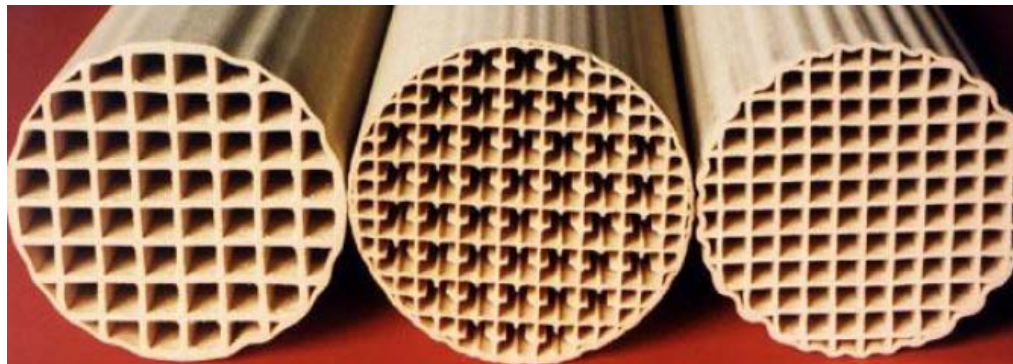

MONOLITNI REAKTORI

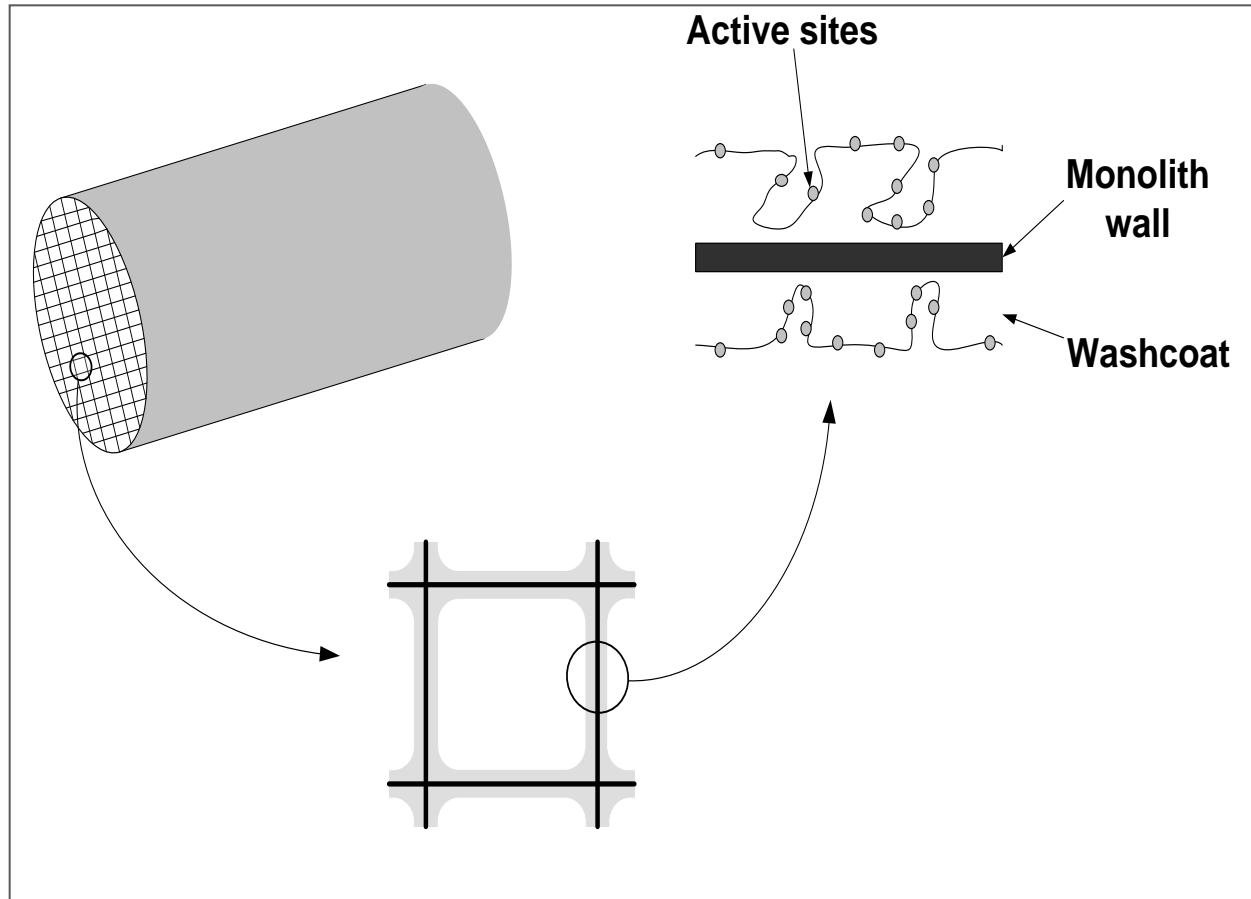
Kako je došlo do otkrića monolitnih struktura?



sinonim za monolitnu strukturu *“honeycomb structure”*



ŠTO JE MONOLITNI KATALIZATOR/REAKTOR?



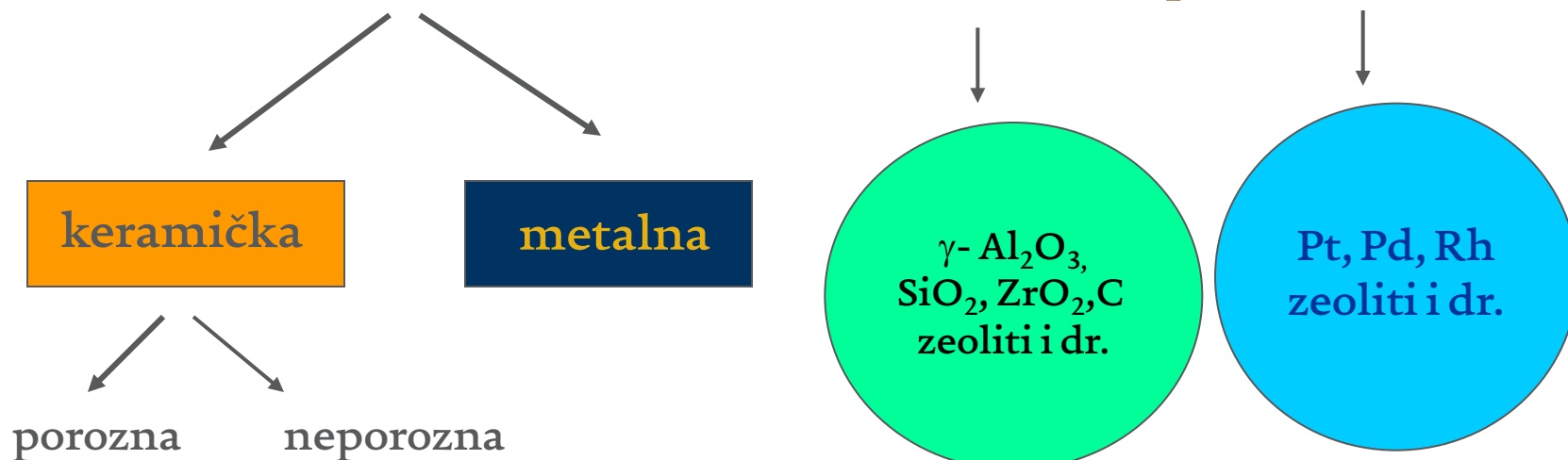
mono - jedan

lithos - kamen

S OBZIROM NA SASTAV I IZVEDBU:

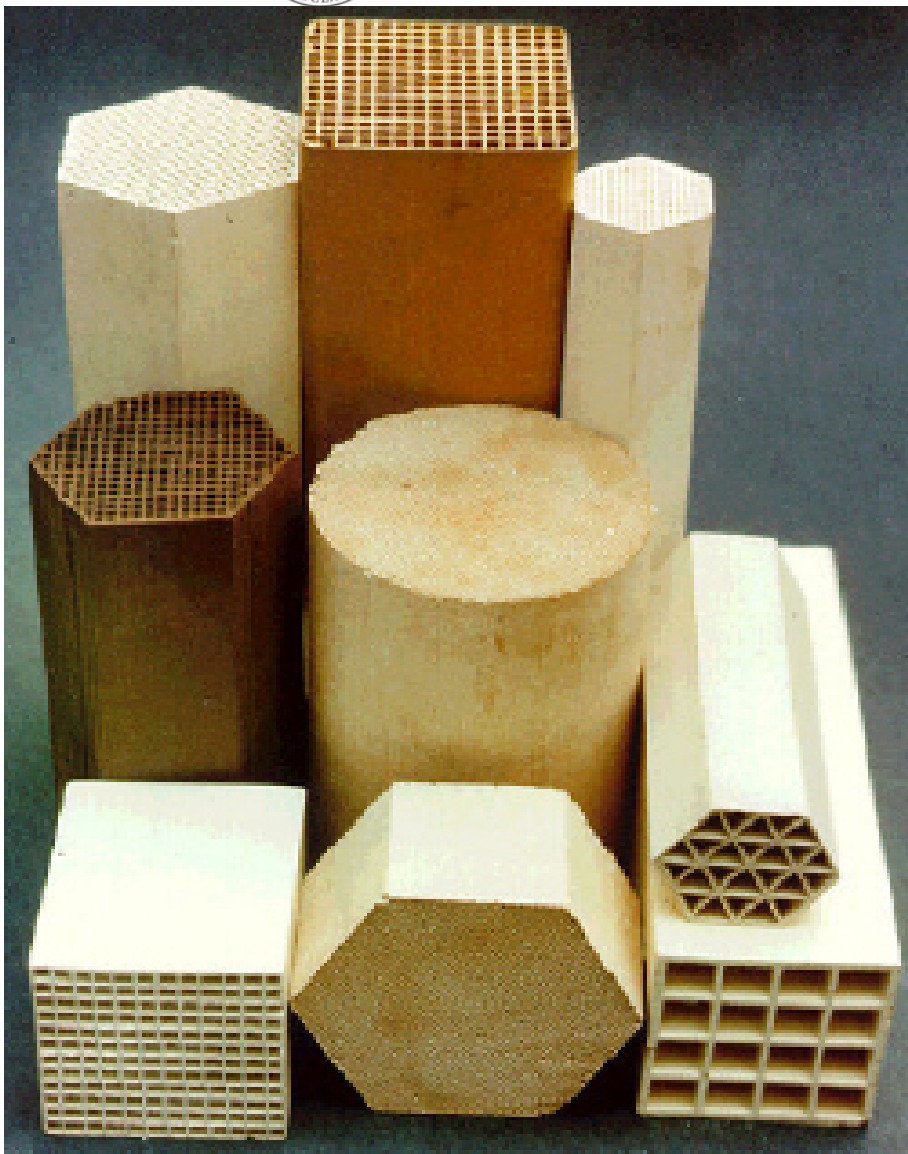
A - monolit se sastoji isključivo od katalitički aktivne komponente (V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 ; zeoliti i dr.) uz neznatan udjel ostalih komponenata

B - inertna monolitna struktura + nosač + kat. akt. komp.





KERAMIČKI MONOLITI



- oblik i veličina monolita
- debljina stijenki kanala
- promjer i oblik kanala

kordijerit, $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$

Al_2O_3

SiC

Zr-silikati, ZrSiO_4

Li-Al silikati i dr.

Proizvođači:

Corning, Cormetech,

NGK, Engelhard,

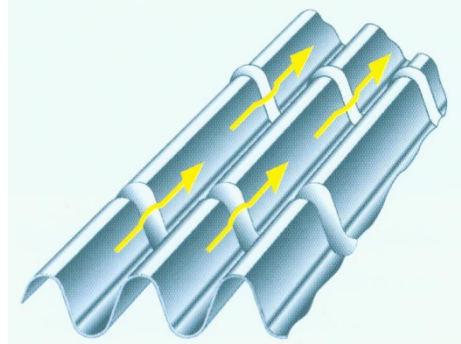
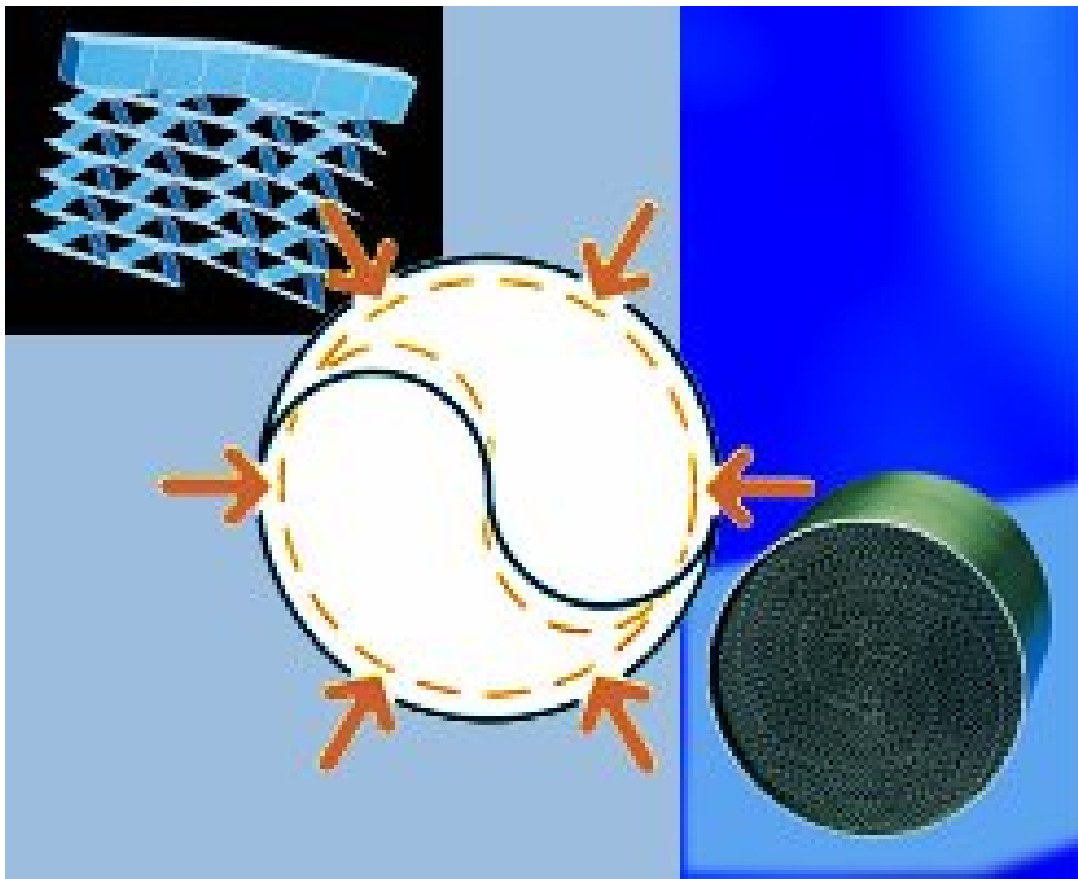
Steuler GmbH, KWH i dr.



FKITMCMXIX



METALNI MONOLITI



**Proizvođači:
Johnson Matthey,
Emitec,
Grace**

Nerđajući čelik; legure metala (Fe, Cr, Al i dr.)

Fecralloy® (73 % Fe, 15-20 % Cr, 5 % Al, tragovi metala rijetkih zemalja)

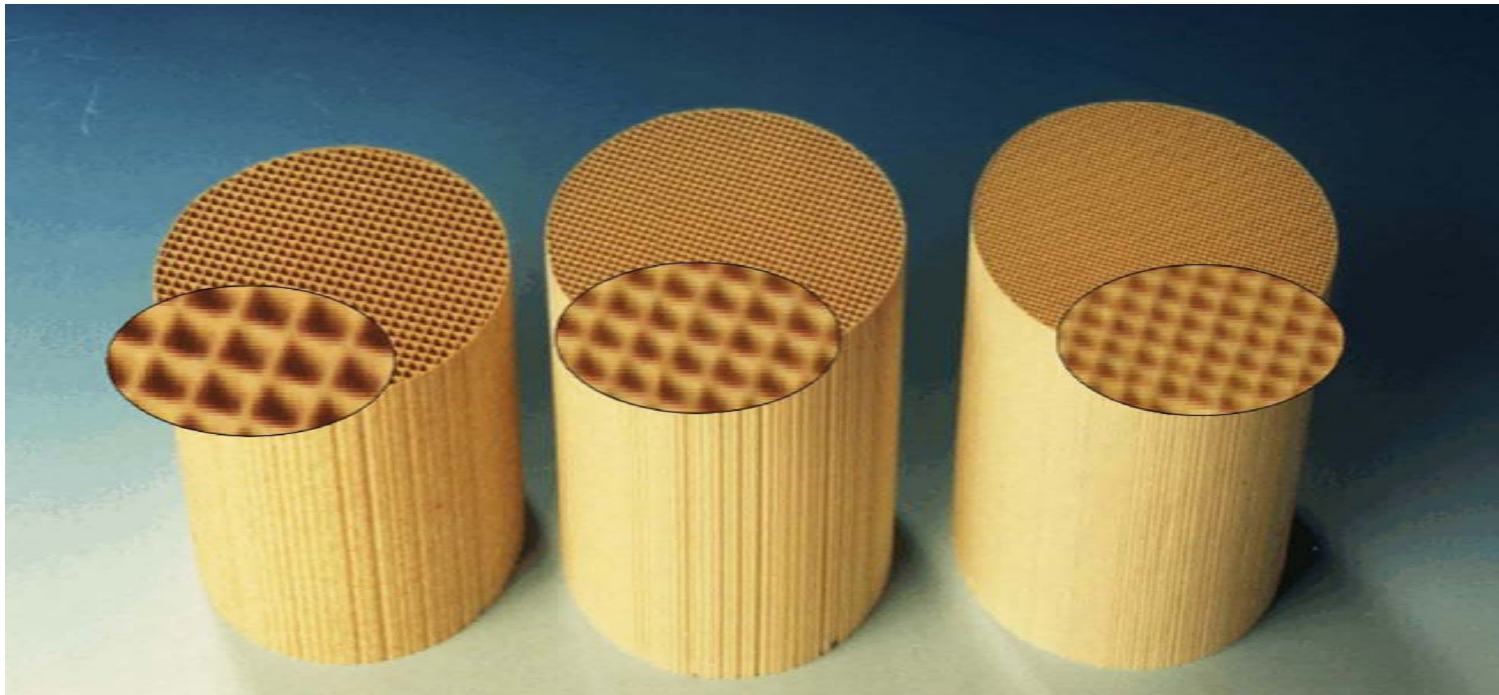
Karakteristični oblici kanala



Karakteristične značajke uobičajenih automobilskih monolitnih supstrata

Gustoća kanala (kanala/inch ²)	Debljina stijenci, mm	Geom. spec. površina, cm ² /cm ³	Otvorenost površine, %
25	0,889	6,51	0,681
50	0,635	9,17	0,687
100	0,381	13,39	0,723
200	0,267	18,98	0,725
400	0,102	27,09	0,846
900	0,0051	43,11	0,834

- velika specifična površina u odnosu na ukupni volumen
- malen pad tlaka (1-2 reda veličine manji nego u nepokretnom sloju)
- malen otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom
- neznatan otpor prijenosu tvari unutar katalitičkog sloja
- mala aksijalna disperzija i povratno miješanje
- velika toplinska stabilnost; dugi vijek trajanja
- nema potrebe sa separacijom katalizatora od produkata reakcije
- lako prenošenje na veće mjerilo
- tzv. segmentirano (Taylorovo) strujanje (višefazni sustavi)



1.80/0.27 mm
1934 m²/m³
 $\varepsilon = 0.74$

1.27/0.16 mm
2678 m²/m³
 $\varepsilon = 0.75$

1.04/0.11 mm
3348 m²/m³
 $\varepsilon = 0.79$



FKITMCMXIX



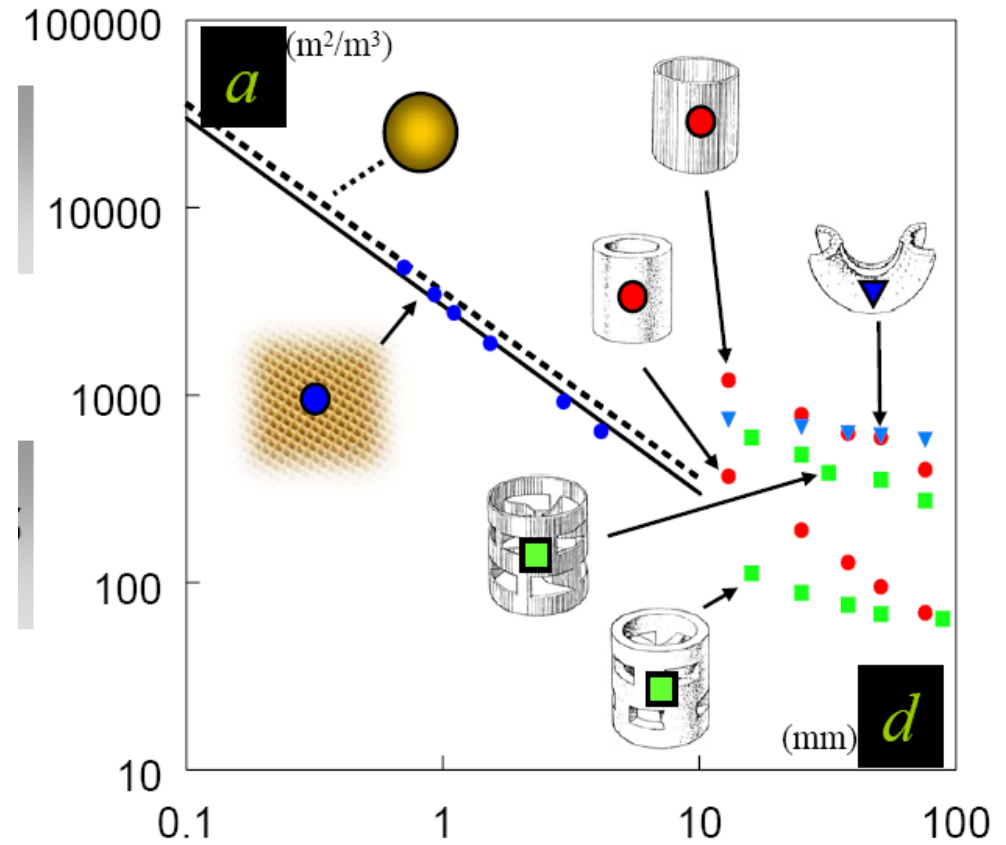
Geometrijska specifična površina

•kugla

$$a_S = \varepsilon_S \frac{6}{d_S} \quad ; \quad \varepsilon_S \approx 0.6$$

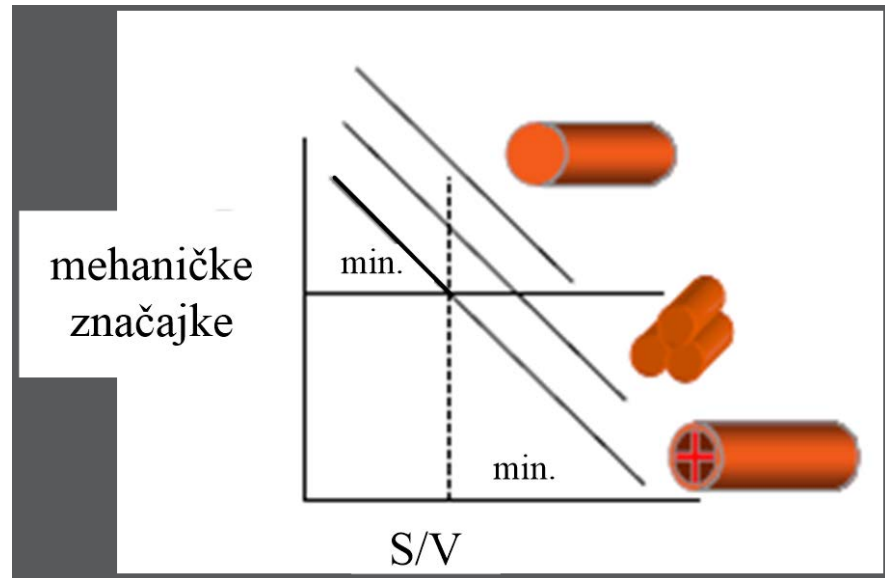
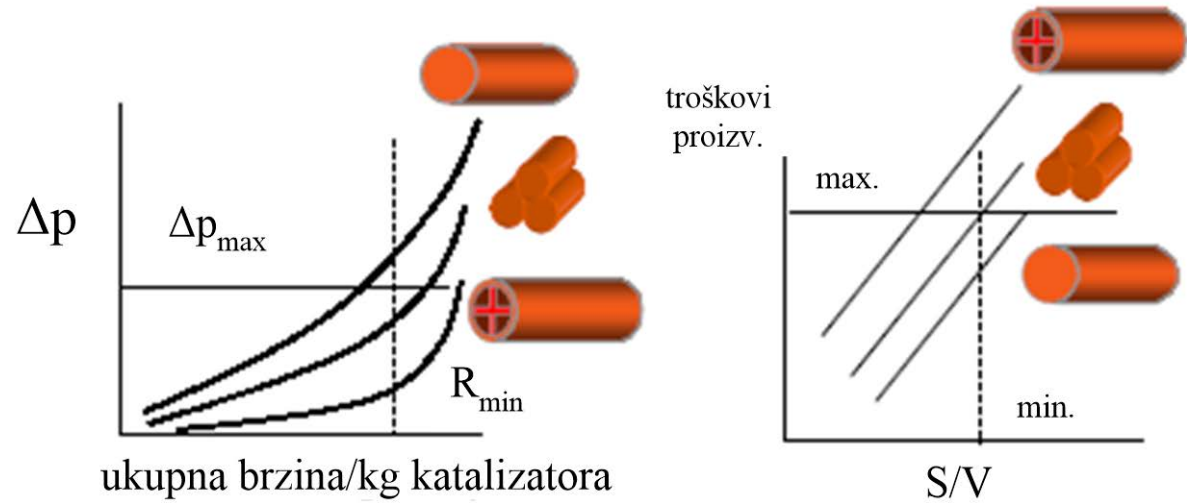
•monolit

$$a_M = \varepsilon_V \frac{4}{d_c} \quad ; \quad \varepsilon_V \approx 0.75$$



$$\Delta p = 4f \frac{L}{d_h} \frac{\rho u^2}{2}$$

$$4f = \frac{64}{\text{Re}}$$



- kod monolita s neporoznim stijenkama kanala *nema mogućnosti radijalnog prijenosa tvari između susjednih kanala monolita*, a radijalni prijenos topline moguće je provesti jedino vođenjem kroz stijenku i kanal,
- *uglavnom nema mogućnosti izmjene topline s okolinom uslijed male toplinske vodljivosti keramike* (reakcije koje se provode u keramičkim monolitima uglavnom su adijabatske; iznimno je moguće predgrijavanje ulazne smjese),
- *mogućnost pucanja keramičke monolitne strukture* u uvjetima iznenadnih i velikih promjena temperature,
- *osnovna izvedba monolitnih katalizatora je složenija i skuplja* u odnosu na uobičajene izvedbe katalizatora

Usporedba metalnih i keramičkih monolita

- postojanje vrlo tankih stijenki metalnih monolita (0,04-0,05 mm) ⇒ *znatno veća geometrijska površina*,
- uz jednaku debljinu katalitičkog sloja (u odnosu na keramički monolit) ⇒ *znatno manji pad tlaka* (zbog veće poroznosti uslijed znatno tanje stijenke metalnog monolita),
- *veća toplinska vodljivost metala* omogućava brže postizanje radne temperature (hladni start),
- *bolje mehaničke značajke*,
- *malen ukupni volumen i masa*,
- *veća mogućnost mijenjanja osnovnih oblika i veličina kanala*, konusna konfiguracija monolita, mogućnost dodatnih strukturiranja unutar kanala, izvedba metalnih monolita sa tzv. «pasivnim kanalima» ⇒ *poboljšanje turbulencije i bolji prijenos tvari i topline*

- **Zaštita okoliša** (pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila i motornih vozila, selektivna katalitička redukcija NO_x , razgradnja VOC, katalitičko izgaranje goriva i dr.)
- **U kemijskoj industriji** (komercijalna proizvodnja H_2O_2 katalitičkim hidriranjem antrakinona do odgovarajućeg hidrokinona na $\text{Pd}(\text{SiO}_2)$)
- **Potencijalna primjena - zamjena za višefazne reaktore**
hidriranje u tekućoj fazi, oksidacija org. spojeva u vodenim otopinama, biokemijski procesi ...

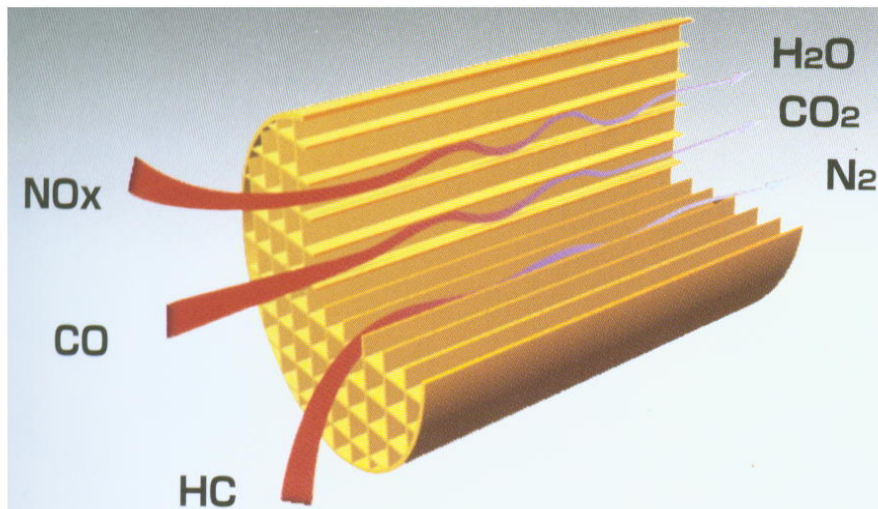
R. M. Heck et al., *Chem. Eng. J.*, 82 (2001) 149., F. Kapteijn et al., *Catal. Today* 66 (2001) 133; F. Kapteijn et al., *CATTECH* 3 (1999) 24.

SMANJENJE EMISIJA IZ POKRETNIH IZVORA

Pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila

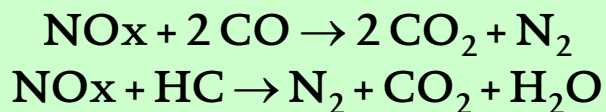
⇒ tzv. katalizatori s trostrukim djelovanjem

Bezolovni benzin ili nafta kao pogonsko gorivo
Izgaranje u uvjetima male konc. kisika (< 5 % O₂)



SASTAV KATALIZATORA:

- Keramički ili metalni monolitni nosač
- Al₂O₃ (CeO₂, Ni, promotori, itd.)
- Pt, Pd, Rh



NSCR NO_x



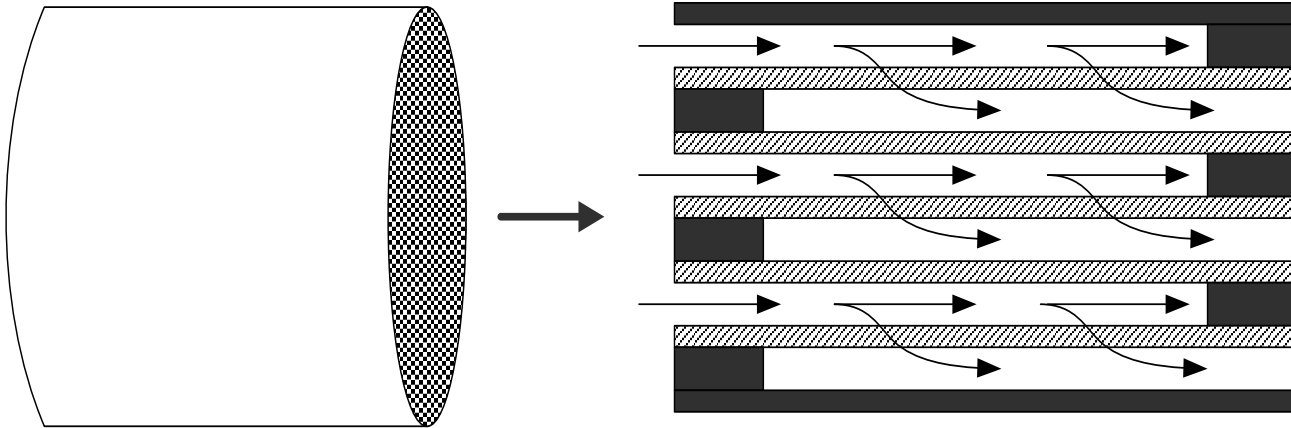
Rješavanje problema emisija pri hladnom startu motora

Emitec – sustav za obradu sastoji se iz dva dijela:

- a) metalni monolitni predgrijač (EHC)
- b) osnovni monolitni katalizator

Pročišćavanje ispušnih plinova iz dizel motora

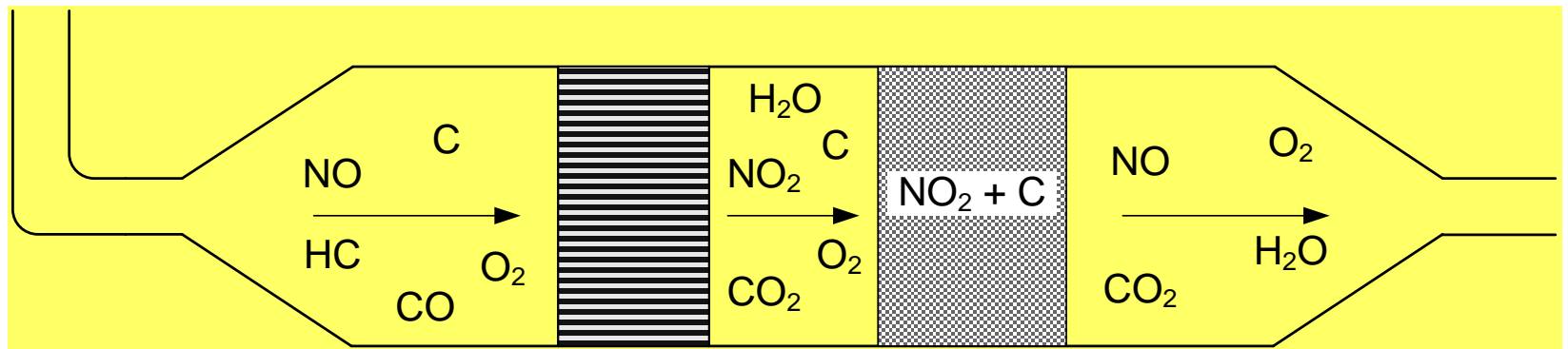
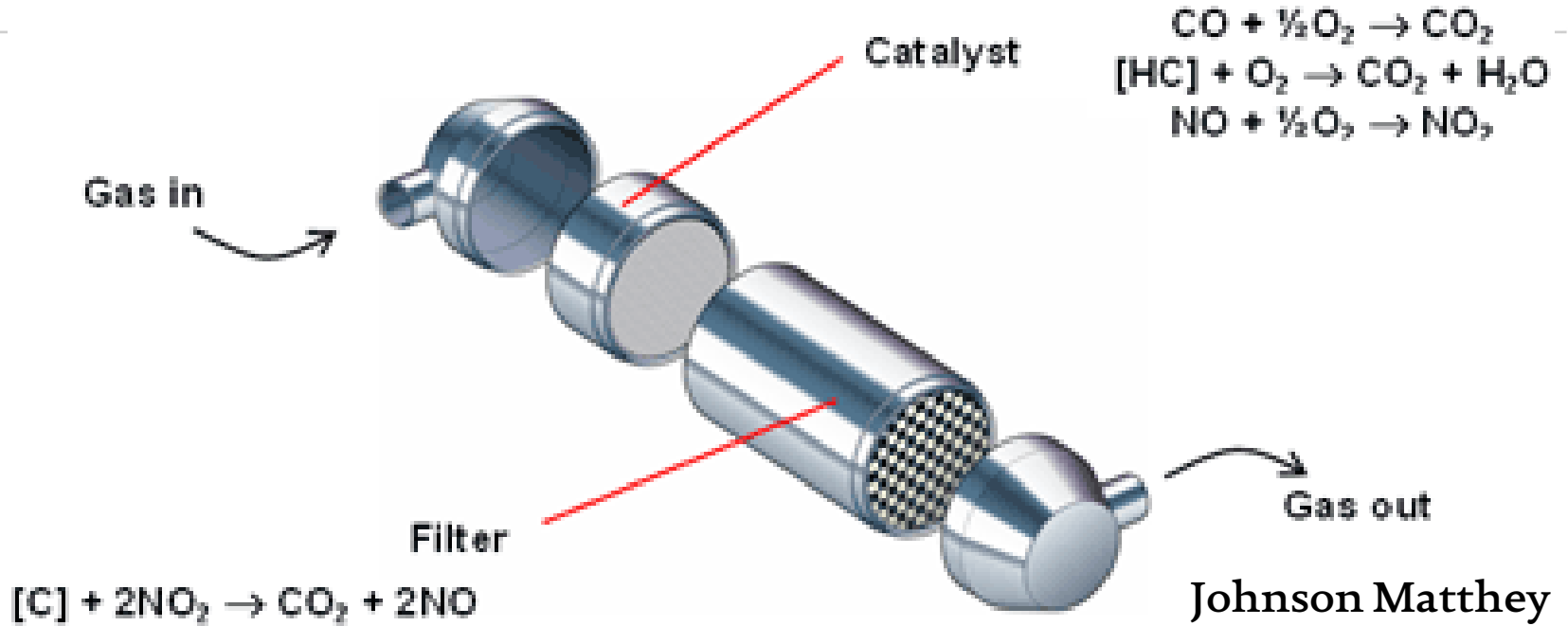
✓ *znatne količine krutih čestica, suvišak kisika* ⇒ *problem NO_x*



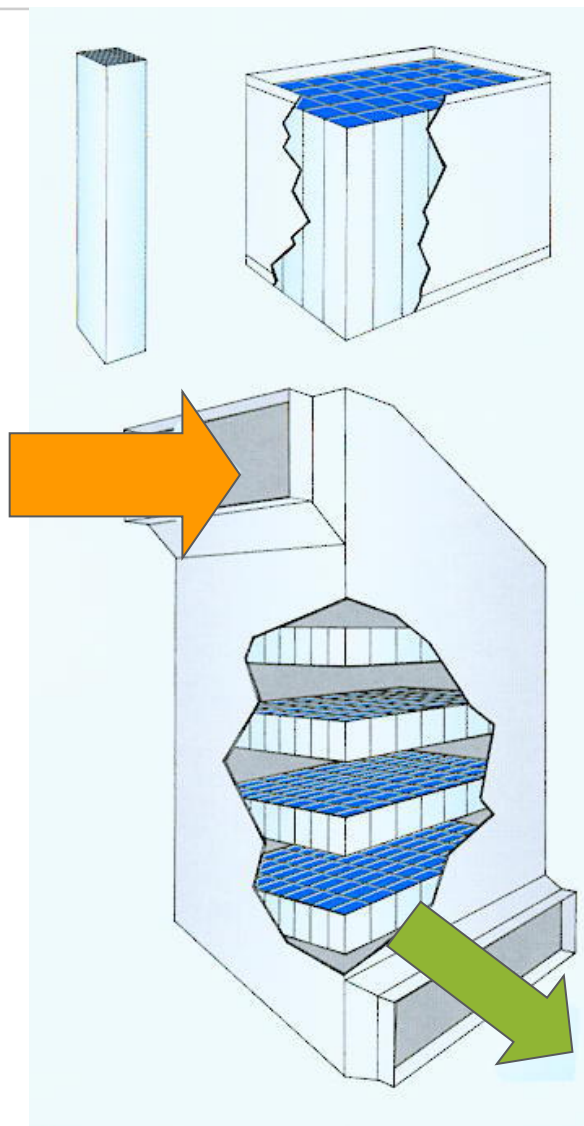
Osnovni princip rada:

krute čestice se nakupljaju na stijenkama filtera
i periodički se uklanjaju primjenom odgovarajuće metode regeneracije

Filtar s kontinuiranom regeneracijom



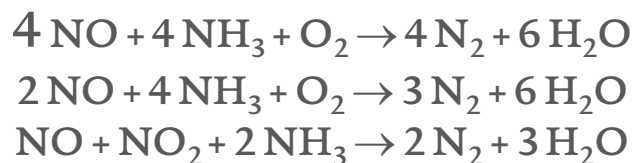
SMANJENJE EMISIJA IZ NEPOKRETNIH IZVORA - Selektivna katalitička redukcija (SCR) NO_x



V₂O₅(-WO₃)-TiO₂, Pt, zeoliti/keram.
ili met. monolitna struktura

T: 423-723 K
omjer NH₃/NO_x
suvišak kisika

promjeri kanala: 3-8,5 mm
debljina stijenki: 0,7-1,5 mm
dužina: 1000-1300 mm

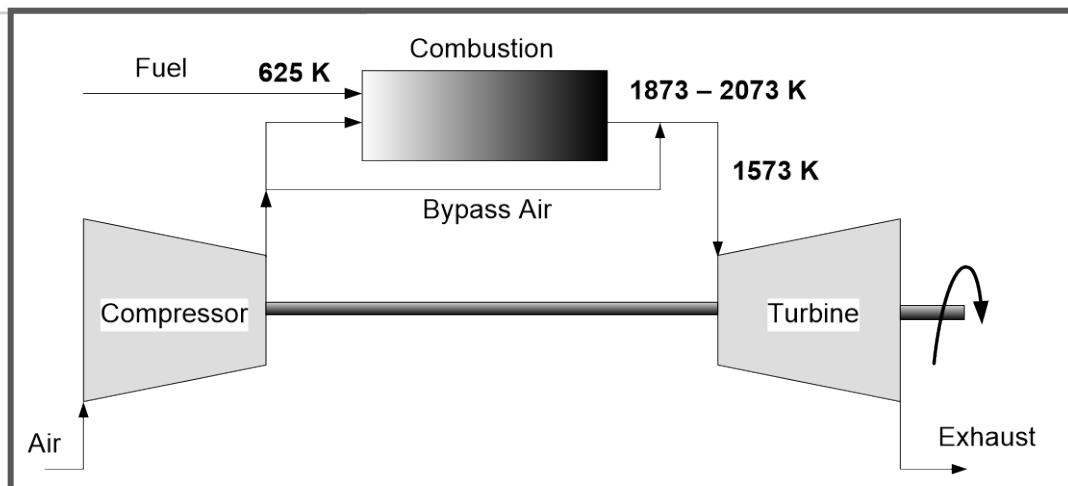


- utjecaj NH₃ na konstrukcijski materijal uređaja
- dostupnost NH₃ (ili uree)
- emisija neizreagiranog NH₃ u okoliš
- pad aktivnosti katalizatora uslijed nastajanja sulfatnih soli
- visoki troškovi katalizatora i sustava za monitoring
- odlaganje potrošenih katalizatora

Novija istraživanja u području SCR NO_x

⇒ primjena HC ili dizel goriva kao reducensa

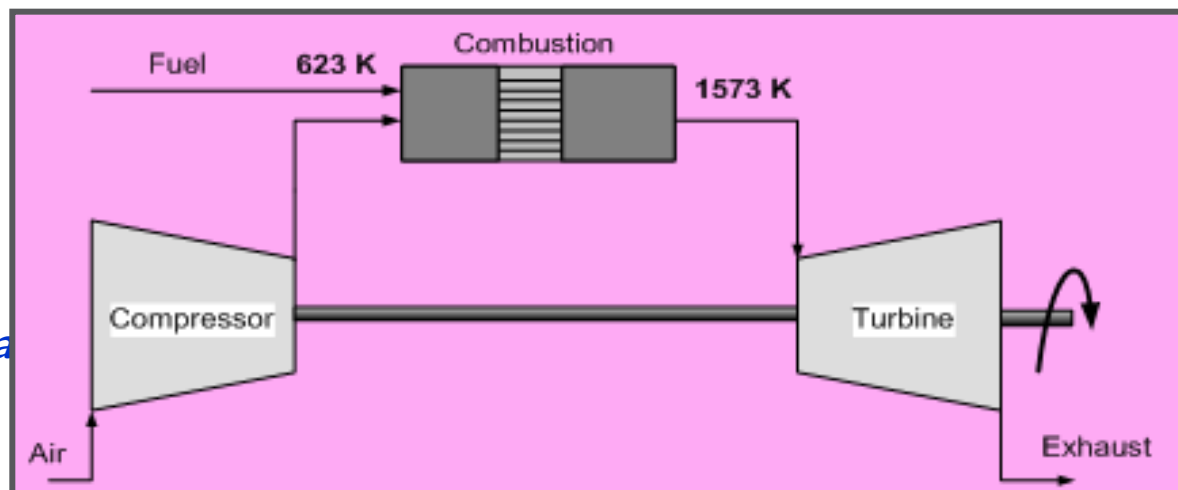
Katalitičko izgaranje goriva u plinskim turbinama



A) NEKATALITIČKO

B) KATALITIČKO

Prva komercijalna primjena 2002.



Katalitički aktivna komponenta - vezano uz katalitičko izgaranje goriva

- plemeniti metali (Pt, Pd),
 - oksidi prijelaznih metala,
 - složeni oksidi (spinel-oksidi tipa AB_2O_4 , npr. $MgAl_2O_4$; perovskiti-oksidi tipa ABO_3 , npr. $LaCoO_3$ i dr.)
 - heksaaluminati i supstituirani heksaaluminati ($BaO \cdot 6Al_2O_3$ i dr.)
- ⇒ problem stabilnosti i vijeka trajanja pri povišenim temperaturama

Djelomično rješavanje problema:

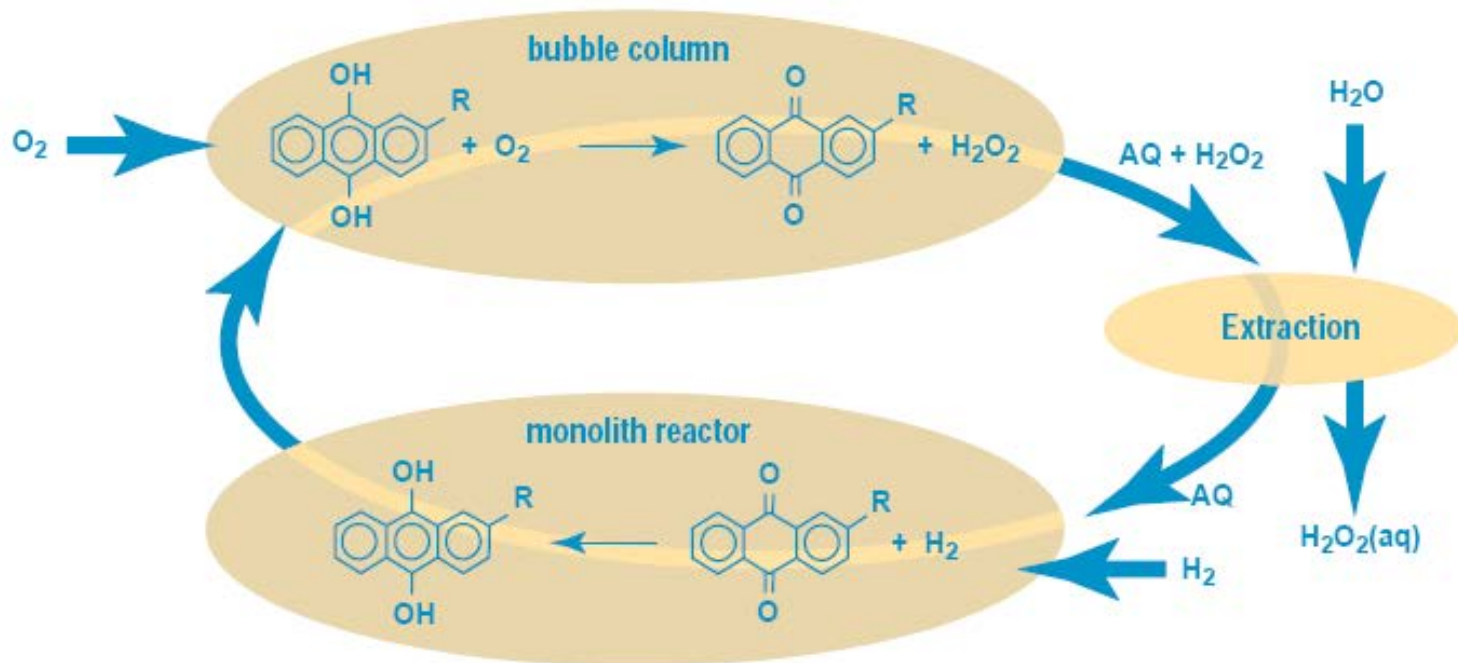
primjena tzv. hibridnih sustava izgaranja i različitih izvedbi komora za izgaranje, koje omogućavaju kontrolirano dodavanje sekundarnog goriva i/ili zraka i sl.

M.F.M. Zwinkels i sur., Catalytic Fuel Combustion in Honeycomb Monolith Reactors, u A. Cybulski, J.A. Moulijn (uredn.), Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker, New York, 1998, str. 149-177.;

P.O. Thevenin i sur., CATTECH 7 (2003) 10.

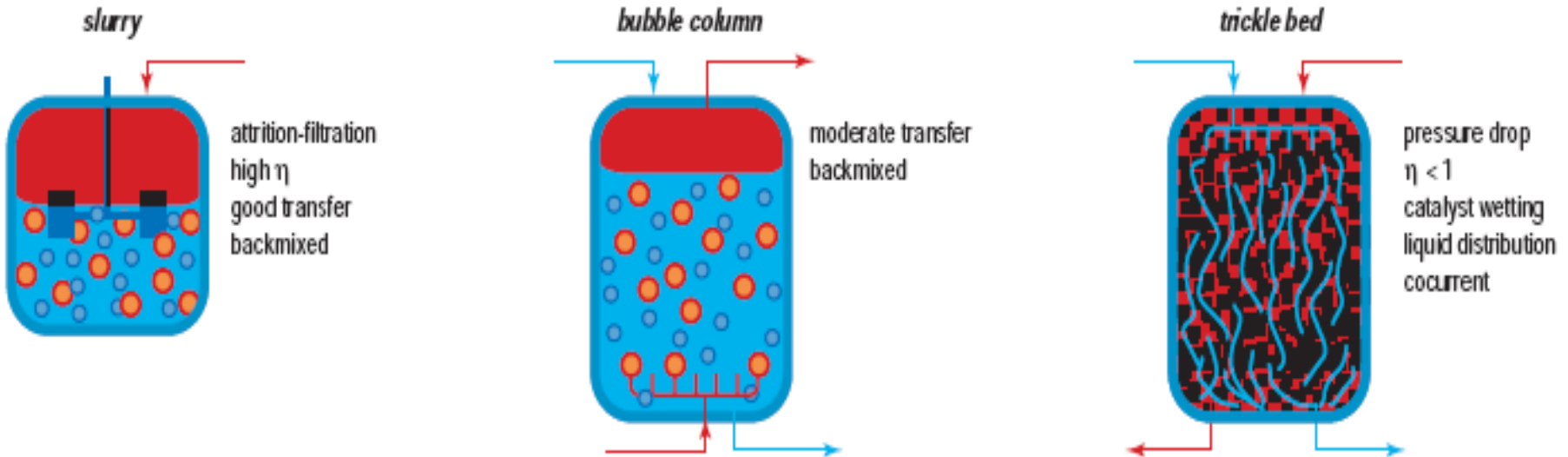
- Katalitičkim hidriranjem antrakinona do odgovarajućeg hidrokinona na $Pd(SiO_2)$ katalizatoru

the Anthraquinone process



Problemi pri provođenju heterogenih katalitičkih procesa u tradicionalnim izvedbama reaktora

Typical G-L-S reactors

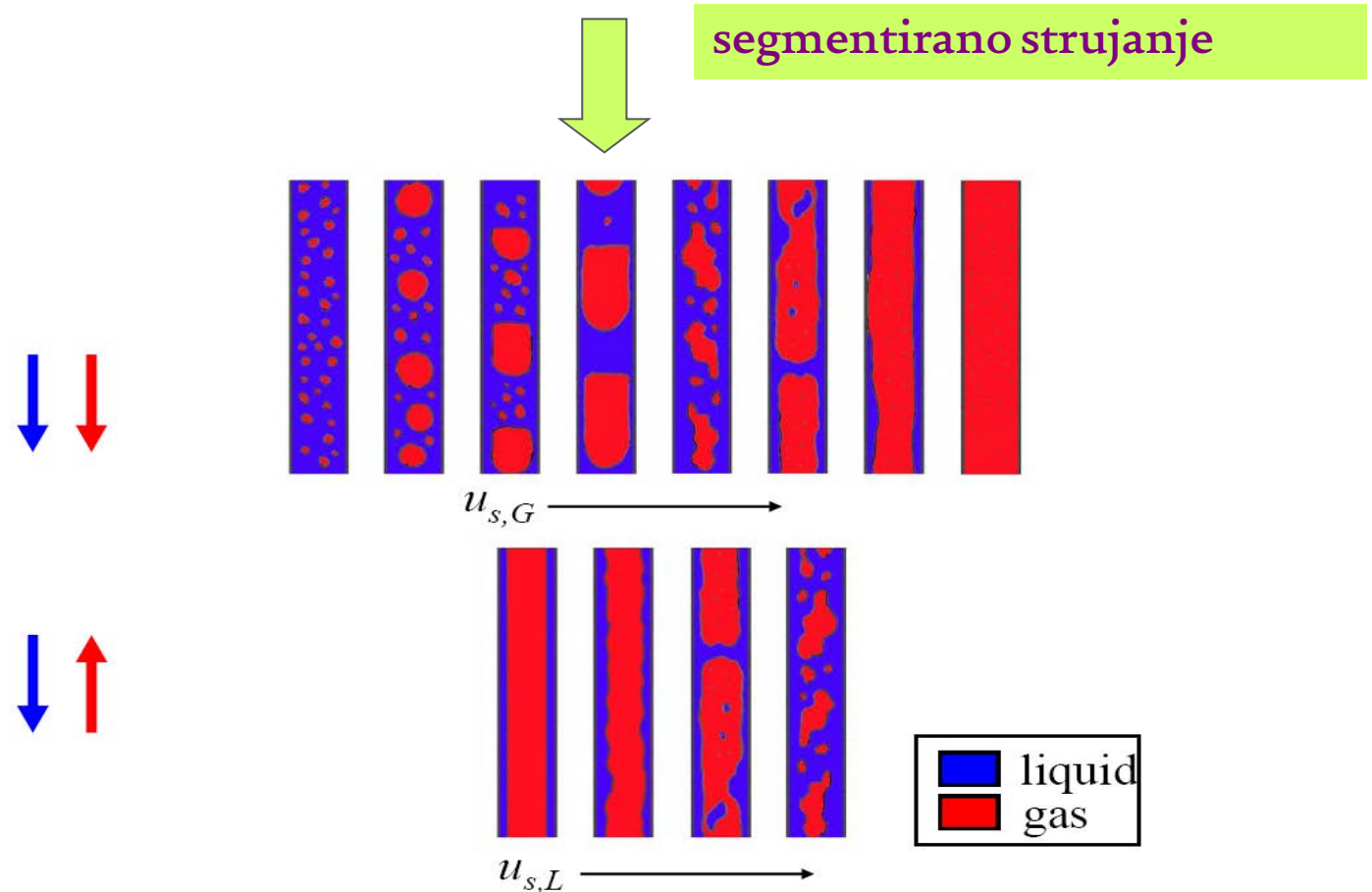


F. Kapteijn i sur., *CATTECH*3(1) (1999) 24.

Potencijalna primjena monolita u višefaznim sustavima G-L-S, L-L-S, G-L-L-S?

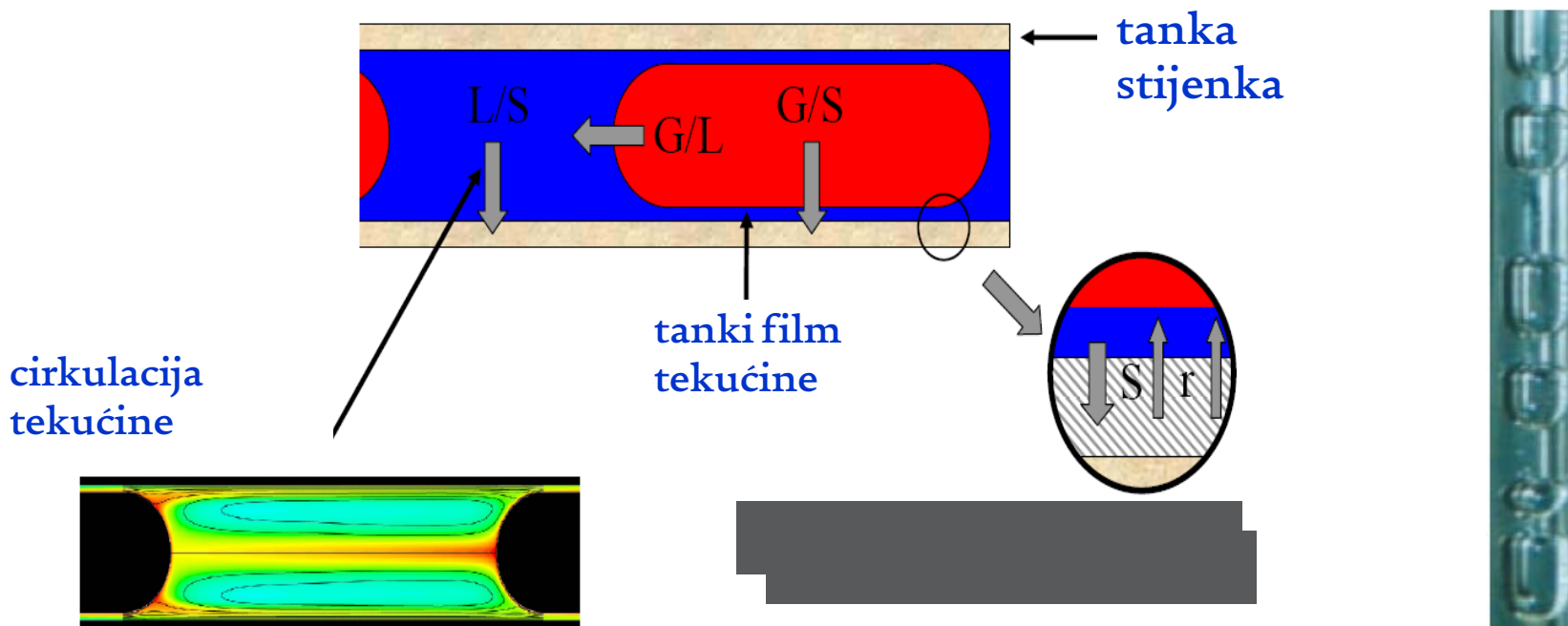
Potencijalna primjena u višefaznim sustavima G-L-S

- zavisno o načinu prolaza plina i/ili tekućine kroz monolitni reaktor \Rightarrow istostrujni i protustrujni način rada



Istostrujni način rada segmentirano ili Taylorovo strujanje

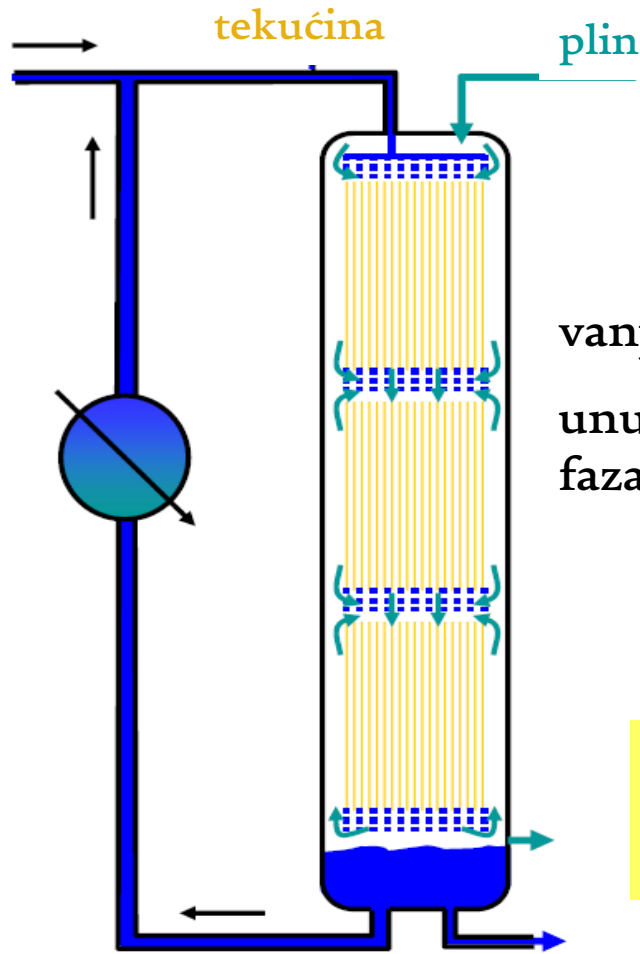
- segmenti tekućine međusobno razdvojeni segmentima (mjehurićima) plina



Pretpostavka:
idealno miješanje tekućine

Kreutzer et al., *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6015.;
Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 5895.

Potencijalne primjene monolitnih reaktora - istostrujni monolitni reaktor



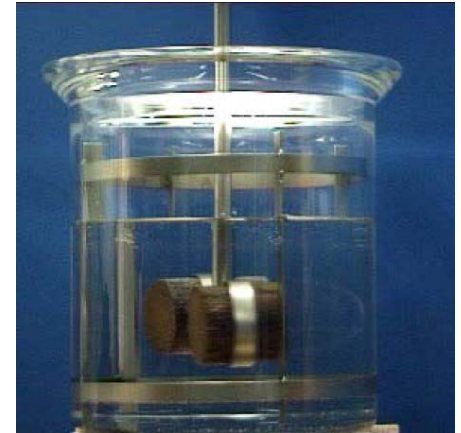
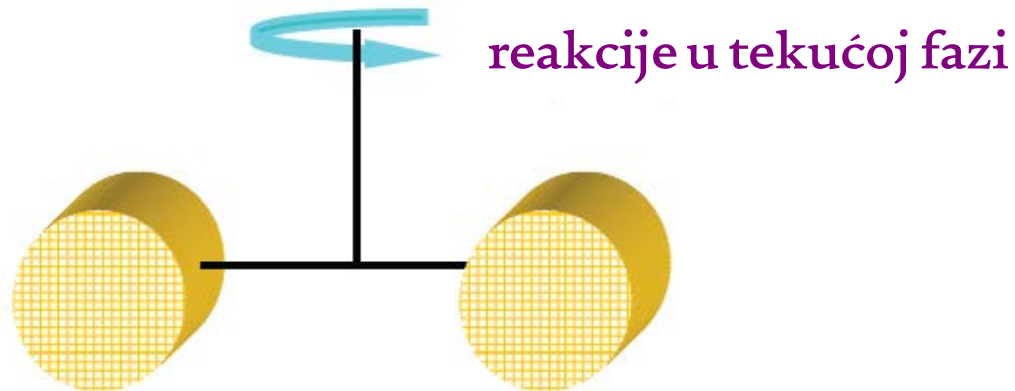
vanjsko recikliranje – tekuća faza

unutarnje recikliranje – plinska faza

egzotermne reakcije

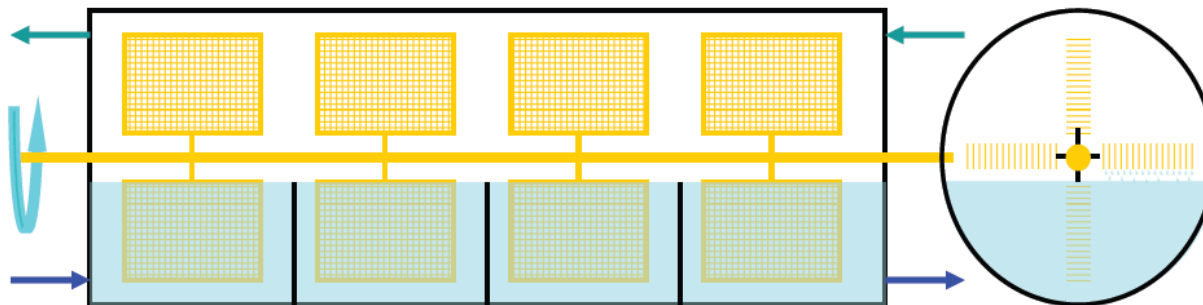
velike brzine – male konverzije

- vodoravna izvedba

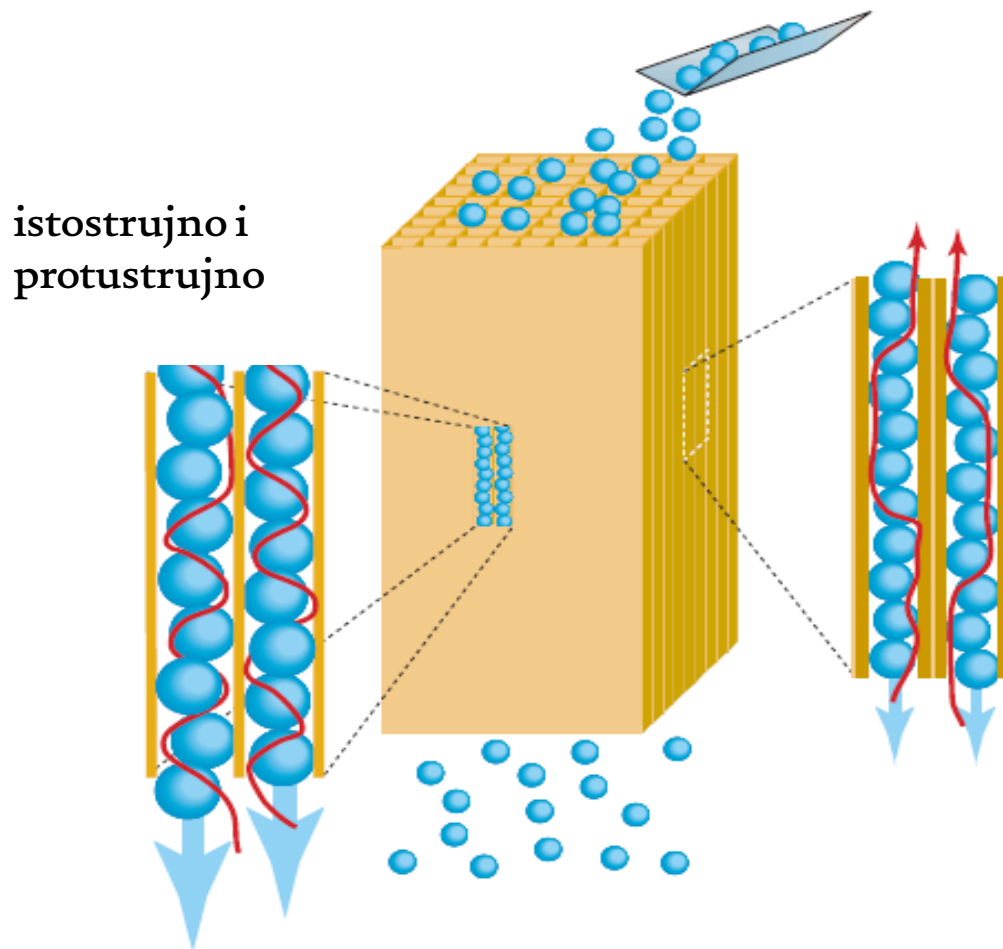


razgradnja H_2O_2 u rotirajućem monolitnom reaktoru

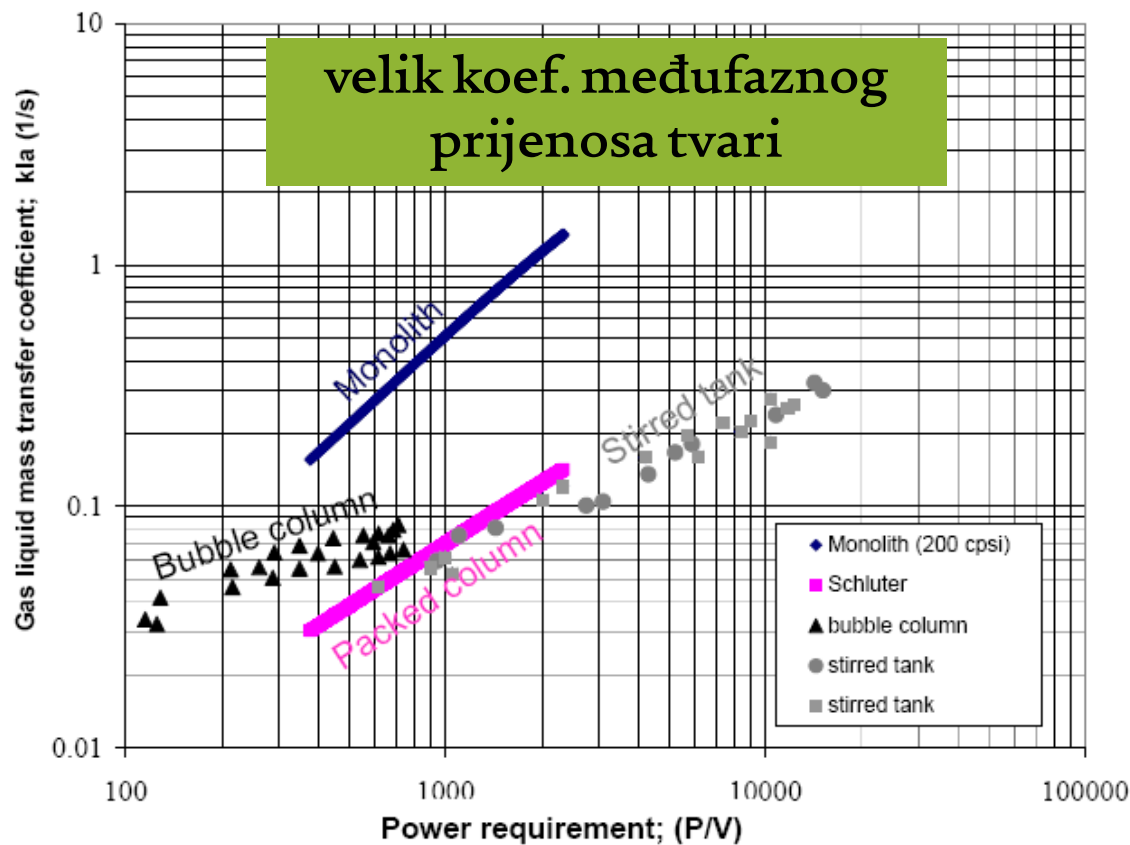
- okomita izvedba



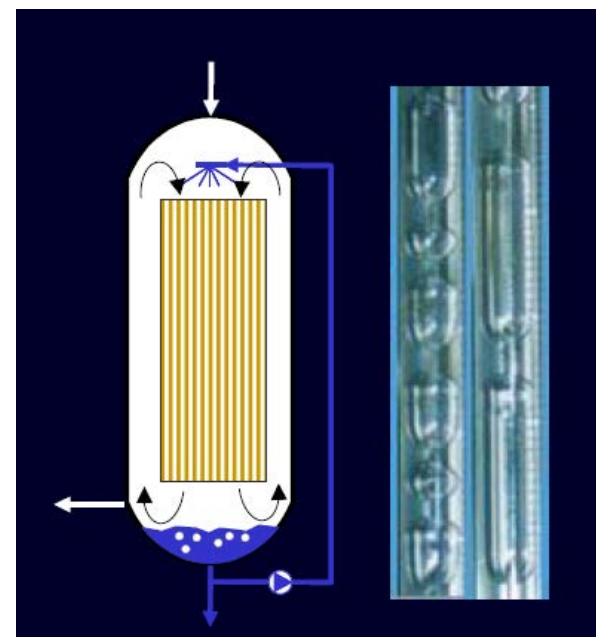
Potencijalne primjene monolitnih reaktora - reaktor s pokretnim slojem



Potencijalna primjena u biotehnologiji



malen pad tlaka



Procesi koji se trenutno izučavaju vezano uz primjenu monolitnih katalizatora

<i>Reaction</i>		<i>Catalyst</i>	<i>system</i>	<i>Operation mode</i>
<i>Hydrogenation</i>	Benzaldehyde	Ni/Al ₂ O ₃ , Pt/C	GLS	batch - mixed, continuous - cocurrent
	Cinammaldehyde	Pt/C, Ir/C	GLS	batch - mixed
	γ-Butyrolactone	Ni/Al ₂ O ₃	GLS	continuous - cocurrent and countercurrent
	Styrene/octene	Ni/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃	GLS	continuous - cocurrent
	α-Methylstyrene	Ni/Al ₂ O ₃	GLS	batch - mixed, continuous - cocurrent and countercurrent
	Benzene	Ru	GLLS	batch - mixed, continuous - cocurrent and countercurrent
	Xylose	Pd/Al ₂ O ₃	GLS	batch - mixed
<i>Oxidation</i>	Formic acid	Pt/C	GLS	
	Cyclohexanon	Pt/C	GLS	batch - mixed
	Soot	Molten salts	GSLs	continuous - cocurrent
<i>Decomposition</i>	N ₂ O	Zeolites, mixed oxides	GS	continuous
	H ₂ O ₂	(Mixed) oxides	LS	batch - mixed
<i>Organic reactions</i>	Alkylation	Resin, zeolites	(G)LS	batch - mixed
	Acylation	Resin, zeolites	(G)LS	batch - mixed
	Etherification	Resin, zeolites	GLS	batch - mixed, continuous - cocurrent and countercurrent
	Esterification	Resin, zeolites	GLS	batch - mixed, continuous - cocurrent and countercurrent
<i>other</i>	H ₂ S → S	biomass	GLS	continuous - cocurrent
	Adsorption	C, zeolites	GSS	continuous - rotating, continuous - countercurrent

Observed reaction rates in hydrogenation of α -methylstyrene

in a monolith reactor and a trickle bed reactor at 10 bar H_2 , 373 K, 10% solution in toluene

Reactor type	Monolith reactor	Trickle bed reactor
<i>Catalyst</i>	~1 wt.% Ni/10 wt.% Al_2O_3 /cordierite (400 cpsi) 10 mm \varnothing x 2.0 m	~6 wt.% Ni/ Al_2O_3 1.7 mm \varnothing extrudates 47 mm \varnothing x 0.25 m
<i>Bed volume</i>	157 ml	433 ml
<i>Observed rate basis</i>		
mol. s^{-1} .m $^{-3}$ unit bed volume	5.3	2.9
mol. s^{-1} .m $^{-2}$ unit external area	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
mol. s^{-1} .g $^{-1}$ unit catalyst mass	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$
mol. s^{-1} .g $^{-1}$ unit nickel mass	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$

Modeliranje monolitnih reaktora

Rad monolitnog reaktora je složena funkcija:

- *Izvedbenih parametara reaktora* (geometrija kanala, dužina i promjer kanala, debljina stijenki kanala i dr.)
- *Radnih uvjeta* (temperatura, koncentracije i sl.)
- *Značajki katalizatora* (broj aktivnih centara, debljina katalitičkog sloja i sl.)
- *Značajki reakcijske smjese*

Složenost modela zavisi od:

- Pojednostavljena korištenih pri njihovom izvođenju
- Broja prisutnih faza
- Broja prostornih dimenzija
- Opisa strujanja reakcijske smjese kroz kanale
- Detalja vezanih uz procese prijenosa
- Brzine kemijske reakcije itd.

Osnovni pristup modeliranju monolitnih reaktora

- Početi sa što jednostavnijim modelom
- Prihvatljivost modela nije samo rezultat dobrog slaganja eksperimentalnih i teorijskih rezultata; mnogo važnija je mogućnost predviđanja ponašanja sustava u različitim uvjetima
- Dobri rezultati mogu se dobiti ako model dobro opisuje sustav, odnosno ako se zasniva na fizičkoj slici procesa
- Modeli se koriste da bi se odredili optimalni uvjeti provedbe procesa te da bi se odredili ključni parametri izvedbe eksperimentalnog sustava

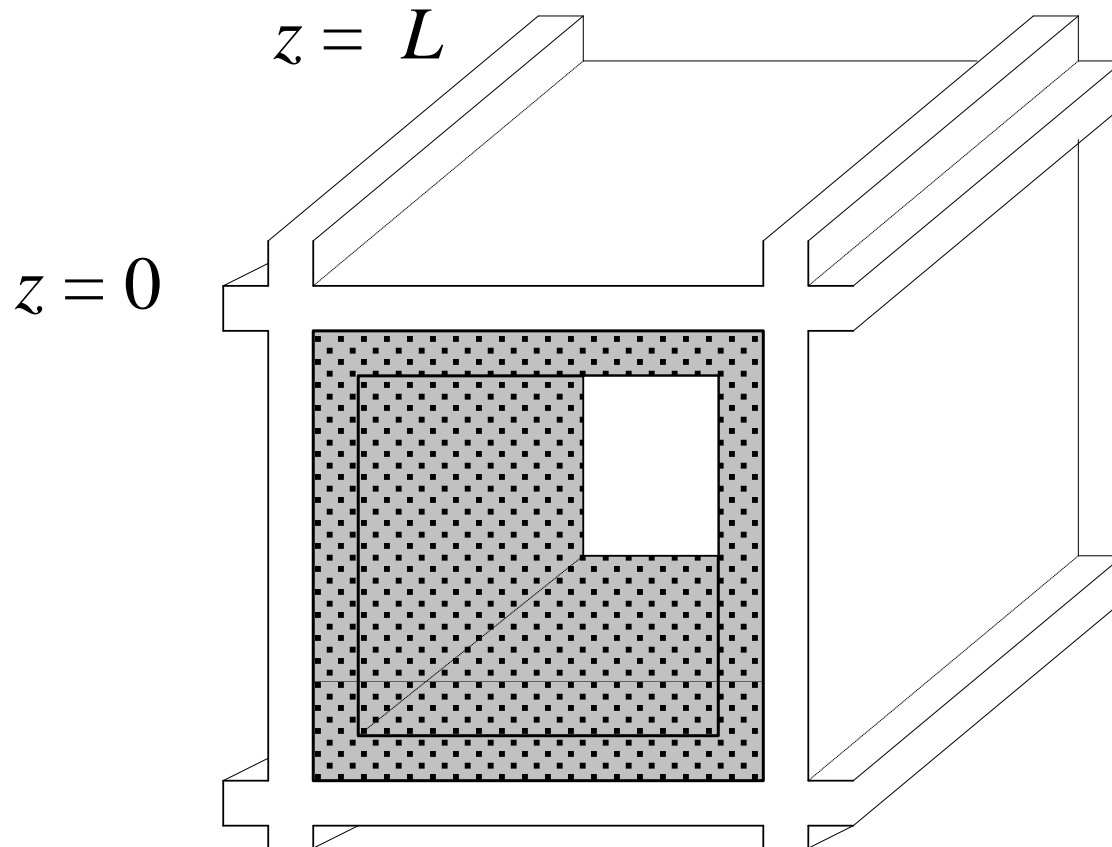
Što uzeti u obzir pri izboru modela?

- način prijenosa tvari do i kroz katalitički sloj
- način strujanja reakcijske smjese kroz kanale
- stacionarnost ili nestacionarnost rada
- toplinski učinak reakcije
- geometrija kanala monolitnog katalizatora
- pad tlaka kroz kanale monolita
- kinetički model reakcije
- poznavanje potrebnih parametara

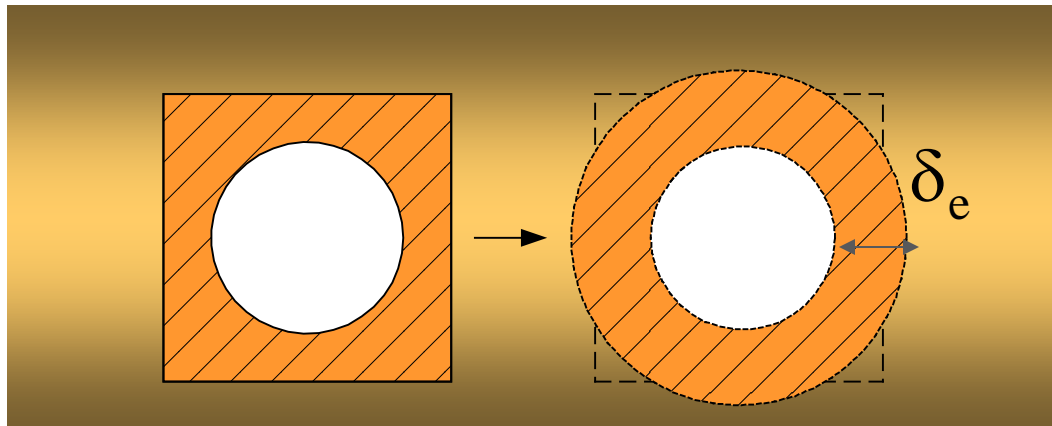
Modeli se mogu podijeliti s obzirom na:

- Područje primjene
- Potrebnu razinu složenosti s obzirom na traženu točnost i dostupne eksp. podatke
- Zadani kriterij za ocjenu prihvatljivosti modela

Pojednostavljenje - jedan kanalić

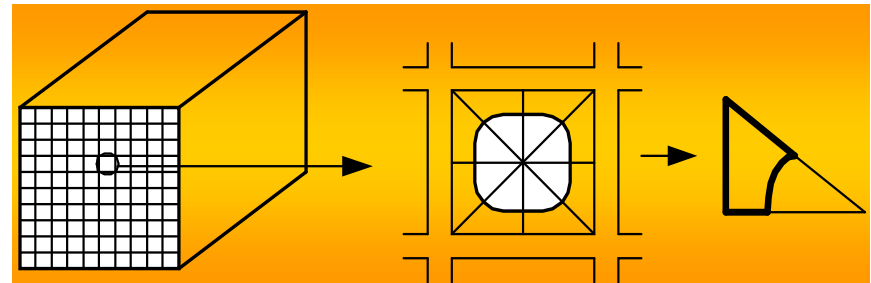


Pojednostavljenje - geometrija kanala



$$\delta_e = \frac{d_h}{\sqrt{\pi}} - r_{ch}$$

- primjena koncepta ekvivalentne debljine katalitičkog sloja



JEDNODIMENZIJSKI (1D) HETEROGENI MODEL

A1. Pretpostavke:

- idealno strujanje
- izotermni uvjeti
- prijenos tvari međufaznom difuzijom
- reakcija na površini katalizatora

BILANCA MNOŽINE TVARI U FLUIDU:

$$u \frac{dC_A}{dz} = k_m \cdot a \cdot (C_A^f - C_A^s)$$

$$k_m \cdot a \cdot (C_A^f - C_A^s) = r_A(C_A^s)$$

Početni uvjet:

$$z = 0; C_A^f = C_A^s = C_{A,0}$$

u linearna brzina (m s^{-1})

k_m koeficijent prijenosa tvari (m s^{-1})

a specifična površina ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)

C_A^f koncentracija reaktanata u plinskoj fazi (mol dm^{-3})

C_A^s koncentracija reaktanata na površini katalizatora (mol dm^{-3})

z prostorna koordinata (dužina monolita) (m)

r_A ukupna brzina reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

- laminarno strujanje, $u=f(r)$
- izotermni uvjeti
- prijenos tvari međufaznom difuzijom
- reakcija na površini katalizatora

$$u(r) = 2\bar{u} \left[1 - \left(\frac{r}{r_{ch}} \right)^2 \right]$$



DVODIMENZIJSKI (2D) HETEROGENI MODEL

B1. Pretpostavke

- idealno strujanje
- izotermni uvjeti
- koncentracija u fluidu ista je po radijalnom presjeku
- prijenos tvari međufaznom difuzijom
- unutarfazna difuzija i kemijska reakcija u katalitičkom sloju

BILANCA MNOŽINE TVARI U FLUIDU:

$$u \frac{dC_A^f}{dz} = k_m \cdot a (C_A^f - C_A^s)$$

BILANCA MNOŽINE TVARI U KATALITIČKOM SLOJU:

$$D_e \left(\frac{d^2 C_A^s}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A^s}{dr} \right) - r_A = 0$$

D_e – koeficijent djelotvorne difuzije u kat. sloju
($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

Početni i rubni uvjeti:

$$z = 0, \quad C_A^f = C_{A0}$$

$$r = 0, \quad D_e \frac{dC_A^s}{dr} = -k_m \cdot (C_A^f - C_A^s)$$

$$r = r_{ch}, \quad \frac{dC_A^s}{dr} = 0$$

- idealno strujanje
- izotermni uvjeti
- koncentracija u fluidu mijenja se u radijalnom smjeru (prijenos radijalnom difuzijom)
- unutarfazna difuzija i kemijska reakcija u katalitičkom sloju

BILANCA MNOŽINE TVARI U FLUIDU ($0 < r < r_{ch}$):

$$u \frac{\partial C_A^f}{\partial z} - D_f \left(\frac{\partial^2 C_A^f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_A^f}{\partial r} \right) = 0$$

D_f – koef. molek. difuzije u fluidu ($m^2 s^{-1}$)

BILANCA MOŽINE TVARI U KATALITIČKOM SLOJU:

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C_A^s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_A^s}{\partial r} \right) - r_A = 0$$

($r_{ch} < r < R$; $R = r_{ch} + d$)

d – debljina kat. sloja

Početni i rubni uvjeti:

$$z = 0$$

$$C_A^f = C_{A0}$$

$$r = 0$$

$$\frac{\partial C_A^f}{\partial r} = 0$$

$$r = r_{ch}$$

$$D_f \cdot \frac{\partial C_A^f}{\partial r} = D_e \cdot \frac{\partial C_A^s}{\partial r}$$

$$r = R$$

$$\frac{\partial C_A^s}{\partial r} = 0$$

DVODIMENZIJSKI (2D) HETEROGENI MODEL

B3.

- laminarno strujanje, $u=f(r)$
- izotermni uvjeti
- prijenos tvari u fluidu difuzijom u radijalnom smjeru
- unutarfazna difuzija i kemijska reakcija u katal. sloju

BILANCA MNOŽINE TVARI U FLUIDU ($0 < r < r_{ch}$):

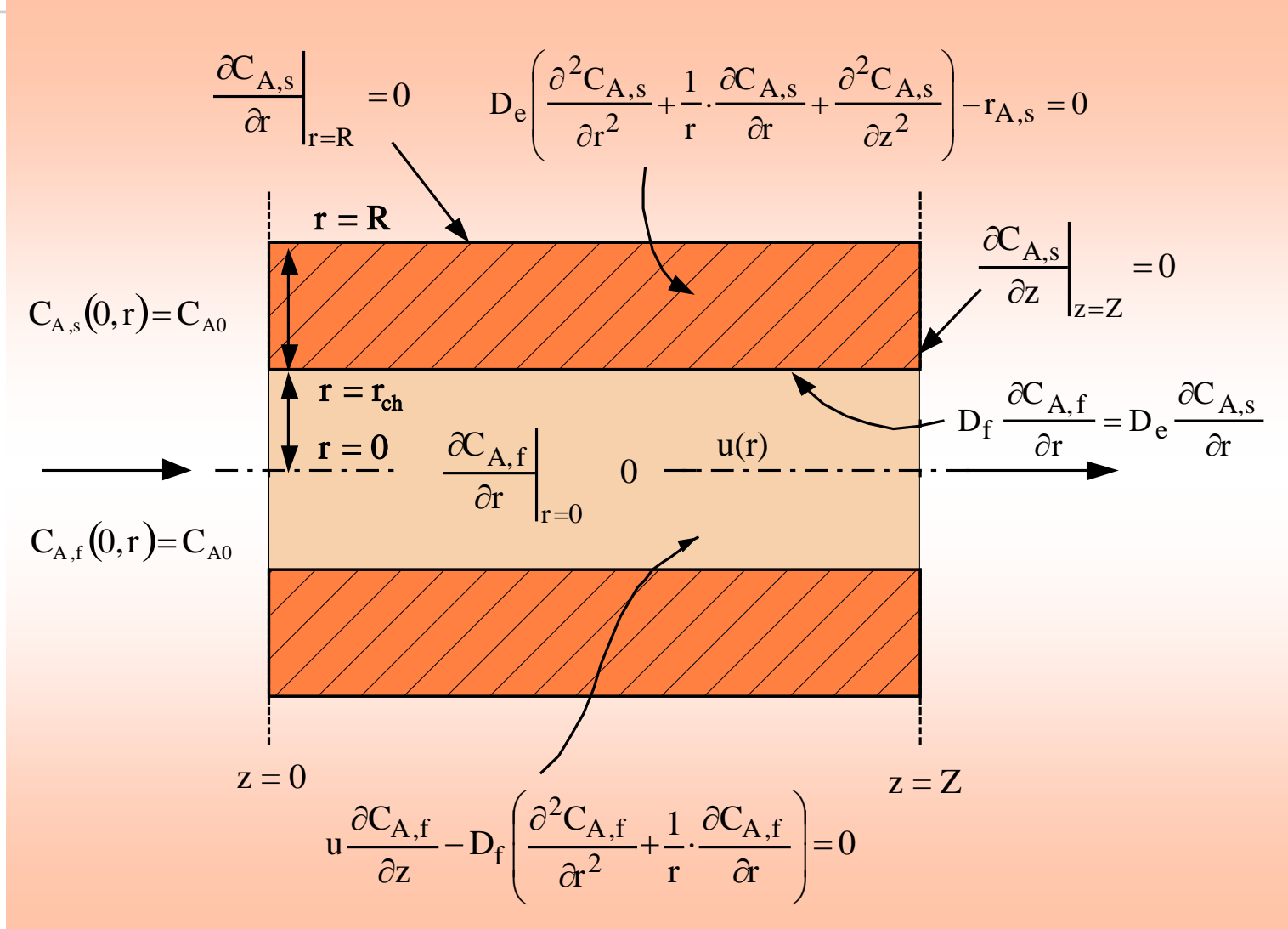
$$u(r) \frac{\partial C_A^f}{\partial z} - D_f \left(\frac{\partial^2 C_A^f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_A^f}{\partial r} \right) = 0$$

BILANCA MOŽINE TVARI U KATALITIČKOM SLOJU:

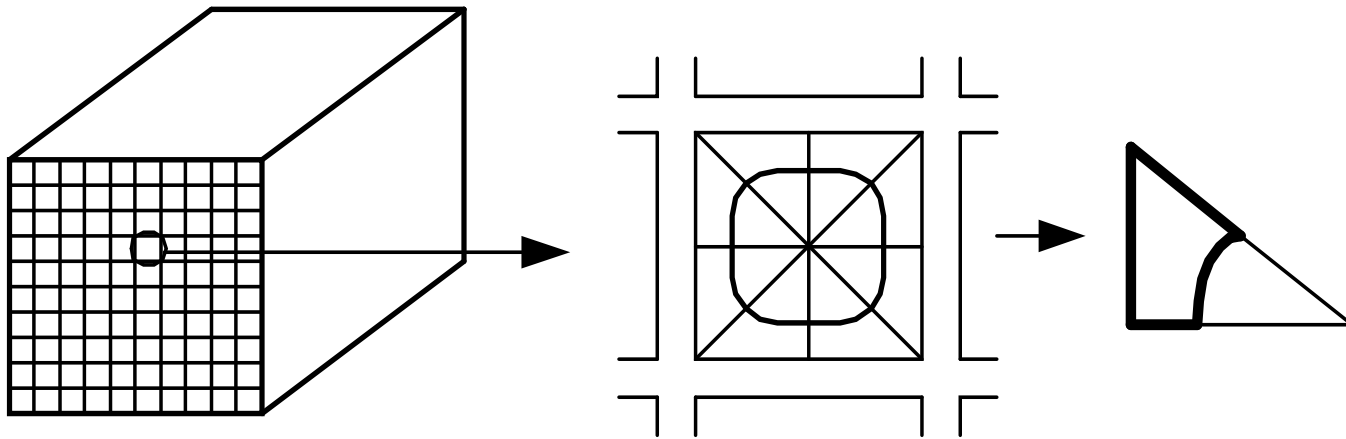
$$D_e \left(\frac{\partial^2 C_A^s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_A^s}{\partial r} \right) - r_A = 0 \quad (r_{ch} < r < R; R = r_{ch} + \delta)$$

Početni i rubni uvjeti isti kao u prethodnom slučaju

2D heterogeni model monolitnog reaktora s rubnim uvjetima uz laminarno strujanje



TRODIMENZIJSKI (3D) HETEROGENI MODELI



KOEFICIJENT PRIJENOSA TVARI, k_m

$$k_m = Sh \cdot \frac{D_m}{d_h}$$

Chilton-Colburn:

$$Sh = f\left(\text{Re}, \text{Sc}, \frac{L}{d_h}\right)$$

Hawthorne (1974):

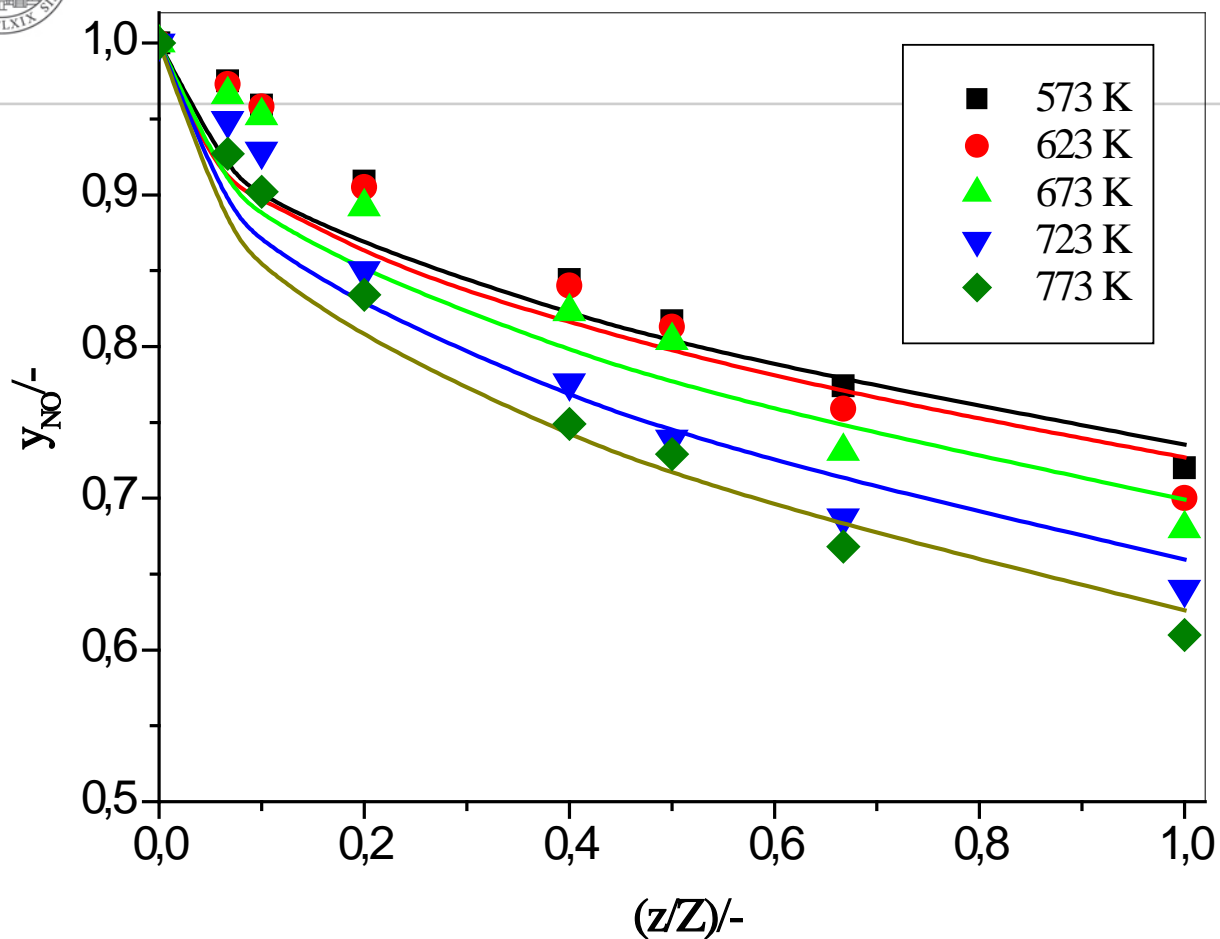
$$Sh = Sh_\infty \left(1 + B \text{Re} \text{Sc} \frac{d_h}{L}\right)^{0.45}$$

$$B = 0,095$$

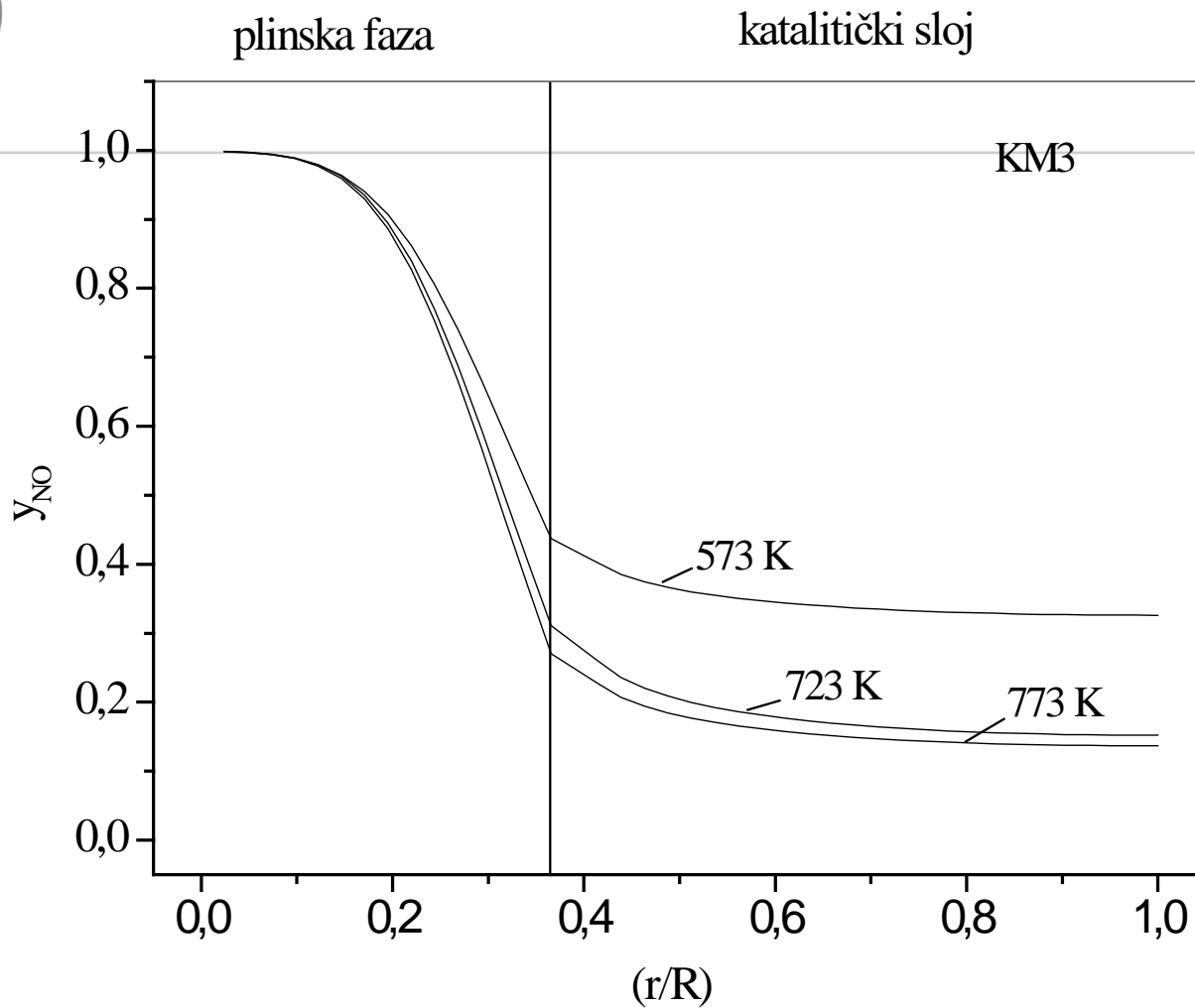
Sh_∞ zavisi od oblika kanala

$$Sh_\infty = 3,657 \text{ (O - presjek kanala)}$$

$$Sh_\infty = 2,976 \text{ (□ - presjek kanala)}$$

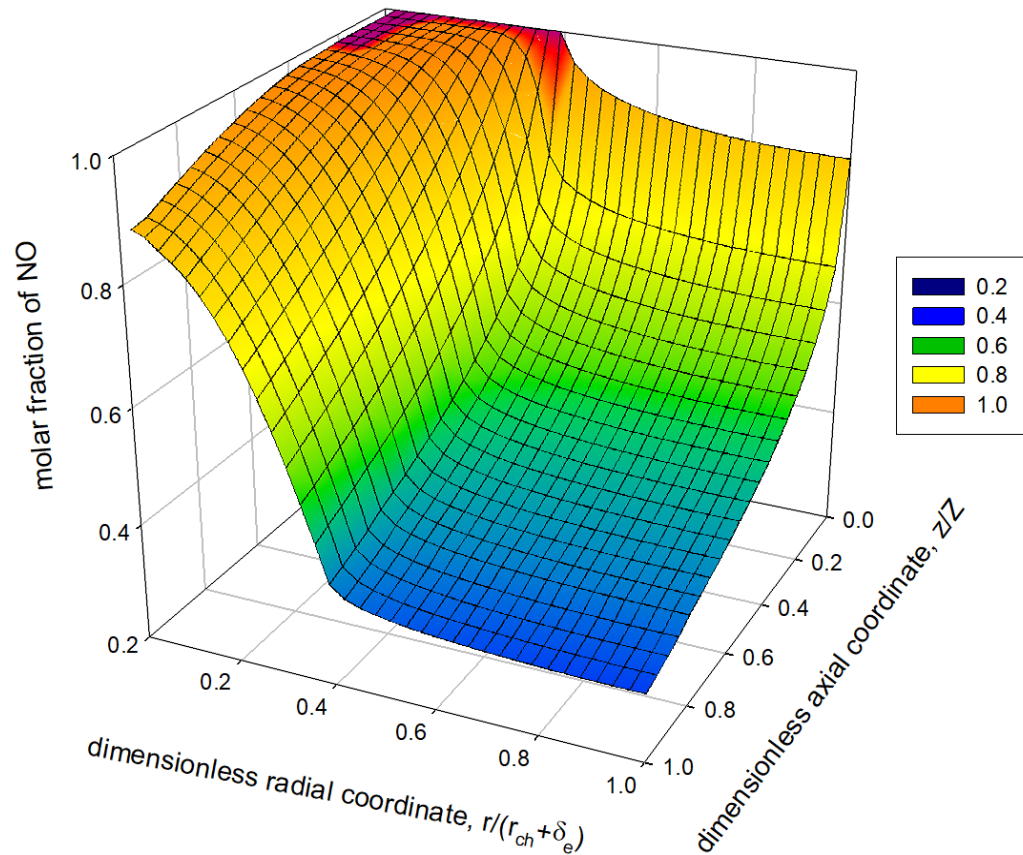


Utjecaj temperature na promjenu molarnog udjela reaktanta (NO) po dužini reaktora (1D heterogeni model)



Simulacija radialnih profila molarnog udjela NO u reaktoru pri različitim temperaturama

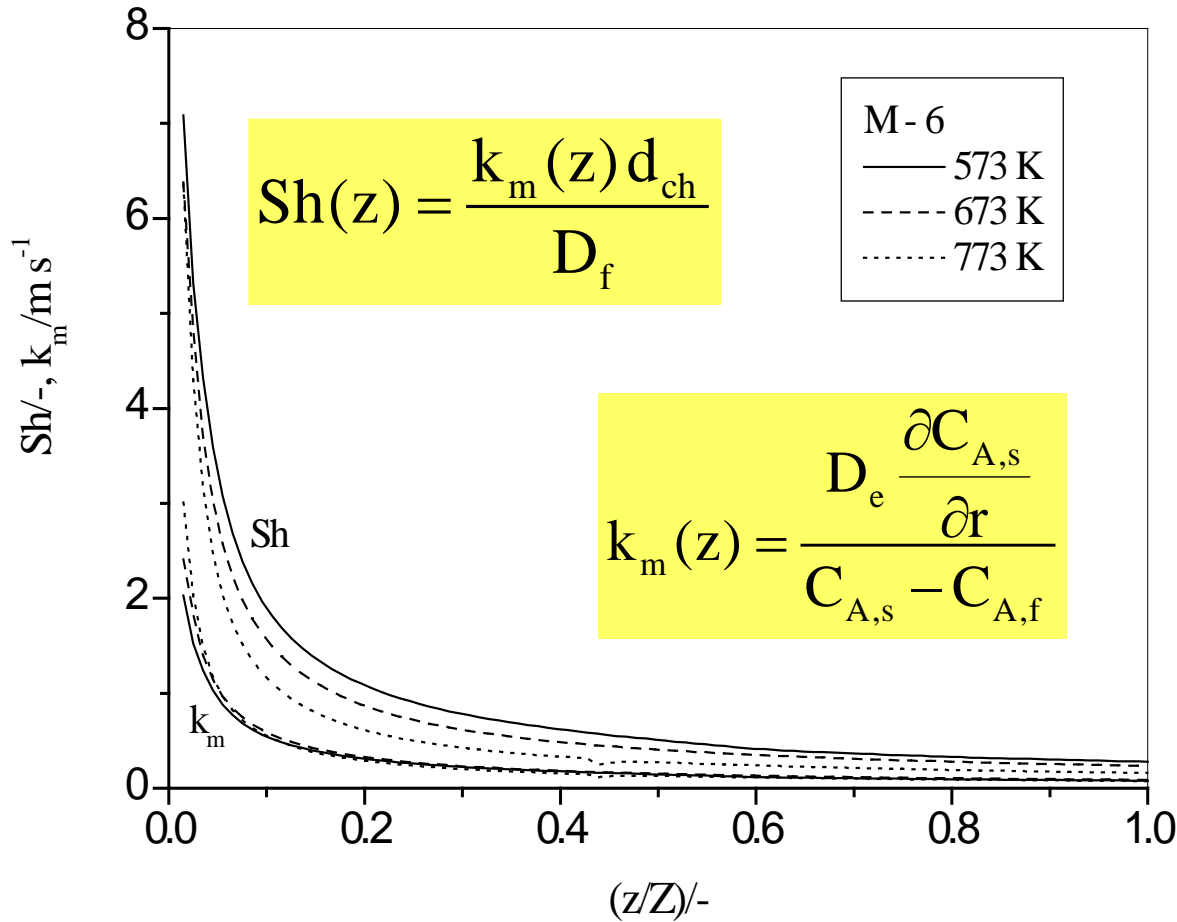
2-D heterogeni model monolitnog reaktora



T= 723 K



2D heterogeni modeli - međufazni prijenos tvari



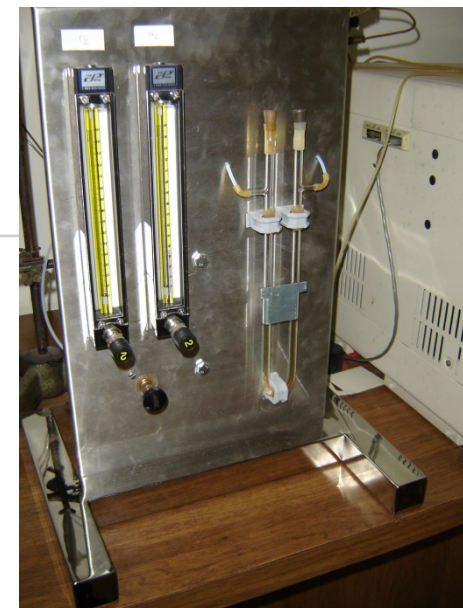
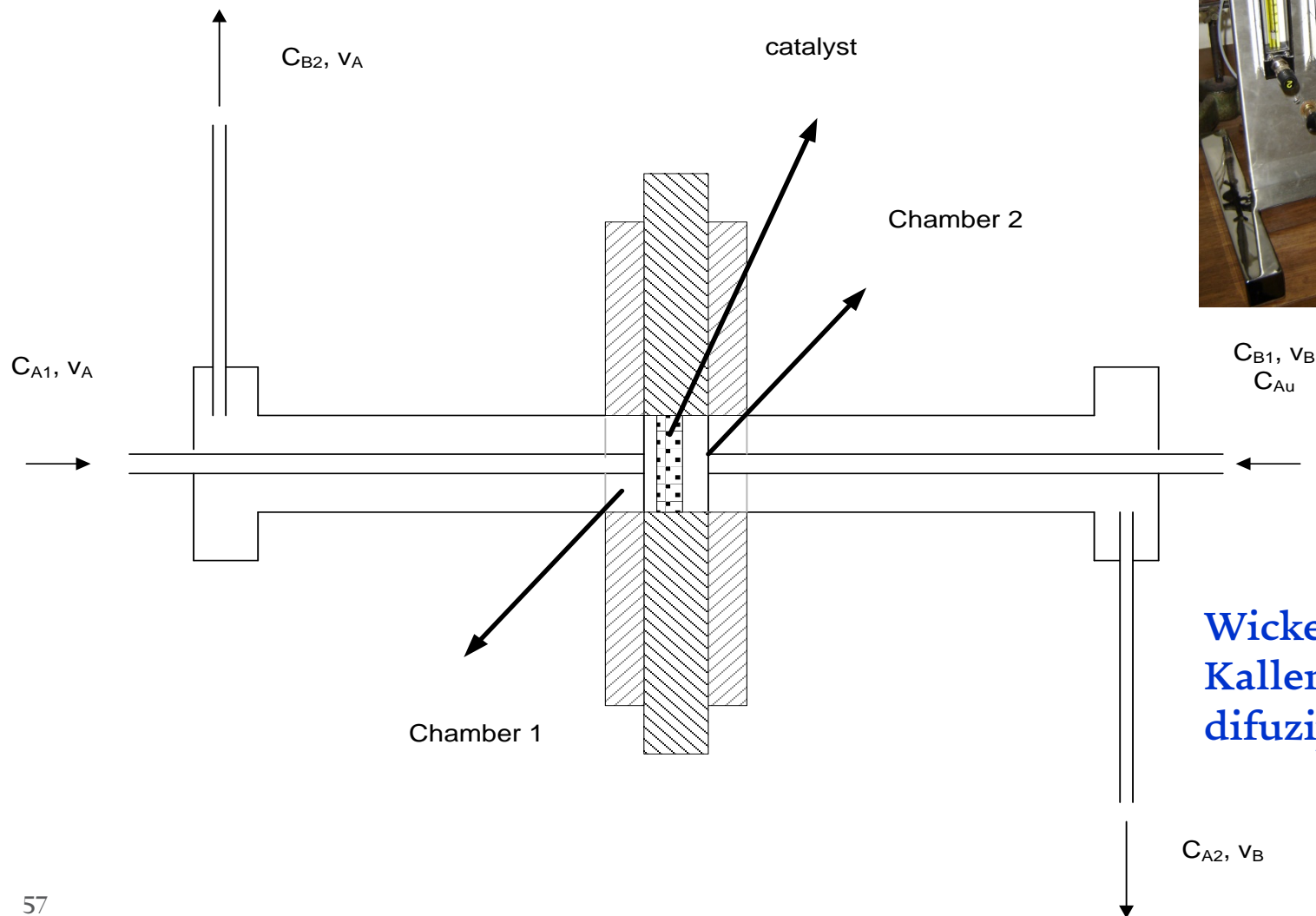
- izračunavanje lokalnih vrijednosti $Sh(z)$ značajki i odgovarajućih koeficijanata prijenosa tvari $k_m(z)$ pomoću rubnog uvjeta

$$D_f \cdot \frac{\partial C_A^f}{\partial r} = D_e \cdot \frac{\partial C_A^s}{\partial r}$$

V. Tomašić et. al., *Chem. Eng. Proc.* 43 (2004) 765.; V. Tomašić et. al., *Catal. Today*, 90 (2004)

Unutarfazni prijenos tvari - određivanje D_e

Nezavisna eksperimentalna mjerenja!



Wicke-Kallenbachova difuzijska ćelija

- Poboljšanje postojećih i razvoj novih postupaka pripreme monolita - poboljšanje katalitičkih, fizičkih, mehaničkih, toplinskih i ostalih značajki monolita o kojima zavise njihova uporabna svojstva
- Poboljšanje raspodjele fluida po poprečnom presjeku monolitnog reaktora u sustavima s više faza
- Razvoj matematičkih modela za opisivanje dinamike fluida i složenih procesa
⇒ primjena temeljne metodologije kemijskog inženjerstva i rezultata istraživanja u području znanosti o materijalima.