



KATALITIČKO REAKCIJSKO INŽENJERSTVO

Integralni pristup izvedbi katalizatora i reaktora

Podjela katalitičkih reaktora

Usporedba homogeno- i heterogeno-katalitičkih procesa



Što je kemijski reaktor?

- **procesni uređaj u kojem se svrhovito odigrava i vodi kemijska reakcija u cilju dobivanja korisnog produkta**
- kemijski reaktor je jedan od mnogobrojnih procesnih aparata (ili procesnih jedinica), koji se susreću u kemijskoj procesnoj industriji
- bitna razlika kemijskih reaktora u odnosu na ostale procesne jedinice jeste u tome što se u njima provodi **kemijska reakcija, uz mogućnost istovremenog odigravanja fizičkih procesa prijenosa tvari i energije**
- kemijski reaktor je polazna osnova pri dimenzioniranju i projektiranju procesne opreme u okviru kemijskog procesa i **predstavlja “srce” svakog tehnološkog procesa**
- može biti različitih oblika i veličina
- različit način rada zavisno o prirodi reakcijskog sustava i njegovog rada kao funkcije temperature, tlaka, katalitičkih značajki i dr. čimbenika
- *laboratorijski reaktori* – korisni za dobivanje temeljnih informacija o reakcijskom sustavu, te određivanje kinetike reakcije
- *industrijski reaktori* – bitno drugačiji način rada



art



prošlost...

science

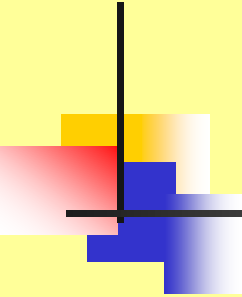


sadašnjost? budućnost??

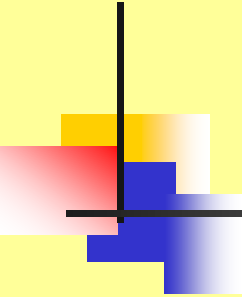


Katalitičko reakcijsko inženjerstvo

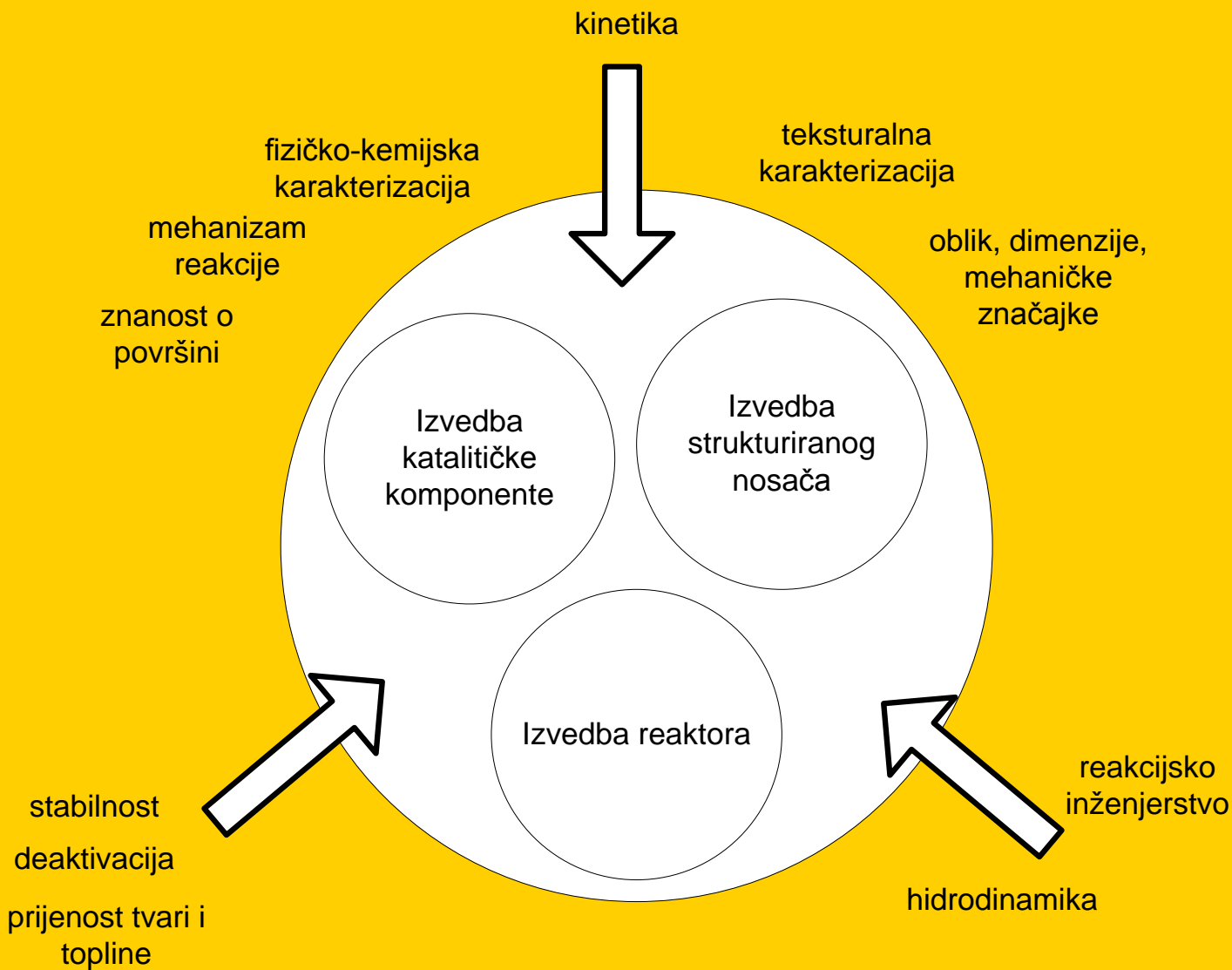
- znanstvena disciplina koja se zasniva na povezivanju fundamentalnih znanja iz katalize, industrijske primjene katalize i katalitičkih procesa te znanja vezanih za dizajniranje i rad industrijskih kemijskih reaktora
- *izučavanje stvarne kinetike reakcije*, tj. brzine reakcije u odsutnosti otpora prijenosu tvari i topline
- *izučavanje interakcija između fizičkih procesa prijenosa i same kemijske reakcije*
 - takve interakcije mogu znatno utjecati na ukupnu brzinu kao i na selektivnost katalizatora u industrijskim reaktorima, pa je zbog toga takve utjecaje potrebno poznavati prilikom uvećanja i prenošenja s laboratorijske na industrijsku razinu



Ispitivanja obično započinju u laboratorijskim reaktorima
⇒ na temelju dobivenih rezultata te primjenom odgovarajućih zakona očuvanja (mase, energije i količine gibanja odnosno impulsa) moguće je **dimensionirati reaktor** koji će omogućiti postizanje maksimalne brzine reakcije te zadovoljavajuće selektivnosti s obzirom na željeni produkt kod optimalnih reakcijskih uvjeta.

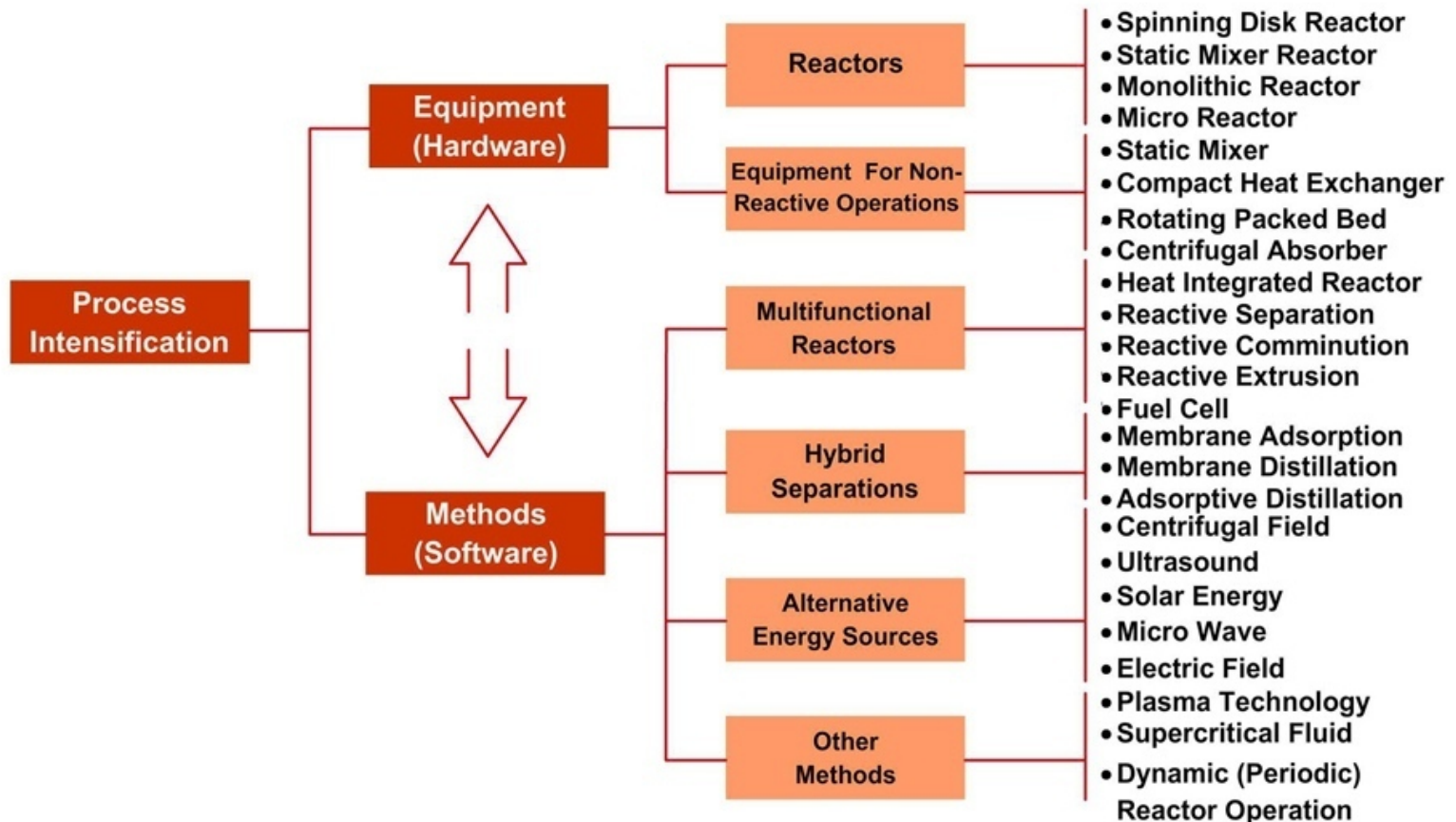
- 
-
- 60 % svih produkata dobiveno je u nekom od katalitičkih procesa,
 - 90 % svih modernih kemijskih procesa su katalitički procesi,
 - u 80 % slučajeva rabe se čvrsti katalizatori

Integralni pristup razvoju katalizatora i reaktora

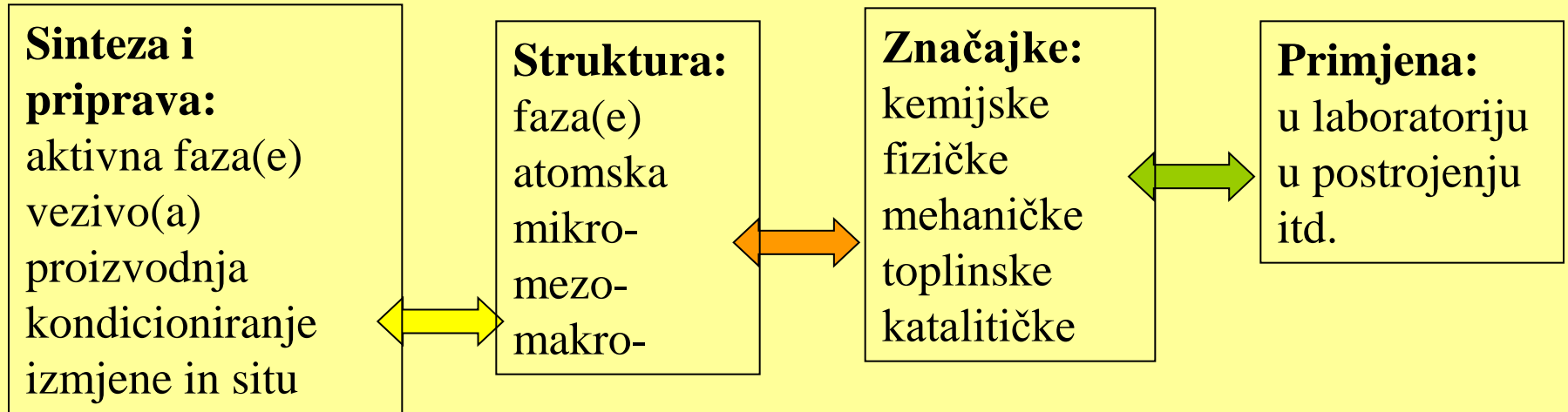


Sadašnji i budući izazovi – primjena metodologije intenzifikacije procesa (PI)

Elements of Process Intensification



Sagledavanje međudjelovanja različitih elemenata izvedbe katalizatora

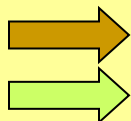


KATALITIČKI PROCES

- izbor i dimenzioniranje reaktora

EKONOMIKA

REAKTANTI

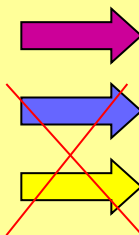


ZAHTJEVI
PROCESA

REAKTOR

?

minimalni troškovi
ukupnog procesa



željeni produkti
neželjeni produkti
neizreagirani reaktanti

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

- sigurnost
-



Izbor i izvedba katalitičkog reaktora općenito zavise o:

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

Izvedba reaktora kao rezultat djelovanja različitih čimbenika





Izbor i proračun reaktora za određeni kemijski proces

rješavanje sljedećih ključnih problema:

- izbor reaktora s obzirom na način strujanja fluida,
- uklanjanje/dovođenje topline,
- prijenos tvari i energije,
- dinamiku fluida i
- ostalo (deaktivacija katalizatora, vijek trajanja katalizatora, mogućnost regeneracije katalizatora, itd.)



Podjela katalitičkih reaktora

- Prema broju prisutnih faza
- Prema prirodi katalize
- Prema kretanju katalizatora i/ili načinu smještaja u reaktoru
- Prema raspodjeli temperature u reaktoru
- Prema izmjeni topline s okolinom

Podjela katalitičkih reaktora s obzirom na broj prisutnih faza:

- **Reaktori s dvije faze**, npr. sustav plin/krutina i kapljevina/krutina
- **Reaktori s tri faze**, npr. sustav plin/krutina/kapljevina.

Broj i vrsta prisutnih faza (G/S, G/L, G/L/S, L/L/S) neposredno utječu na procese međufaznog prijenosa tvari i topline između faza u kontaktu.

višefazni reaktori – najmanje 2 reaktanta, a kruta faza je uglavnom katalizator

Reaktori u sustavima s dvije faze (G-S, L-S)

- ***Najčešće reakcije u plinskoj fazi***, koje se odigravaju u prisutnosti čvrstog katalizatora (reaktori s nepokretnim slojem katalizatora)
⇒ imaju brojne tehničke prednosti u odnosu na druge sustave.
- ***Mogu se provoditi kontinuirano kod niskog do srednjeg tlaka***
- U usporedbi s procesima u kapljevitoj fazi, ***zahtijevaju nešto više temperature reakcije i zbog toga toplinski stabilnije polazne materijale, produkte i katalizatore.***
- ***Selektivnost procesa često je znatno niža od selektivnosti procesa koji se provode u kapljevitoj fazi.***
- Od posebne važnosti za takav tip reakcija je ***velika površina***. Zavisno o vrsti katalizatora (veličina zrna, poroznost i sl.), potrebnom vremenu zadržavanja, načinu masenog toka i prijenosu topline, mogu se koristiti različite izvedbe reaktora s nepokretnim i pokretnim slojem katalizatora.



Najznačajniji čimbenici pri izvedbi ovih reaktora su:

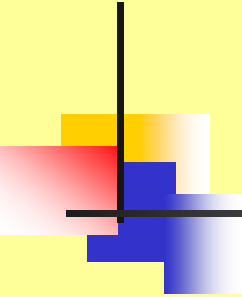
- *raspodjela vremena zadržavanja* (utjecaj na konverziju i selektivnost)
- *temperatura* (održavanje temperature unutar zadanih temperaturnih intervala u aksijalnom i radijalnom smjeru; minimalna temperaturna razlika između reaktanata i površine katalizatora, kao i unutar sloja, odnosno zrna katalizatora)
- *vijek trajanja katalizatora i mogućnost regeneracije katalizatora*
- *pad tlaka*, kao funkcija oblika i dimenzija katalizatora te brzine strujanja

Najčešće primjenjivani reaktori za katalitičke reakcije u heterogenim sustavima u kemijskoj i petrokemijskoj industriji su reaktori s nepokretnim slojem i reaktori s pokretnim slojem. Međutim, najčešće se koriste upravo **reaktori s nepokretnim slojem**.



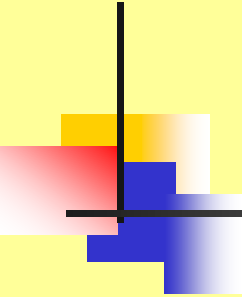
Reaktori u sustavima s tri faze

- *Reakcije reaktanata u plinovitom ili kapljevitom stanju na krutim katalizatorima* (u sustavima s tri faze) zahtijevaju **intenzivno miješanje ili drugi način ostarivanja dobrog kontakta između faza** da bi se omogućio zadovoljavajući prijenos tvari iz plinske faze do kapljevite faze i iz kapljevite faze do površine katalizatora.
- Višefazne reakcije česte su u industrijskoj praksi u kem. i petrokem. industriji
- Primjer značajnijih reakcija: *reakcije hidriranja kapljevina na plemenitim metalima, reakcije aminacije, oksidacije i sl.*
- Uobičajeni plinovi: vodik, kisik, vodena para, amonijak



Prednosti trofaznih u odnosu na dvofazne reaktorske sustave

- mogućnost rada pri nižim T
- postizanje veće selektivnosti (zbog izbjegavanja sporednih reakcija ili zbog upotrebe kapljevite faze kao otapala)
- veća učinkovitost katalizatora i duže vrijeme zadržavanja
- izbjegavanje lokalnih pregrijavanja (tzv. “vruće točke”) zbog bolje toplinske vodljivosti i toplinskog kapaciteta kapljevina
- različite mogućnosti izvedbe i geometrije sustava



Nedostaci trofaznih u odnosu na dvofazne reaktorske sustave

- povećanje otpora prijenosu tvari kroz sloj (film) kapljevine koja okružuje zrno katalizatora
- smanjenje brzine kemijske reakcije zbog rada pri nižim temperaturama



Usporedba procesa u kapljevitoj fazi i procesa u pl. fazi

- Procesi u kapljevitoj fazi daju *veće konverzije* s obzirom na prostorno vrijeme u odnosu na procese u plinskoj fazi
- Veća toplinska vodljivost kapljevina omogućava *bolji prijenos topline*
- Kod provođenja reakcija u kapljevitoj fazi *na brzinu reakcije se može utjecati sprječavanjem sekundarne reakcije u kapljevitoj fazi te modifikacijom aktivnih centara na katalizatoru*



Nedostaci procesa u kapljevitoj fazi

- *otežana separacija i pročišćavanje produkata reakcije* (dodatni troškovi vezani uz naknadne separacijske procese)
- *otežana separacija suspendiranog katalizatora od produkata reakcije*
- *prijenos tvari je otežan* zbog prisutnosti kapljevite faze, zbog toga je neophodno intenzivno miješanje što podrazumijeva i potrebu za mehanički stabilnim katalizatorom odnosno nosačima katalitički aktivnih centara.

S obzirom na izvedbu katalizatora višefazni reaktori se mogu podijeliti na sljedeći način:

- reaktore s nepokretnim slojem katalizatora i
- suspenzijske reaktore u kojima je katalizator fino dispergirani u kapljevini.

Primjeri različitih izvedbi reaktora za sustav plin-kapljevina-krutina (G-L-S)

Nepokretni sloj

prokapni sloj monolit

Trickle-bed

Monolith



Suspenzijski

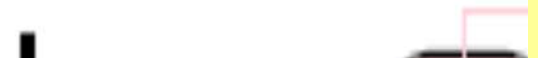
mehaničko
miješanje

Sli

kolonski
tip

Mechanically
agitated

Bubb
colur



Industrijski primjeri katalitičkih višefaznih katalitičkih reaktora – 2 faze

- **Katalitički reaktori s nepokretnim slojem katalizatora:**

Parcijalna oksidacija o-ksilena do ftalnog anhidrida

Hidriranje aromata do olefina

Dehidriranje etilbenzena do stirena

- **Katalitički reaktori plin/kapljevina u vrtložnom sloju:**

Katalitički kreking (FCC)

Proizvodnja alil klorida

Proizvodnja ftalnog anhidrida

Proizvodnja akrilonitrila (Sohio proces)



Industrijski primjeri katalitičkih višefaznih katalitičkih reaktora – 3 faze

Prokapni reaktor (G-L-S)

- Katalitička hidrodeshulfurizacija
- Katalitičko hidriranje
- Katalitičko hidrokrekiranje...

Reaktor s uronjenim slojem

- Fischer-Tropsch
- Likvefakcija ugljena

Suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem

- Hidriranje masnih kiselina i nezasićenih masti
- Hidriranje acetona

Suspenzijski kolonski reaktor

- Katalitička oksidacija olefina
- Izomerizacija ksilena u kapljevitoj fazi

Reaktor s vrtložnim slojem (G-L-S)

- Proizvodnja kalcijevog sulfita
- Likvefakcija ugljena, SRC process



Temeljne značajke višefaznih trofaznih reaktora

-Višefazni reaktori su jako *heterogeni*, a zbog činjenice da reaktanti mogu dolaziti u različitim fazama u sustavu su prisutni *različiti stupnjevi prijenosa tvari i topline* koji mogu utjecati na rad reaktora

- otpori prijenosu - pojava koncentracijskih profila reaktanata i produkata

Reaktant A je obično apsorbiran u kapljevini; on reagira na površini katalizatora s reaktantom koji je tamo prisutan.

Ako je katalizator porozan oba reaktanta difundiraju prema aktivnim centrima unutar katalizatora, a produkti difundiraju u suprotnom pravcu.

Ako je kvašenje katalizatora nepotpuno reaktant A izravno se adsorbira u kapljevini koja ispunjava pore katalizatora



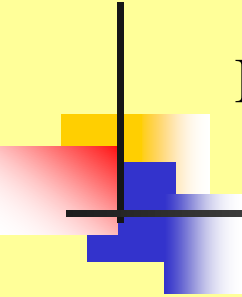
Temeljne značajke višefaznih trofaznih reaktora

- Da bi se procijenila opažena brzina reakcije potrebno je znati *stvarnu brzinu kemijske reakcije* i *brzine fizičkih procesa prijenosa reaktanata (unutarfazna i međufazna difuzija)*
- Ako je uključena kemijska ravnoteža potrebno je znati i *brzine prijenosa produkata*
- ***Brzine prijenosa zavise o:***
 - tipu, geometriji i veličini reaktora,
 - veličini katalizatora i načinu njegovog pakiranja u katalitičkom sloju,
 - radnim uvjetima



Detaljan dizajn trofaznih reaktora podrazumijeva poznavanje:

- Hidrodinamike i načina strujanja
- Pada tlaka
- Zadržke faza i međufaznih površina
- Otpora prijenosu tvari i topline
- Disperzije i povratnih miješanja
- Raspodjele vremena zadržavanja faza i pojava vezanih uz segregaciju katalizatora, reaktanata i/ili produkata



Podjela katalitičkih reaktora – s obzirom na prirodu katalize

- **Homogeno-katalitički reaktori**
- **Heterogeno-katalitički reaktori**

Kataliza može biti:

a) *Homogena*

ako su svi učesnici reakcije uključujući i katalizator u istoj fazi (plinskoj ili kapljevitoj)

b) *Heterogena*

ako se učesnici reakcije uključujući i katalizator nalaze u različitim fazama

*Doprinos homogeno-katalitičkih procesa u kem. ind.: 17-20 %
(farmaceutska ind. i ind. polimera)*



Homogeno - katalitički reaktori

Homogeni katalizatori - topljivi u odg. otapalu (reakcijska smjesa sadrži katalitički kompleks u otopini - veća disperzija katalizatora)

- mogu je precizno pratiti promjene na ligandima i/ili s reakcijskim uvjetima
 - selektivnost se može mijenjati promjenom liganda
 - jednostavno vođenje topline u tekućoj fazi
 - rad u ograničenom području temperature (blagi uvjeti rada)
 - nisu prikladni za jako endotermne reakcije (npr. krekiranje C-C veza kod FCC)
-
- **Primjer:** alkilacija izobutana s alkenima *uz uporabu kiselina*, kao što su HF i H_2SO_4 kao katalizatora.

 - Velik dio istraživanja u homogenoj katalizi temelji se *na uporabi prijelaznih metala i njihovih kompleksa* kao katalizatora, *primjena organometalnih kompleksa, enzimska kataliza*. Ovi katalizatori postaju sve važniji i imaju brojne industrijske primjene.



Primjena homogene katalize

Homogena kataliza - reakcija plinovitog i tekućeg reaktanta u prisutnosti katalizatora otopljenog u tekućoj fazi

Gotovo u svim područjima u kemijskoj procesnoj industriji, a posebice:

- *u reakcijama polimerizacije,*
- *pri proizvodnji različitih kemikalija (otapala, deterdženti, plastifikatori i sl.)*
- *u proizvodnji finih kemikalija...*

Primjer: proizvodnja octene kiseline (polazna sirovina za proizv. vinil acetata, celuloznog acetata, koristi se kao otapalo...):

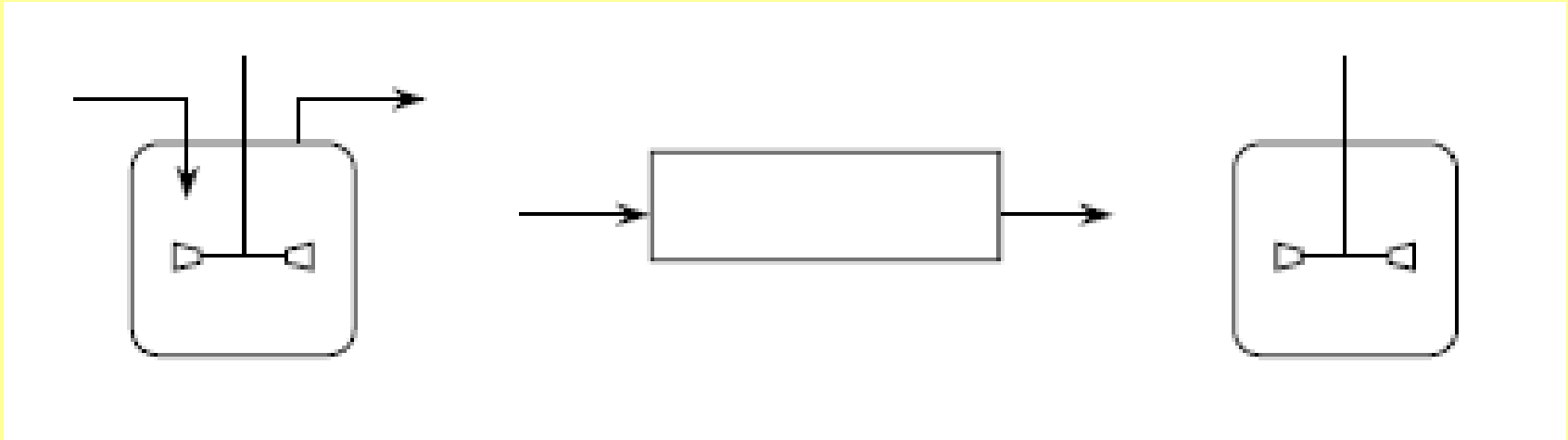
- a) oksidacijom acetaldehida;
- b) izravnom oksidacijom ugljikovodika (npr. n-butana),
- c) karbonilacijom metanola ...



Industrijski značajni homogeno-katalitički procesi

- **Kiselinsko-bazna kataliza** (kondenzacija, dehidriranje, hidroliza, halogeniranje) – katalizatori: kiseline, baze, fenol
- **Kataliza metalnim ionima** (Cu^{2+} , Mg^{2+})(različite reakcije hidrolize)
- **Kataliza organometalnim kompleksima** (prijelazni Me ion vezan na ligande: $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, RCO , R_3P , $\text{CO}\dots$)
- **Reakcije karbenijevog iona** (alkilacije, kreiranje, hidrogenoliza, izomerizacija, disproporcioniranje, oligomerizacija) – katalizatori: HF , H_2SO_4 , AlCl_3 , SbF_5
- **Reakcije koje uključuju CO**: karbonilacija, dekarbonilacija, hidroformilacija – katalizatori: Co, Pd, Rh karbonili, fosfini, Rh fosfin (Oxo proces)
- **Reakcije pregradnje ugljikovodika** (izomerizacija, alkilacija, disproporcioniranje) – katalizatori: organometalni kompleksi, metalni klasteri, makromolekule
- **Reakcije hidriranja** (npr. sinteza L-dopa na kirlnim Rh-fosfin kompleksima)
- **Reakcije parc. oksidacije** – npr. primjenom $\text{Mo}(\text{CO})_6$
- **Reakcije polimerizacije** – katalizatori: Ziegler katalizatori, $\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$

Homogeno - katalitički reaktori



Dijele se slično kao i nekatalitički reaktori u 3 karakteristične skupine:

- protočno kotlasti reaktori
- cijevni reaktori
- kotlasti reaktori



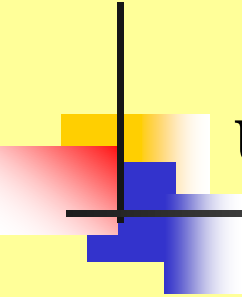
Kontakt između plinovitog i tekućeg reaktanta

- Mjehurići plina dispergirani u kontinuiranoj tekućoj fazi (kolone s mjehurićima i uređajima za disperziju plina)
- Kapljice tekuće faze dispergirane u kontinuiranoj plinskoj fazi (tzv. *spray* kolone)
- Padajući film tekućine u kontaktu s plinom (punjene kolone, kolone s močenjem stijenki)



Izbor reaktora zavisi o:

- željenom omjeru volumena plina i kapljevine,
- brzini reakcije (brza ili spora) u odnosu na fizičke procese prijenosa,
- kinetici (pozitivna, negativna, nultog reda),
- lakoći uklanjanja topline,
- održavanju temperature u reaktoru, itd.



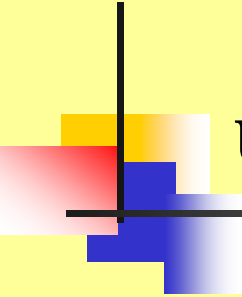
Usporedba homogene i heterogene katalize:

Homogena kataliza:

- Reakcijska smjesa sadrži katalitički aktivnu komponentu (kompleks) u otopini - katalizator je u potpunosti izložen i dostupan reaktantima
- Velika disperzija aktivnih centara – smanjen utjecaj neželjenih spojeva na aktivnost katalizatora (smanjena mogućnost trovanja), npr. jedna molekula otrova blokira samo jedan aktivni centar

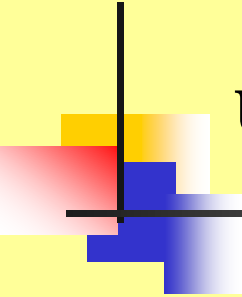
Heterogena kataliza:

- Katalitički aktivna komponenta (npr. metal) uglavnom se nanosi na odgovarajući nosač – samo atomi na površini su izloženi reaktantima
- Jedna molekula otrova blokira ulaz u poru katalizatora (koja može sadržavati puno aktivnih centara)



Usporedba homogene i heterogene katalize

	Homogena	Heterogena
<i>Učinkovitost</i>		
aktivni centri	svi metalni ioni	samo atomi na površini
koncentracija	niska	visoka
selektivnost	visoka	niska
difuzijski problemi	gotovo odsutni	prisutni
reakcijski uvjeti	blagi (50-200 °C)	različiti (često > 250 °C)
primjenljivost	ograničena	široka
pad aktivnosti	ireverzibilne reakcije sa produktima; trovanje	sinteriranje kristalita metala; trovanje



Usporedba homogene i heterogene katalize

Homogena

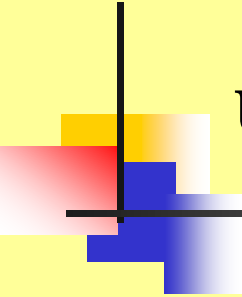
Heterogena

Katalitičke značajke

struktura/stehiometrija
mogućnost modifikacije
termička stabilnost

definirana
velika
niska

ndefinirana
mala
visoka



Usporedba homogene i heterogene katalize

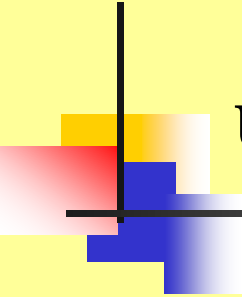
Homogena

Heterogena

Separacija katalizatora

ponekad otežana
(kemijska razgradnja,
destilacija, ekstrakcija)

filtracija



Usporedba homogene i heterogene katalize

Homogena

Heterogena

Recikliranje katalizatora

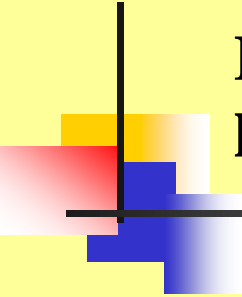
moguće

nije neophodno
(nepokretan sloj)
ili je olakšano

*Troškovi gubitaka
katalizatora*

veliki

mali



Pregled metoda za separaciju katalizatora/produkata u homogenoj katalizi

- *problem separacije katalizatora i nastalih produkata*

⇒ jedan od značajnijih problema vezanih uz uporabu homogeno- katalitičkih procesa

Uklanjanje katalizatora iz struje produkata važno zbog više razloga:

- katalizator je često vrlo skup (posebice Rh)
- liganadi su skupi (npr. fosfini)
- metalni katalizator ili ko-katalizator je opasan za okoliš (npr. Co, MeI- jako toksičan)
- metali djeluju kao katalizatori za oksidaciju
- katalitičke komponente nisu dozvoljene u sastavu produkata.

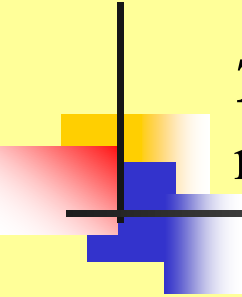
Često je važna i regeneracija katalizatora!



Pročišćavanje produkata

Pročišćavanje produkata ne uključuje samo uklanjanje katalizatora nego i:

- uklanjanje ko-katalizatora (npr. u proizvodnji octene kiseline metil jodid djeluje kao ko-katalizator; vrlo je toksičan),
- razgradnju produkata liganada,
- *razgradnji neizreagiranih reaktanata,*
- *razgradnju sporednih produkata reakcije.*



Tablica - Podjela homogeno-kataliziranih procesa s obzirom na način separacije katalizatora i produkata reakcije

Način separacije

Nema separacije

Kruti produkt, katalizator u otopini

Plinoviti produkt, katalizator u otopini

Destilacija

Kapljevina-kapljevina separacija

Proces

Polipropenski proces u plinskoj fazi

Tereftalna kiselina

Acetaldehid

Hidroformilacija propena sa konvencionalnim Rh kompleksom

Octena kiselina

Hidroformilacija s modificiranim

Co kompleksom

Dimetiltereftalat

Hidroformilacija propena sa Rh kompleksom topljivim u vodi

Hidroformilacija s nemodificiranim

Co kompleksom

Izazov: Heterogenizacija homogenih katalizatora – npr. postupkom imobilizacije