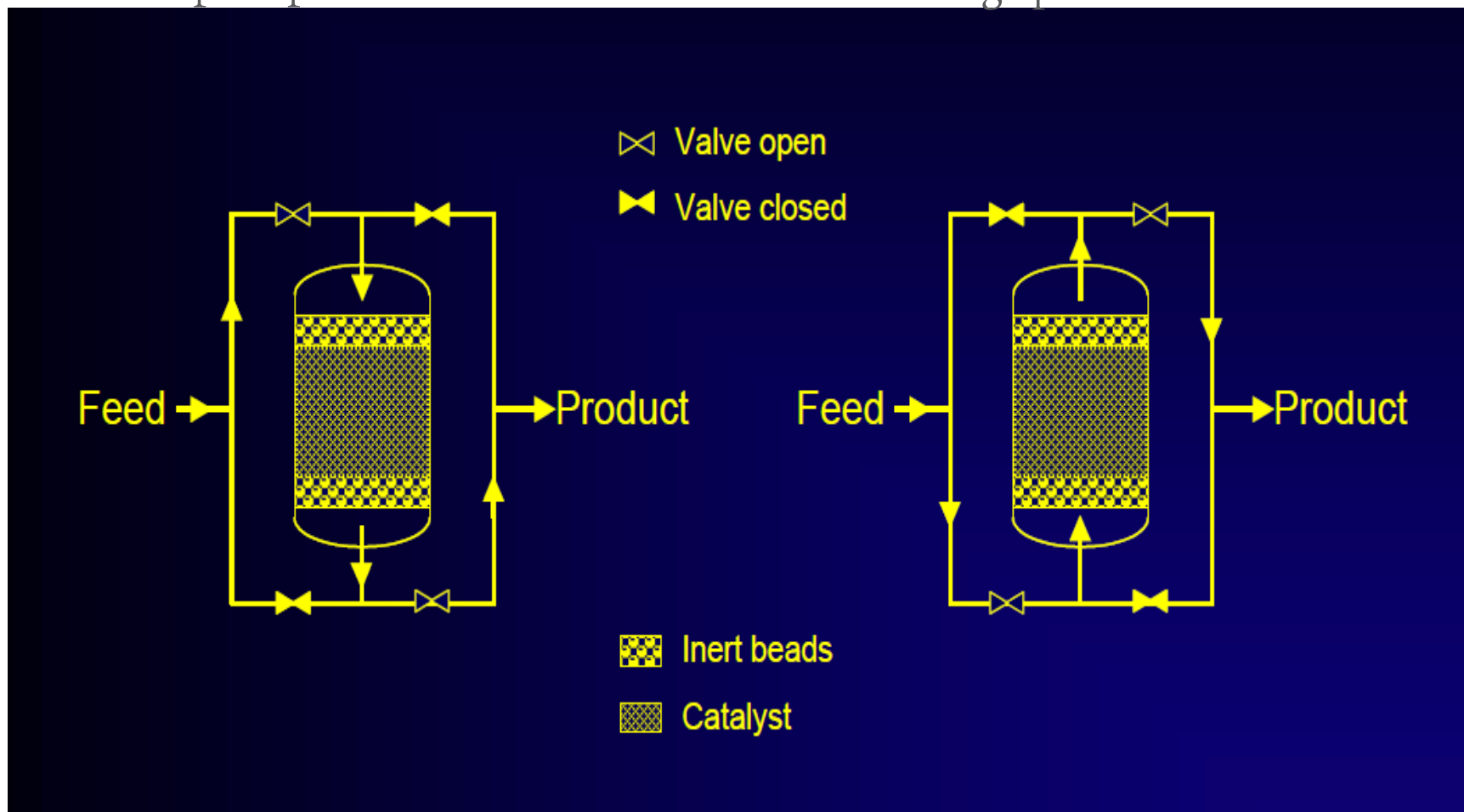
Kombinacija reakcije i prijenosa topline

- egzotermne reakcije
- termodinamika: niske T za postizanje ravnotežne konverzije
- kinetika: visoke T za provedbu reakcije zadovoljavajućom brzinom
- T raste po dužini reaktora (ako nema hlađenja) \Rightarrow mala ravnotežna konverzija
- odgovarajući T profil:
 - predgrijavanje reaktanata s produktima (produkti se hlade)
 - druga rješenja:
 - \Rightarrow adijabatski reaktor s nepokretnim slojem katalizatora s periodičkom promjenom toka (RPFR)
 - \Rightarrow iskorištenje toplinskog kapaciteta katalitičkog sloja

Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora s periodičkom promjenom toka (RPFR)

prva polovica ciklusa

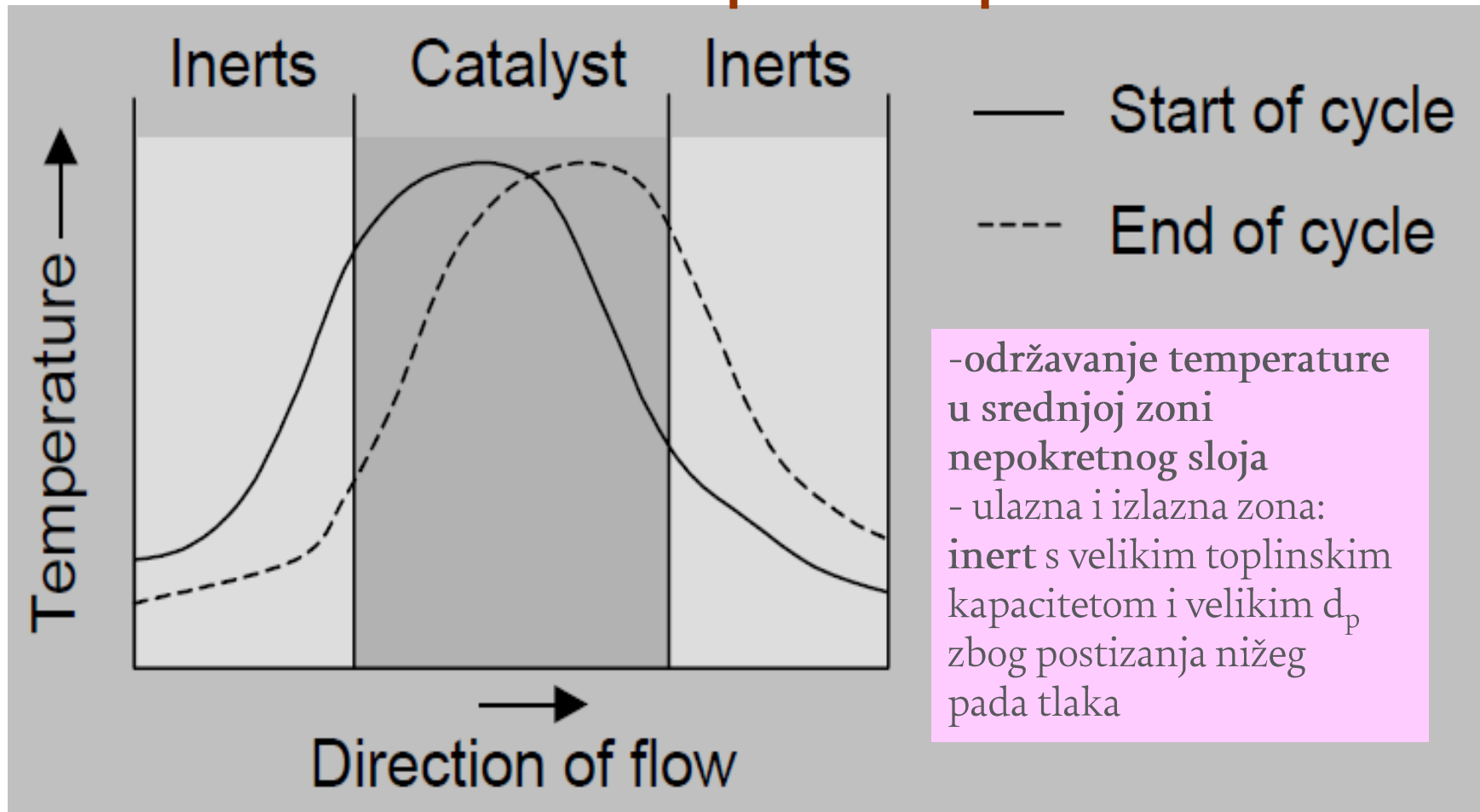
druga polovica ciklusa



Borekov, Matros, Kiselev (1979); Matros (1985,1989)

Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora s periodičkom promjenom toka (RPFR)

Temperaturni profili



Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora s periodičkom promjenom toka (RPFR)

- **Postojeća područja komercijalne primjene:**
 - oksidacija SO_2 pri proizvodnji H_2SO_4
 - oksidacija VOC pri pročišćavanju industrijskih otpadnih plinova
 - redukcija NO_x s NH_3 pri obradi industrijskih otpadnih plinova

Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora s periodičkom promjenom toka (RPFR)

- **Potencijalna područja primjene:**
reformiranje vodenom parom i parcijalna oksidacija metana
proizvodnja metanola i amonijaka
katalitičko dehidriranje

Monolitni ili sačasti katalizatori/reaktori

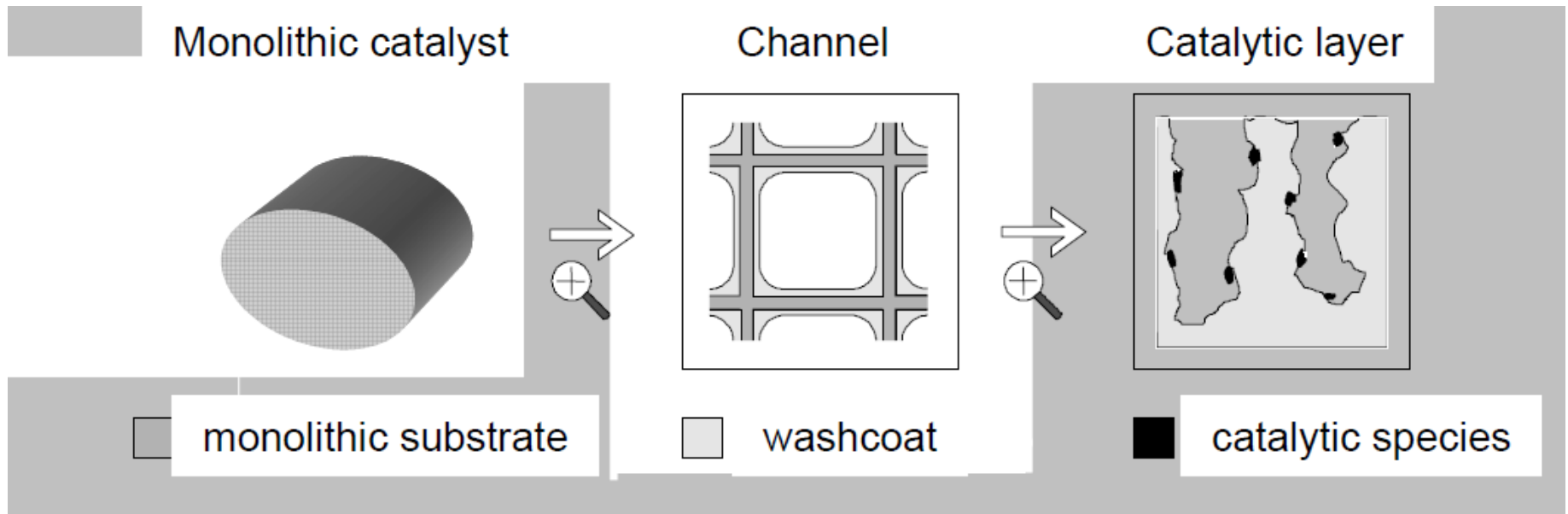
neporozne ili porozne stijenke (membrane)

Uređene vrste katalizatora/reaktora – katalizator je smješten unutar strukturnih elemenata (izrađenih od keramike, metala, vlakana):

- paralelno pločasti reaktori,
- reaktori s lateralnim strujanjem,
- reaktori s metalnim gazama i/ili metalnim pjenama,
- mikroreaktori...

Strukturirana punila s nanesenim katalitičkim slojem

Monolitni ili sačasti reaktori



- keramički ili metalni

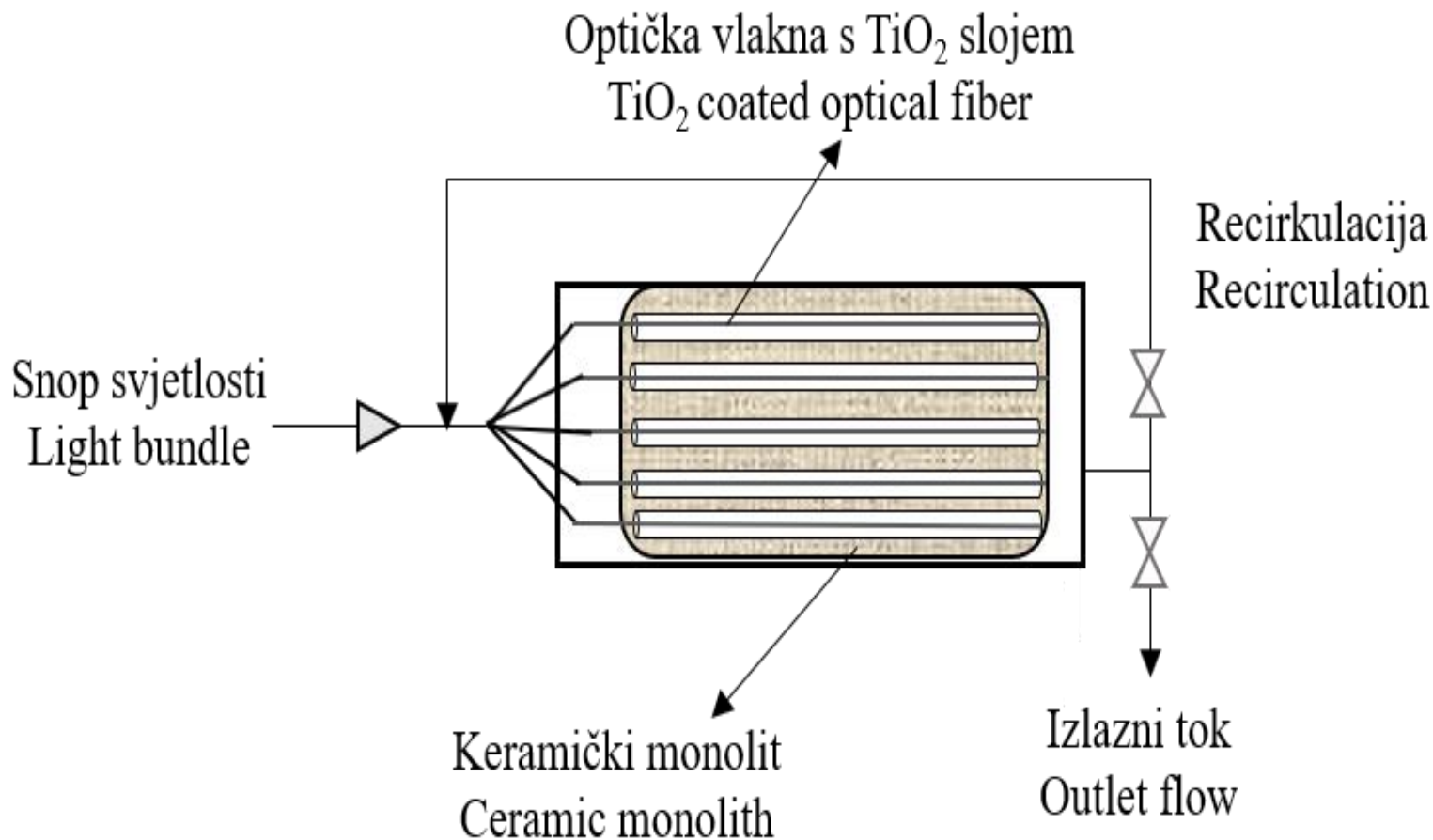
Prednosti:

mali pad tlaka \Rightarrow manja potrošnja energije
uža raspodjela vremena zadržavanja \Rightarrow veća selektivnost
bolji prijenos tvari \Rightarrow manji volumen reaktora

Primjena:

- smanjenje emisija iz automobila
- spaljivanje industrijskih otpadnih plinova
- katalitičko spaljivanje goriva u plinskim turbinama
- oksidacija SO_2 i NH_3
- procesi hidriranja, uključujući sustave plin-kapljevina

Fotokatalitički monolitni reaktor s optičkim vlaknima



- Pt, Rh-Pt prilikom oksidacije NH_3 pri proizvodnji HNO_3
- provedba reakcija pri velikim T (jako egzotermne reakcije) uz relativno kratko vrijeme zadržavanja

Potencijalna područja primjene:

proizvodnja HCN, sinteza formaldehida iz metanola, proizvodnja sinteznog plina, H_2 , olefina i dr.)

Prednosti:

velika brzina reakcije,

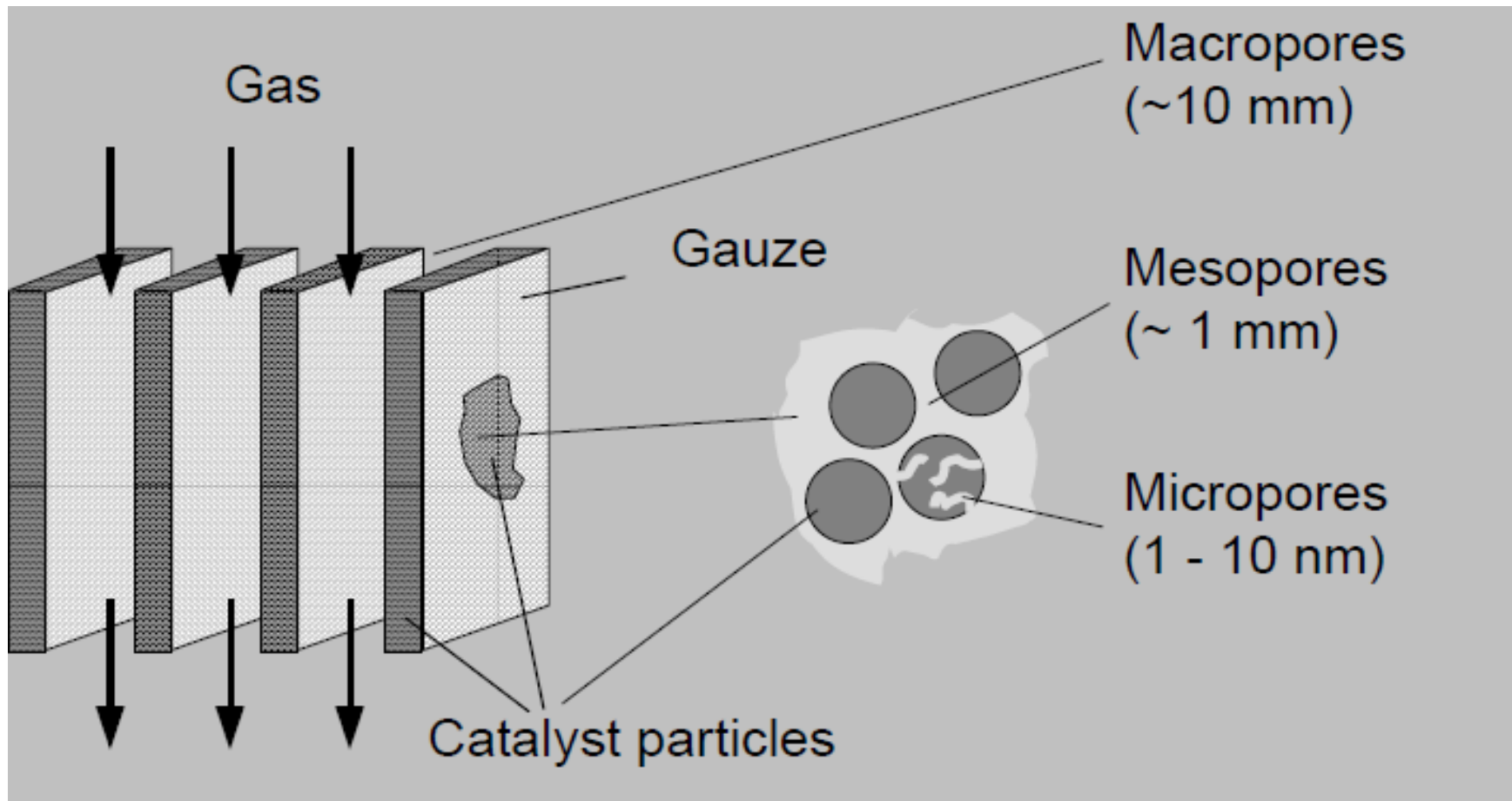
male dimenzije reaktora \Rightarrow primjena na maloj skali u različitim područjima primjene

Nedostaci:

stabilnost katalizatora, selektivnost, ukupna integracija topline, ograničene mogućnosti energetske uštede

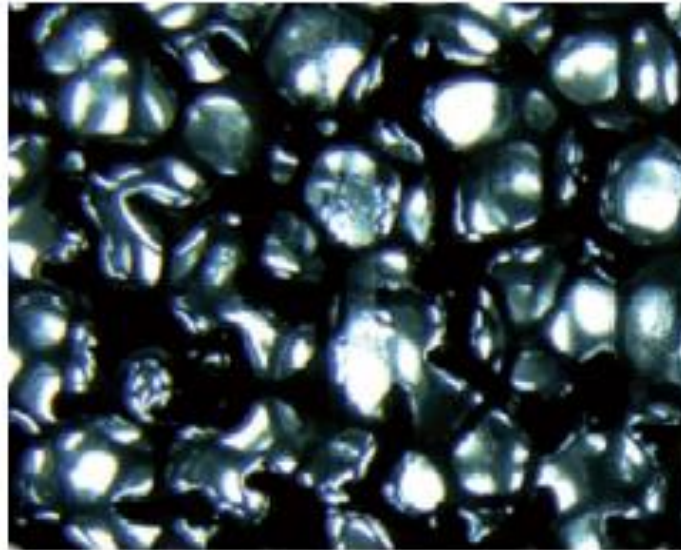
Reaktori s tri razine poroznosti (engl. Three-levels-of-porosity-reactors)

Paralelno-pločasti tip reaktora

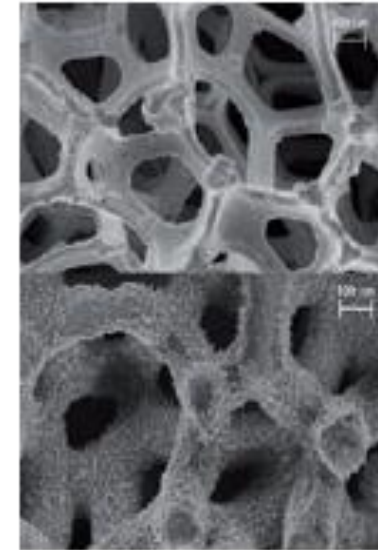


Naročito prikladni za otprašivanje plinova (uklanjanje krutih čestica), tj. obradu
20 otpadnih plinova iz elektrana

Katalizatori u obliku metalnih pjena (engl. *foam*)



strujanje vode i zraka
preko katalitičke pjene
(engl. *foam*)



katalitička pjena

- spužvasta struktura koja nije fleksibilna
- manji pad tlaka i manja potrošnja energije

- **izuzetno malih dimenzija** (karakteristične dimenzije < 1 mm)
- Re: 10-500 \Rightarrow **laminarno strujanje**
- najčešće dolaze u tzv. sendvič-strukturi
- **velika brzina prijenosa topline** (važno za izoterman rad pri radu s jako egzotermnim procesima ili za provedbu kinetičkih ispitivanja)

Usporedba

- kod plinova s toplinskom vodljivošću $\lambda = 0,02 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pri normalnim uvjetima uz promjer kanala od $100 \mu\text{m}$ dobiva se **koeficijent prijenosa topline $\alpha = 700 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$** , u usporedbi s **$30-50 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$** u “makrocijevi” s turbulentnim strujanjem
- kod kapljevina s toplinskom vodljivošću $\lambda = 0,2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ uz promjer kanala od $100 \mu\text{m}$ dobiva se **koeficijent prijenosa topline $\alpha = 7000 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$** , što je znatno više u odnosu na **$1000-4000 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$** koliko se dobiva u “makrocijevi” s turbulentnim strujanjem

Prednosti mikroreaktora:

- kod reakcija limitiranih prijenosom tvari i topline izbjegavaju se veliki koncentracijski i temperaturni gradijenti zbog karakterističnih dimenzija na mikro razini
- velik omjer površina/volumen \Rightarrow bolja izmjena topline, nema “vrućih točaka”
- intenzivno miješanje i prijenos tvari, što je posebno važno u višefaznim sustavima
- veća sigurnost pri radu s toksičnim tvarima (zbog manjeg vremena zadržavanja)
- veća sigurnost pri radu sa zapaljivim smjesama
- olakšano uvećanje procesa (engl. *scale up*)

Nedostaci mikroreaktora:

- otežana homogena raspodjela fluida na velik broj malih kanalića
- veliki troškovi proizvodnje
- otežano nanošenje katalizatora na stijenke kanala
- osjetljivost na prisutnost čestica (začepljenje kanala!)

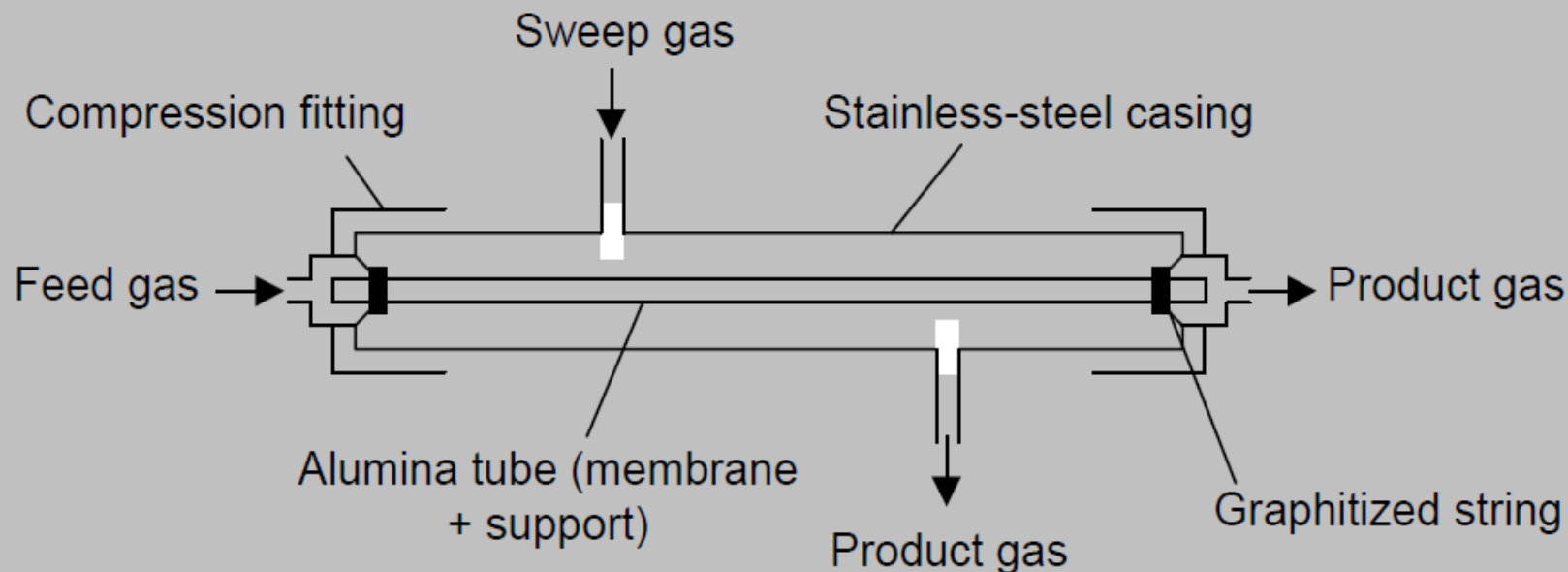
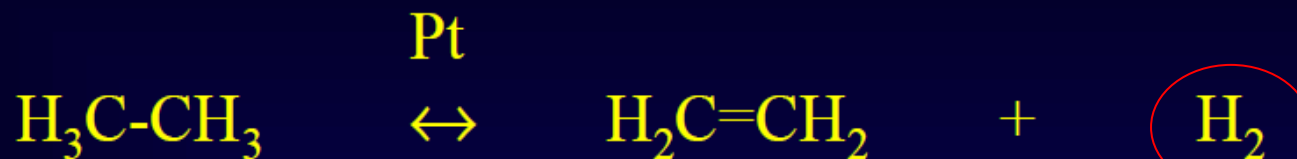
- **Povezivanje jediničnih operacija, npr.**
 - reakcije i separacije
 - različitih separacijskih procesa
- **Multifunkcionalni (višenamjenski) reaktori**
poboljšanje iskorištenja i selektivnosti, npr. uslijed brze separacije produkata
- **Separacija:**
membrana, adsorpcija, destilacija, apsorpcija u otapalu

Prednosti:

- smanjenje kapitalnih ulaganja
- poboljšanje rada pri ravnotežnim reakcijama

Katalitičke membrane - dehidriranje etana

višeslojna porozna membrana u obliku cijevi (Al_2O_3) prekrivena s Pt



Champagnie, Tsotsis, Minet (1990)

32

sustav nije komercijaliziran!

uklanjanjem H_2 - pomak ravnoteže prema desno!

Katalitičke membrane -permeacija (propusnost) membrane

- **Permeacija** - propuštanje plinova i para, tzv. permeanta kroz homogeni materijal (membrana)
- Permeacija je određena s 3 osnovna parametra:
 - permeabilnost (propusnost), P
 - sorpcija, S
 - difuzivnost, D

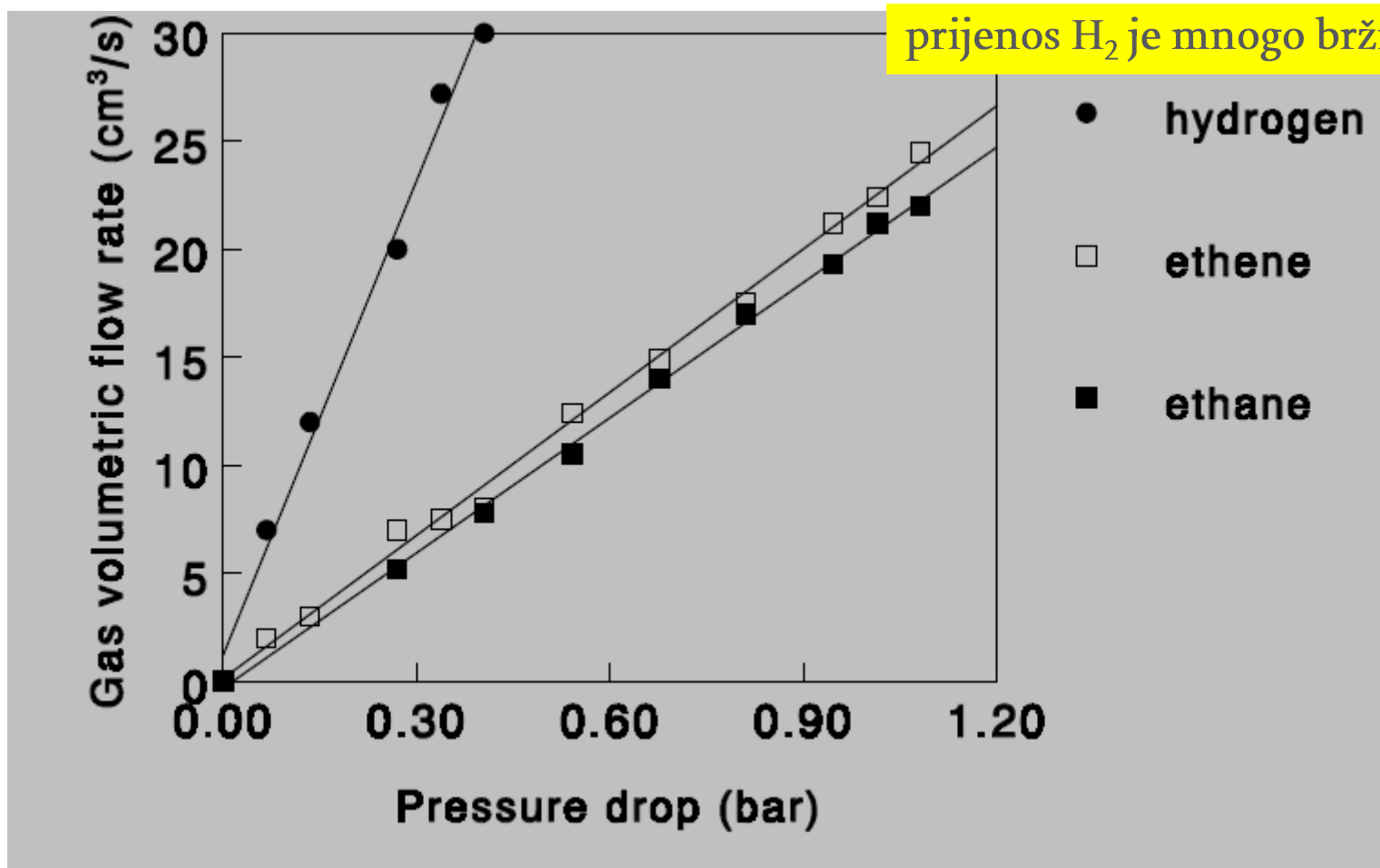
$$P = S \times D$$

Permeacija je određena Fickovim zakonom difuzije (definira utjecaj difuzije na permeabilnost) i Henryjevim zakonom (definira utjecaj konstante ravnotežne sorpcije na permeabilnost)

Permeabilnost pokazuje količinu plina ili pare koja prođe kroz sloj homogenog materijala (membrane) u određenom vremenu, kada između obje strane membrane postoji jedinična razlika parcijalnih tlakova, zbog čega postoji neprestana izmjena permeanta između unutarnje i vanjske strane

- ovisnost permeabilnosti o T definirana je Arrheniusovom jednačbom
- na permeaciju utječe vrsta membrane i veličina permeanta

Katalitičke membrane -permeabilnost membrane

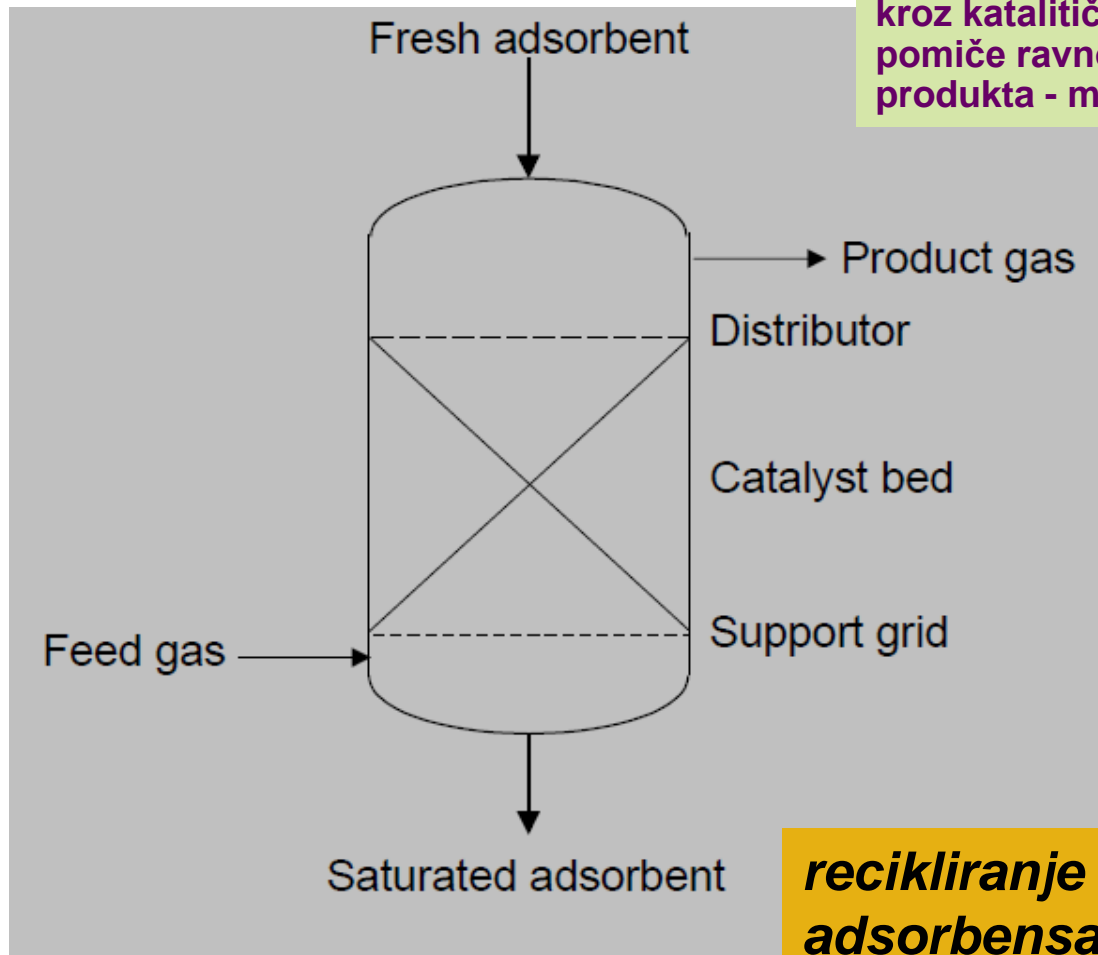


Hibridni sustavi

Povezivanje *reakcije i adsorpcije*

plin-krutina-krutina prokapni reaktor

Svježi adsorbent protustrujno prolazi (prokapava) kroz katalitički sloj, adsorbira nastali metanol i pomiče ravnotežu u smjeru nastajanja željenog produkta - metanola.



recikliranje adsorbensa!



In-situ adsorpcija

Sinteza metanola i NH_3

Sustavi nisu komercijalizirani!

Problemi:

- **gubici energije** zbog recikliranja; kinetička ograničenja (konc. produkta raste po dužini što uzrokuje smanjenje brzine zbog inhibicije produktom); pad tlaka po dužini reaktora
- **kondenzacija** (punila zbog manjih brzina prijenosa topline)
- **recikliranje** (kompresor, grijanje) uslijed ograničene konverzije po prolazu

Svježi adsorbent protustrujno prolazi kroz katalitički sloj, adsorbira nastali metanol i pomiče ravnotežu u smjeru nastajanja metanola.

Adsorpcija je funkcija T i nije favorizirana pri visokim $T \Rightarrow$ rad pri višim radnim temperaturama zahtijeva rad s većim brzinama strujanja adsorbenta.

Prednost hibridnog sustava plin-krutina-prokapni reaktor:

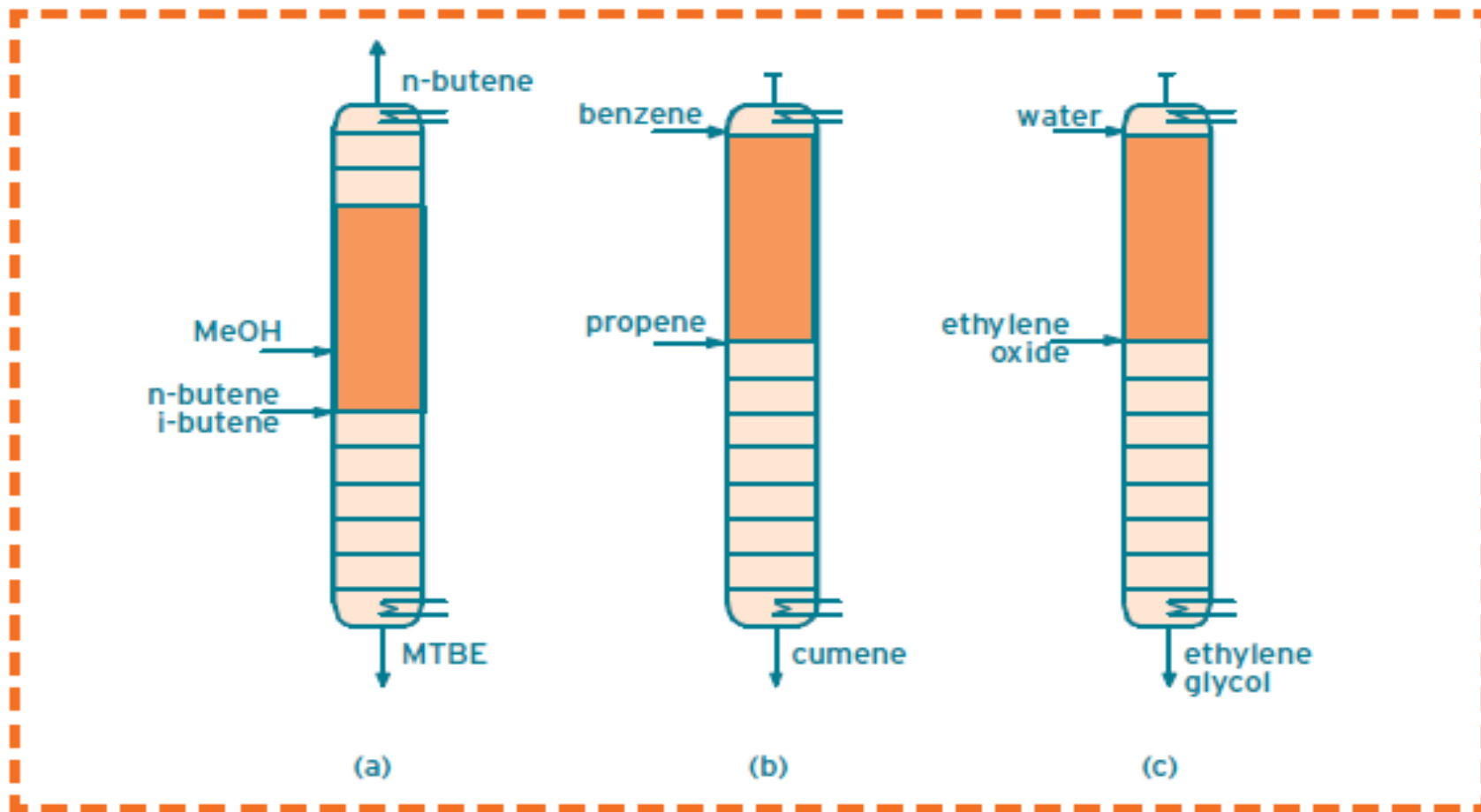
- *ušteda energije* zbog manjeg recikliranja reaktanata, iako postoji potreba za recikliranjem adsorbensa
- *adsorpcija nastalog metanola*
- *konverzija* izvan uobičajenog područja ravnotežne konverzije

Problem:

recikliranje krutog adsorbensa teže je izvesti nego recikliranje plinovitog ili kapljevskog reaktanta!

Katalitička destilacija (katalitička+ nekatalitička)

- proces se provodi u konvencionalnoj destilacijskoj koloni u prisutnosti strukturiranog katalizatora



a) MTBE;

b) kumen

c) etilen glikol

Produkti se kontinuirano razdvajaju u koloni zbog frakcioniranja (svladavanje ravnotežnih ograničenja uslijed Le Chatelierovog principa) – kontinuirano provođenje reakcije

Prednosti:

- manja potrošnja energije
- veće iskorištenje na produktima
- bolja kvaliteta produkta
- manja kapitalna ulaganja
- izvedba strukturiranog katalizatora \Rightarrow bolja raspodjela kapljevine i lakše izdvajanje pare
- može se koristiti kao separacijska metoda za razdvajanje smjesa koje sadrže reaktivne i nereaktivne komponente s bliskim točkama vrelišta