



KATALITIČKO REAKCIJSKO INŽENJERSTVO

Interna skripta

2011./2012.

Sadržaj

1. UVOD

- 1.1. Integralni pristup razvoju katalizatora i reaktora*
- 1.2. Povijesni razvoj i ekonomska važnost katalize*
- 1.3. Osnovne značajke katalizatora*
- 1.4. Kemijski reaktor- temeljne definicije i pojmovi*
- 1.5. Eksperimentalne metode testiranja katalizatora u laboratorijskim reaktorima*
 - 1.5.1. Kriteriji za izbor eksperimentalnih reaktora*
 - 1.5.2. Prikupljanje, analiziranje i obrada podataka iz laboratorijskih reaktora*
 - 1.5.3. Smjernice pri izboru, pripremi i karakterizaciji katalizatora*
 - 1.5.4. Smjernice pri izboru uvjeta reakcije*

2. KATALITIČKI REAKTORI

- 2.1. Opće značajke katalitičkih reaktora*
 - 2.1.1. Reaktori u sustavima s dvije faze*
 - 2.1.2. Reaktori u sustavima s tri faze*
 - 2.1.3. Izmjena topline*
- 2.2. Podjela katalitičkih reaktora*
 - 2.2.1 Homogeno-katalitički reaktori*
 - 2.2.2. Heterogeno-katalitički reaktori*

3. REAKTORI S NEPOKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA

- 3.1. Opće značajke reaktora s nepokretnim slojem katalizatora*
- 3.2. Prokapni reaktor*
- 3.3. Reaktor s uronjenim slojem katalizatora*
- 3.4. Problemi pri projektiranju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora*
- 3.5. Opće značajke komercijalnih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora*

4. REAKTORI S POKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA

- 4.1. Reaktori s vrtložnim slojem katalizatora*
- 4.2. Reaktori sa suspendiranim slojem katalizatora*
 - 4.2.1. Suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem*
 - 4.2.2. Suspenzijski kolonski reaktor*
 - 4.2.3. Suspenzijski kolonski reaktor s vrtložnim slojem*
 - 4.2.4. Suspenzijski reaktor s recikliranjem*
- 4.3. Procesi prijenosa u suspenzijskim reaktorima*

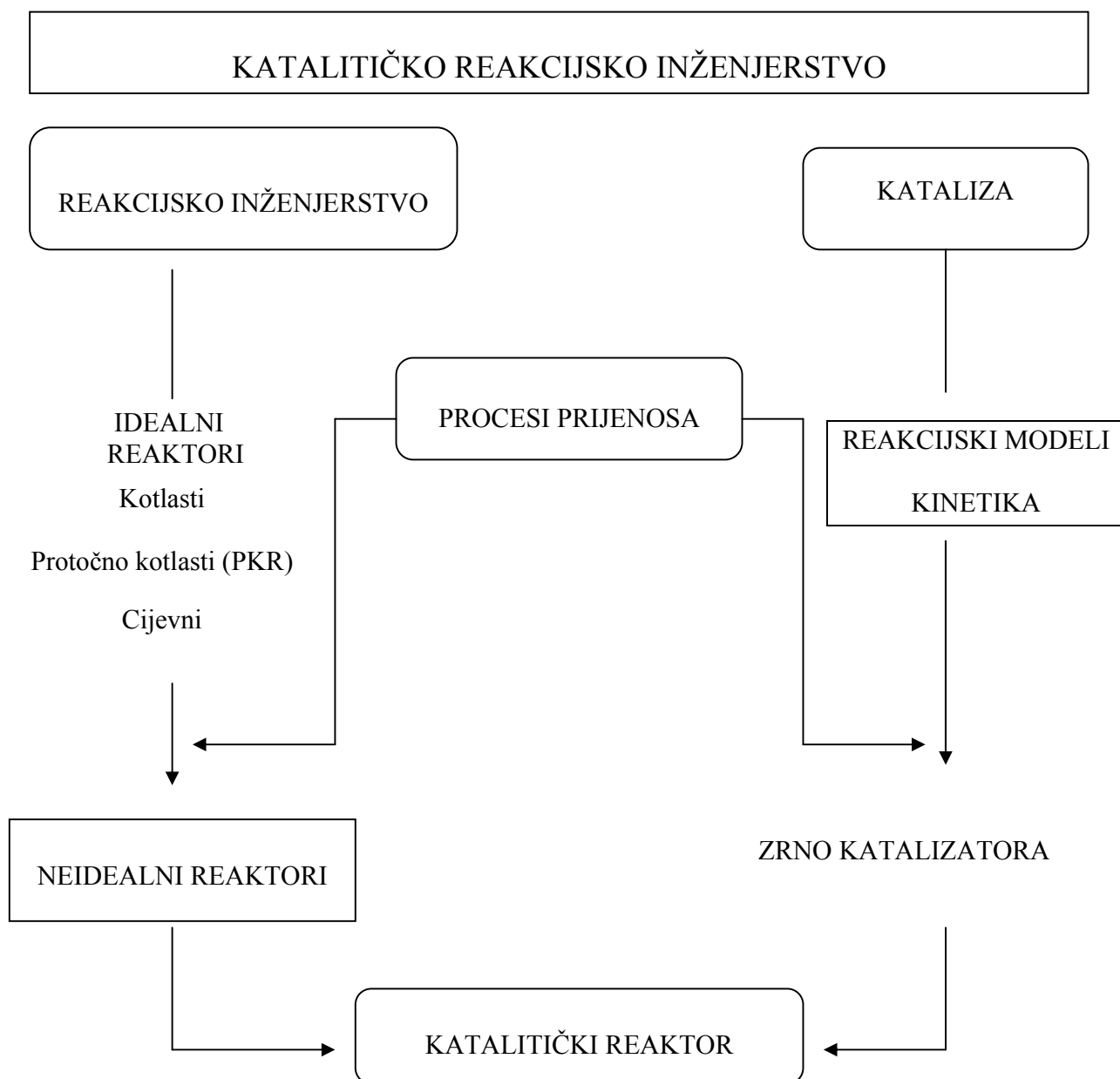
1. UVOD

Katalitičko reakcijsko inženjerstvo je 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 (slika 1).

Polazeći od informacija dobivenih primjenom različitih instrumentalnih metoda koje omogućavaju određivanje katalitičkih i ostalih bitnih značajki katalizatora te uvidom u reakcijski mehanizam, pristupa se izvođenju odgovarajućih izraza za brzinu koji omogućavaju kvantitativni opis utjecaja različitih reakcijskih uvjeta na brzinu reakcije kao i na selektivnost s obzirom na željene produkte reakcije. Izučavanje stvarne kinetike reakcije, tj. brzine reakcije u odsutnosti otpora prijenosu tvari i topline predstavlja velik dio istraživanja u okviru katalitičkog reakcijskog inženjerstva.

Drugo važno područje istraživanja odnosi se na izučavanje interakcija između fizičkih procesa prijenosa i same kemijske reakcije. Takve interakcije mogu znatno utjecati na ukupnu brzinu kao i na selektivnost u industrijskim reaktorima. Zbog toga je takove utjecaje potrebno poznavati prilikom uvećanja i prenošenja s laboratorijske na industrijsku razinu.

Da bi se ispitao utjecaj spomenutih interakcija potrebno je provesti ispitivanja, koja obično započinju u laboratorijskim reaktorima. Na temelju dobivenih rezultata te primjenom odgovarajućih zakona očuvanja (mase, energije i količine gibanja odnosno impulsa) moguće je dimenzionirati reaktor koji će omogućiti postizanje maksimalne brzine reakcije te zadovoljavajuće selektivnosti s obzirom na željeni produkt kod optimalnih reakcijskih uvjeta. Pri dimenzioniranju reaktora potrebno je voditi računa o sljedećem: vrsta i potrebna veličina, mogućnost izmjene energije (obično topline) s okolinom i radni uvjeti (temperatura, tlak, sastav, protoci). Analiza troškova neophodna da bi se odredio najprihvatljiviji tip reaktora dovodi do dodatnih razmatranja koja uključuju konstrukcijske materijale, koroziju, dodatnu opremu i održavanje. Da bi se odredila ekonomska prihvatljivost potrebno je imati u vidu dodatnu instrumentaciju i opremu za vođenje i upravljanje u cilju postizanja optimalnih radnih uvjeta.

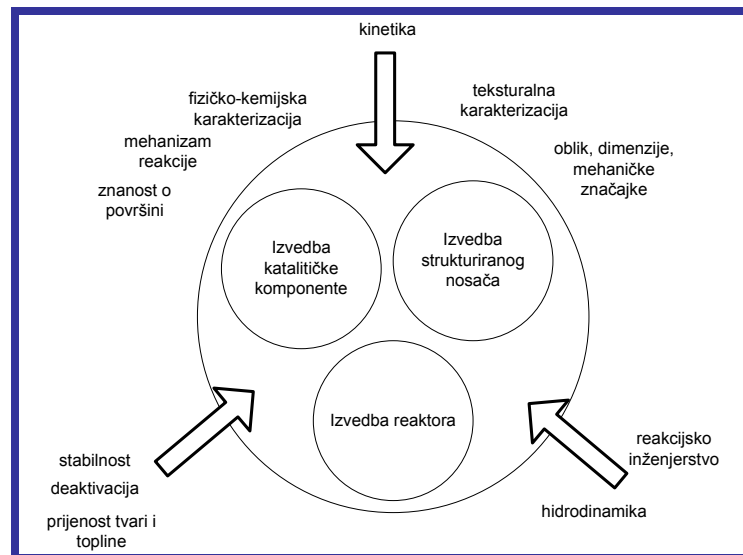


Slika 1. Shematski prikaz koncepcije katalitičkog reakcijskog inženjerstva.

1.1. Integralni pristup razvoju katalizatora i reaktora

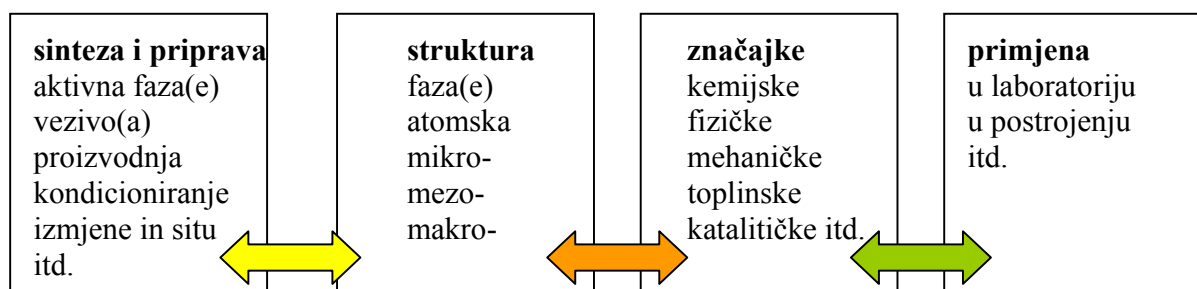
Prema nekim procjenama 60 % svih produkata dobiveno je u nekom od katalitičkih procesa, 90 % svih modernih kemijskih procesa su katalitički procesi, a u 80 % slučajeva rabe se čvrsti katalizatori. Dizajniranje industrijskih reaktora za heterogeno-katalitičke procese je vrlo složen zadatak, jer uključuje barem dvije faze. Iz tog razloga je potrebno voditi računa o otporu prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom kao i o otporu prijenosu tvari međufaznom difuzijom. Da bi se smanjio utjecaj tih otpora i omogućilo

odgovarajuće strujanje reakcijske smjese unutar reaktora potrebno je pri izvedbi samog katalizatora voditi računa o zavisnosti ukupne brzine reakcije koja se odgovarajućim uvjetima provodi u reaktoru o fizičkim procesima prijenosa tvari i energije. Zbog toga razvoj novog kemijskog procesa uključuje paralelni razvoj katalitički aktivnih komponentenata i odgovarajuću izvedbu industrijskih katalizatora. Drugim riječima to podrazumijeva integralni pristup razvoju katalizatora i reaktora (slika 2).



Slika 2. Integralni pristup razvoju katalizatora i reaktora.

U osnovi izvedba katalizatora može imati različita značenja. Sustavno gledajući, taj pojam može uključivati sljedeće elemente: sintezu i pripravu; strukturu; značajke i primjenu katalizatora (slika 3).



Slika 3. Sagledavanje međudjelovanja elemenata izvedbe katalizatora.

Prema modernim shvaćanjima razvoj novog katalitičkog sustava nije više samo u domeni tradicionalne katalitičke discipline, nego uključuje i novu razinu kemijskog inženjerstva, inženjerstvo reaktora, modeliranje, dimenzioniranje procesne opreme i integriranje procesa, optimiranje produkata i procesa te informatiku. Zbog toga se katalitičko reakcijsko inženjerstvo može opisati kao znanstvena disciplina koja

predstavlja vezu između fundamentalne katalize i njezine primjene u industriji. Polazeći od informacija o kemijskim značajkama i strukturi površine katalizatora moguće je kvantitativno opisati utjecaj stvarnih uvjeta unutar reaktora na brzinu reakcije i selektivnost. Polazna točka je poznavanje stvarne kinetike reakcije. Međutim prije prenošenja na veće mjerilo važno je uzeti u obzir utjecaj procesa prijenosa u reaktoru. Pritom reakcija koja daje obećavajuće rezultate u malom mjerilu ne mora nužno biti zadovoljavajuća u realnim industrijskim uvjetima, posebice ako procesi prijenosa nisu prihvatljivi. Prilikom razmatranja procesa prijenosa treba razdvojiti ključne procese prijenosa u komercijalnim heterogeno-katalitičkim reaktorima, a to su: a) prijenos reaktanata do površine katalizatora, b) prijenos reaktanata do aktivnih centara, c) kemisorpcija na aktivni centar(e), d) kemijska reakcija, e) desorpcija produkata s aktivnih centara, f) prijenos produkata u masu fluida. Svaki od navedenih stupnjeva može biti najsporiji, a samim time i limitirajući prilikom izbora potencijalnog katalizatora za odgovarajući sustav.

Katalizatori se često opisuju pomoću katalitički aktivnih centara, koji mogu biti u obliku metalnog atoma, topljivog kompleksa, mogu biti na površini kristalita, itd. Sa točke gledišta reakcijskog inženjerstva, katalitičko djelovanje može biti na mikro-, mezo- i makro razini, ovisno o stanju agregacije, nosačima aktivne komponente i dr. Aktivni centri ne koriste se izolirano u industrijskoj praksi. U homogenim sustavima, npr. sa prijelaznim metalnim kompleksima, organometalni kompleksi su otopljeni u kapljevitom reakcijskom mediju. U heterogenim sustavima, aktivni centri se nanose na porozni nosač koji može biti različito izveden, primjerice u obliku kuglice, granule, zrna, itd. Materijal nosača se zatim uvodi u reaktor, pri čemu nosač može biti stacionaran (nepokretan) ili u uzvitanom sloju (sinonimi za uzvitan sloj su vrtložni i fluidizirani sloj). U mikro-okruženju dominira stvarna kinetika. U mezo-okruženju procesi prijenosa unutar čestica nosača interferiraju s kinetikom reakcije, dok u makro okruženju mogu biti prisutni svi navedeni procesi zajedno sa hidrodinamikom i procesima prijenosa plin-kapljevine na razini reaktora.

Kada se u tom kontekstu govori o reaktorima obično se misli na tri vrste tzv. idealnih reaktora: kotlasti reaktori, cijevni reaktori i protočni kotlasti reaktori. Polazeći od osnovne bilance tvari moguće je odrediti odgovarajuće izvedbene jednadžbe za takve reaktore koje kao krajnji rezultat daju odgovarajuće izraze za brzinu. Specifična brzina reakcije može se izraziti po masi katalizatora, po jediničnom volumenu katalizatora i sl., a rjeđe se izražava po jediničnom volumenu reaktora. Dodatne modifikacije se mogu uzeti u obzir da bi se opisali reaktori koju uključuju više faza. Konverzije u različitim idealnim reaktorima nisu uvijek ekvivalentne u pogledu različitih specifičnih brzina reakcije. U stvarnim reaktorima prisutno je neidealno miješanje, unutarfazni i međufazni utjecaji, utjecaji različitih faza, itd. Često je praktična stvarna brzina reakcije procijenjena u području koje je određeno ekonomskim zahtjevima i «prihvatljivom veličinom» reaktora. Prilikom praktičnih procjena brzine obično je neophodno definirati značajku djelotvornosti katalizatora pri čemu se najčešće kombiniraju različite korelacije. Međutim, značajka djelotvornosti je lokalna varijabla i ne može se uvijek koristiti za cjelovit opis reaktora. Također postoji i problem vezan uz deaktivaciju katalizatora zbog pada njegove aktivnosti s vremenom korištenja. To je obično povezano s varijablom koja se izražava pomoću smanjenja brzine reakcije s vremenom djelovanja. Prihvatljivo visoka aktivnost može se ponekad poboljšati izborom odgovarajućeg oblika čestice, zrna

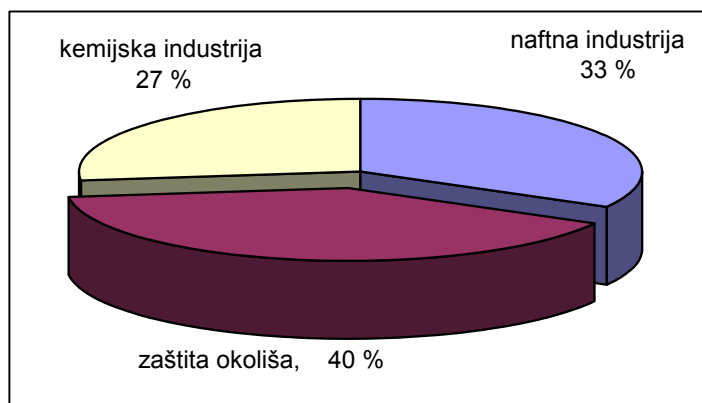
ili odgovarajuće raspodjele katalitički aktivnih centara. Kad se govori o različitim vrstama reaktora, također postoje različite izvedbe. Primjerice, u slučaju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora, sloj može biti integralni (cjelovit), može uključivati periodičke zone hlađenja (quench) u cilju kontrole temperature u sloju, može sadržavati velik broj paralelnih cijevi koje su okružene odgovarajućim sredstvom za izmjenu topline i slično. Svaka od navedenih konfiguracija ima svoje posebnosti i opisuje se pomoću odgovarajućih izraza. Reaktori s pokretnim slojem katalizatora (vrtložni sloj i ostalke izvedbe višefaznih reaktora) također imaju svoje posebnosti. U novije vrijeme sve veća pozornost se posvećuje razvoju i primjeni višenamjenskih (multifunkcionalnih) reaktora u kemijskim procesima. Primjer je katalitička destilacija, gdje se svaka plitica destilacijske kolone ponaša kao reaktor, a također služi za separaciju produkta za susjednu pliticu. Sljedeći primjer su tzv. strukturirani katalizatori (katalizatori s tri razine poroznosti, monolitni katalizatori i dr.).

1.2. Povijesni razvoj i ekonomska važnost katalize

Kataliza je od svojih početaka do današnjih dana imala važnu ulogu u razvoju kemijske industrije, a samim time i u razvoju modernog civilizacijskog društva. Prema nekim procjenama u 90 % modernih industrijskih procesa rabe se katalizatori. Većina procesa u naftnoj i petrokemijskoj industriji, kao što su procesi pročišćavanja, rafiniranja (oplemenjivanja) te različiti kemijski procesi temelje se na uporabi katalizatora. Brojni organski intermedijeri potrebni za proizvodnju plastičnih masa, sintetičkih vlakana, farmaceutskih proizvoda, boja i pigmenata mogu se proizvesti isključivo katalitičkim procesima. Gotovo 85 % svih kemijskih produkata prolazi kroz barem jedan katalitički stupanj tijekom proizvodnje. Svjetsko tržište katalizatora je u 1994. godini iznosilo $7,3 \cdot 10^9$ US \$, dok je ukupna vrijednost dobivenih produkata iznosila $4,2 \cdot 10^{12}$ US \$. U procesima prerade nafte na troškove katalizatora odnosi se samo 0,1 % od ukupne vrijednosti dobivenih produkata, a u petrokemijskim procesima oko 0,2 %. Kako specifične značajke katalizatora bitno utječu na ekonomičnost procesa, stvarna važnost katalizatora za nacionalnu ekonomiju je znatno veća od njihove "tržišne vrijednosti". Na to ukazuje činjenica da se za svaki dolar uloženi u nabavku katalizatora dobiva produkt vrijedan cca 200 dolara.

U kemijskoj industriji katalizatori se intenzivno rabe već više od stotinu godina (npr. proces proizvodnje sumporne kiseline uveden je 1880. godine). Katalizatori za obradu nafte pojavili su se na tržištu 20.-tih i 30.-tih godina prošlog stoljeća. 70.-tih godina prošlog stoljeća u SAD-u je zakonom propisana obaveza pročišćavanja automobilskih ispušnih plinova, a slični propisi su kasnije uvedeni u Japanu i zapadnoj Europi. Ovi i kasniji sve strožiji propisi rezultirali su ugradnjom katalitičkih konvertera (pretvornika) u automobile u cilju smanjenja emisije dimnih plinova u atmosferu te do razvoja ostalih procesa u kojima se rabe katalizatori, imajući u vidu zaštitu okoliša kao primarni cilj. Danas se na svjetskom tržištu katalizatora na katalizatore za zaštitu okoliša odnosi 40 %, na katalizatore koji se rabe u kemijskoj industriji 27 % dok se na katalizatore za preradu nafte odnosi 33 % (slika 3). Svjetsko tržište automobilskih katalizatora imalo je najbrži rast u odnosu na ostala područja primjene katalizatora i danas je postiglo vrijednost od $2 \cdot 10^9$ US \$, od toga se 50 % od ukupne primjene

katalitičkih materijala odnosi na plemenite metale. Uslijed novih, sve strožijih zakonskih propisa o dozvoljenim koncentracijama ekološki neprihvatljivih spojeva u okolišu može se očekivati i daljnji porast primjene katalizatora na području zaštite okoliša.



Slika 4. Svjetsko tržište katalizatora.

Prema nekim tumačenjima katalizatori koji se primjenjuju u zaštiti okoliša mogu se podijeliti na automobilske i industrijske katalizatore. Pod industrijskim katalizatorima za zaštitu okoliša podrazumijevaju se katalizatori koji se rabe za pročišćavanje otpadnih ili ispušnih tokova iz energetskih i industrijskih postrojenja. Međutim, ovakva podjela je previše pojednostavljena. Općenito se pojam *kataliza u zaštiti okoliša* (eng. environmental catalysis) odnosi na sve kemijske procese u kojima se rabe katalizatori, a koji omogućavaju:

- smnjenje emisija onečišćujućih tvari u atmosferu, posebice ispušnih i dimnih plinova iz automobila i ostalih izvora,
- konverziju krutog i tekućeg otpada u ekološki prihvatljive produkte,
- proizvodnju alternativnih, manje štetnih produkata koji mogu zamijeniti ekološki opasne spojeve kao što su npr. klorofluorouglicji (CFCs),
- zamjenu ekološki neprihvatljivih katalizatora u postojećim procesima (npr. zamjena sulfatne i fluoridne kiseline koje se rabe u procesima alkilacije sa čvrstim superkiselinama),
- nove kemijske procese za proizvodnju željenih produkata uz minimalno nastajanje sporednih produkata.

1.3. Osnovne značajke katalizatora

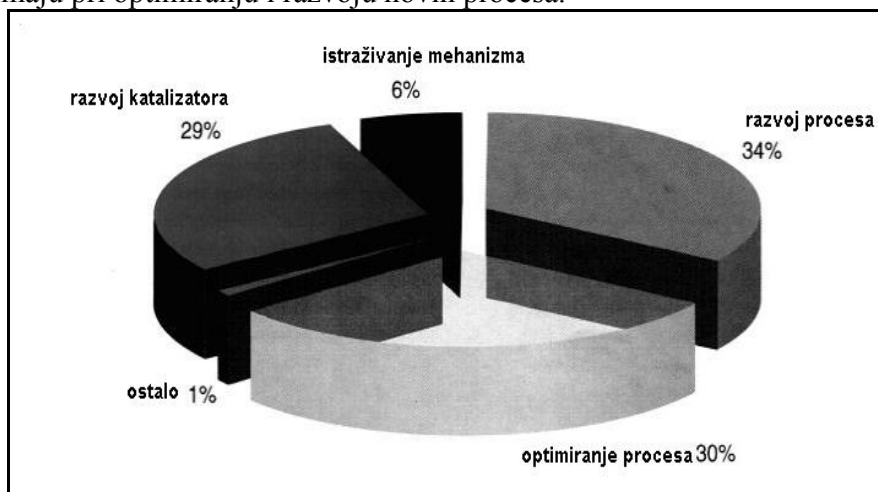
Postavlja se pitanje koje to značajke katalizator posjeduje da ga čine praktički nezamjenjivim u industrijskog praksi. Jedna od glavnih značajki katalizatora je njegova *aktivnost*. Što je katalizator aktivniji to je brzina kemijske reakcije veća, reakcija se može provoditi pri nižim temperaturama i tlakovima, potreba za reakcijskim prostorom (reaktorom) je manja, manjih dimenzija je i dodatna oprema, a samim time cijeli proces je ekonomičniji. Primjerice dehidriranje etana do etilena na CuO-MgO katalizatoru pri 603 K je za 10^{11} puta brže nego bez prisutnosti katalizatora. Drugim riječima, ako je za

katalitičku reakciju koja se provodi u kotlastom reaktoru potrebna jedna sekunda, tada će za tu istu reakciju bez prisutnosti katalizatora biti potrebno 3000 godina. Ili, gledano sa drugog aspekta, ako se reakcija provodi u cijevnom reaktoru, onda će za istu nekatalitičku reakciju biti potreban reaktor dužine milion kilometara, a za katalitičku reakciju reaktor dužine 1 metar.

Važan zadatak koji se želi postići pri unaprjeđenju postojećih i razvoju novih katalizatora i katalitičkih postupaka jeste visok stupanj iskorištenja kao i velika selektivnost katalizatora. *Selektivnost* katalizatora, tj. svojstvo da ubrza samo željenu reakciju, u novije vrijeme dobiva sve veću važnost, čak postaje važnije od same katalitičke aktivnosti. Razlog tome jeste smanjenje nastajanja sporednih produkata što dovodi do uštede sirovina, smanjenja onečišćenja okoliša, a istovremeno omogućava uštedu energije u separacijskim procesima. To znači da je sa stanovišta ekonomičnosti i zaštite okoliša bolje da je katalizator manje aktivan, ali da je selektivan, tj. da ubrza samo željenu reakciju. Primjerice, pri termičkom krekingu propana kojim želimo dobiti propilen nastaje dvostruko više etilena nego propilena, dakle smjesa koja se mora odijeliti primjenom odgovarajućeg separacijskog postupka. Međutim, uporabom selektivnog katalizatora za dehidriranje 90 % produkta je propilen što ujedno znači da je selektivnost 90 % -tna. Prema tome, uporabom katalizatora može se utjecati na smanjenje nastajanja sporednih produkata. Drugim riječima, 100 % -tna selektivnost katalizatora znači čisti proces ili proces bez otpada.

Stabilnost katalizatora je sljedeća važna značajka, jer može bitno utjecati na ekonomičnost ukupnog procesa (prilikom ograničenog vijeka trajanja katalizatora nužna je njegova povremena zamjena). Katalitičke značajke se s obzirom na ulogu koju imaju pri primjeni katalizatora u zaštiti okoliša mogu poredati u sljedeći niz: *selektivnost* > *stabilnost* > *aktivnost*. Novi pristup pripravi katalizatora, koji se temelji na razvoju jako selektivnih katalizatora zadovoljavajuće aktivnosti i stabilnosti omogućava razvoj novih ekonomsko opravdanih i ekološko prihvatljivih, tzv. "održivih" tehnologija.

Slika 5 prikazuje različita područja primjene rezultata kinetičkih istraživanja u industriji. Rezultati kinetičkih istraživanja mogu pridonijeti poboljšanju postojećih i razvoju novih katalizatora, mogu dati uvid u mehanizam odgovarajuće reakcije, a veliku važnost imaju pri optimiranju i razvoju novih procesa.



Slika 5. Primjena rezultata kinetičkih istraživanja u industriji.

1.4. Kemijski reaktor - temeljne definicije i pojmovi

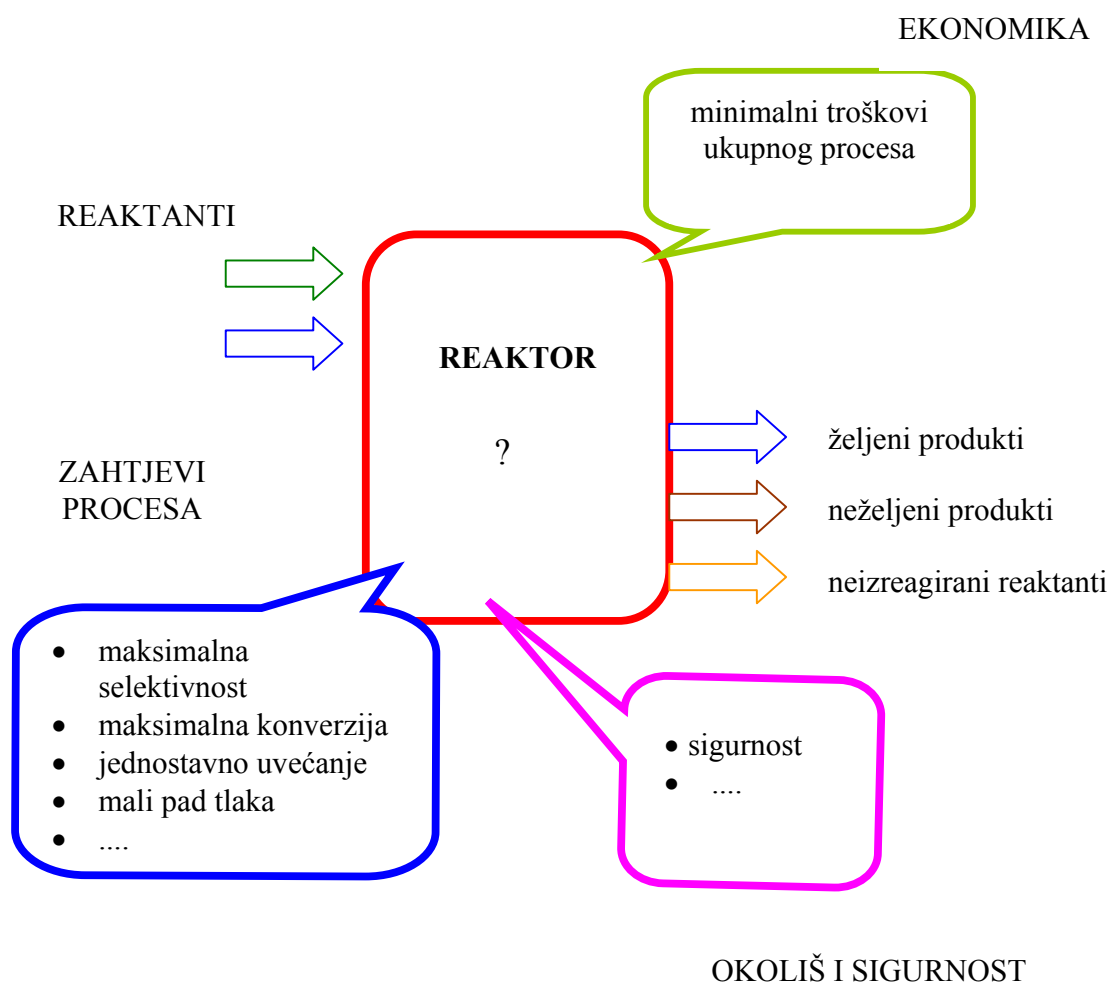
U kemijsko-tehnološkim procesima dolazi do kemijskih promjena uzrokovanih kemijskim reakcijama. Uređaji u kojima se provode kemijske reakcije nazivaju se kemijski reaktori. *Kemijski reaktor* je procesni aparat ili uređaj, u kojem se svrhovito odigrava i vodi kemijska reakcija u cilju dobivanja korisnog 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.

Tehnološki procesi provode se u organiziranim tehničkim cjelinama. Takav organizirani sustav naziva se procesno postrojenje, odnosno u širem smislu riječi kemijska procesna industrija (uključujući i ostale srodne industrije, kao što su metalurška, farmaceutska, prehrambena i dr.). U svim se procesnim industrijama polazne sirovine i drugi materijali koji ulaze u proces mijenjaju po obliku i sastavu, a kao krajnji rezultat se dobivaju proizvodi ili produkti važni za svakodnevni život.

Projektiranje procesa (eng. process design) ili procesno projektiranje je temeljna kemijsko-inženjerska djelatnost u okviru koje se obavlja konačno dimenzioniranje i razmještaj procesne opreme unutar procesnog postrojenja. Procesno projektiranje podrazumijeva prikupljanje raznih informacija, analizu pojedinih procesnih jedinica te njihovu sintezu u funkcionalnu i sigurnu proizvodnu cjelinu uz istovremeno uvažavanje ekonomskim čimbenika i kriterija vezanih uz zaštitu okoliša.

U katalitičkom reakcijskom inženjerstvu proučavaju se i analiziraju procesi na različitim razinama djelovanja od molekularnih procesa (nano razina), zatim procesa na razini proizvodnog postrojenja u kojima se molekule prevode u željene produkte (makro razina), pa do složenih procesa u ekosustavu (tera razina). Prema tome, katalitičko reakcijsko inženjerstvo je vezano za objedinjavanje i sintezu znanja o katalizatorima i kemijskim reaktorima na različitim razinama proučavanja, kako bi se takvom integracijom ostvario zadani cilj, tj. proizvodnja željenog produkta uz uvažavanje ekonomskih, ekoloških i ostalih čimbenika bitnih za razvoj održivih tehnologija. Kao što je prikazano na slici 6 izbor i dizajn katalitičkog procesa za određenu namjenu rezultat je detaljnog sagledavanja različitih uzročno-posljedičnih veza.

KATALITIČKI PROCES izbor i dimenzioniranje reaktora



Slika 6. Čimbenici koji utječu na izbor i dizajn katalitičkog procesa.

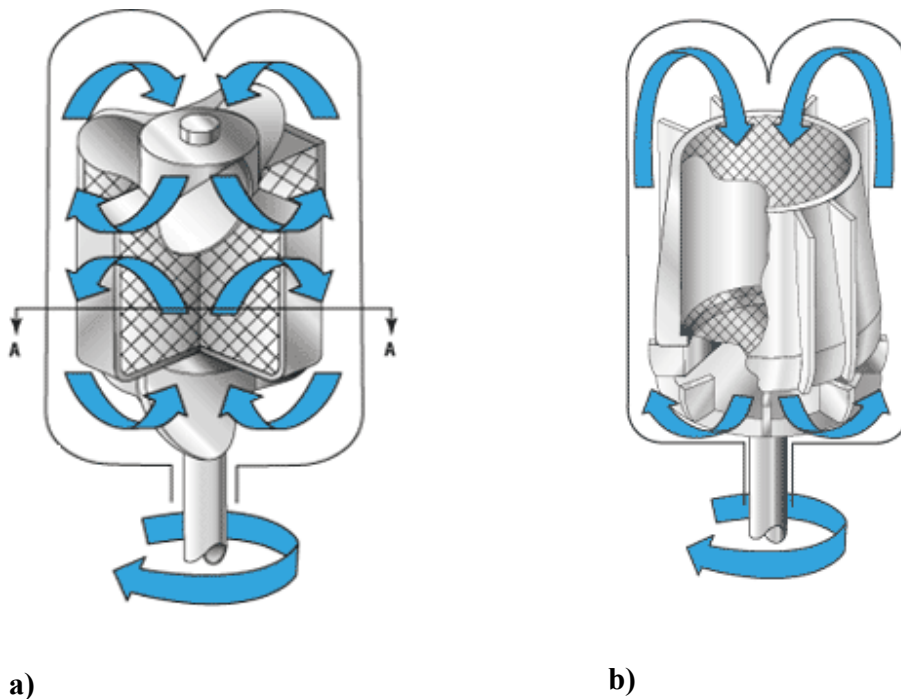
1.5. Eksperimentalne metode testiranja katalizatora u laboratorijskim reaktorima

Postoje različite vrste reaktora koji se mogu koristiti za simuliranje komercijalnih uvjeta rada. Jedan od primjera je *cijevni reaktor* koji se može koristiti u brojnim istraživanjima, a njegova prednost u odnosu na ostale tipove reaktora je kontinuiran rad i mogućnost dobre izmjene topline kroz stijenke takvog reaktora. Cijevni reaktor je cilindrična cijev ispunjena česticama katalizatora. Komercijalni cijevni reaktori mogu se sastojati od snopova koji sadrže i nekoliko tisuća pojedinačnih cijevi ispunjenih katalizatorom, a prijenos na veće mjerilo može se ostvariti poznavanjem i analiziranjem

promatranog eksperimentalnog sustava unutar samo jedne cijevi uz uvažavanje određenih zakonitosti. Međutim dobivanje podataka o stvarnoj kinetici reakcije nije uvijek trivijalni zadatak, jer je u nekim slučajevima moguća pojava aksijalnih i radijalnih temperaturnih i koncentracijskih profila reaktanata i/ili produkata unutar reaktora koji se mijenjaju ovisno o samom položaju u reaktoru. Ovi reaktori mogu raditi pri niskim konverzijama kao *diferencijalni reaktori* (konverzija manja od 10 %) ili pri visokim konverzijama kao *integralni reaktori*.

U *diferencijalnom reaktoru* vrijeme zadržavanja je obično vrlo malo tako da se postiže mala konverzija (obično nekoliko %). To se može postići u tankom sloju katalizatora i/ili pri velikim brzinama protoka reakcijske smjese. Promjenom protoka i veličine zrna katalizatora može se utjecati na odgovarajuće koeficijente prijenosa tvari i topline te se mogu dobiti informacije o reakcijskom području. Kada se utvrdi limitirajući (najsporiji) stupanj ukupne reakcije moguće je promjenom koncentracije pojedinih sudionika reakcije i temperature u reaktoru doći do odgovarajućih izraza za brzinu reakcije. Kod dovoljno velikih protoka moguće je minimizirati temperaturne i koncentracijske gradijente tako da temperatura i koncentracija u fluidu mogu biti identične s onima na površini katalizatora. U idealnom slučaju promjena temperature u sloju katalizatora je beznačajna, stoga je izmjerena konverzija nezavisna od procesa prijenosa i odnosi se na stvarnu kinetiku reakcije. Nedostatak diferencijalnog reaktora jeste u tome što može dovesti do problema vezanih uz nedovoljnu točnost mjerenja, što posebice dolazi do izražaja pri malim promjenama koncentracije mjerodavnih reaktanata i/ili produkata.

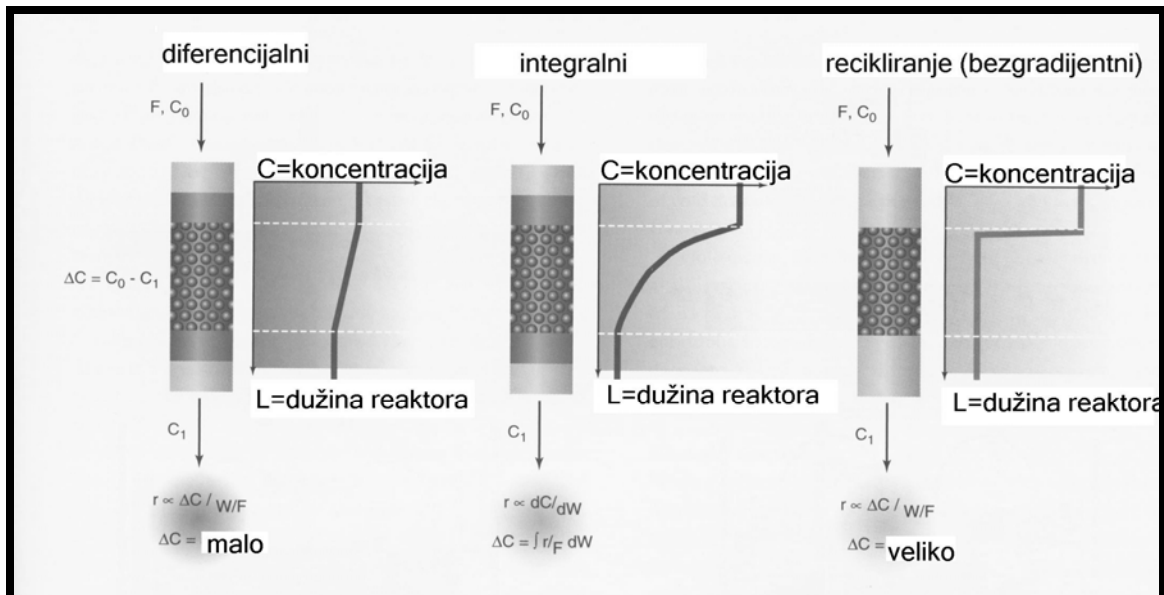
Integralni reaktori su cijevni reaktori s nepokretnim slojem katalizatora koji rade u širokom rasponu konverzija, što omogućava postizanje većih konverzija i dovodi do bolje preciznosti dobivenih rezultata prilikom kemijske analize. Međutim interpretacija rezultata zahtijeva detaljno razmatranje i analizu utjecaja unutarfaznih, međufaznih i unutarreaktorskih gradijenata na rad ukupnog eksperimentalnog sustava te uključuje primjenu odgovarajućih mjernih tehnika za nezavisno određivanje odgovarajućih koeficijenata. Nedostatak integralnog načina rada je loš prijenos topline u katalitičkom sloju što onemogućava postizanje izotermnih uvjeta kod reakcija pri kojima se razvija/oslobađa toplina. Često dolazi do pojave izrazitih koncentracijskih i temperaturnih gradijenata u aksijalnom i radijalnom smjeru. U takvim slučajevima ne može se koristiti pretpostavka o idealnom strujanju i izotermnim uvjetima rada te je nužna primjena parcijalnih diferencijalnih jednadžbi za opisivanje višedimenzijskih koncentracijskih i temperaturnih područja u reaktoru. U nekim slučajevima se problemi vezani uz pojavu temperaturnih gradijenata u katalitičkom sloju mogu ublažiti do prihvatljive granice razrijeđenjem sloja kataliza sa inertnim materijalom.



Slika 7. Shematski prikaz Carberryjevog (a) i Bertyjevog reaktora (b).

Sljedeći tip reaktora koji se često koristi prilikom testiranja katalizatora u laboratorijskim uvjetima je protočni kotlasti reaktor, koji osigurava dobro miješanje reaktanata i katalizatora. Zbog toga se može pretpostaviti da je sastav izlazne struje iz reaktora isti kao onaj unutar reaktora. Brzina reakcije se u takvom reaktoru određuje vrlo jednostavno, neposredno na temelju bilančne jednadžbe reaktora. Postoje različite specijalne izvedbe ove vrste reaktora, a od najpoznatijih spomenimo Carberryjev i Bertyjev reaktor, koji se ubrajaju u tzv. *bezgradijentne reaktore*. Ovakvi tipovi reaktora objedinjuju prednosti diferencijalnih i integralnih reaktora. U ovim reaktorima veći dio reakcijske smjese se reciklira ponovno u reaktor. Pri dovoljno velikim brzinama recikliranja koncentracijski i temperaturni gradijenti u katalitičkom sloju postaju mali slično kao i u diferencijalnom reaktoru. Dodatna prednost ovakve izvedbe jeste u tome što se pri dovoljno velikim brzinama strujanja kroz katalizator mogu minimizirati mogući otpori međufaznom prijenosu tvari. Poznavajući ulaznu i izlaznu koncentraciju reaktanata/produkata može se lako odrediti kinetika reakcije na isti način kao i kod diferencijalnog reaktora. Postoje različite izvedbe ovih reaktora (sa vanjskim ili unutarnjim recikliranjem te sa pokretnim i nepokretnim katalizatorom). Vanjsko recikliranje se obično povezuje sa hlađenjem ili grijanjem reakcijske struje da bi se održala konstantna temperatura u reaktoru. Jednu od takvih izvedbi predložio je Temkin. Nedostatak takvih sustava je znatan volumen spojnih cijevi i pumpe za recikliranje. Velik slobodan volumen je neprihvatljiv u slučajevima kada je moguća pojava homogene reakcije. Takvi nedostaci mogu se izbjeći primjenom reaktora s unutarnjim recikliranjem. U osnovi takvi reaktori se sastoje od košare (eng. basket) u kojoj se nalazi odgovarajuća količina katalizatora i mješala za unutarnju recirkulaciju.

Carberyjev reaktor sadrži košaru (engl. basket) u kojoj se nalaze zrna katalizatora i koja se brzo okreće djelujući istovremeno kao mješalo (Slika 7). Brzina rotacije može biti vrlo velika, pa u takvim reaktorima može doći do abrazije katalizatora, posebice ako njihova mehanička čvrstoća nije zadovoljavajuća. U Bertyjevom reaktoru katalizator se nalazi na mehaničkoj rešetki, dok plinoviti reaktanti brzo cirkuliraju preko njega primjenom turbinskog tipa mješala. Na slici 8 dana je usporedba različitih laboratorijskih reaktora s obzirom na odnos brzine reakcije i konverzije. Razlika između diferencijalnog i bezgradijentnog reaktora jeste u tome što kod diferencijalnog reaktora, uz male konverzije, u reaktoru dominira sastav koji je određen ulaznim sastavom, dok se kod reaktora s recikliranjem, uz pretpostavku idealnog miješanja, koncentracija u reaktoru može aproksimirati izlaznom koncentracijom. Stoga ove dvije izvedbe omogućavaju mjerenje kinetike u različitim procesnim uvjetima s obzirom na sastav i konverziju.



Slika 8. Usporedba različitih izvedbi laboratorijskih reaktora.

Problemi često prisutni u cijevnim reaktorima koji se odnose na jako egzotermne reakcije su visoke temperature i gradijenti tlaka. Moguće rješenje je anularni reaktor koji se sastoji od cijevnog keramičkog nosača na koji se nanosi katalizator u tankom sloju. Takva izvedba omogućava mali pad tlaka i rad pri velikim protocima reakcijske smjese.

Reaktori s vrtložnim slojem također se ponekad koriste za testiranje katalizatora, međutim hidrodinamika u takvim reaktorima može biti vrlo složena. Pogodnost je dobra kontrola temperature u takvom reaktoru i činjenica da se katalizator može brzo ukloniti iz reaktora i regenerirati ako je potrebno (ako dolazi do brze deaktivacije katalizatora). Glavni nedostatak je kompleksno strujanje fluida i mogućnost habanja katalizatora.

Ponekad se prilikom testiranja katalizatora u laboratorijskim uvjetima koriste i *pulsni reaktori*. Takvi reaktori su gotovo izotermni, a korisni su npr. za izučavanje utjecaja katalitičkih otrova na aktivnost katalizatora. Međutim, imaju i određenih nedostataka, uključujući probleme s definiranjem parcijalnog tlaka reaktanata. Pulsni

reaktori se ne preporučaju koristiti za određivanje kinetičkih izraza. Treba napomenuti da ne postoji laboratorijski reaktor koji se može koristiti za izučavanje svih vrsta kemijskih procesa. Isto tako, kod svakog specifičnog reaktora postoje dodatni radni uvjeti koji se moraju precizno definirati. Također treba uočiti bitnu razliku između brzog razvoja novih tipova katalizatora i brzog istovremenog pretraživanja/ispitivanja velikog broja katalizatora (eng. screening) koji se koriste za određenu istu namjenu. U svakom slučaju nužno je detaljno istraživanje, ne samo stvarne kinetike reakcije, nego i detaljno razmatranje dinamike fluida u reaktoru, optimalne vrste reaktora, moguće integracije procesa u industrijskom okruženju, itd. Prilikom izbora odgovarajućeg tipa laboratorijskog reaktora za određenu namjenu potrebno je naći odgovor na sljedeća pitanja:

1. da li su kemijske reakcije koje se izučavaju (relativno) brze?
2. da li je potrebno prikupiti kinetičke podatke pri velikim konverzijama?
3. da li su reakcije jako egzotermne ili endotermne?
4. da li se katalizator značajno deaktivira tijekom same reakcije?

Ostali aspekti koji mogu utjecati na izbor reaktora su: približavanje idealnom strujanju ili idealnom miješanju; rizik od maldistribucija toka; mogućnost mjerenja temperature katalizatora; lakoća promjene katalizatora; ekonomika i ostali procesni zahtjevi. Na konačni izbor će također utjecati dostupna veličina zrna katalizatora, dozvoljeni troškovi reaktora i eksperimentalna učinkovitost (broj kinetičkih podataka po vremenu eksperimentiranja).

Reaktori u stacionarnom radu se najčešće primjenjuju u praksi, međutim i dinamički sustavi kao što su: pulsni reaktor s nepokretnim slojem, tzv. TAP reaktori (eng. temporal analysis of products) i temperaturno programirani reaktori se također sve češće primjenjuju u novijim istraživanjima. Međutim, iako omogućavaju brzo prikupljanje kinetičkih podataka, interpretacija rezultata dobivenih u takovim reaktorima nije uvijek jednostavna. Ponekad je uvjet za njihovu primjenu iskustvo operatora te znatno duži period prilagodbe i učenja za rad sa takvim reaktorima.

1.5.1. Kriteriji za izbor eksperimentalnih reaktora

Izbor eksperimentalnog reaktora je obično određen sljedećim čimbenicima:

- zadovoljenje željene primjene
- izbjegavanje deaktivacije katalizatora
- postizanje zadovoljavajuće apsolutne brzine reakcije
- dostupnost oblika i veličine katalizatora
- izbjegavanje međufaznih i unutarfaznih otpora prijenosu tvari i topline
- minimiziranje temperaturnih i koncentracijskih gradijenata
- postizanje uvjeta idealnog strujanja/idealnog miješanja
- točnost mjerenja temperatura i koncentracija
- neidealnosti sustava (distribucija protoka i hidrodinamika)
- dostupnost reaktora u laboratoriju ili relativni troškovi za nabavku novih.

Pregled kriterija za izbor i prijedlog metoda za postizanje kriterija dan je u Tablici 1.

Tablica 1. Sedam kriterija za izbor laboratorijskih eksperimentalnih reaktora

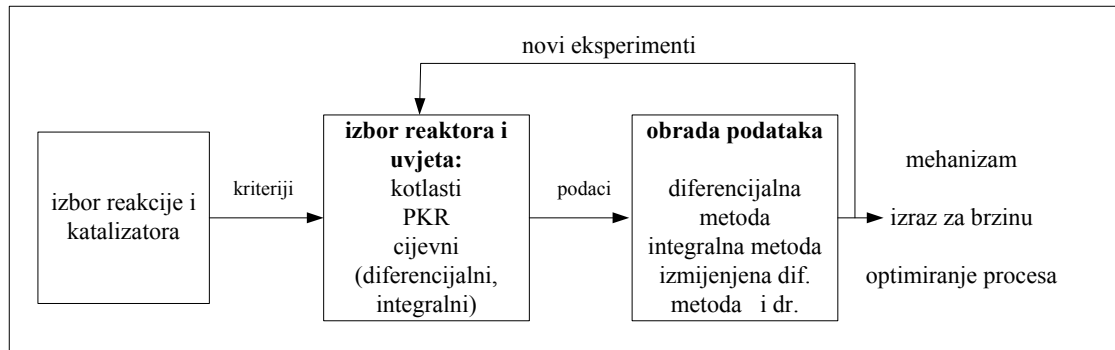
Kriterij	Zadaci/metode za postizanje kriterija
1. zadovoljavanje svrhe mjerenja (primjena)	mjere: 1) stvarna aktivnost/selektivnost; 2) kinetika reakcije i deaktivacije; uvid u mehanizam reakcije; simulacija procesa
2. izbjegavanje deaktivacije ako je moguće ili određivanje brzine deaktivacije	brza deaktivacija uzrokuje pad aktivnosti i selektivnosti katalizatora i uvjetuje primjenu reaktora u nestacionarnom radu ili dinamičkog reaktora; spora deaktivacija (koristiti PKR ili diferencijalni reaktor)
3. izbjegavanje međufaznih i unutarfaznih otpora prijenosu tvari i topline	Thielov modul mora biti manji od 0.5; mala zrna katalizatora ili tanki sloj katalizatora; minimizirati debljinu filma radom pri većim brzinama protoka, turbulencija; raditi pri malim konverzijama; koristiti PKR ili diferencijalni reaktor
4. minimiziranje temperaturnih i koncentracijskih gradijenata	gradijenti uzrokuju pad aktivnosti i selektivnosti; povećati miješanje, koristiti inert; koristiti PKR ili diferencijalni reaktor kad god je moguće
5. održavanje idealnog režima strujanja	smanjiti miješanje i laminarno strujanje u cijevnim reaktorima; povećati miješanje i minimizirati gradijente u PKR, izbjegavati otpore na granicama faza u višefaznim sustavima
6. povećati točnost mjerenja temperatura i koncentracija	osjetljive analitičke metode i osjetljive probe; dovoljno velika koncentracija produkta
7. smanjenje troškova vezanih uz izvedbu i rad reaktora	izabrati povoljan i jeftiniji tip reaktora koji će zadovoljiti ostale kriterije; razmotriti mogućnost smanjenja veličine katalizatora i volumena reaktanta

1.5.2. Prikupljanje, analiziranje i obrada podataka iz laboratorijskih reaktora

Prikupljanje, analiziranje i obrada podataka iz laboratorijskih reaktora provodi se zbog različitih potreba:

- a) aktivnost/selektivnost i stabilnost vezano uz izbor katalizatora
- b) izučavanje mehanizma kemijske reakcije i razumijevanje reakcije na fundamentalnoj razini, modeliranje kinetike i dimenzioniranje reaktora
- c) prikupljanje podataka u širokom području uvjeta u cilju dimenzioniranja komercijalnih reaktora, validacije modela i optimiranja katalitičkog procesa.

Prikupljanje podataka obično uključuje tri stupnja: a) izbor reakcije i katalizatora, b) izbor tipa reaktora, uvjeta provođenja reakcije te analizu rezultata (slika 9).



Slika 9. Prikupljanje, analiziranje i obrada podataka iz laboratorijskih reaktora.

1.5.3. Smjernice pri izboru, pripremi i karakterizaciji katalizatora

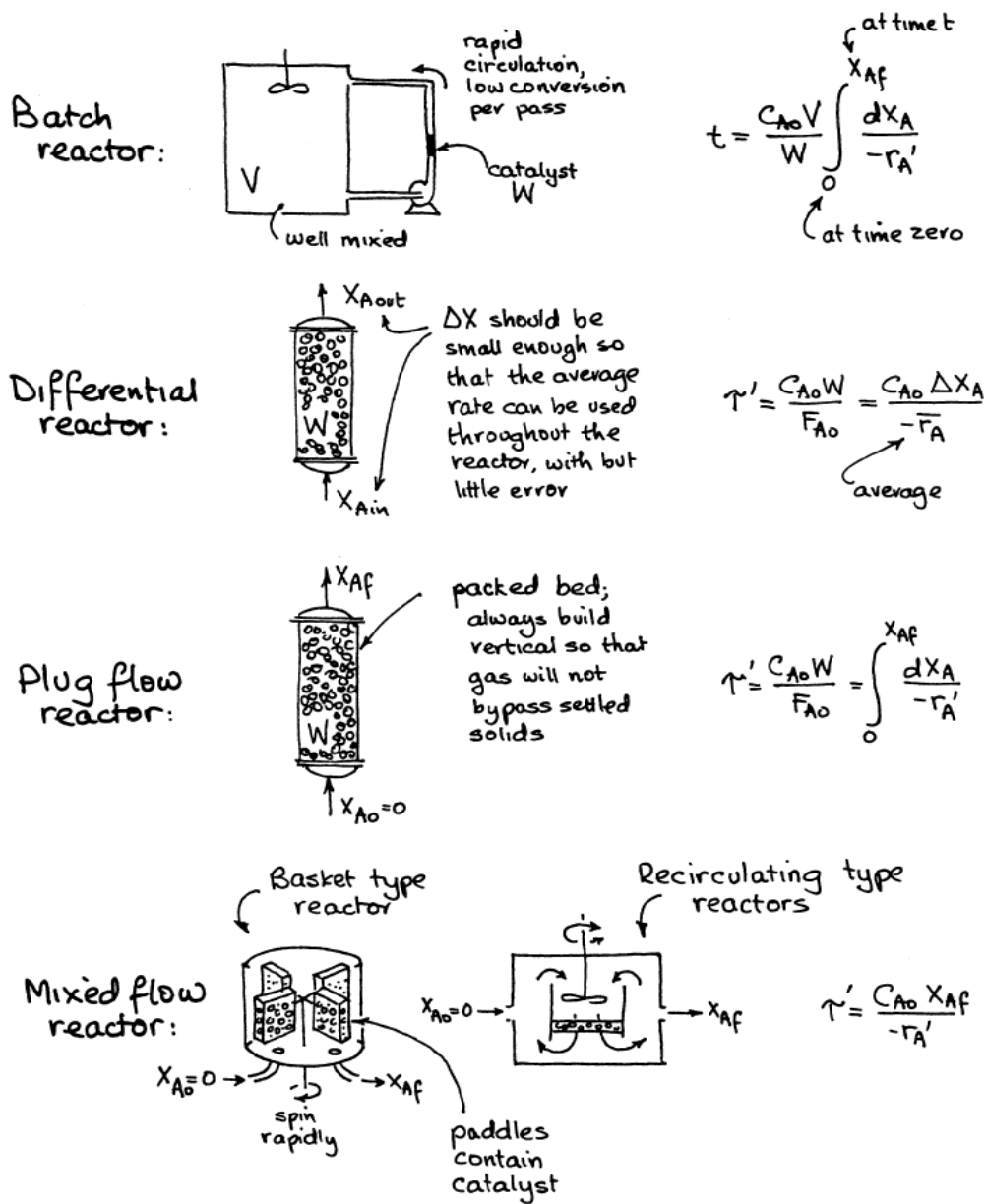
- Katalizatori/površine moraju se pažljivo pripremiti i obraditi da ne zaostanu nečistoće kao što su sumpor, kloridi i sl. koje bi mogle utjecati na aktivnost katalizatora
- Treba izbjegavati moguće utjecaje nosača katalizatora izučavanjem reakcija na pojedinačnim kristalima aktivne katalitičke komponente, npr. metal, metalni film i/ili relativno jako koncentrirani metali slabo dispergirani na nosaču. Bazični metali na nosaču moraju biti dobro reducirani da bi se izbjegli problemi uslijed neizreduciranih metalnih oksida.
- U slučaju strukturno-osjetljivih reakcija, treba uzeti u obzir utjecaj strukture površine katalizatora i/ili disperzije katalitički aktivnih centara.
- Disperzija metala i specifična površina trebaju se mjeriti standardnim metodama, npr. kemisorpcijom vodika ili titracijom s vodikom, a treba izbjegavati kemisorpciju CO.

1.5.4. Smjernice pri izboru uvjeta reakcije

- Kinetički podaci moraju se određivati u odsutnosti otpora prijenosu tvari unutarfaznom i međufaznom difuzijom i otpora prijenosu topline (općenito kod niskih temperatura i male konverzije).
- Kinetički podaci trebaju se prikupljati u odsutnosti uvjeta koji mogu dovesti do deaktivacije katalizatora, tj. trovanja, koksiranja i sinteriranja.
- Kinetički podaci se trebaju prikupiti u širokom rasponu temperatura i koncentracija reaktanata da bi se omogućila brza usporedba sa podacima iz drugih laboratorija i da bi se izveli zaključci o pouzdanosti podataka.

Uobičajeni pristupi interpretaciji rezultata dobivenih u različitim tipovima laboratorijskih reaktora prikazani su na slici 10.

IV Types of Experimental Reactors.



Slika 10. Interpretacija eksperimentalnih rezultata u uobičajenim tipovima laboratorijskih reaktora.

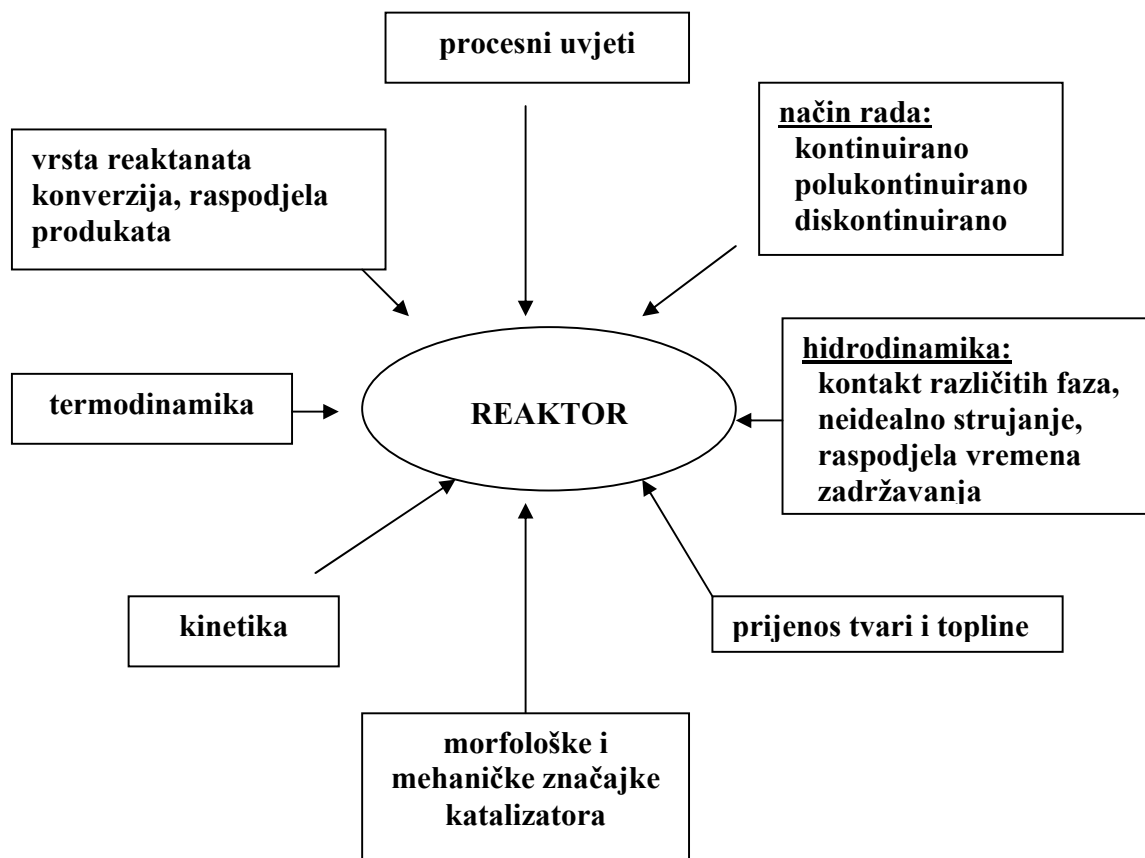
2. KATALITIČKI REAKTORI

2.1. Opće značajke katalitičkih reaktora

Izbor i izvedba katalitičkog reaktora općenito zavise o vrsti procesa i osnovnim procesnim varijablama, kao što su: vrijeme zadržavanja, temperatura, tlak, prijenos tvari između različitih faza, značajke reaktanata i dostupnost katalizatora. Naravno, pritom ne treba zanemariti i specifične potrebe procesa, kao što su sigurnost, ekološki zahtjevi, mogućnost prenošenja na veće mjerilo, itd. Od velike važnosti su i specifični zahtjevi procesa, kao što su postizanje zadovoljavajuće konverzije, selektivnosti, velikog iskorištenja te minimalni ukupni troškovi procesa. Neke izvedbe reaktora su prihvatljivije od ostalih s obzirom na način rada. Primjerice, u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora može doći do prekomjernog zagrijavanja i pojave tzv. «vrućih točaka» što može utjecati na način njihovog rada. S druge strane u reaktorima s vrtložnim slojem katalizatora veća je mogućnost izmjene topline što uklanja mogućnost pojave «vrućih točaka». Međutim kod reaktora s vrtložnim slojem je znatno složenije prenošenje na veće mjerilo, a isto tako postavljaju se veliki zahtjevi na mehaničke značajke katalizatora da bi katalizatori mogli podnijeti mehanička naprezanja u vrtložnom sloju. Često s porastom konverzije dolazi do smanjenja selektivnosti katalizatora, stoga nije moguće postići istovremeno maksimalnu konverziju i maksimalnu selektivnost u promatranom procesu. Konverzija i selektivnost općenito zavise od stupnju miješanja prisutnih faza (granične situacije su idealno strujanje i idealno miješanje), načinu kontaktiranja faza (istosmjerni, protusmjerni i poprečni tok), veličini zrna katalizatora, temperaturi (ili raspodjeli temperature), itd.

Bitan preduvjet za uspješnu izvedbu reaktora su sljedeći elementi: povezivanje stvarne mikrokinetike reakcije sa prijenosom tvari i energije, određivanje utjecaja dinamike fluida kao što su: neidealno strujanje, raspodjela vremena zadržavanja, itd. Čimbenici koji utječu na modeliranje reaktora prikazani su na slici 11. Prema tome, izbor i proračun reaktora za određeni kemijski proces uključuje rješavanje sljedećih ključnih problema: a) izbor reaktora s obzirom na način strujanja fluida, b) uklanjanje/dovođenje topline, c) prijenos tvari i energije, d) dinamiku fluida i e) ostalo (deaktivacija katalizatora, vijek trajanja katalizatora, mogućnost regeneracije katalizatora, itd.)

Katalitički reaktori mogu se podijeliti na različite načine, a jedna od mogućih podjela je s obzirom na broj prisutnih faza. Najznačajniji tipovi industrijskih reaktora su reaktori s dvije faze, npr. sustav plin/krutina i kapljevine/krutina i reaktori s tri faze, npr. sustav plin/krutina/kapjevina. 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.



Slika 11. Izvedba reaktora kao rezultat djelovanja različitih čimbenika.

2.1.1. Reaktori u sustavima s dvije faze

Reakcije u plinskoj fazi, koje se odigravaju u prisutnosti čvrstog 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. Zbog toga je selektivnost procesa u plinskoj fazi često 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 takve vrste 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.

2.1.2. Reaktori u sustavima s tri faze

Reakcije reaktanata u plinovitom ili kapljevitom stanju na krutim katalizatorima (u sustavima s tri faze) zahtijevaju intenzivno miješanje 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. Poznati primjer takvih reakcija su reakcije hidriranja kapljevina na plemenitim metalima.

Općenito, 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 su sljedeći:

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

2.1.3. Izmjena topline

U nekim slučajevima je toplina reakcije vrlo mala tako da je izmjenom topline s okolinom moguće eliminirati promjene temperature i omogućiti izoterman rad reaktora. U takvim slučajevima olakšano je dimenzioniranje reaktora, jer nije potrebno uzimati u obzir promjenu brzine reakcije s temperaturom. Primjer takve reakcije je izomerizacija *n*-butana. Postoje različite mogućnosti za uklanjanje topline razvijene/oslobodene reakcijom, npr. hlađenjem kroz stijenu ili unutarnjem hlađenjem. Vanjska recirkulacija topline kroz izmjenjivač topline je druga mogućnost. Elegantno rješenje predstavlja rad pri točki vrenja kapljevite smjese. Pri upotrebi reaktora s uronjenim nepokretnim slojem i suspenzijskog reaktora s mehaničkim miješanjem gotovo izoterman rad može se postići isparavanjem jedne ili više prisutnih kapljevitihih komponenata. To se primjerice primjenjuje pri proizvodnji dimetil tereftalata i tereftalne kiseline. U slučajevima kad je toplina reakcije vrlo velika mogu se pojaviti znatne promjene temperature čak i ukoliko se provodi izmjena topline s okolinom. Reaktori koji rade na taj način nazivaju se neizotermni ili neadijabatski. Reaktori se mogu i izolirati pri čemu se njihov rad približava adijabatskim uvjetima. Ukoliko je toplina reakcije značajna, doći će do

promjene temperature s vremenom (kotlasti tip reaktora) odnosno ovisno o položaju u reaktoru (protočni tip reaktora). U protočnom tipu reaktora promjene temperature će biti ograničene u smjeru strujanja, tj. neće biti promjena u radijalnom smjeru u protočnom tipu reaktora. Osim izmjene topline s okolinom postoje i druge metode približavanja izotermnim uvjetima rada. Primjerice kod dehidriranja butena do butadiena temperatura se mora zadržati na prilično visokoj razini (1200- 1400 F) da bi se postigla prihvatljiva ravnotežna konverzija. Međutim, endotermna priroda reakcije dovodi do hlađenja reakcijske smjese pri prolasku kroz reaktor. Kako je vanjsko zagrijavanje otežano i vrlo skupo da bi se na taj način postigla zadovoljavajuća temperatura, jedino moguće rješenje je dodavanje pregrijane vodene pare butenu na ulasku u reaktor. Velika količina vodene pare omogućava u tom slučaju održavanje temperature na potrebnoj razini. Druga mogućnost u slučaju kotlastih tipova reaktora je unutarne hlađenje ili zagrijavanje pomoću zmijače smještene u samom reaktoru.

2.2. Podjela katalitičkih reaktora

Najjednostavnija podjela katalitičkih reaktora je s obzirom na prirodu katalize. Kataliza može biti homogena i heterogena. Ako su svi učesnici reakcije uključujući i katalizator u istoj fazi (plinskoj ili kapljevitaj) govori se o homogenoj katalizi, a ako se nalaze u različitim fazama o heterogenoj katalizi. Prema tome, prva i osnovna podjela reaktora je na homogeno-katalitičke i heterogeno-katalitičke. Međutim moguće su i druge podjele katalitičkih reaktora, kao na primjer: a) prema kretanju katalizatora u reaktoru dijele se na reaktore s pokretnim slojem katalizatora i reaktore s nepokretnim slojem katalizatora, b) prema raspodjeli temperature u reaktoru dijele se na izotermne i neizotermne, c) prema izmjeni topline s okolinom dijele se na adijabatske i neizotermno-adijabatske (NINA) reaktore.

2.2.1 Homogeno-katalitički reaktori

U homogenoj katalizi najčešće se primjenjuju topljivi katalizatori, dok je u heterogenoj katalizi katalizator uglavnom krutina, a reaktanti su plinoviti i/ili kapljeviti. Primjer homogene katalize je npr. alkilacija izobutana sa alkenima uz uporabu kiselina kao što su HF i H₂SO₄ kao katalizatora. Velik dio istraživanja u homogenoj katalizi temelji se na uporabi prijelaznih metala i njihovih kompleksa kao katalizatora. Ovi katalizatori postaju sve važniji i već imaju brojne industrijske primjene. Homogena kataliza primjenjuje se u gotovo svim područjima u kemijskoj procesnoj industriji, posebice u reakcijama polimerizacije, pri proizvodnji različitih kemikalija (otapala, deterdženti, plastifikatori) te u proizvodnji finih kemikalija. Zanimljivo je usporediti homogenu i heterogenu katalizu u slučaju kada se kao katalizatori rabe prijelazni metali. U homogenoj katalizi reakcijska smjesa sadrži katalitički kompleks u otopini. To znači da je katalizator u potpunosti izložen reakcijskoj smjesi. S druge strane, u heterogenoj katalizi metal se uglavnom nanosi na odgovarajući nosač katalitički aktivne komponente i pritom su obično samo površinski atomi neposredno izloženi reakcijskoj smjesi. Prema tome, s obzirom na aktivnost po metalnom centru, homogeni katalizatori su često znatno aktivniji. Velika disperzija homogenih katalizatora također smanjuje utjecaj neželjenih

komponentata na aktivnost katalizatora (trovanje). Primjerice, u homogenoj katalizi jedna molekula otrova deaktivira jedan metalni kompleks, dok u heterogenoj katalizi molekula otrova može blokirati poru katalizatora koja sadrži više aktivnih centara (začepljenje pora). Usporedba homogenih i heterogenih katalizatora dana je u Tablici 2. Treba napomenuti da se homogeni i heterogeni katalizatori mogu koristiti komplementarno, zbog njihovih specifičnih značajki.

Podjela homogeno-katalitičkih reaktora

Homogenokatalitički reaktori dijele se slično kao i nekatalitički reaktori, tj. na kotlaste, protočno kotlaste i cijevne reaktore. Izbor reaktora zavisi o značajkama kao što su željeni omjer volumena plina i kapljevine, brzina reakcije (brza ili spora) u odnosu na fizičke značajke prijenosa tvari, kinetiku (pozitivna, negativna, nultog reda), lakoću uklanjanja topline, održavanje temperature, itd.

Tablica 2. Usporedba homogenih i heterogenih katalizatora

	Homogeni katalizatori	Heterogeni katalizatori
<i>Učinkovitost</i> aktivni centri koncentracija selektivnost difuzijski problemi reakcijski uvjeti primjenljivost pad aktivnosti	svi metalni ioni niska visoka gotovo odsutni blagi (50-200 °C) ograničena ireverzibilne reakcije sa produktima; trovanje	samo atomi na površini visoka niska prisutni različiti (često > 250 °C) široka sinteriranje kristalita metala; trovanje
<i>Katalitičke značajke</i> struktura/stehiometrija mogućnost modifikacije termička stabilnost	definirana velika niska	nedefinirana mala visoka
<i>Separacija katalizatora</i>	ponekad otežana (kemijska razgradnja, destilacija, ekstrakcija)	filtracija
Recikliranje katalizatora	moguće	nije neophodno (nepokretan sloj) ili olakšano
Troškovi gubitaka katalizatora	veliki	mali

Pregled metoda za separaciju katalizatora/produkata u homogenoj katalizi

Jedan od značajnijih problema vezanih uz uporabu homogeno-katalitičkih procesa je problem separacije katalizatora i nastalih produkata (Tablica 3). Uklanjanje katalizatora iz struje produkata je važno zbog više razloga:

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

Često je u realnim sustavima potrebno provoditi regeneraciju katalizatora. Međutim, pročišćavanje produkata ne uključuje samo uklanjanje katalizatora. Ona također uključuje uklanjanje ko-katalizatora, razgradnju produkata liganada, neizreagiranih reaktanata i sporednih produkata. Zadnje dvije komponente ne odnose se samo na homogenu katalizu. Primjer procesa koji koristi ko-katalizator je proizvodnja octene kiseline. Metil jodid djeluje kao ko-katalizator. Ova supstanca je vrlo toksična i zbog toga mora ostati u sustavu.

Tablica 3. Podjela homogeno-kataliziranih procesa s obzirom na način separacije katalizatora i produkata reakcije

Način separacije	Proces
Nema separacije Krući produkt, katalizator u otopini Plinoviti produkt, katalizator u otopini	Polipropenski proces u plinskoj fazi Tereftalna kiselina Acetaldehid Hidroformilacija propena sa konvencionalnim Rh kompleksom
Destilacija	Octena kiselina Hidroformilacija s modificiranim Co kompleksom Dimetiltereftalat
Kapljevina-kapljevina separacija	Hidroformilacija propena sa Rh kompleksom topljivim u vodi Hidroformilacija s nemodificiranim Co kompleksom

2.2.2. Heterogeno-katalitički reaktori

Najčešće primjenjivane vrste reaktora za heterogeno-katalizirane kemijske i petrokemijske reakcije su reaktori s nepokretnim slojem katalizatora i reaktori s pokretnim - vrtložnim (fluidiziranim ili uzvitlanim) slojem katalizatora.

Heterogeno-katalitičke reakcije kod kojih je katalizator čvrst, a reaktanti su u plinskoj i/ili kapljevitoj fazi mogu se provoditi u različitim tipovima reaktora, a izbor

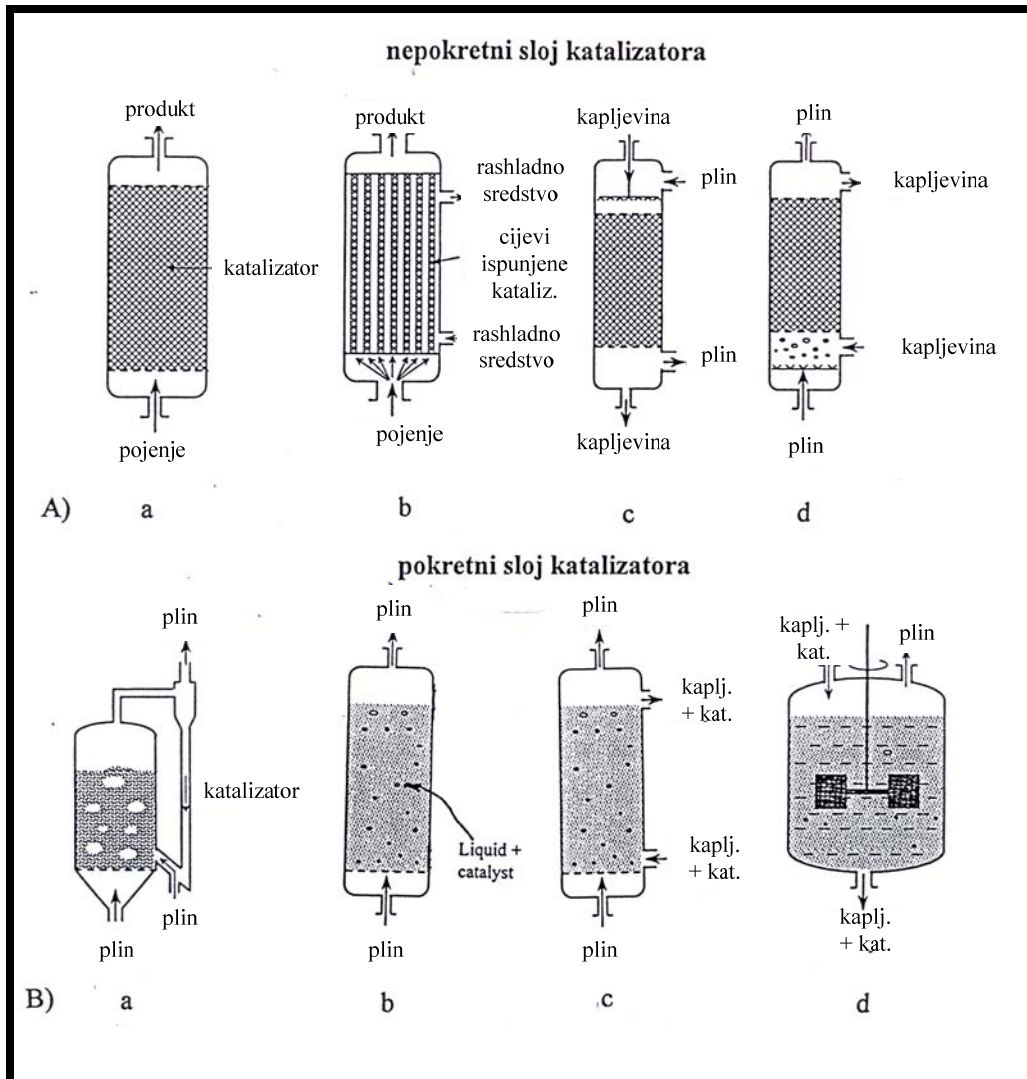
reaktora i način provedbe procesa ovisit će o kinetici, termodinamici, fizičkim značajkama reaktanata i produkata te mehaničkim, fizičkim i kemijskim značajkama katalizatora. Međutim, zbog brojnih prednosti reaktora s nepokretnim slojem katalizatora (jednostavnost izvedbe, mali zahtjevi za dodatnom opremom, niska cijena koštanja, kontinuiran rad, velika fleksibilnost, rad pri različitim protocima, temperaturama i tlakova) ovo je tip reaktora koji se najčešće koristi u industrijskoj praksi, bilo da se radi o baznoj kemijskoj industriji (sinteza amonijaka, metanola, sumporne kiseline, primarni i sekundarni reforming parom), petrokemijskoj (dobivanje etilen oksida, vinilacetata, butadiena, ftalnog i maleinskog anhidrida, stirena, cikloheksana) ili industriji rafiniranja bezina (katalitički reforming, HDS, hidrokreking). Kako su neki od procesa koji se provode u ovom tipu reaktora i najveći instalirani procesi nije čudno da se reaktor s nepokretnim slojem katalizatora smatra radnim konjem kemijske industrije.

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora općenito se dijele na:

- a) adijabatske reaktore s nepokretnim slojem katalizatora,
- b) NINA reaktore s nepokretnim slojem katalizatora,
- c) prokapne reaktore i
- d) reaktore s uronjenim slojem.

Reaktori s pokretnim slojem katalizatora dijele se na:

- a) reaktore s vrtložnim slojem,
- b) suspenzijske kolonske reaktore,
- c) suspenzijske kolonske reaktore s vrtložnim slojem,
- d) suspenzijske reaktore s mehaničkim miješanjem i
- e) suspenzijske reaktore s povratnim tokom (slika 12).



Slika 12. Uobičajene izvedbe reaktora s nepokretnim (A): a-adijabatski reaktor; b- NINA reaktor s nepokretnim slojem; c-prokapni reaktor; d-reaktor s uronjenim nepokretnim slojem i pokretnim slojem katalizatora (B): a- reaktor s vrtložnim slojem; b-suspenzijski kolonski reaktor; c- suspenzijski kolonski reaktor s vrtložnim slojem; d-suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem.

3. REAKTORI S NEPOKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA

3.1. Opće značajke reaktora s nepokretnim slojem katalizatora (eng. Fixed-bed reactor) (plin-krutina)

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora se općenito odnose na izvedbe reaktora u kojima su čestice katalizatora nepokretne jedna u odnosu na drugu. Ovaj tip reaktora može doći u različitim izvedbama: s jednim slojem katalizatora (eng. single-bed) ili s više slojeva katalizatora (eng. multibed). Isto tako može se sastojati od jedne ili više reaktorskih cijevi koje su ispunjene česticama katalizatora i koje rade uglavnom u okomitom, a rjeđe u vodoravnom položaju. Katalizator može biti u obliku granula, kuglica, Rashingovih prstenova i drugih oblika različitih dimenzija (od 02 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 kroz katalitički sloj veći što dovodi do smanjenja učinkovitosti reaktora. Prema tome, optimalna veličina zrna katalizatora predstavljat će kompromis između zahtjeva za što manjim otporom prijenosu tvari i topline i zahtjeva za što manjim padom tlaka.

Protok reaktanata kroz reaktor s nepokretnim slojem može biti odozgo prema dolje i obrnuto. I jedan i drugi način protoka ima svoje prednosti i nedostatke. Protok odozgo prema dolje je češći, jer se na taj način katalitički sloj stabilniji, ne dolazi do vrtloženja, pa se na taj način sprječava habanje katalizatora. Međutim kod ovakvog protoka pritisak na donje slojeve katalizatora je velik 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. Pri strujanju reaktanata odozdo prema gore izbjegavaju se ovi nedostaci, međutim u ovom slučaju može doći do nestabilnosti (plesanja) sloja pri većim protocima, do abrazije katalizatora, a u drastičnom slučaju i do fluidizacije.

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora imaju mnoge prednosti u odnosu na ostale tipove reaktora. Prva prednost je jednostavnost izvedbe što rezultira niskom cijenom koštanja. Također to povlači za sobom minimalnu dodatnu opremu (posebno adijabatska izvedba). Kod ovog tipa reaktora ne postoji problem separiranja/odvajanja katalizatora od reakcijske smjese. Može ga se korsistiti u širokom rasponu protoka (različito vrijeme zadržavanja u reaktoru) što ovisi o tipu reakcije. Analiza njihovog rada je vrlo jednostavna. Poseba prednost im je mogućnost rada u širokom rasponu radnih uvjeta i vremena zadržavanja u reaktoru.

Nedostaci su u problemima prijenosa topline kako unutra samog sloja katalizatora tako i od odnosno do reaktora (već prema tome da li je proučavana reakcija egzotermna ili endotermna). Međutim taj se problem djelomično uspješno rješava različitim izvedbama reaktora. Drugi nedostatak je u tome što se zbog pada tlaka kroz katalitički sloj koriste zrna većih dimenzija, pa u slučaju postojanja otpora prijenosu tvari u zrno svi katalitički centri nisu jednako iskorišteni. Međutim, jedan od najvećih nedostataka je nemogućnost kontinuirane regeneracije katalizatora, što isključuje upotrebu ovog tipa reaktora u reakcijama kod kojih aktivnost katalizatora brzo opada. Primjerice, ako je deaktivacija brza, regeneracija katalizatora ili njegova zamjena novim čini ovaj reaktor nepopularnim s ekonomske točke gledišta. Problem se može 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. Unatoč svemu spomenutom, najveći dio heterogeno-katalitičkih reakcija provodi se u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora i to su ujedno najveći instalirani kapaciteti. Neki od najznačajnijih procesa bazne, petrokemijske i naftne industrije koji se provode u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora su dani u tablici 4.

Tablica 4. Primjeri procesa koji se provode u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora

Bazna kemijska industrija	Petrokemijska industrija
Reforming parom (primarni i sekundarni)	etilenoksid
Sinteza:	etilen diklorid
Metanacija CO	vinil acetat
Amonijaka	butadien
Sumporne kiseline	cikloheksan
Metanola	stiren
Okso	ftalni anhidrid
Rafiniranje benzina	
Katalitički reforming	polimerizacija
Izomerizacija	(hidro)desulfurizacija

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

Kao što je ranije navedeno, s obzirom na raspodjelu temperature u reaktoru reaktori s nepokretnim slojem katalizatora se dijele na izotermne i neizotermne, a s obzirom na izmjenu topline s okolinom na adijabatske i neizotermno-neadijabatske (NINA) reaktore. Kod izotermnih reaktora temperatura u reaktoru se održava stalnom zbog izmjene topline s okolinom putem rashadnog ili zagrijevnog sredstva, zavisno o tome da li je reakcija egzotermna ili endotermna. Kod adijabatskih reaktora nema izmjene topline s okolinom, stoga temperatura u reaktoru raste ili pada. Kod neizotermno-neadijabatskih (NINA) reaktora postoji izmjena topline s okolinom, međutim temperatura u reaktoru nije stalna.

Temperaturna osjetljivost reakcije

Temperaturna osjetljivost reakcije se općenito može iskazati sa tri pokazatelja: adijabatska značajka (adijabatski porast temperature), temperaturna osjetljivost i toplinski potencijal.

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

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

gdje je v - molarni volumen reakcijske smjese, a C_p – molarni toplinski kapacitet. Vrijednosti adijabatske značajke kreću se u području od -1000 do 2000. Pritom je vrijednost A_f manja od nule za endotermne reakcije, a veća od nule za egzotermne reakcije.

Značajka temperature osjetljivosti, O_f ukazuje na promjenu brzine reakcije s promjenom temperature, odnosno daje uvid u brzinu kojom se toplina oslobađa ili gubi kemijskom reakcijom. Polazeći od Arrheniusove zavisnosti brzine reakcije o temperaturi:

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

te deriviranjem po temperaturi dobiva se

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

a dijeljenjem sa r_A dolazi se do izraza za temperaturnu osjetljivost:

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

Toplinski potencijal, P_t dan je umnoškom adijabatske značajke i temperature osjetljivosti:

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

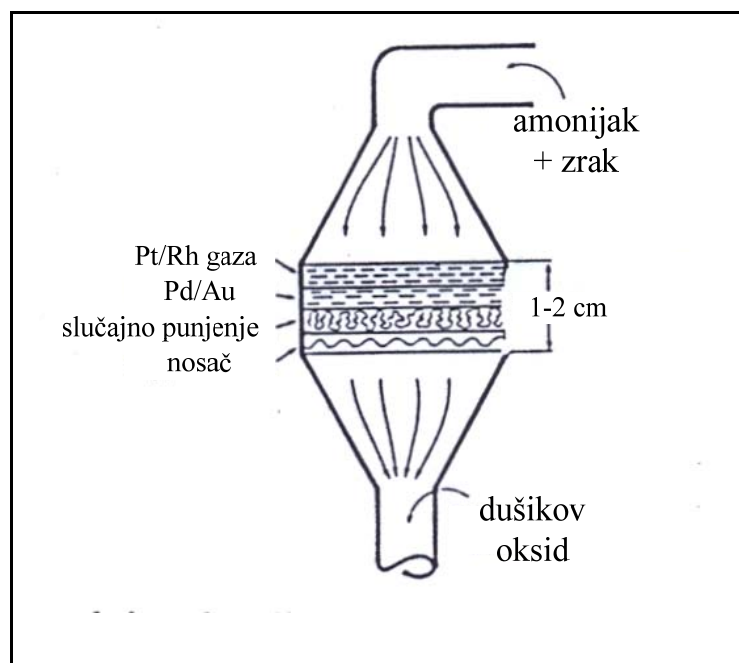
gdje je T početna (ulazna) temperatura. Uobičajene vrijednosti pokazatelja temperature osjetljivosti za NINA reaktore iznose $A_f = 600$ i $P_t = 25$.

Adijabatski reaktori

Reaktor s tankim slojem katalizatora (eng. Shallow bed reactor)

U slučajevima kada 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 (slika 13). Debljina takvog 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.

Primjeri procesa u kojima se koriste takve izvedbe reaktora su: a) dehidriranje metanola u formaldehid, b) oksidacija amonijaka u N_2O (Oswaldov proces pri proizvodnji HNO_3), c) amoksidacija metana (Andrussow proces za proizvodnju HCN) i dr..

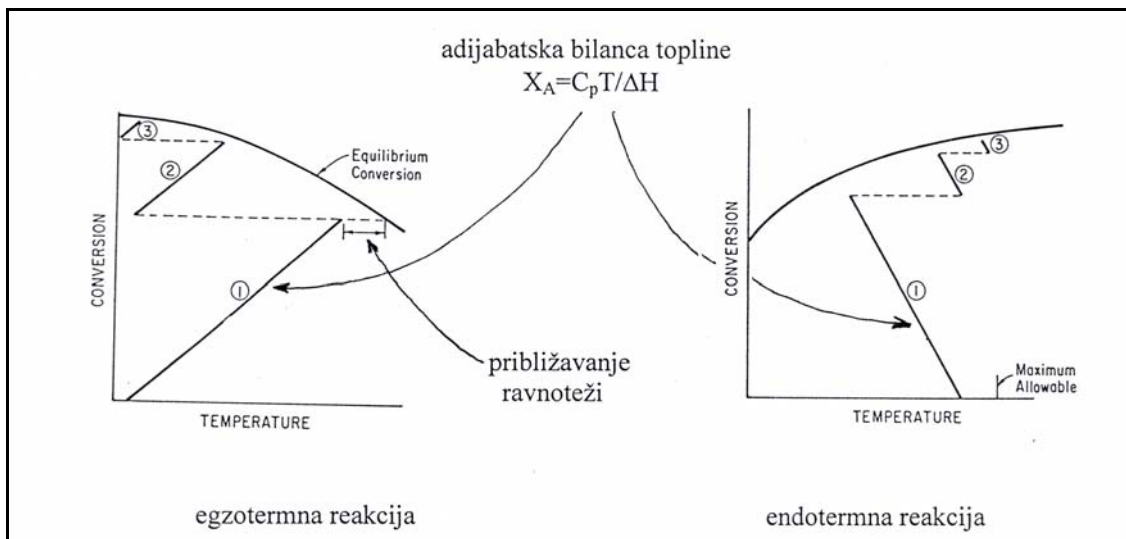


Slika 13. Reaktor s tankim slojem katalizatora.

Uvjeti za adijabatski rad reaktora

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

Velika rasprostranjenost adijabatskih reaktora može se, između ostalog, objasniti činjenicom da mnogi reakcijski sustavi mogu zadovoljiti jedan od gore navedenih kriterija.



Slika 14. Bilanca topline za adijabatski način rada reaktora u slučaju egzotermne i endotermne reakcije.

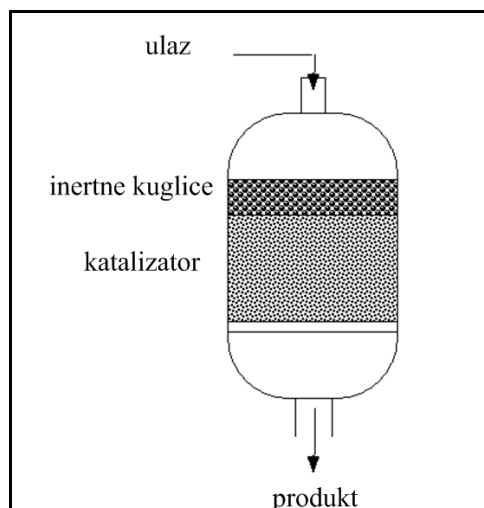
Uobičajene su sljedeće izvedbe adijabatskih reaktora:

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

a) Reaktori s jednim slojem katalizatora

Adijabatski reaktor s jednim slojem je najjednostavnija izvedba katalitičkog reaktora s nepokretnim slojem (slika 15). Kako je adijabatsko vođenje reakcije ujedno i najjeftinije 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. Prema tome koristi se 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. Uslijed same izvedbe, pad tlaka u reaktoru je velik, a raspodjela vremena zadržavanja ima velik utjecaj na selektivnost i konverziju. Od posebne važnosti je održavanje temperature u aksijalnom i radijalnom smjeru. Prednost ovog tipa reaktora je mogućnost regeneracije katalizatora.



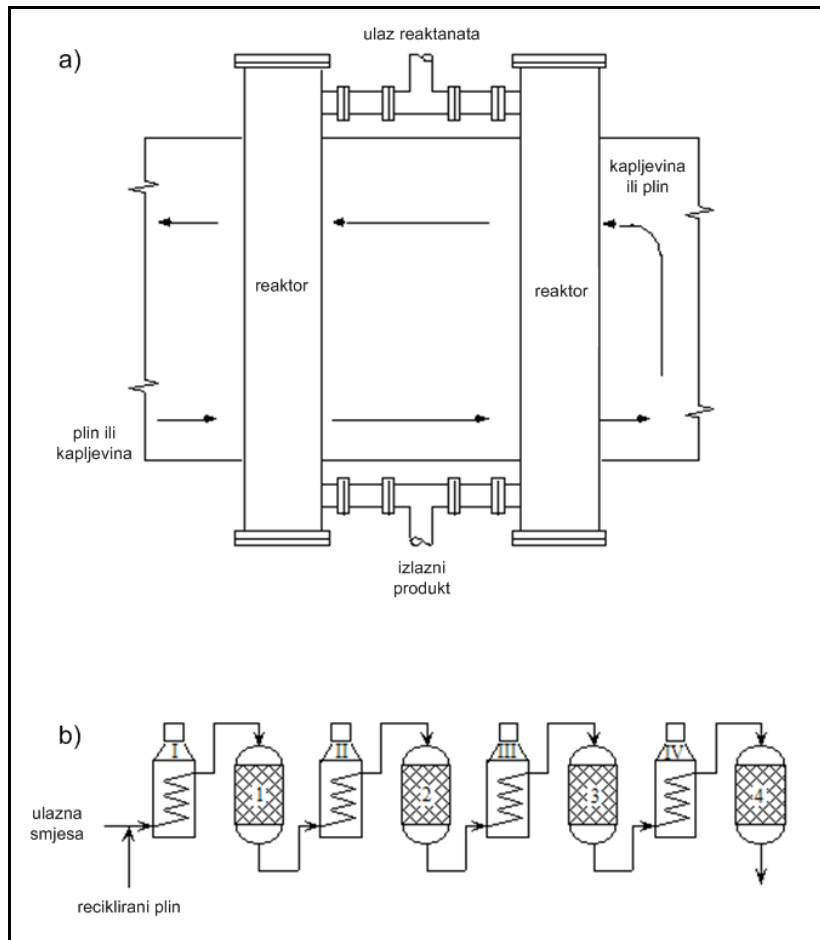
Slika 15. Komercijalni masivni adijabatski reaktor s jednim slojem katalizatora (npr. reaktor za dealkilaciju toluena: $C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$).

Primjeri procesa u kojima se koristi ova izvedba reaktora su: a) izomerizacija, b) katalitički reforming, c) hidrokreking viših ugljikovodika.

b) Reaktori s više slojeva

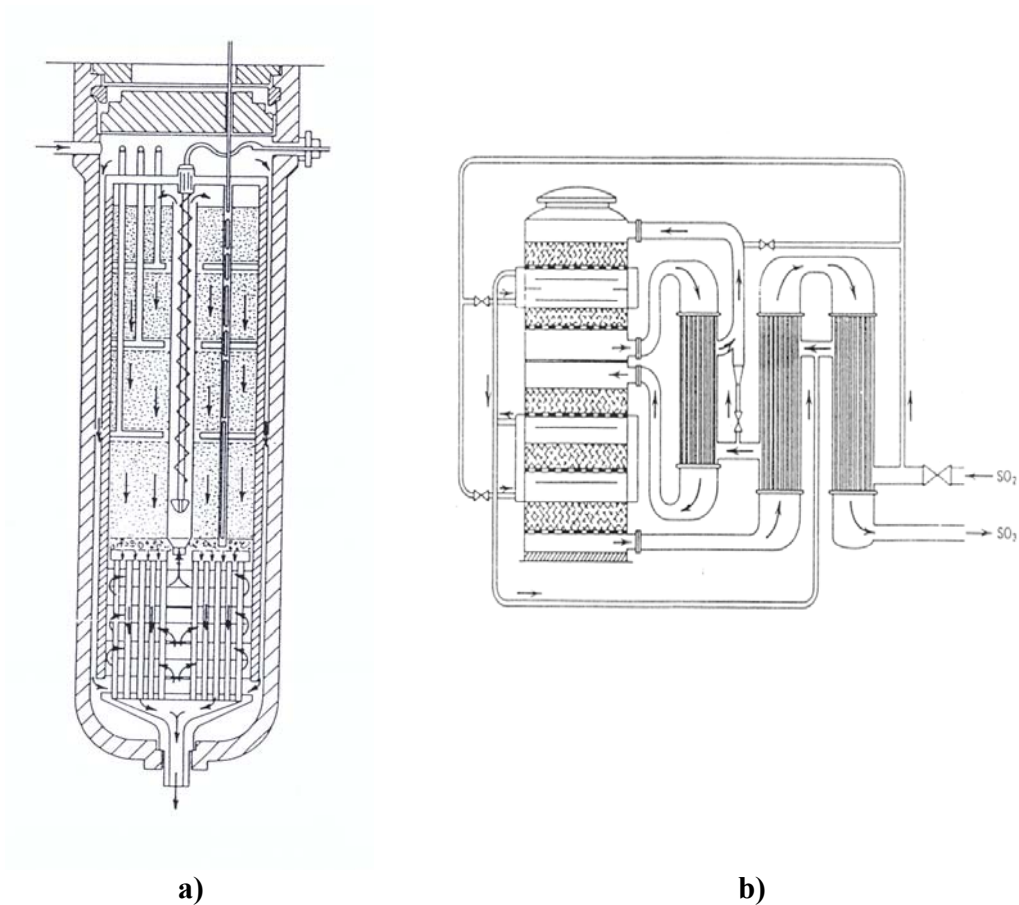
Ako je reakcija jako endotermna (temperatura u reaktoru opada i reakcija se zaustavlja prije nego se postigne željena konverzija, npr. u reakcijama katalitičkog reforminga nafte, dehidriranja etilbenzena u stiren i sl.) ili egzotermna (temperatura u reaktoru postiže kritičnu vrijednost prije nego se 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 (**slika 16.**). Kod endotermnih reakcija problem se može donekle riješiti dodatkom nosioca topline (inertni plin).

Egzotermne reakcije kao što su sinteza amonijaka ili oksidacija sumporovog dioksida mogu se provoditi u višeslojnim adijabatskim reaktorima sa izmjenivačima topline u ili izvan reaktora, odnosno uz injektiranje hladne struje reaktanata između slojeva katalizatora.



Slika 16. 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 izmjenivači topline).

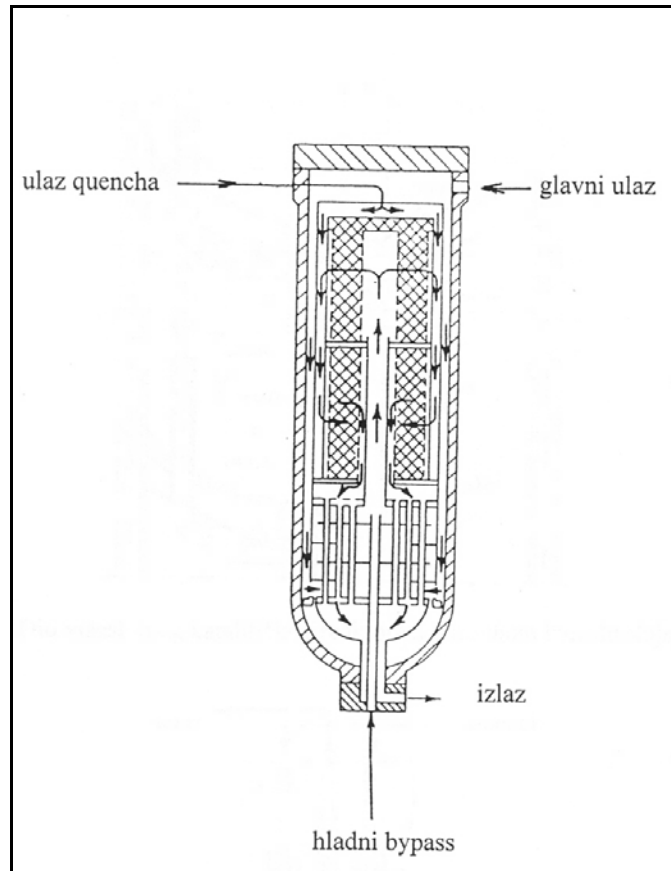
Reaktori s više slojeva sadrže nekoliko odvojenih slojeva koji rade adijabatski, što omogućava dobro održavanje temperature. Moguće su različite metode hlađenja: unutarnji ili vanjski izmjenivači topline ili direktno hlađenje uvođenjem hladnog plina (tzv. quench reactor). Ovaj tip reaktora prikladan je za visokotonažnu proizvodnju. Slika 17 prikazuje višeslojni reaktor s unutarnjom i vanjskom izmjenom topline, a slika 16. različite izvedbe serije reaktora s međureaktorskim grijanjem ili hlađenjem.



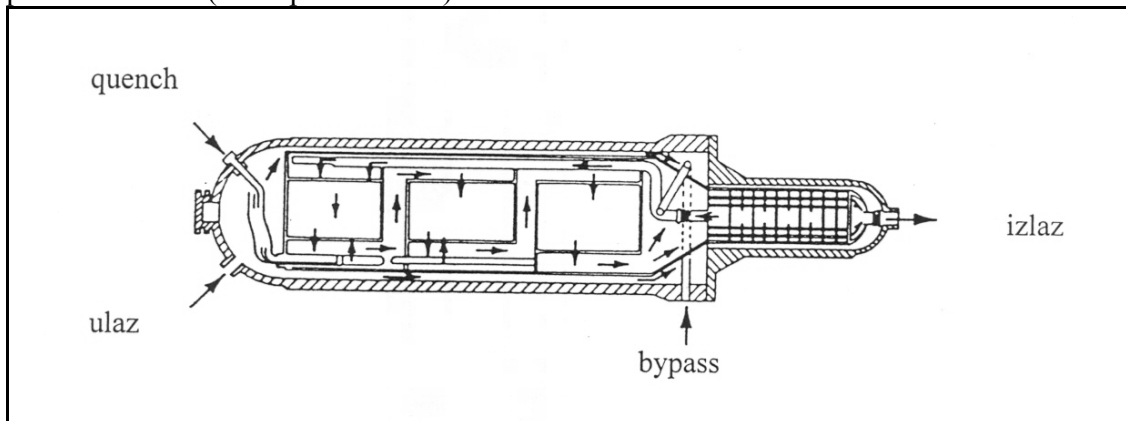
Slika 17. Shematski prikaz višeslojnog reaktora: a) s unutarnjom izmjenom topline-višeslojni katalitički reaktor za sintezu amonijaka (izmjenjivač topline nalazi se unutar reaktora), b) sa izmjenjivačima topline izvan reaktora (reaktor za oksidaciju SO_2 u SO_3).

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 (vidi sl. 17 a).

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 viskotonaznih procesa kao što je npr. sinteza amonijaka to nije više moguće (jer je promjer reaktora i onako velik), pa su nađena druga rješenja. Tako primjerice moderni reaktori za sintezu amonijaka (koji mogu raditi vodoravno ili okomito) imaju radijalni protok mase tako da se povećava površina kroz koju prolaze reaktanti bez povećanja visine katalitičkog sloja.



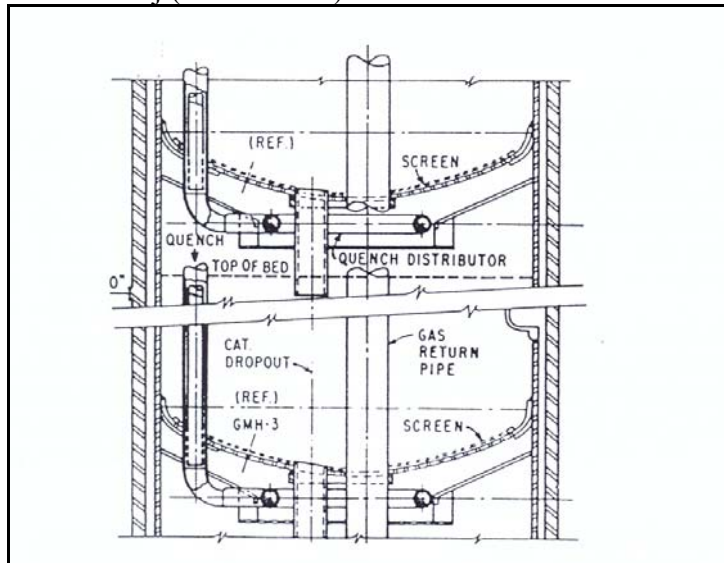
Slika 18. Višeslojni okomiti katalitički reaktor za sintezu amonijaka sa radijalnim protokom mase (H. Topsoe reaktor).



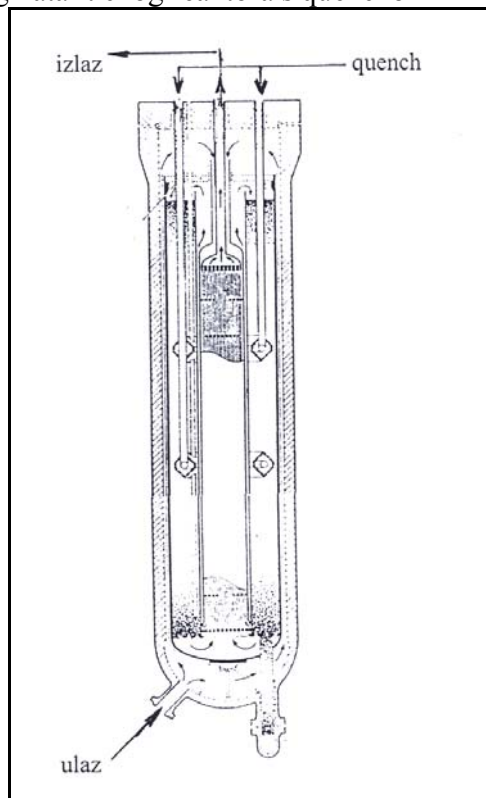
Slika 19. Vodoravni višeslojni katalitički reaktor za sintezu amonijaka sa radijalnim protokom mase (Kellogg reaktor).

Smanjenje temperature u pojedinim dijelovima katalitičkog sloja (dolazi naročito 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 (quench) između slojeva katalizatora ili neposredno u katalitički sloj (slika 20 i 21).



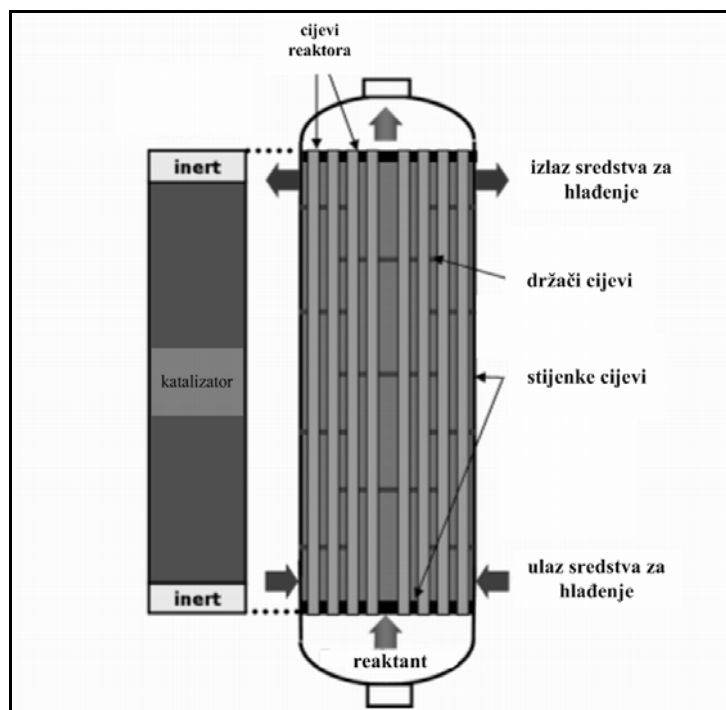
Slika 20. Dio višeslojnog katalitičkog reaktora s quenchom između slojeva.



Slika 21. Reaktor s jednim katalitičkim slojem za sintezu amonijaka sa quenchom u katalitički sloj.

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 u kojima se koriste takve izvedbe su: a) sinteza metanola pri niskim tlakovima, b) oksidacija etilena u etilen oksid, c) hidriranje benzena do cikloheksana, d) dehidriranje etilena u stiren i dr..

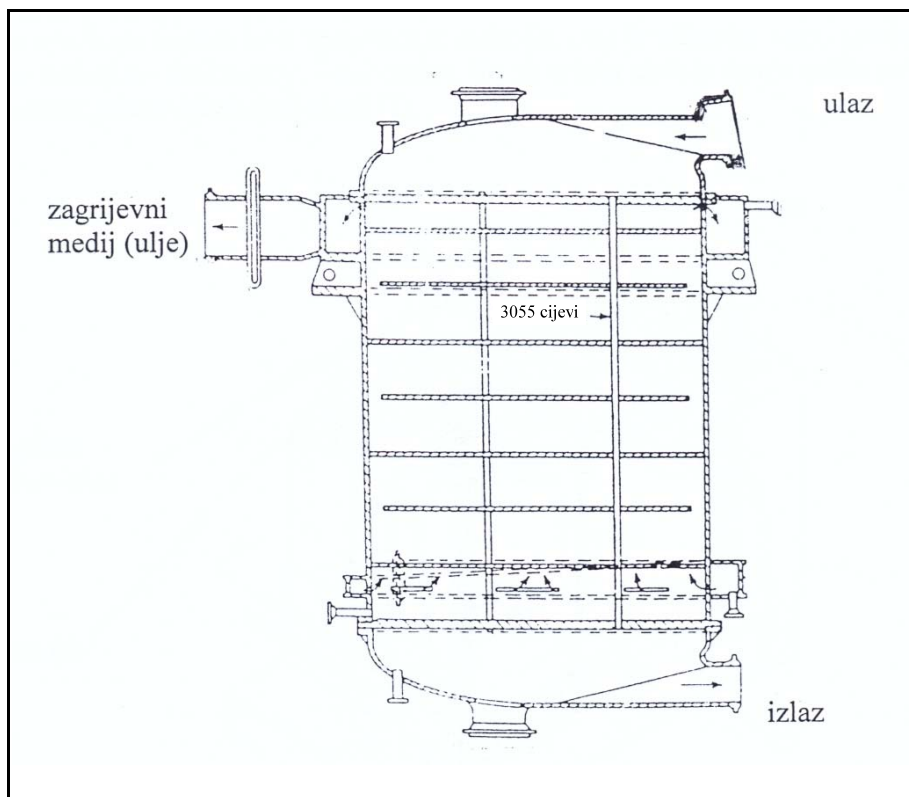


Slika 24. Reaktor- izmjenjivač topline.

Neizotermno- neadijabatski (NINA) reaktori – reaktori izmjenjivači topline

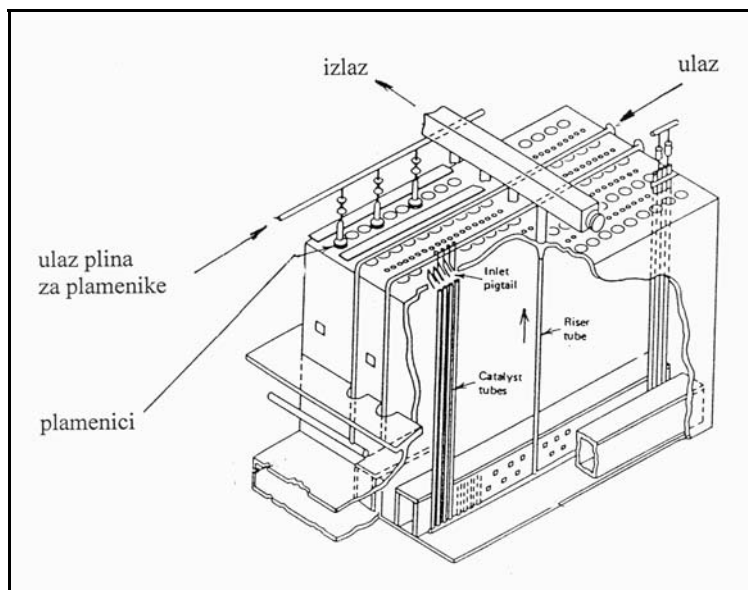
U slučaju jako egzotermnih ili endotermnih reakcija potrebno je koristiti reaktore kod kojih je duž reakcijskog puta moguće dovođenje ili odvođenje topline pomoću zagrijavanog ili rashladnog medija. Sve egzotermne reakcije kod kojih je adijabatska značajka 600 K ($\Delta T = -\Delta H_A C_{A0} v / C_p$), a potencijal generiranja topline 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 (slika 25), odnosno katalizator se može nalaziti izvan cijevi u plaštu, a kroz cijev cirkulira rashladni ili zagrijavani medij.



Slika 25. Reaktor izmjenjivač topline za sintezu ftalnog anhidrida.

U slučaju da se radi o endotermnoj reakciji, kao što je primjerice reforming parom za proizvodnju vodika, reaktor se može neposredno zagrijavati plamenom, jer se temperatura mora podići do 850 °C (slika 26).

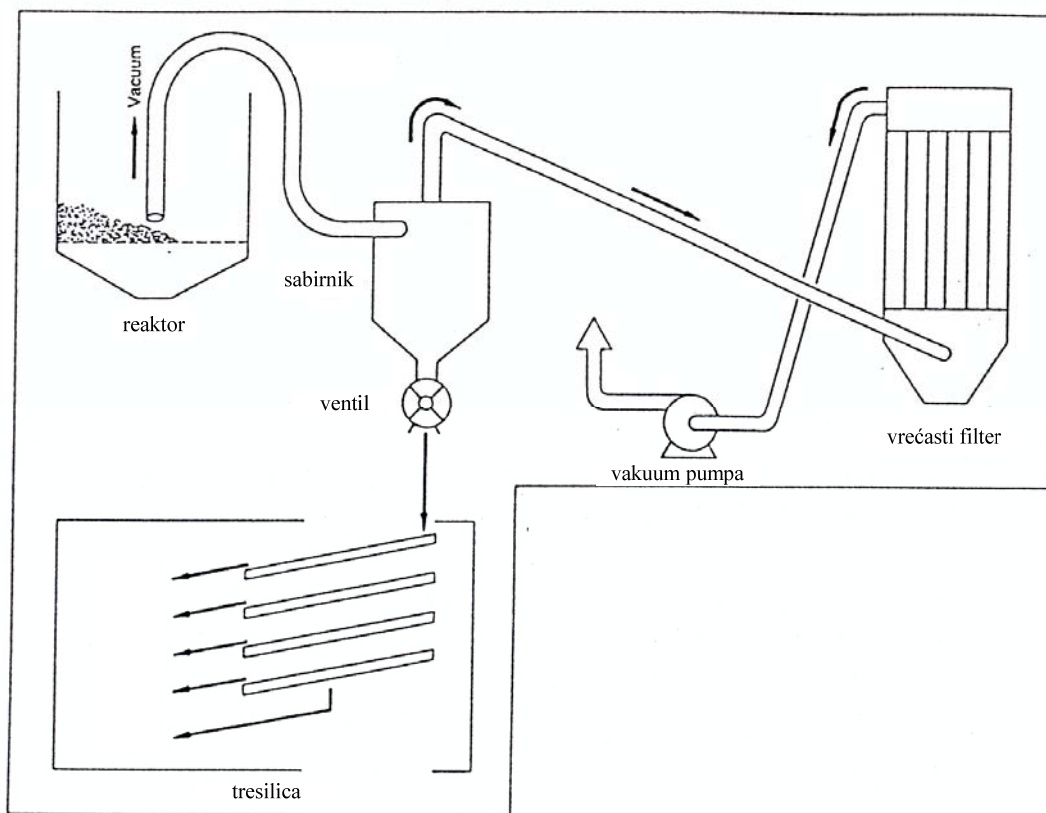


Slika 26. Višecijevni reaktor za reforming parom zagrijavan plamenom.

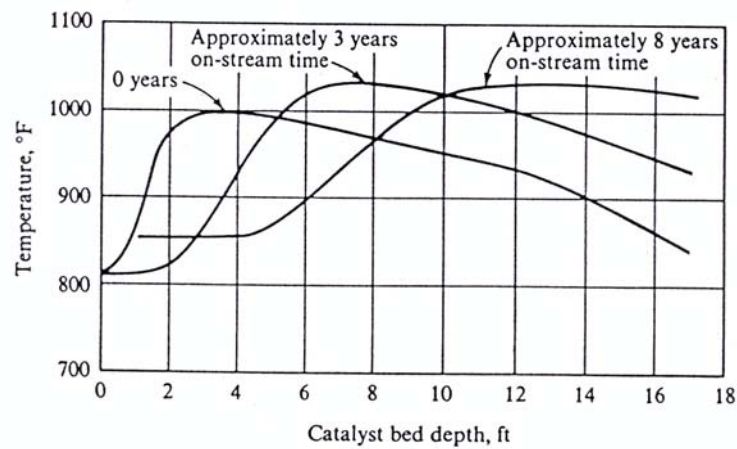
Reaktor izmjenjivač topline se obično sastoji od 3000 do 20 000 cijevi. Dužina cijevi je od 4 do 7 m, a promjer obično od 2,5 do 5 cm (šire cijevi koriste se ako je reakcija spora ili je reakcijska masa jako razrijeđena inertnim plinom). Katalizator je smješten u cijevi, a održava se zahvaljujući perforiranim diskovima koji se nalaze u cijevi ili su sve cijevi položene na zajedničku rešetku.

Katalizator se vadi iz cijevi vakumiranjem ili propuhivanjem dušikom, a ako je moguće zrakom (slika 27). 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 morapovno napuniti.

Kod egzotermnih reakcija temperatura u reaktoru se može bolje kontrolirati ako se izbjegava javljanje tzv. vrućih točaka. To se postiže razrjeđenjem ulaznog dijela katalizatora inertnim materijalom da se smanji brzina reakcije koja uzrokuje oslobađanje topline kod egzotermnih reakcija. 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 sliku 28).



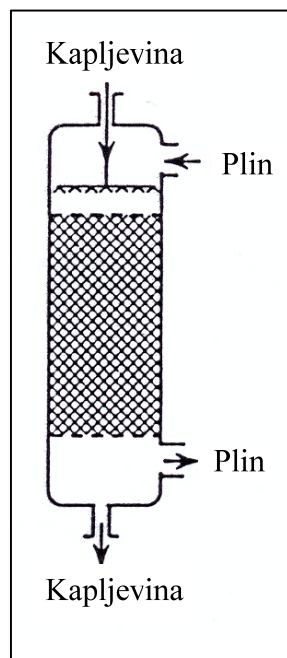
Slika 27. Vađenje katalizatora pomoću vakuuma.



Slika 28. Vruća točka se uslijed deaktivacije katalizatora pomiče kroz reaktor (npr. reaktor za sintezu amonijaka).

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

Kapljevina prolazi kroz katalitički sloj odozgora prema dolje pod djelovanjem sile teže, a plinska faza struji istosmjerno ili protusmjerno. Plinska faza, koja je prisutna u suvišku je kontinuirana faza, a kapljevita faza kvazi katalizator. Veličina zrna katalizatora iznosi 0,2- 1 cm.



U istosmjernom prokapnom reaktoru smjesa plina i kapljevine, koja izlazi iz reaktora se razdvaja, a plin se reciklira. Prednost takvog tipa reaktora je jednolika raspodjela

kapljevite faze kroz katalitički sloj i mogućnost rada s velikim brzinama strujanja kapljevine. 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).

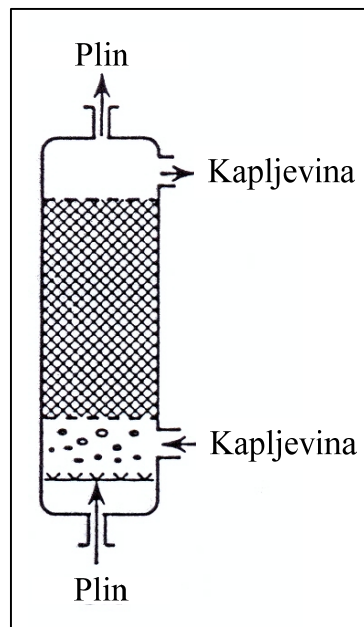
Prosječne vrijednosti za kapljevitu fazu su $10-30 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a za plinsku fazu $300-1000 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Separacija krutina-kapljevina nije potrebna.

Nedostaci: a) loša izmjena topline i pojava tzv. vrućih točaka, b) nedovoljno kvašenje katalizatora te problemi vezani uz mali prijenos tvari i malo vrijeme zadržavanja u zrnju katalizatora. Međutim kako ovi reaktori rade uglavnom adijabatski, relativno slabo uklanjanje topline ne mora predstavljati veći problem.

Glavno područje primjene ovog tipa reaktora je u različitim petrokemijskim procesima hidriranja i proizvodnje baznih produkata te sve veća primjena za proizvodnju finih kemikalija: a) petrokemija: HDS, hidrokreking, rafiniranje produkata sirove nafte, 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.

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

3.3. Reaktor s uronjenim slojem katalizatora (eng. 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 tako spor da je kompletan sloj katalizatora natopljen kapljevinom. Ovakav tip reaktora pogodan je u slučaju potrebe za dobrim močenjem katalizatora, tako da se postiže visoka selektivnost i učinkovitost, kod egzotermnih reakcija za postizanje temperaturne

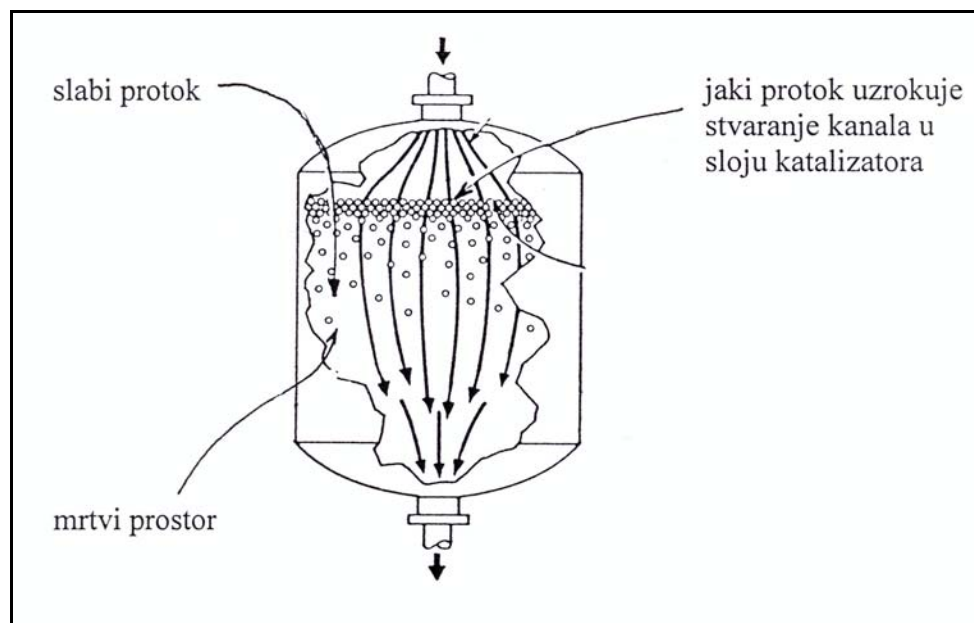
stabilnosti, odnosno kod reakcija u kojima se preporuča dugo vrijeme zadržavanja reaktanata u reaktoru zbog postizanja potrebne konverzije.

3.4. Problemi pri projektiranju reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

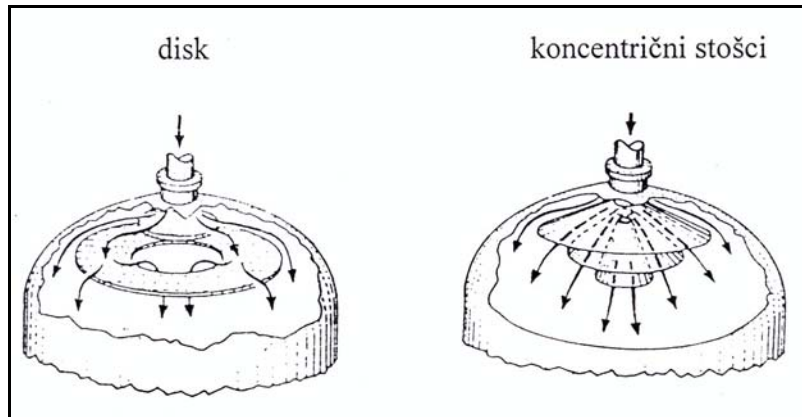
3.4.1. Raspodjela reaktanata kroz katalitički sloj

Kod masivnih adijabatskih reaktora katalizator može biti smješten u reaktoru na dva načina: a) na rešetki koja je ugrađena u reaktor ili 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.

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 (vidi sliku 22) konstruirani su različiti uređaji koji pospješuju raspodjelu reaktanta (slika 23).



Slika 22. Loša raspodjela reaktanata u masivnom adijabatskom reaktoru.



Slika 23. Pomoćni uređaj za poboljšanje raspodjele protoka kroz katalitički sloj masivnog adijabatskog reaktora.

3.4.2. Strujanje kroz reaktor s nepokretnim slojem

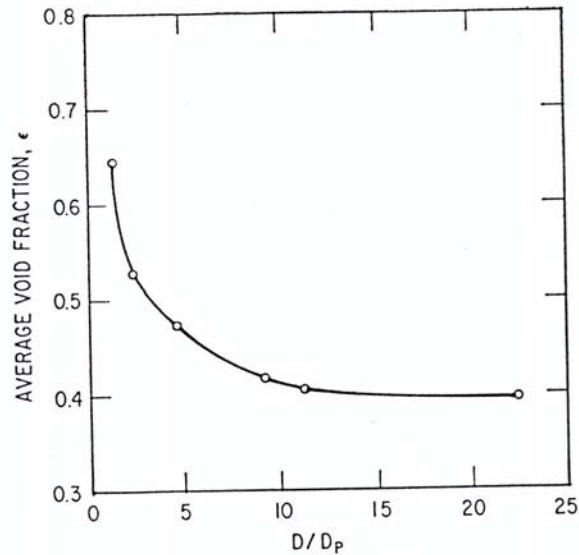
Pri izboru reaktora s nepokretnim slojem katalizatora glavni cilj je postići idealno strujanje fluida, jer je u tom slučaju izvedbena jednačba reaktora po prirodi jednodimenzijaska. Za takav način strujanja vrijeme zadržavanja je isto za sve elemente fluida, što znači da ne dolazi do miješanja u aksijalnom i radijalnom smjeru. Kod izotermnih reaktora sastav reakcijske smjese, a kod neizoternog i temperatura mijenjaju se samo u longitudinalnom odnosno aksijalnom smjeru. Međutim, dok se za nekatalitičke i homogenokatalitičke reaktore može pretpostaviti idealno strujanje (odstupanje od idealnog strujanja manje od 20 %), dotle kod heterogenokatalitičkih reaktora zbog prisutnosti katalizatora to odstupanje je mnogo veće od 20 %, ako je omjer $D/d_p > 30$, gdje je D promjer reaktora, a d_p promjer zrna katalizatora.

Do odstupanja od idealnog strujanja može doći zbog:

1. gradijenata brzina protoka
2. loše raspodjele reaktanata po poprečnom presjeku reaktora,
3. aksijalne disperzije tvari kao posljedica molekularne difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja,
4. radijalne disperzije.

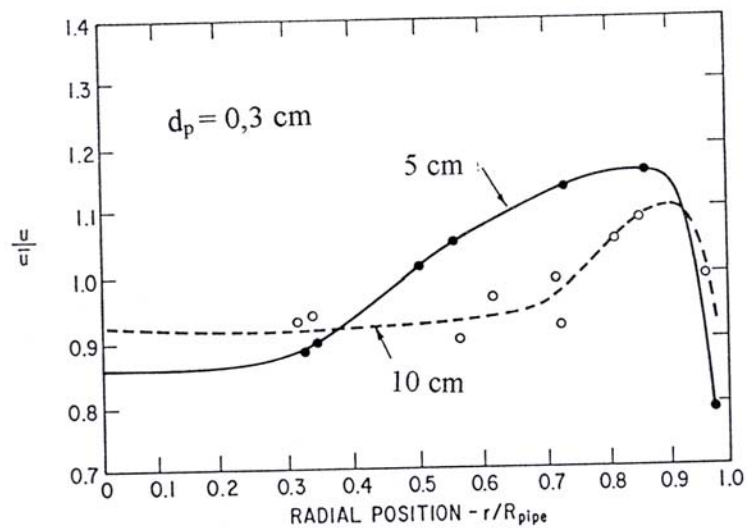
1. Gradijenti protoka

Do radijalne disperzije protoka u aksijalnom smjeru dolazi zbog nejednolike poroznosti katalitičkog sloja kao posljedica utjecaja nepokretne stijenske reaktora. Poroznost katalitičkog sloja (omjer između poroznog prostora između zrna i ukupnog volumena sloja) do dva zrna katalizatora uz stijenku je vrlo mala (ca. 0,23) i konstantna, a zatim naglo raste uz stijenku reaktora. Iz tog razloga i brzina protjecanja fluida na udaljenosti od stijenske reaktora koja je jednaka promjeru zrna katalizatora, može biti 100 do 1000 puta veća od brzine u centru katalitičkog sloja. Kao što se može vidjeti na slici 29 poroznost katalitičkog sloja raste sa smanjenjem omjera D/d_p .



Slika 29. Ovisnost poroznosti katalitičkog sloja o promjeru reaktora.

Promjena profila brzina sa radijalnim položajem u reaktoru je prikazana na slici 30. za dva različita odnosa D/d_p .



Slika 30. Profil brzina u reaktorima promjera 5 i 10 cm.

Može se vidjeti da je profil brzina mnogo 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. Međutim, kod dovoljno malog odnosa D/d_p utjecaj stijenke reaktora je praktički na cijeli katalitički sloj tako da je poroznost veća u cijelom sloju.

2. 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 sa velikim promjerom dovodi do zaobilazanja (eng. 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 sliku 23).

3. Aksijalna disperzija

Aksijalno miješanje, aksijalna disperzija ili logitudinalna disperzija su pojmovi koji se koriste za opisivanje fenomena koji uzrokuju raspodjelu vremena zadržavanja reaktanata u reaktoru. Do različitog vremena zadržavanja pojedinih elemenata fluida dolazi zbog molekularne difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja fluida. Ovi fenomeni se obično opisuju aksijalnim koeficijentom difuzije, D_z , odnosno aksijalnim masenim Pecletovim brojem Pe_a .

Iz jednadžbe dobivene na osnovi difuzijskog modela

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

gdje je l dužina difuzijskog puta, a θ_D vrijeme potrebno da molekula prijeđe taj put dobiva se

$$D_z = \frac{d_p u}{2} = Pe_a; \quad l = d_p \text{ i } \theta = d_p / u$$

odnosno

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

Na osnovi eksperimentalnih podataka nađeno je da za Reynoldsove brojeve veće od 10 te kod odnosa $L/d_p > 50$, $Pe_a = 2$, pa se u tom slučaju utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju može zanemariti što je slučaj kod većine industrijskih reaktora. Jedino kod laboratorijskih reaktora ili industrijskih reaktora sa tankim slojem katalizatora te kod malih brzina protoka dolazi do odstupanja od ove vrijednosti. Mears daje kriterij pomoću

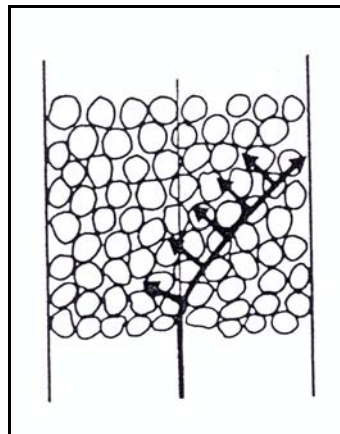
kojeg se može procijeniti minimalna dužina reaktora, L da se izbjegne utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju, X_A

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

gdje je n red reakcije.

4. 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 (slika 31).

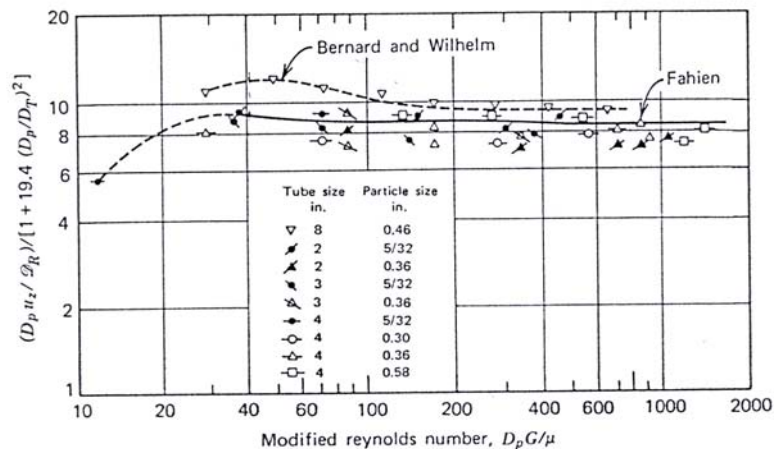


Slika 31. Idealizirana radijalna disperzija tvari u katalitičkom sloju.

Uvrštavanjem vrijednosti $\theta = d_p/u$ i $l = d_p/2$ (nakon dijeljenja fluid difundira do udaljenosti l koja je jednaka polovici promjera zrna katalizatora) u Einsteinovu jednadžbu dobiva se da je radijalni koeficijent difuzije odnosno radijalni maseni Peckletov broj

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

Na osnovi eksperimentalnih podataka potvrđena je prihvatljivost ovog izraza. Kao što se može vidjeti sa slike 32, kod $Re > 40$, Pe_r postaje neovisan o protoku i iznosi oko 10.



Slika 32. Ovisnost Pe_r o Re značajki i omjeru D/d_p .

Radijalni gradijenti su također funkcija omjera D/d_p i oni su neznatni kod $D/d_p > 30$. Prema tome, 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. Međutim, 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 Peckletovim brojem:

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

gdje je K_r radijalni koeficijent disperzije topline. Radijalni toplinski Pecletov broj obično iznosi između 5 i 10.

3.4.3. Pad tlaka

Pad tlaka kroz katalitički sloj je također jedan od elemenata koji mora biti razmotren pri izvedbi reaktora s nepokretnim slojem. U nekim slučajevima pad tlaka može se zanemariti, dok je u drugim slučajevima bitan jer određuje ekonomičnost reaktorskog sustava. Naime, cijena reaktora i cijena rada kompresora dominiraju u ekonomskoj strukturi reaktorskog sustava, pa pad tlaka ne samo da je značajan element pri projektiranju reaktora nego mora biti procijenjen se 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. Prema tome, pri izvedbi reaktora mora 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), a kriteriji koji određuju maksimalno dozvoljen pad tlaka su sljedeći:

- a) 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 težine katalitičkog sloja,
- b) 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.

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

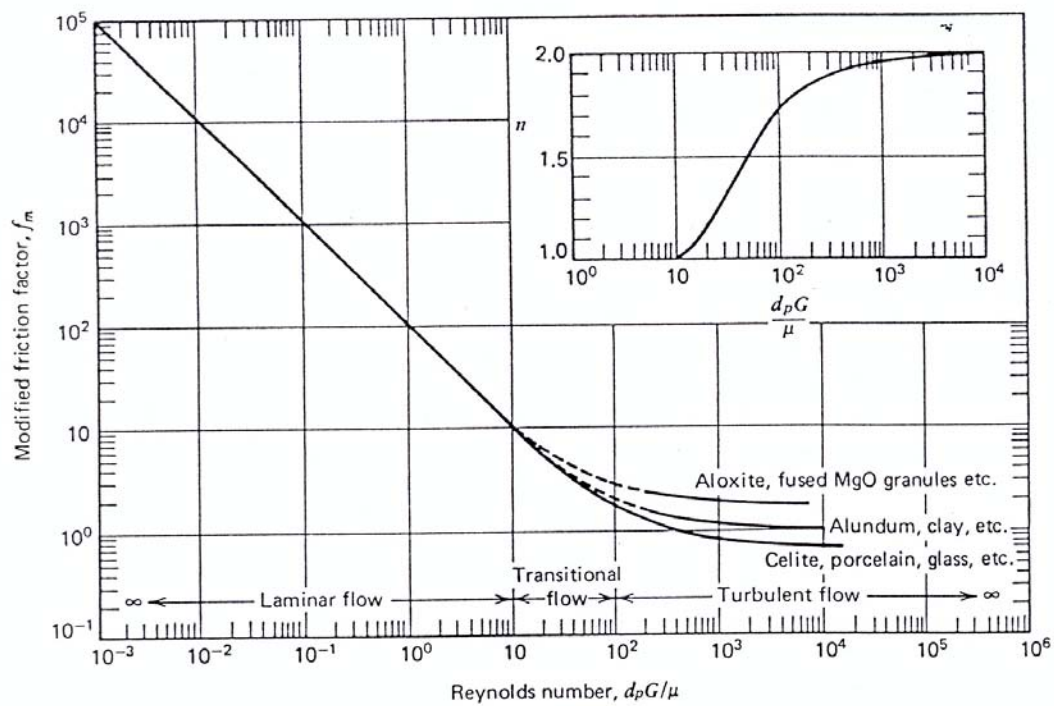
$$\frac{dP}{dz} = \frac{f \cdot u^2 \rho_f}{d_p g}$$

gdje je p tlak, z dužina katalitičkog sloja, u linearna brzina, ρ_f gustoća fluida, g konstanta gravitacije. Za nesferična zrna katalizatora promjer zrna d_p zamjenjuje se s ekvivalentnim promjerom zrna

$$d_{eq} = \frac{6}{a_v} = 6 \frac{V_p}{S_p}$$

gdje je a_v - površina po jedinici volumena zrna, V_p - volumen pora, a S_p -specifična površina katalizatora.

Različiti izrazi za frikcijski faktor za laminarno i turbulentno strujanje dani su u tablici 5, a ovisnost frikcijskog faktora o Re značajki prikazana je na slici 33, gdje je ε poroznost katalitičkog sloja.



Slika 33. Ovisnost frikcijskog faktora o Re značajki.

Tablica 5. Vrijednosti parametara u korelaciji Ergunovog tipa za frikcijski faktor.

	$f = 1 - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(a + b \frac{1-\varepsilon}{Re'} \right)$		$Re' = \frac{d_{eq} u}{\mu}$
autori	a	b	područje
Ergun (1952)	1,75	150	$\frac{Re'}{1-\varepsilon} < 500$
Handley i Heggs (1968)	1,24	368	$1000 < \frac{Re'}{1-\varepsilon} < 500$
McDonald i sur. (1979)	1,8 (za glatko zrno) 4,0 (za hrapavo zrno)	180	$\frac{Re'}{1-\varepsilon} < 1000$
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	$4,2 Re'^{5/6}$	$0,1 < \frac{Re'}{1-\varepsilon} < 10$

Kada je smanjenje pada tlaka od presudnog značaja koriste se sferična zrna katalizatora, jer se za ovaj geometrijski oblik poroznost katalitičkog sloja najveća pa je prema tome i pad tlaka najmanji.

Kada se u reaktor s nepokretnim slojem uvodi smjesa kapljevine i plina preko sloja katalizatora, tada se s obzirom na vrijeme zadržavanja koriste dva tipa reaktora: prokapni reaktor i reaktor s uronjenim slojem.

3.5. Opće značajke komercijalnih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora

Tablica 6. 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. jedni praktičan i ekonomičan tip reaktora pri visokim tlakovima
-

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
-

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.
-

4. REAKTORI S POKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA

Općenito govoreći, u reaktorima s pokretnim slojem čestice katalizatora se kreću jedna u odnosu na drugu. Postoje različite izvedbe reaktora s pokretnim slojem katalizatora, o čemu je bilo govora u ranijim poglavljima.

U ovakvim tipovima reaktora provodi se katalitičko krekiranje nafte, parcijalna oksidacija naftalena do ftalnog anhidrida, sinteza akrilonitrila iz amonijaka, propilena i zraka. Veličina zrna katalizatora kreće se od 0,001 do 0,3 mm.

Prednosti ovakvih izvedbi su:

- a) mogućnost čestog ili kontinuiranog dodavanja, uklanjanja i regeneracije katalizatora
- b) mogućnost brzog miješanja reaktanata i katalizatora što podrazumijeva mogućnost uspostavljanja prosječnog sastava
- c) izotermni rad i učinkovito održavanje temperature
- d) male dimenzije zrna katalizatora uglavnom uvjetuju odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom
- e) velika toplinska učinkovitost zbog velikih brzina prijenosa topline
- f) u slučaju jako egzotermnih reakcija u kapljevitoj fazi rad npr. suspenzijskog reaktora je manje kompleksan i jeftiniji od reaktora-izmjenjivača topline.

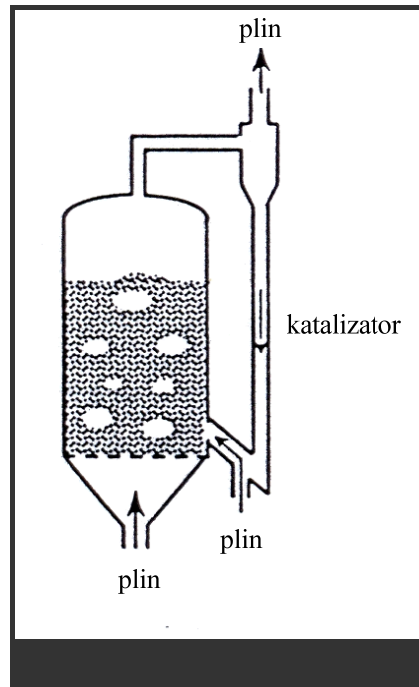
Nedostaci su sljedeći:

- a) postizanje vrtložnog sloja zahtijeva dodatnu procesnu opremu
- b) skupo održavanje i visoki troškovi održavanja
- c) kompleksno strujanje fluida vrtložnom sloju; neidealno strujanje/promjene u raspodjeli produkata
- d) moguće su male promjene u vremenu zadržavanja; otežano postizanje željenih konverzija
- e) trošenje i gubitak katalizatora, kao i separacija katalizatora od produkata reakcije
- f) otežano prenošenje na veće mjerilo.

Usprkos tome, ove izvedbe reaktora imaju prednost pred ostalim tipovima reaktora u sljedećim slučajevima:

- a) kod jako egzotermnih ili endotermnih reakcija koje zahtijevaju učinkovit prijenos topline i dobro održavanje temperature
- b) u procesima sa brзом deaktivacijom katalizatora gdje postoji potreba za kontinuiranom regeneracijom i/ili zamjenom potrošenog katalizatora bez zaustavljanja procesa
- c) reakcije kod kojih je nužan minimalni otpor difuziji u pore što se može postići primjenom malih dimenzija katalizatora

4.1. Reaktori s vrtložnim slojem katalizatora (eng. Fluidized-bed reactor) - katalizator je dispergirani u struji plina



Katalizatori dimenzija zrna 0,01-1 mm suspendirani su u struji plina. Na taj način mogu se veliki volumeni krutih katalizatora primjenjivati u kontinuiranim procesima. Parametri bitni za postizanje vrtložnog sloja su brzine strujanja plina i promjer čestica katalizatora. Da bi se postigle konverzije usporedive s onima u reaktorima s nepokretnim slojem potrebno je da reaktori s vrtložnim slojem budu znatno većeg volumena. Zbog toga su ovi reaktori obično jako velikog promjera. Ovakva izvedba koristi se kod jako egzotermnih reakcija i reakcija kod kojih je potrebna kontinuirana regeneracija katalizatora. Dio katalizatora se obično kontinuirano odvodi iz reaktora i uvodi u regenerator.

Prednosti ovog tipa reaktora su: jednolikost temperature i dobar prijenos topline, dobar kontakt reaktanata s katalizatorom (zbog malih dimenzija zrna). Nema mogućnosti nastajanja tzv. vrućih točaka, kao u slučaju reaktora s nepokretnim slojem.

Vrtložni sloj ne omogućava fleksibilnost koju posjeduju reaktori s nepokretnim slojem s obzirom na dovodjenje ili odvođenje razvijene topline. U nekim slučajevima moguće je dodati inertnu komponentu da se održi željena razina temperature, međutim to ponekad nije prikladno iz drugih razloga (zahtijeva separaciju nakon reaktora, snižava brzinu reakcije, povećava veličinu uređaja). Sredstvo za izmjenu topline može cirkulirati kroz plašt oko reaktora, međutim kako je reaktor uglavnom velikog promjera izmjena energije ovom metodom je ograničena.

Nedostaci su: odstupanje od idealnog strujanja (zaobilaženje i nejednako vrijeme zadržavanja zbog stvaranja mjehura), ne mogu se koristiti kod katalizatora sa lošim mehaničkim značajkama ili koji se lako aglomeriraju, abrazija reaktora česticama katalizatora, skupo odjeljivanje krutine i čišćenje uređaja za separaciju plina te poteškoće

pri prenošenju na veće mjerilo i pri modeliraju tog tipa reaktora. Gubitak katalizatora uslijed odnošenja iz reaktora i regeneratora sa strujom plina može biti značajan problem.

Primjeri procesa koji se provode u ovom tipu reaktora su: a) amoksidacija propena u akrilonitril (SOHIO proces), b) oksidacija naftalena ili o-kxilena u ftalni anhidrid, c) sinteza akrilonitrila iz amonijaka, propilena i zraka, d) katalitičko kreiranje vakuum destilata pri dobivanju benzina i dr.

4.2. Reaktori sa suspendiranim slojem katalizatora (eng. Suspended-bed reactor)-katalizator je dispergirani u kapljevinu (plin-kapjevina-krutina)

U ovim reaktorima, plin i zrno katalizatora raspodijeljeni su u relativno velikom volumenu kapljevine, a plin prolazi kroz reaktor koji sadrži krute čestice katalizatora dispergirane u kapljevinu. Uglavnom se reaktanti uvode u donjim dijelovima reaktora zajedno s katalizatorom koji je suspendiran u kapljevinu. U gornjem dijelu reaktora, nepotrošeni plin se odvaja i odvodi zajedno s kapljevitim produktom i suspendiranim katalizatorom. U takvom sustavu kapjevina je kontinuirana faza, u kojoj je plin dispergirani u obliku mjehurića. S obzirom na kapljevina moguć je kontinuirani, polukontinuirani i diskontinuirani rad. Obično su reaktori vrlo veliki, a za postizanje suspenzije je potrebna mala energija. Dimenzije zrna katalizatora su obično od 0,2 do 0,3 mm. Primjenjuju se u kemijskoj, petrokemijskoj i farmaceutskoj industriji.

Suspenzijski reaktori se mogu smatrati izotermnim reaktorima, a mogu se aproksimirati kao idealni kotlasti reaktori. Iza reaktora nalazi se separator u kojem se kapjevina odvaja od katalizatora i plina. Plin i katalizator mogu se djelomično reciklirati.

Prednosti izvedbe: dobar kontakt reaktanata i katalizatora, učinkovito iskorištenje katalizatora koji je potpuno nakvašen kapljevnom, mala veličina zrna katalizatora (značajka djelotvornosti ≈ 1), nema problema s unutarfaznom difuzijom, dobar prijenos topline, nema lokalnih pregrijavanja, dobra selektivnost katalizatora, moguća brza zamjena katalizatora, prikladni za sustave s brzom deaktivacijom katalizatora, velika brzina reakcije po jedinici volumena (ako je katalizator dovoljno aktivan).

Nedostaci su sljedeći: separacija i odjeljivanje katalizatora iz smjese može predstavljati problem i povisiti troškove filtracije, opasnost od frakcioniranja i sedimentiranja katalizatora u reaktoru, problem sa zadržavanjem katalizatora u reaktoru, izmješavanje koje može smanjiti pretvorbu reaktanata, manje konverzije nego u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora i dr.

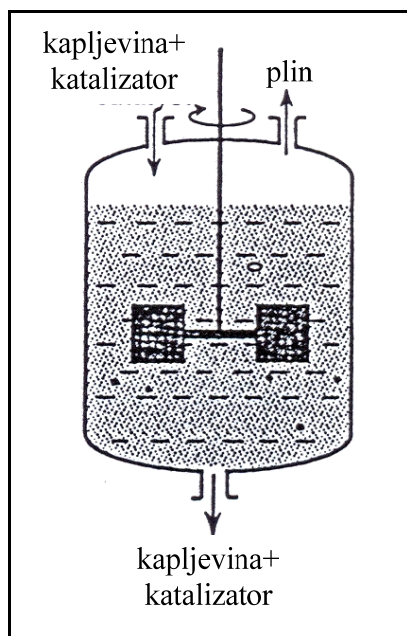
Usporedba dva najčešće primjenjivana tipa višefaznih reaktora, tj. suspenzijskog i prokapskog reaktora dana je u tablici 8.

Tablica 8. Usporedba prokapskog i suspenzijskog reaktora.

Značajke	Prokapski reaktor	Suspenzijski reaktor
način rada	kontinuirano	uglavnom diskontinuirano
stupanj automatizacije	visok	nizak
uvjeti (temperatura, tlak)	srednji	blagi
temperatura	zavisi o položaju	jednolika

pad tlaka	visok	nizak
veličina	promjenljiva	ograničena
selektivnost	mala	velika
sadržaj kapljevine	nizak	visok
vrijeme zadržavanja: - kapljevina - plin	-id. strujanje - id. strujanje	- od id. miješanja do strujanja s aks. disp. - id. strujanje s aks. dis.
značajka djelotvornosti	mala	cca. 1
iskorištenje topline	neprihvatljivo	prihvatljivo
primjenljivost	ograničena (selektivnost)	neograničena
naročito prikladno	velika količina kapljevine	u slučaju brze deaktivacije katalizatora

4.2.1. Suspenzijski reaktor s mehaničkim miješanjem (eng. Slurry reactor)



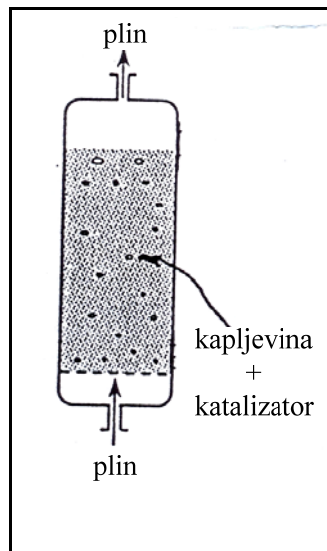
Katalizator je suspendiran u kapljevine i plinu. S obzirom na kapljevinu mogu biti kontinuirani i diskontinuirani. Ovaj tip reaktora raširen je u industrijskoj praksi u

reakcijama hidriranja, alkiliranja, reakcijama oksidacije i mnogim biokemijskim reakcijama.

Prednosti ovog tipa reaktora su: dobar kontakt između reaktanata i katalizatora, dobar prijenos topline (što pozitivno utječe na selektivnost i omogućava siguran rad), mali otpor orijenosu tvari (miješanje i relativno mala veličina zrna katalizatora), kontinuirana regeneracija katalizatora (dio suspenzije se odvodi, katalizator se regenerira i vraća u reaktor).

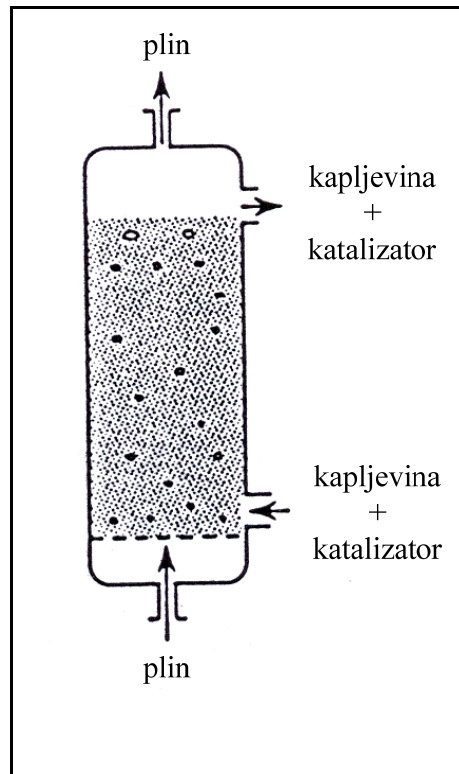
Nedostaci su: do sada publicirani podaci teško se primjenjuju pri izvedbi reaktora, problem iznalaženja otapala u kojem će reaktanti biti topljivi i koje će biti inertno s obzirom na reaktante, katalizator i produkte.

4.2.2. Suspenzijski kolonski reaktor (eng. Bubbling slurry reactor)



Katalizator se održava u suspenziji zahvaljujući plinu koji prolazi kroz reaktor od dna prema vrhu reaktora, a reaktor je diskontinuiran s obzirom na kapljevinu. Njihova upotreba je ograničena na dobivanje manjih količina produkata reakcija hidriranja u kemijskoj i petrokemijskoj industriji (npr. hidriranje benzena do cikloheksana). Koriste se zrna katalizatora veličine od 0,2 do 0,3 mm.

4.2.3. Suspenzijski kolonski reaktor s vrtložnim slojem (eng. Fluidized slurry reactor)



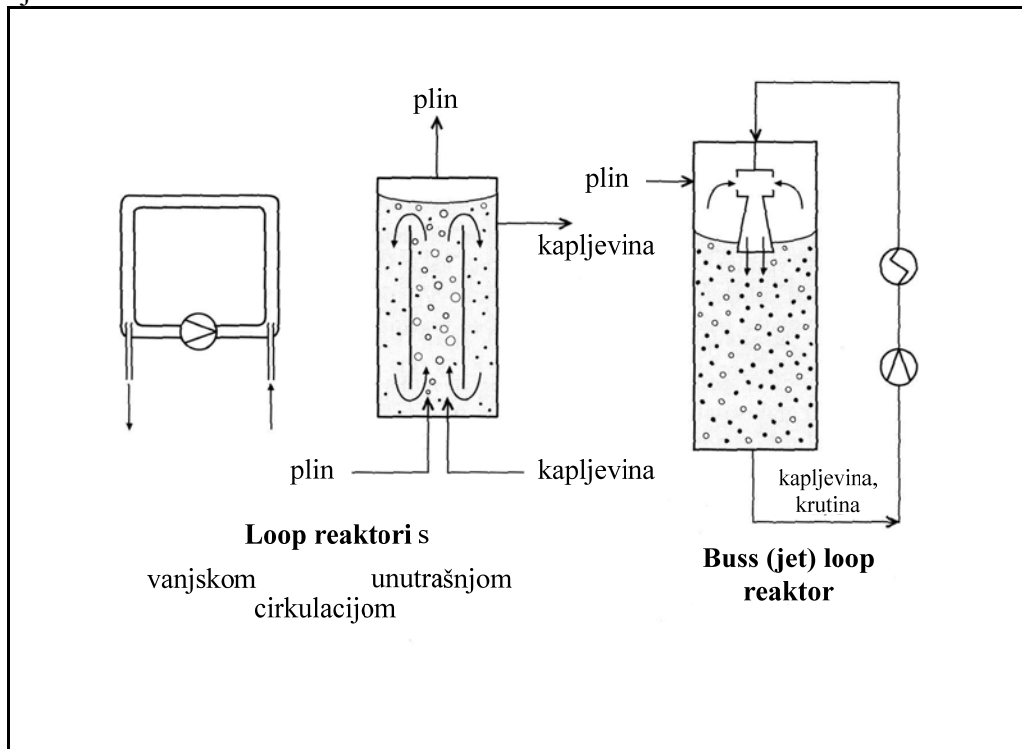
Katalizator je u ovom tipu reaktora suspendiran u kapljevini zahvaljujući plinu i kapljevini koji prolaze kroz reaktor od dna prema vrhu, iako je kapljevita faza odgovorna za održavanje suspenzije. Reaktor radi isključivo kontinuirano s obzirom na obje faze. Brzina strujanja kapljevine ne smije biti veća od brzine taloženja katalizatora uslijed sile teže da se katalizator ne bi iznosio iz reaktora. Ako je potrebna regeneracija katalizatora brzina strujanja kapljevite faze se povećava. Koristi se kod selektivnog hidriranja olefina, heteroaromata i u biokemijskim procesima.

4.2.4. Suspenzijski reaktor s recikliranjem

Suspenzijski reaktori s recikliranjem mogu doći u različitim izvedbama, kao što su npr. tzv. Loop reaktori i Buss loop reaktori. U *Loop reaktorima*, kapljevina je potpuno izmiješana u relativno malom volumenu reaktora što omogućava dobru izmjenu topline (odvođenje topline razvijene reakcijom). U *Buss loop reaktoru*, velike brzine strujanja dovode do intenzivne turbulencije i omogućavaju veliku međufaznu površinu na granici između malih mjehurića i suspenzije. Vanjski izmjenjivač topline omogućava izoterman rad i vrlo učinkovito uklanjanje razvijene topline iz sustava, čak i kod jako egzotermnih

reakcija. Mogu raditi samo diskontinuirano te uz specijalne katalizatore otporne na abraziju.

Primjeri procesa u Buss loop reaktoru: a) hidriranje ulja, b) hidriranje finih kemikalija i dr.



Slika 34. Različite izvedbe suspenzijskih reaktora s recikliranjem

4.3. Opće značajke suspenzijskih kotlastih reaktora

Suspenzijski reaktori su višefazni reaktori koji se rabe u kemijskoj, biokemijskoj i farmaceutskoj industriji za provedbu reakcija hidriranja, oksidacija, halogeniranja, fermentacija i sl. Mogu raditi kontinuirano, polukontinuirano i diskontinuirano pa su na taj način pogodni za masovnu proizvodnju kemikalija.

Tablica 7. Primjer industrijskih reakcija koje se provode u suspenzijskim reaktorima.

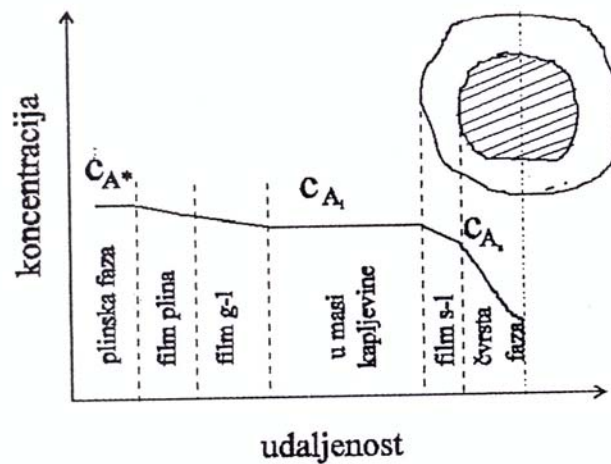
Reakcije	Reaktanti		Katalizatori
	plin	kapljevina	
hidriranje	H ₂ H ₂ H ₂	masne kiseline 2-butin-1,4-diol glukoza	Ni na nosiocu Pd-CaCO ₃ Raney Ni
oksidacija	O ₂ , C ₂ H ₄ O ₂ , SO ₂	inert inert (voda)	PdCl ₂ /C aktivni ugljen
hidroformilacija	H ₂ , CO	viši olefini	Co ili Rh kompleksi vezani na polimeru
etnilacija	C ₂ H ₄	formaldehid	Cu Cl ₂ na nosiocu

Procesi prijenosa u suspenzijskim reaktorima

Proces prijelaza reaktanata u produkte u suspenzijskom reaktoru odvija se u pet koraka:

1. prijenos reaktanata iz plinske faze do granice faza plin-kapljevina,
2. prijenos reaktanata sa granice faza plin-kapljevina u masu kapljevine,
3. miješanje i difuzija u masi kapljevine,
4. prijenos reaktanata iz mase kapljevine do vanske površine zrna katalizatora,
5. difuzija reaktanata u unutrašnjost zrna katalizatora i kemijska reakcija.

Iz teorije je poznato da najsporiji stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije. U tom slučaju govori se o otporima (međufazni otpor, unutarfazni otpor, otpor površinskoj reakciji) od kojih svaki može upravljati brzinom procesa. Zbog prolaska plina kroz kapljevinu i mehaničkog miješanja može se pretpostaviti homogenost u glavnoj masi kapljevine pa se korak 3 može zanemariti. Koncentracijski profil u trofaznom sustavu kao posljedica ovih otpora prikazan je na slici 35.



Slika 35. Koncentracijski profil u trofaznom sustavu

Kako ovi otpori utječu na ponašanje suspenzijskih reaktora potrebno je odrediti koji od tih otpora je najveći i što učiniti da bi se povećala učinkovitost reaktora.

Prijenos tvari plin - kapljevina

Prijenos tvari plin-kapljevina rezultat je difuzije odnosno konvekcije molekula nakon što je plin došao u kontakt s kapljevinom, a može se prikazati sljedećim izrazom:

$$R_A = K_L a_b [C_A^* - C_{A1}]$$

Ukupni koeficijent prijenosa tvari, K_L može se izraziti kao:

$$\frac{1}{K_L a_b} = \frac{1}{k_l a_b} + \frac{1}{H k_g a_b}$$

gdje su k_l i k_g koeficijenti prijenosa tvari za kapljevину i film plina, H je Henryjeva konstanta, a_b je međufazna površina plin-kapljevina, a C_A^* je koncentracija otopljenog plina u kapljevini koja je u ravnoteži s koncentracijom u plinskoj fazi.

Prijenos tvari kapljevina – vanjska površina katalizatora

Brzina prijenosa tvari iz glavne mase kapljevine do površine katalizatora obično se izražava kao

$$R_A = k_s a_s [C_{Al} - C_{As}]$$

dok se vanjska površina zrna katalizatora, a_s može izračunati pomoću izraza

$$a_s = \frac{6m}{d_p \rho_s}$$

gdje je m -masa katalizatora po jedinici volumena reaktora, d_p -promjer zrna katalizatora i ρ_s gustoća zrna katalizatora.

Difuzija i reakcija u zrnu katalizatora

Utjecaj difuzije na brzinu reakcije svodi se na definiranje značajke djelotvornosti (ili iskorištenja) unutrašnje površine katalizatora. Opažena brzina reakcije po jedinici mase katalizatora jednaka je umnošku značajke djelotvornosti i stvarne brzine reakcije određene pri uvjetima koji vladaju na vanjskoj površini katalizatora, odnosno

$$R_A = \eta R_{As}$$

Množeći brzinu reakcije s masom katalizatora po jedinici volumena kapljevine

$$R_A = \eta m R_{As}$$

dobiva se brzina reakcije po jedinici volumena kapljevine. Za izotermno sferično zrno katalizatora značajka djelotvornosti je funkcija Thielovog modula, ϕ

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\coth 3\phi - \frac{1}{\phi} \right]$$

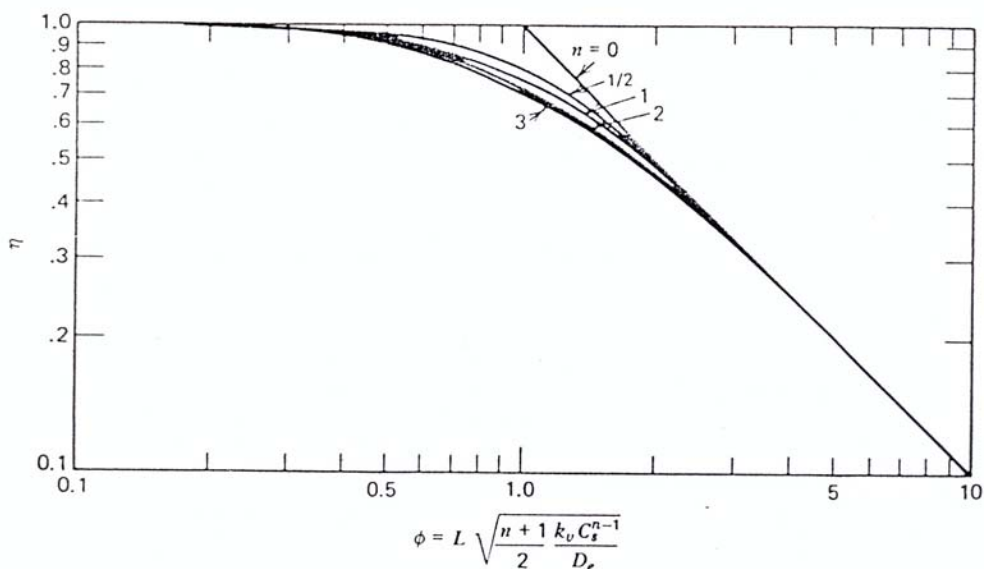
koji se za reakciju prvog reda može prikazati kao

$$\phi = \frac{d_s}{3} \left[\frac{\rho_p k_l}{D_e} \right]^{1/2}$$

gdje je D_e djelotvorni (prosječni) koeficijent difuzije. Ako je $\phi < 0,2$ η je približno jedan, a kod $\phi > 5$ η je jednak $1/\phi$. U slučaju reakcije n-tog reda Thielov modul definiran je kao

$$\phi = \frac{d_p}{3} \left[\frac{(n+1)\rho_s k_n c_{As}^{n-1}}{2D_e} \right]^{1/2}$$

gdje je k_n konstanta brzine reakcije n-tog reda. Ovisnost značajke djelotvornosti o Thielovom modulu za različite redove reakcija prikazana je na slici 36.



Slika 36. Ovisnost značajke djelotvornosti o Thielovom modulu za različite redove reakcija.

Određivanje stupnja koji određuje brzinu reakcije

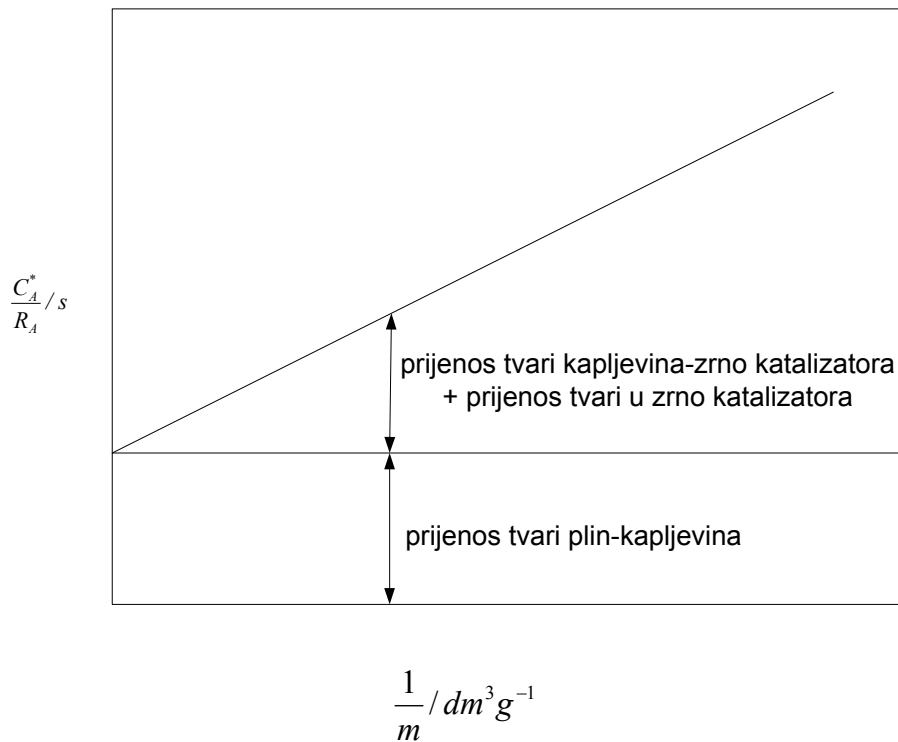
Pretpostavivši stacionarno stanje brzina prijenosa tvari i brzina kemijske reakcije međusobno su jednake pa je u tom slučaju

$$R_A = k_1 a_b [C_A^* - C_{Al}] = k_s a_s [C_{Al} - C_{As}] = \eta m r_{As}$$

Sređivanjem gornjeg izraza dobiva se

$$\frac{C_A^*}{R_A} = \frac{1}{k_1 a_b} + \frac{1}{m} \left[\frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{\eta k} \right]$$

Crtajući ovisnost recipročne vrijednosti brzine, C_A^*/R_A o recipročnoj vrijednosti mase katalizatora, $1/m$ dobiva se pravac, čiji nagib predstavlja sumu otpora prijenosu tvari iz kapljevine do vanjske površine katalizatora i u unutrašnjosti zrna ($1/k_s a_s + 1/\eta k$), a odsječak na ordinati predstavlja otpor prijenosu tvari plin-kapljevine ($1/k_1 a_b$), (slika 37).



Slika 37. Određivanje utjecaja otpora prijenosu tvari na brzinu reakcije.

Potrebno je napomenuti da pri određenim uvjetima provedbe procesa neki od navedenih otpora su neznatni pa se pojedini članovi gornjeg izraza mogu zanemariti. U tablici 4 navedene su varijable koje u većoj ili manjoj mjeri utječu na opaženu brzinu reakcije u suspenzijskom kotlastom reaktoru.

Tablica 9. Varijable koje utječu na opaženu brzinu reakcije u suspenzijskom kotlastom reaktoru

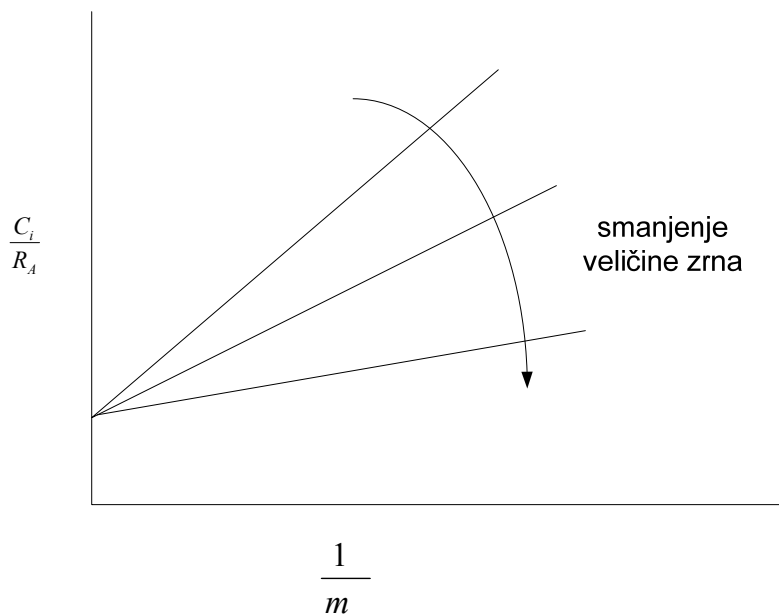
Varijable koje imaju	Stupanj koji kontrolira brzinu reakcije	
	PRIJENOS TVARI PLIN-KAPLJEVINA	
Velik utjecaj	Brzina miješanja Izvedba reaktora (mješalo, raspršivač plina, razbijači, itd.) Koncentracija reaktanta u plinskoj fazi	
Malen utjecaj	Temperatura	
Neznatan utjecaj	Koncentracija reaktanta u kapljevitoj fazi Masa katalizatora Veličina zrna katalizatora Koncentracija aktivne komponente na katalizatoru	
	PRIJENOS TVARI KAPLJEVINA-KRUTINA (PLINOVITI REAKTANT)	PRIJENOS TVARI KAPLJEVINA-KAPLJEVINA (KAPLJEVITI REAKTANT)
Velik utjecaj	Masa katalizatora Veličina zrna katalizatora Koncentracija reaktanta u plinskoj fazi	Masa katalizatora Veličina zrna katalizatora Koncentracija reaktanta u kapljevitoj fazi
Malen utjecaj	Temperatura Brzina miješanja Izvedba reaktora Viskoznost Relativna gustoća	Temperatura Brzina miješanja Izvedba reaktora Viskoznost Relativna gustoća
Neznatan utjecaj	Koncentracija reaktanta u kapljevitoj fazi Koncentracija aktivne komponente na katalizatoru	Koncentracija reaktanta u plinskoj fazi Koncentracija aktivne komponente na katalizatoru
	KEMIJSKA REAKCIJA (NEZNATAN OTPOR DIFUZIJI U PORE)	KEMIJSKA REAKCIJA (ZNATAN OTPOR DIFUZIJI U PORE)
Velik utjecaj	Temperatura Masa katalizatora Koncentracija reaktanta Koncentracija aktivne komponente na katalizatoru	Masa katalizatora Koncentracija reaktanta Temperatura Veličina zrna katalizatora Koncentracija aktivne komponente na katalizatoru
Malen utjecaj		Struktura pora
Neznatan utjecaj	Brzina miješanja Izvedba reaktora Veličina zrna katalizatora	Brzina miješanja Izvedba reaktora

Eksperimentalne metode i korelacije za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari

Eksperimentalne metode

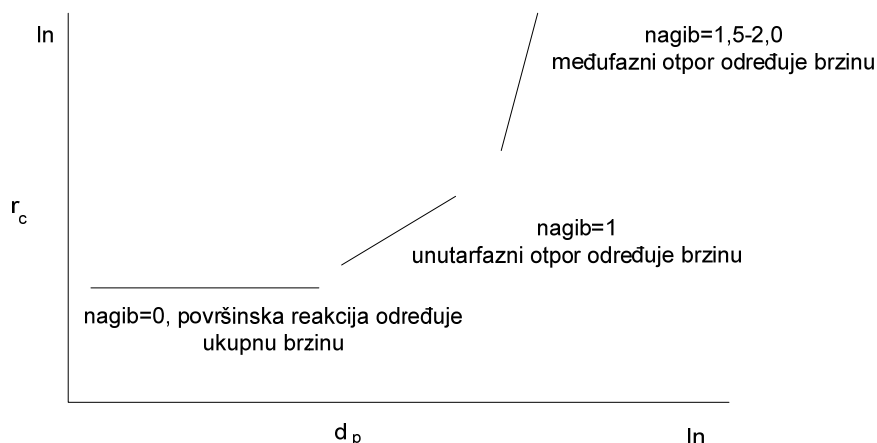
Da bi se razdvojio otpor prijenosa tvari do površine katalizatora od otpora difuziji reaktanta u unutrašnjost zrna katalizatora mogući su sljedeći pristupi:

1. Koeficijent prijenosa tvari kapljevina-zrno katalizatora odredi se pomoću odgovarajuće korelacije. Vrijednost za konstantu brzine reakcije dobije se oduzimanjem vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari do površine katalizatora od ukupne vrijednosti nagiba pravca prikazanog na slici 37.
2. Eksperimentano se odredi vrijednost nagiba pravca za različite veličine zrna katalizatora (slika 38)



Slika 38. Utjecaj veličine zrna katalizatora na brzinu reakcije

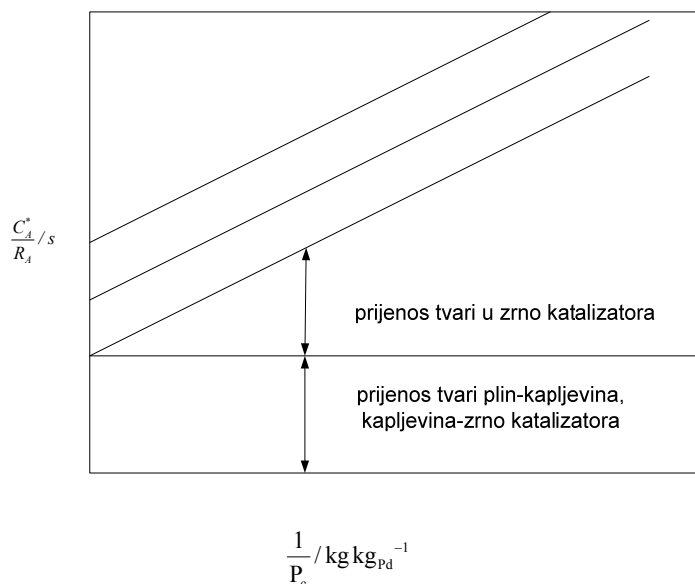
Ako se član $1/k_s a_s$ ($a_s = 6m/d_p \rho_s$) mijenja s $d^{1,7-2,0}$, a član $1/\eta k$ ne ovisi o d_p znači da unutarfazni otpor prijenosu tvari ne utječe na brzinu reakcije. Ako se pak član $1/\eta k$ mijenja sa $d^{1,0}$ tada je međufazni otpor prijenosu tvari značajan. Crtajući ovisnost nagiba pravca prikazanog na slici 26 o veličini zrna katalizatora moguće je zaključiti da li otpor prijenosu tvari kapljevina-zrno katalizatora ili površinska reakcija određuje ukupnu brzinu reakcije (slika 39).



Slika 39. Ovisnost nagiba pravca $r_c = 1/k_s a_s + 1/\eta k$ o veličini zrna katalizatora.

- Prati se ovisnost nagiba pravca prikazanog na slici 37 o temperaturi. Ako je otpor prijenosu tvari kapljevina-zrno značajan energija aktivacije je mala (4,2-12,5 J/mol), dok je energija aktivacije velika ukoliko je kemijska reakcija najsporiji proces.

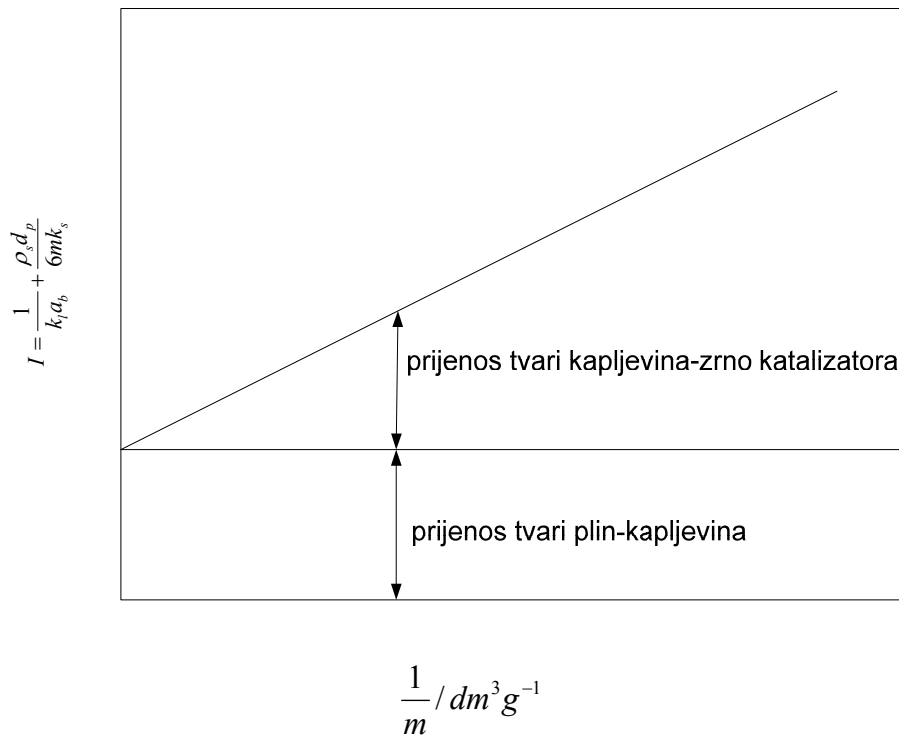
Da bi se eksperimentalno odredili fizički i kinetički parametri predložena je metoda prema kojoj se prati ovisnost brzine reakcije o koncentraciji katalitički aktivne tvari (slika 40). Iz nagiba pravca moguće je odrediti specifičnu brzinu kemijske reakcije, dok odsječak na ordinati predstavlja sumu otpora prijenosu tvari plin-kapljevina i kapljevina-zrno katalizatora.



Slika 40. Ovisnost brzine reakcije o koncentraciji katalitički aktivne tvari.

Da bi se ova dva otpora međusobno razdvojila potrebno je prikazati ovisnost odsječka na ordinati ($I=1/k_a b + \rho_s d_p / 6 m k_s$) prikazanih na slici 40 o različitim masama katalizatora

(vidi sliku 41). U tom slučaju iz odsjeka na ordinati može se izračunati koeficijent prijenosa tvari plin-kapljevina, a iz nagiba pravca koeficijent prijenosa tvari kapljevina-zrno katalizatora.



Slika 41. Ovisnost I o masi katalizatora.

U literaturi se navode različiti kriteriji pomoću kojih se može procijeniti da li se reakcija odigrava u kinetičkom području, tj. kod uvjeta koji vladaju na vanjskoj površini katalizatora.

$$\phi = \frac{d_H^2}{D_H} \left(-\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \right) \frac{1}{C_A} < 0,1 \quad \text{Weisz-Praterov kriterij}$$

$$\alpha_1 = \frac{r_A}{k_l a_b C_A^*} < 0,1 \quad \text{Chaudhari-Chandrashekarovi kriteriji}$$

$$\alpha_2 = \frac{r_A \rho_s d_p}{k_l a_b C_A^*} < 0,1 \quad \text{Chaudhari-Chandrashekarovi kriteriji}$$

Korelacije

U literaturi se navode brojne empirijske i poluempirijske korelacije koje bi trebale pomoći pri izračunavanju koeficijenta prijenosa tvari plin-kapljevina i kapljevina-zrno katalizatora.

Koeficijent prijenosa tvari plin –kapljevina

Dvije osnovne veličine pomoću kojih se korelira $k_1 a_b$ su snaga miješanja, P po jedinici volumena kapljevine, V i linearna brzina plina, u_g (K. van't Riet)

$$k_1 a_b = c \left(\frac{P}{V} \right)^\alpha u_g^\beta$$

Analogna je jednačba koja umjesto snage miješanja uzima u obzir broj okretaja, N i promjer miješala d_M

$$k_1 a_b = c N^\alpha d_M^\beta u_g$$

Vrijednosti eksponenta α i β su $0,4 < \alpha < 1$ i $0 < \beta < 0,7$, a konstanta c je obično jedan.

Jednu od osnovnih korelacija za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari plin-kapljevina predložili su Chalderbank i Moo-Young:

$$k_1 = 0,42 \left[\frac{(\rho_1 - \rho_g) \mu_l g}{\rho_l^2} \right]^{1/3} \left[\frac{D \rho_l}{\mu_l} \right]^{1/2}$$

gdje ρ_l i ρ_g gustoća kapljevine i plina, μ_l viskozitet kapljevine, D molekularni koeficijent difuzije, a koja vrijedi ako je promjer mjehurića plina veći od 2,5 cm.

Međufazna površina plin-kapljevina može se izračunati pomoću sljedećeg izraza:

$$a_b = 1,44 \frac{(P/V)^{0,4} \rho_l^{0,2} \left(\frac{u_g}{u_t} \right)^{0,5}}{\sigma^{0,6}}$$

gdje σ površinska napetost, a u_t brzina uspona mjehurića kroz kapljevinu, a izraz vrijedi ako je

$$\left[\frac{d_M^2 N \rho_l}{\mu_l} \right]^{0,7} \left[\frac{N d_b}{u_g} \right] < 20000$$

Međufazna površina a_b može se također izračunati ako je poznat promjer mjehurića d_b i zadržka plina ε .

$$a_b = 6\varepsilon / d_b$$

Promjer mjehurića d_b moguće je izračunati ako je poznata snaga miješanja, P/V i zadržka, ε .

$$d_b = 4,15 \frac{\sigma^{0,6}}{\left(\frac{P}{V}\right)^{0,4} \rho_l^{0,2}} \varepsilon^{1/2} + 0,09$$

gdje je ε zadržka dana izrazom

$$\varepsilon = \left[\frac{u_g \varepsilon}{u_t} \right]^{1/2} + 0,0216 \frac{\left[\frac{P}{V} \right]^{0,4} \rho_l^{0,2}}{\rho^{0,6}} \left[\frac{u_g}{u_t} \right]^{1/2}$$

Snaga miješanja po jedinici volumena suspenzije definira se kao

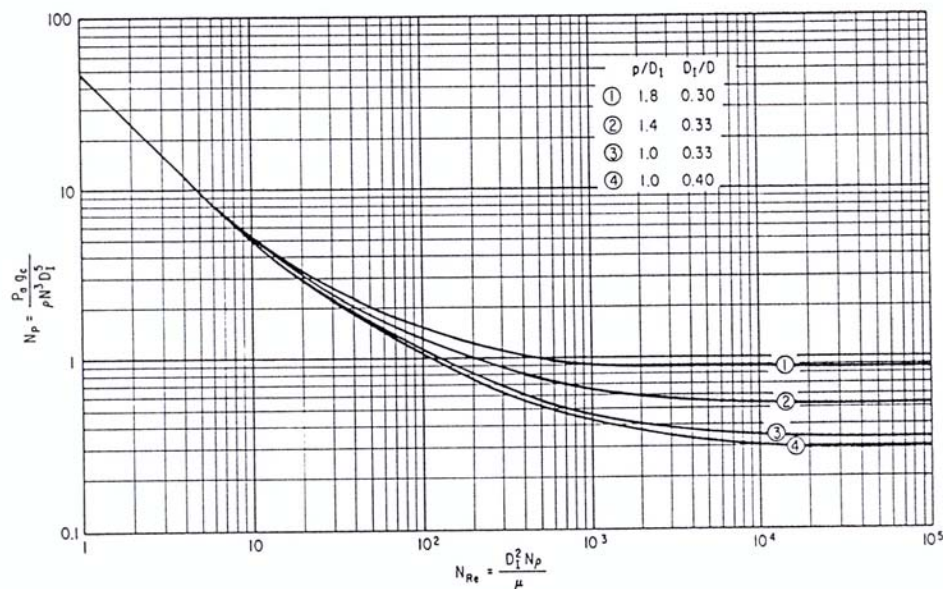
$$\frac{P}{V} = \frac{N_p N^3 d_M^5 \psi}{V}$$

gdje je N_p broj snage izražen kao funkcija rotirajućeg Reynoldsa ($Nd_M^2 \rho_l / \mu_l$). Korekcijski faktor ψ dan je kao

$$\psi = 1,0 - 1,26 \left[\frac{\nu}{Nd_M^3} \right] \quad \text{za } \nu / Nd_M^3 < 0,035$$

$$\psi = 0,62 - 1,85 \left[\frac{\nu}{Nd_M^3} \right] \quad \text{za } \nu / Nd_M^3 > 0,035$$

gdje je ν volumna brzina. Funkcionalna ovisnost broja snage o Reynoldsovom broju za različite tipove miješala prikazana je na slici 42 (Rushton i sur.)



Slika 42. Ovisnost broja snage o rotirajućem Reynoldsu.

Koeficijent prijenosa tvari kapljevina-zrno katalizatora

Koreliranje eksperimentalnih rezultata za prijenos tvari kapljevina-čvrsta faza zasniva se na upotrebi relativne brzine između čvrste faze čestice i kapljevite faze. Granična minimalna vrijednost za koeficijent prijenosa tvari kapljevina-čvrsto, k_s može se izračunati pomoću izraza

$$k_s = \frac{2D}{d_p}$$

odnosno

$$Sh = 2 = \frac{k_s d_p}{D}$$

Ako se pretpostavi da su zrna katalizatora sferična oblika onda je njihova površina dana izrazom

$$a_s = \frac{6m}{\rho_s d_p}$$

a

$$(k_s a_s)_{\min} = \frac{12mD}{\rho_s d_p^2}$$

Gornja jednadžba može poslužiti za grubi proračun $k_s a_s$. Korelacije koje se navode u literaturi za izračunavanje koeficijenta prijenosa tvari kapljevin-a-čvrsta faza mogu se općenito prikazati izrazom

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D} = 2 + c Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

a konstanta c kreće se u granicama od 0,3 do 1.

Teorijskom analizom Brian i Hales dolaze do korelacije koja prikazuje odnos Sherwoodovog, $k_s d_p / D$ i Pecletovog broja $U d_p / D$

$$\left(\frac{k_s d_p}{D} \right)^2 = 4,0 + 1,2 Pe^{2/3}$$

gdje se relativna brzina kapljevin-a-čvrsta čestica U dobije iz Stokesovog zakona

$$U = \frac{g d_p^2 \Delta \rho}{18 \mu_l}$$

a odgovarajući Pecletov broj dan je izrazom

$$Pe = \frac{g d_p^3 \Delta \rho}{18 \mu_l D}$$

Parametri kao viskoznost, površinska napetost, gustoća, difuzivnost i sl. mogu se naći u literaturi (primjerice: R.C. Reid i sur., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, N.Y., 1977).