

# KEMIJSKI REAKTORI

akad.god. 2016./17.

# Cilj kolegija

- upoznati najvažnije tipove kemijskih reaktora
- predočiti na jasan i sažet način osnove analize rada i izvedbe reaktora.

# Literatura

- S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, HINUS, Zagreb, 2005.
- Z. Gomzi, Kemijski reaktori, HINUS, Zagreb, 1998.; 2009.
  
- C. G. Hill, Chemical Engineering and Reactor Design, J. Wiley, N. Y. 1977.
- H. S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- G. F. Froment and K. B. Bischoff, Chemical Reactor Analysis and Design, J. Wiley, N. Y. 1988.
- H. F. Rase, Chemical Reactor Design for Process Plants, J. Wiley, N. Y. 1977.
- M. O. Tarhan, Catalytic Reactor Design, McGraw-Hill, New York, 1983.
- U. Mann, Principles of Chemical Reactor Analysis and Design. New Tools for Industrial Chemical Reactor Operations, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New Jersey (2009)
- V. V. Ranade, R.V. Chaudhari, P.R. Gunjal, Trickle Bed Reactors, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- A. Jess, P. Wasserscheid, Chemical Technology. An Integrated Textook, Wiley-VCH, Weinheim (2013)
  
- Internet.....

# KINETIKA KATALITIČKIH REAKCIJA UZ KRUTE KATALIZATORE

- **60 % svih kemijskih produkata dobiva se u nekom od procesa uz primjenu katalizatora,**
- **90 % svih modernih kemijskih procesa su katalitički procesi,**
- **u 80-90 % slučajeva koriste se kruti katalizatori**

Sva velika kemijska industrija, kako anorganska tako i organska kao i dio biokemijske, koristi krute katalizatore za ubrzanje reakcije:

- sinteza amonijaka,
- oksidacija  $\text{SO}_2$  u  $\text{SO}_3$  (dobivanje sumporne kiseline),
- hidriranja različitih frakcija nafte,
- okso sinteze, sinteza metanola,
- Fischer - Tropsch sinteza,
- hidriranje ulja,
- biokemijski procesi (enzimski katalizatori)
- velik broj drugih najrazličitijih organskih sinteza važnih u industriji.

***Bitno je poznavanje mehanizama i kinetike katalitičkih reakcija kao i njihovih svojstava i mehaničkih karakteristika pri optimalnom izboru reaktorskog sustava***

## **Posebnosti vezane uz reakcije na krutim katalizatorima:**

- Kruti katalizator praktički se ne mijenja za vrijeme reakcije, njegova veličina i oblik ostaju stalnim, što olakšava interpretaciju kinetike i rješavanje reaktorskih modela
- Prisutnost ***adsorpcije***, odnosno ***kemisorpcije*** kao procesa koji je nužan u reakcijskom putu katalitičke reakcije i čini osnovu iz koje se izvode mehanistički kinetički modeli HW za pravu ili stvarnu brzinu kemijske reakcije (bez utjecaja prijenosa tvari)
- Kemijska reakcija, adsorpcija (kemisorpcija) te prijenos tvari su procesi koji uvjetuju ukupnu brzinu katalitičke reakcije

## **Eksperimentalne metode istraživanja kinetike reakcija uključuju:**

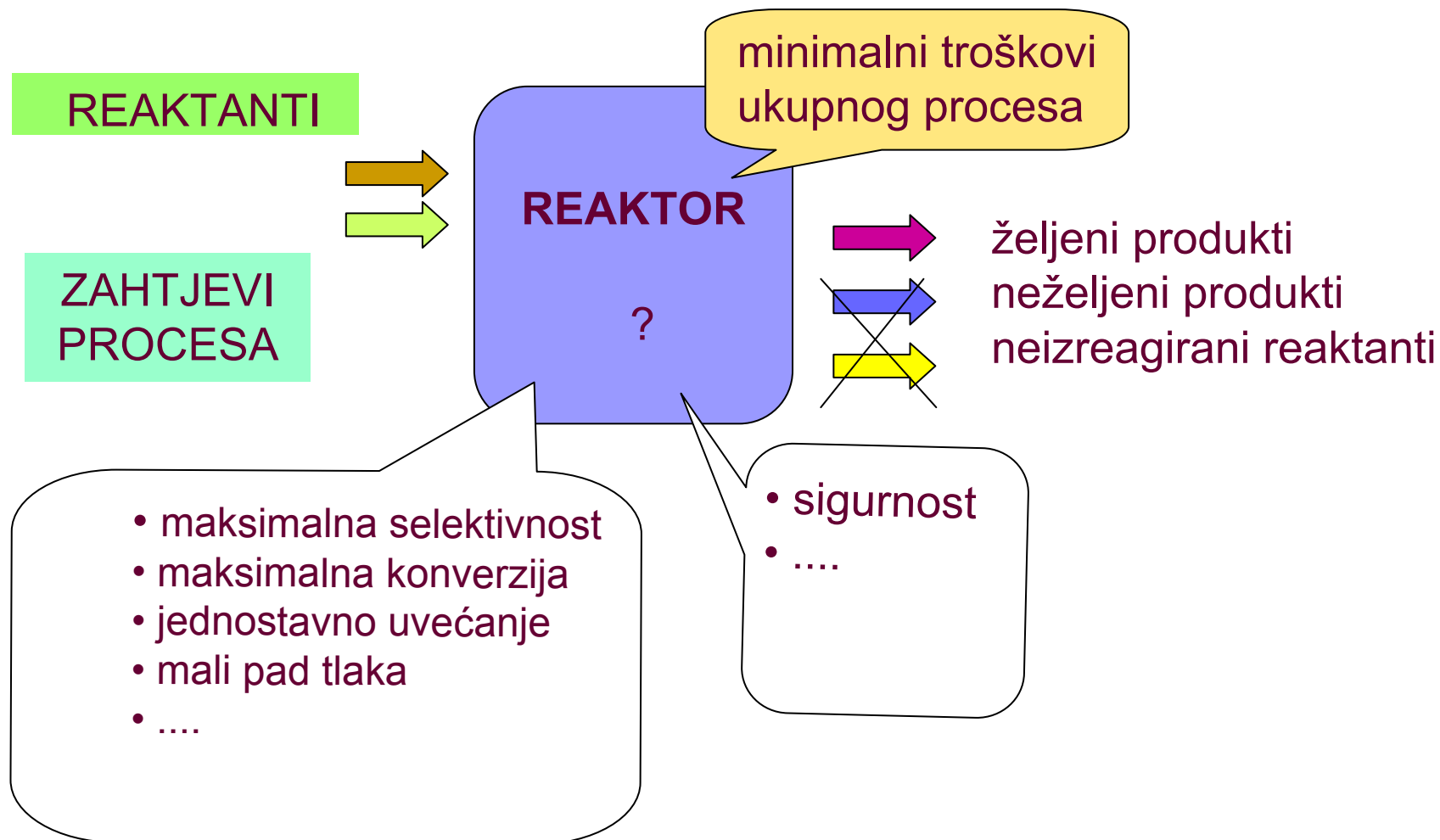
- određivanje reakcijskog područja,
- određivanje brzine reakcije na površini katalizatora,
- određivanje ukupne brzine kao rezultante svih sudjelujućih procesa

***Eksperimentalni reaktori zavise od reakcijskog sustava te od cilja koji se želi postići istraživanjem!***

# Kemijski reaktor

- izbor i dimenzioniranje reaktora

**EKONOMIKA**

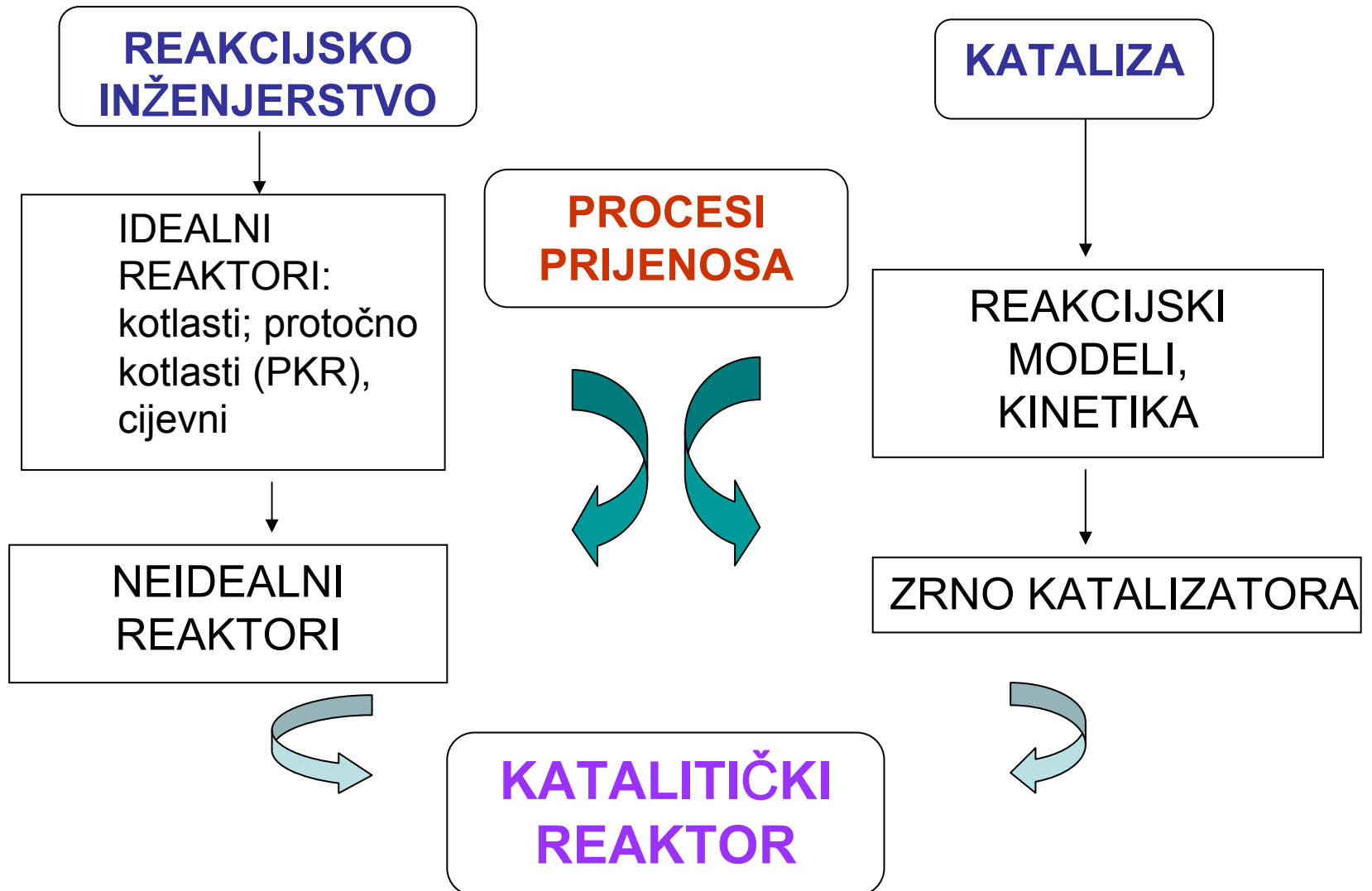


## **Izbor i izvedba katalitičkog reaktora općenito zavise o:**

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

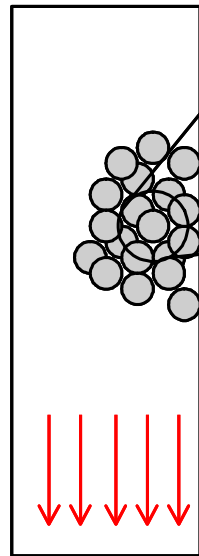


# Katalitičko reakcijsko inženjerstvo

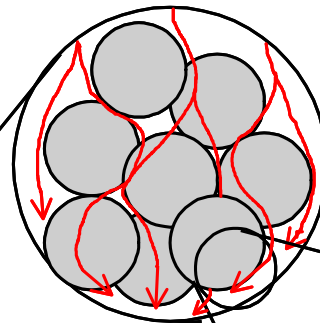


# Složeni procesi prijenosa u katalitičkom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora

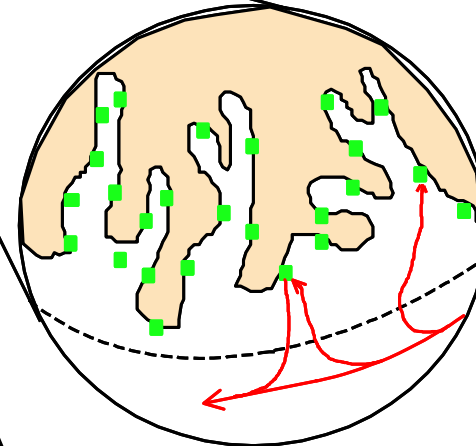
IDEALNO  
STRUJANJE



MIJEŠANJE  
DISPERZIJA

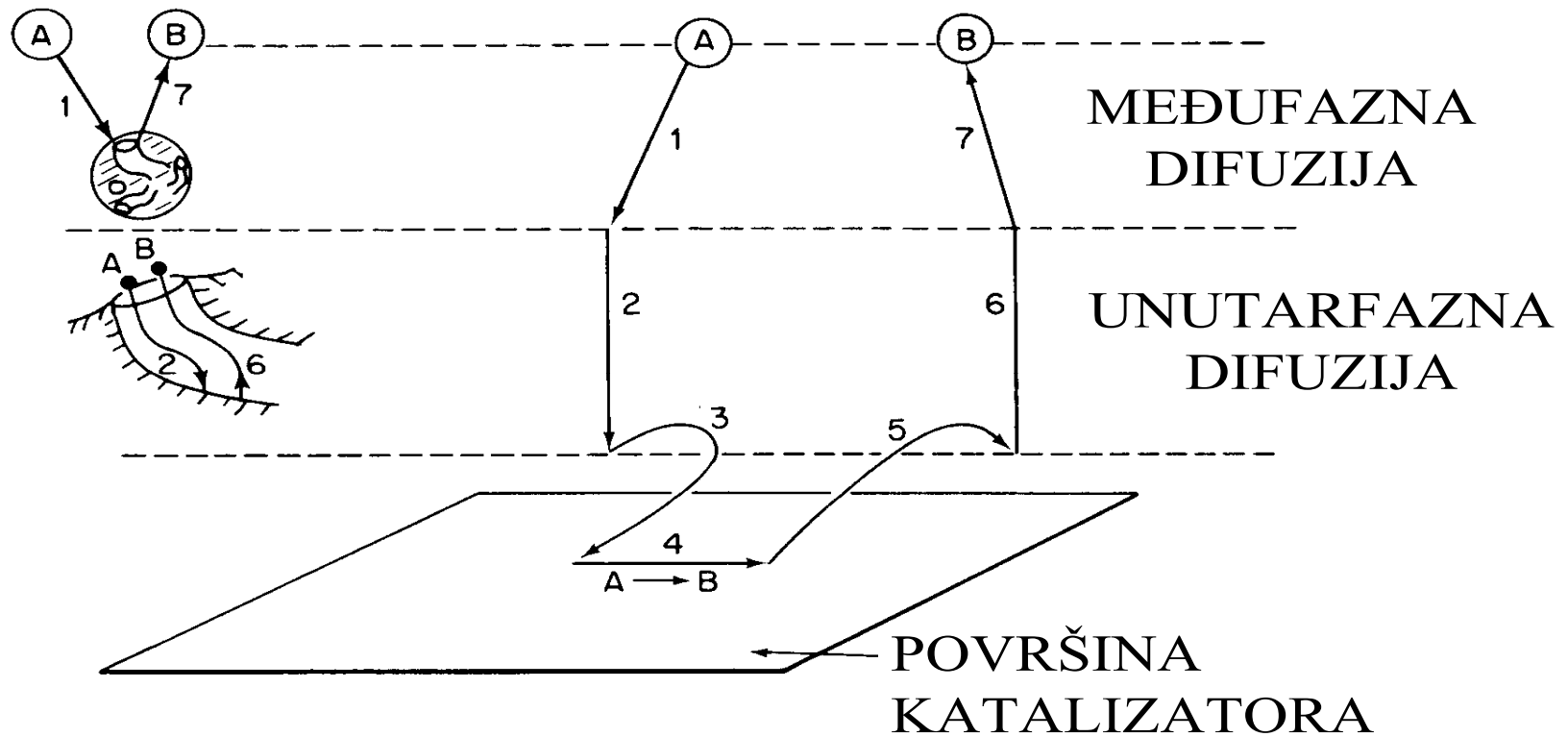


DIFUZIJA  
REAKCIJA  
PROCESI PRIJENOSA



# Heterogene reakcije

Niz stupnjeva kojima se reaktanti prevode u produkte



**Stupanj 1: Prijenos reaktanata iz mase fluida do površine katalizatora.**

**Stupanj 2: Prijenos tvari u zrno katalizatora (ako je porozno) – prijenos unutarfaznom difuzijom.**

**Stupanj 3: Adsorpcija reaktanata na površini katalizatora.**

**Step 4: Kemijska reakcija između adsorbiranih reaktanata i nastajanje adsorbiranih produkata (površinska reakcija).**

**Stupanj 5: Desorpcija adsorbiranih produkata.**

**Stupanj 6: Prijenos produkata iz unutrašnjosti zrna katalizatora do vanjske površine katalizatora.**

**Stupanj 7: Prijenos produkata kroz međufazni sloj do mase fluida.**

**Svaki od navedenih stupnjeva može biti najsporiji ili limitirajući (*rds* ili *rls*)**

# POJAM KATALIZE

- Naziv "**kataliza**" potječe od Berzeliusa koji ju je prvi put upotijebio 1855. god.

**Katalizator je tvar koja utječe na brzinu i (ili) smjer kemijske reakcije, ali se ne troši u samom procesu, odnosno reakciji.**

- Katalizator svojom prisutnošću može ubrzati ili usporiti (inhibirati) kemijsku reakciju.
- Katalizator utječe na selektivnost u složenim reakcijama

# POJAM KATALIZE

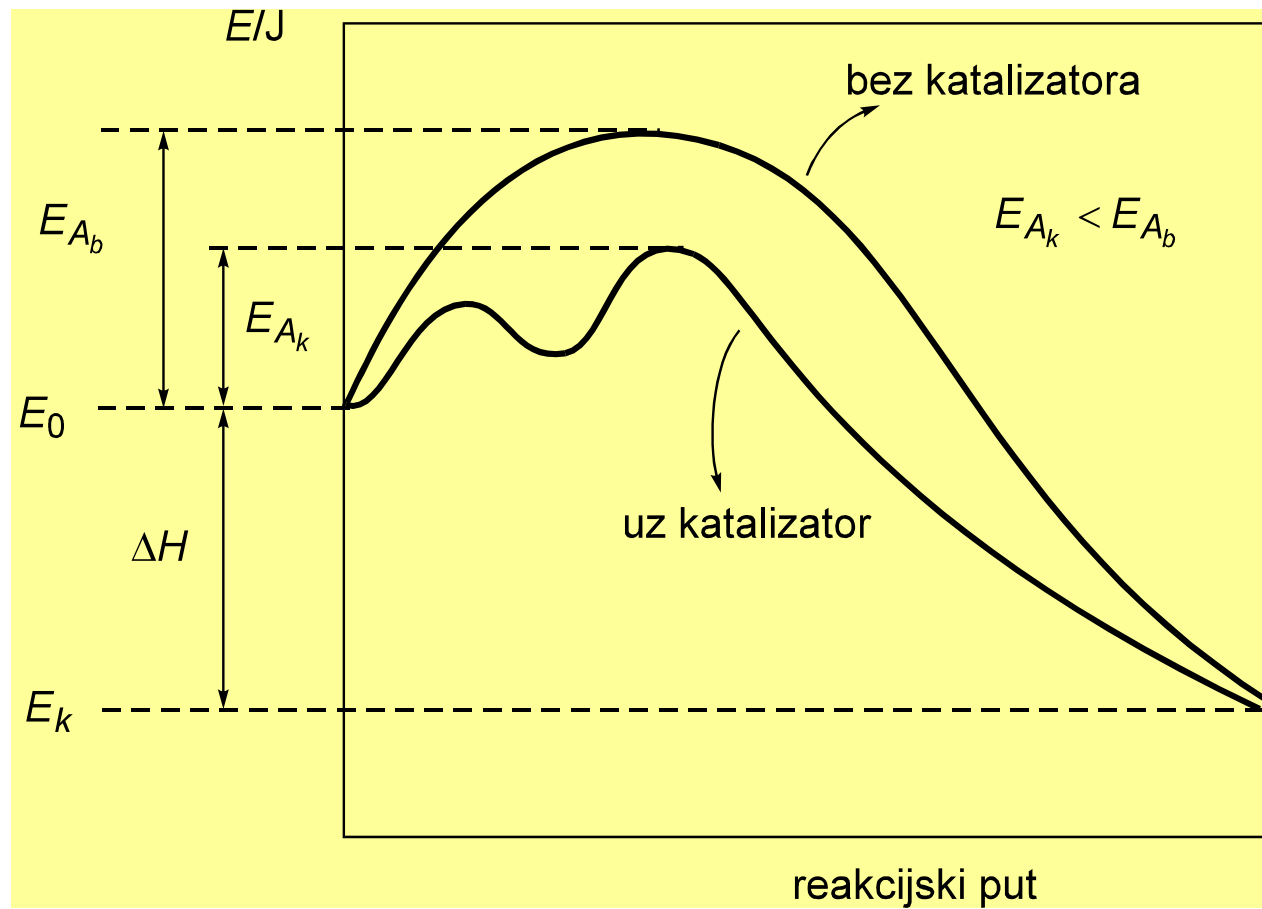
- Katalizator se ne troši u značajnijoj količini za vrijeme reakcije
- Katalizator ne može mijenjati ravnotežu povratnih reakcija, ali može ubrzati postizavanje te ravnoteže
- Katalizator mora reagirati barem u jednoj reakciji s reaktantima unutar reakcijskog puta, odnosno mehanizma

***Osnovno djelovanje katalizatora zasniva se na promjeni reakcijskog puta što dovodi do snižavanja energije aktivacije***

## Uz krute katalizatore:

- Geometrijski oblik, sastav i struktura katalizatora ostaju u osnovi nepromijenjeni za vrijeme reakcije.
- Uz prijenos tvari međufaznom i unutarfaznom difuzijom, na površini katalizatora dolazi do adsorpcije (kemisorpcije) reaktanata.
- Adsorpcija, odnosno kemisorpcija su procesi koji su bitni za tumačenje katalize na krutom katalizatoru.
- ***Kemijska reakcija između plinovitih ili kapljevutih reaktanata odigrava se na aktivnoj površini krutog katalizatora.***

# Reakcijski put uz prisutnost katalizatora





## Teorije o mehanizmu reakcija na površini

- *Pretpostavka:*  
molekule plinovitog ili kapljeviteg reaktanta moraju doći do površine katalizatora procesom međufazne difuzije, na kojoj se zatim adsorbiraju i na određeni način aktiviraju.

Mjesto adsorpcije reaktanta na površini naziva se ***aktivnim centrom***

- fizička adsorpcija reaktanta
- kemisorpcija, nastajanje međuprodukata između reaktanta i aktivnih mjesta ("prijelazni kompleksi).

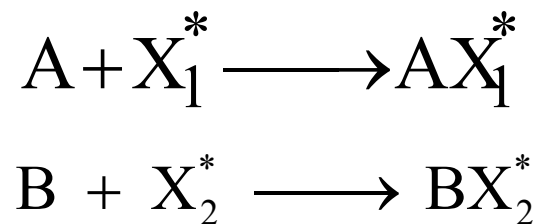
## **Bitne značajke kojima treba dati posebnu važnost pri postavljanju kinetičkog modela:**

- Utjecaj prijenosa tvari na ukupnu brzinu,
- Brzina i selektivnost katalitičke reakcije u zavisnosti od reakcijskih uvjeta,
- Utjecaj adsorpcije (kemisorpcije),
- Utjecaj strukture i mehaničkih svojstava katalizatora.

- Za svaku katalitičku reakciju na krutom katalizatoru može se napisati **mehanizam reakcije**, koji mora uključivati, prema danas prihvaćenim teorijama, i proces adsorpcije:



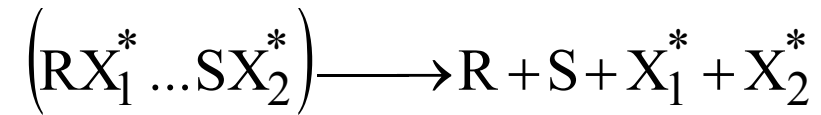
Adsorpcija, gdje su  $X_1^*$  i  $X_2^*$  aktivni centri na površini katalizatora, koji su međusobno različiti:



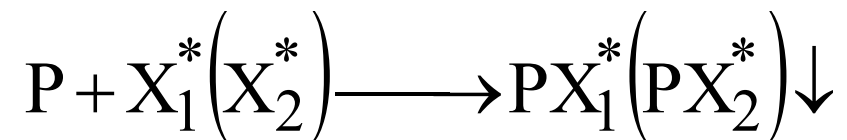
Površinska reakcija (nastajanje prijelaznih kompleksa):



Desorpcija (oslobađanje aktivnih centara):



Eventualno trovanje katalizatora:



## Općenito:

- Aktivni centri na površini katalizatora u jednom reakcijskom ciklusu reagiraju s najmanje jednim reaktantom,
- Površinskom reakcijom nastaje produkt, a oslobođeni aktivni centar može reagirati u drugom ciklusu,
- Reaktant se ne smije previše čvrsto, kemijski vezati s katalizatorom (jer u tom slučaju postaje katalitičkim otrovom).
- Dva su osnovna mehanizma:

**Hinshelwoodov** (reakcija na površini između adsorbiranih reaktanata) i

**Eley-Redealov** (barem jedan reaktant reagira neposredno iz plinske (ili kapljevite) faze).

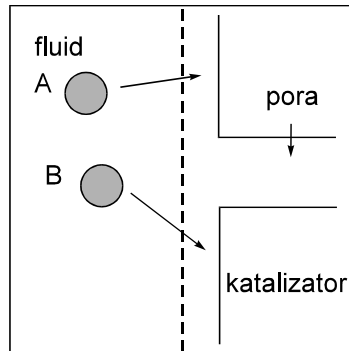
- **Aktivnost katalizatora** definira se kao omjer brzine reakcije u nekom vremenu i brzine na početku reakcije

$$a_k = \frac{r_{A_u(t)}}{r_{A_u(t=0)}}$$

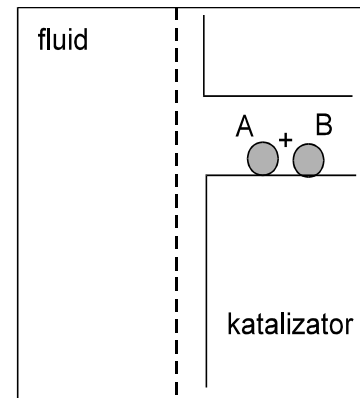
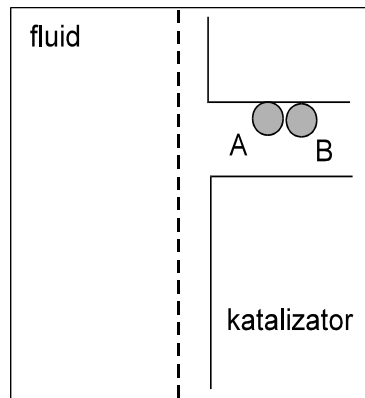
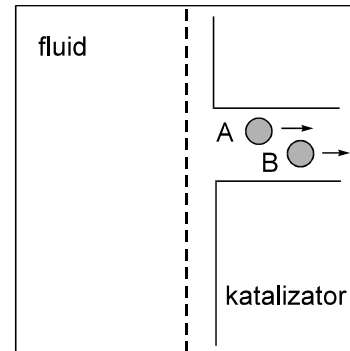
- **Selektivnost katalizatora** posljedica je ubrzavanja jedne od reakcija u složenom reakcijskom mehanizmu.

# REAKCIJSKI PUT

međufazni prijenos tvari do vanjske (geometrijske) površine katalizatora



unutarfazni prijenos tvari u poroznu česticu



adsorpcija reaktanata na aktivni centar

površinska reakcija između adsorbiranih reaktanata

# Kinetički modeli katalitičke reakcije na površini

- Fizički procesi prijenosa (među- i unutarfazna difuzija) su mnogo brži od katalitičke reakcije ili adsorpcije.
- Adsorpcija i desorpcija brži od katalitičke reakcije na površini:  
*maksimalne koncentracije na površini određene su konstantama adsorpcije, odnosno desorpcije.*
- Katalitička reakcija je brza u usporedbi s brzinama adsorpcije i desorpcije:  
*brzine adsorpcije kontroliraju ukupnu brzinu.*



**Za kinetiku kat. reakcija na krutom katalizatoru u slučaju da nema utjecaja procesa prijenosa tvari, važno je poznavanje:**

- Proces kemisorpcije,
- Površinske reakcije, odnosno parametara o kojima ona zavisi i
- Količine/broja aktivnih centara na površini.

# ADSORPCIJA I KEMISORPCIJA

- **Adsorpcija** je proces kojim se na površini krutih tvari koncentrira (adsorbira) tvar iz plinske ili tekuće faze.
- Dvije veće grupe:

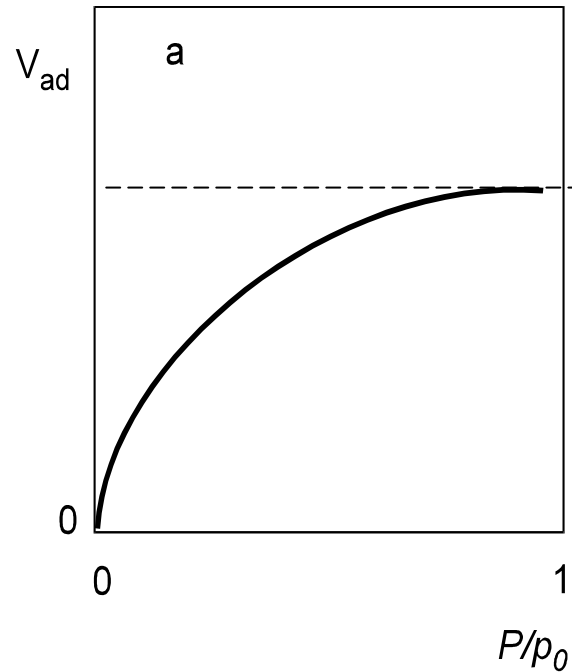
*fizička adsorpcija i  
kemisorpcija*

## *Razlika između fizičke adsorpcije i kemisorpcije*

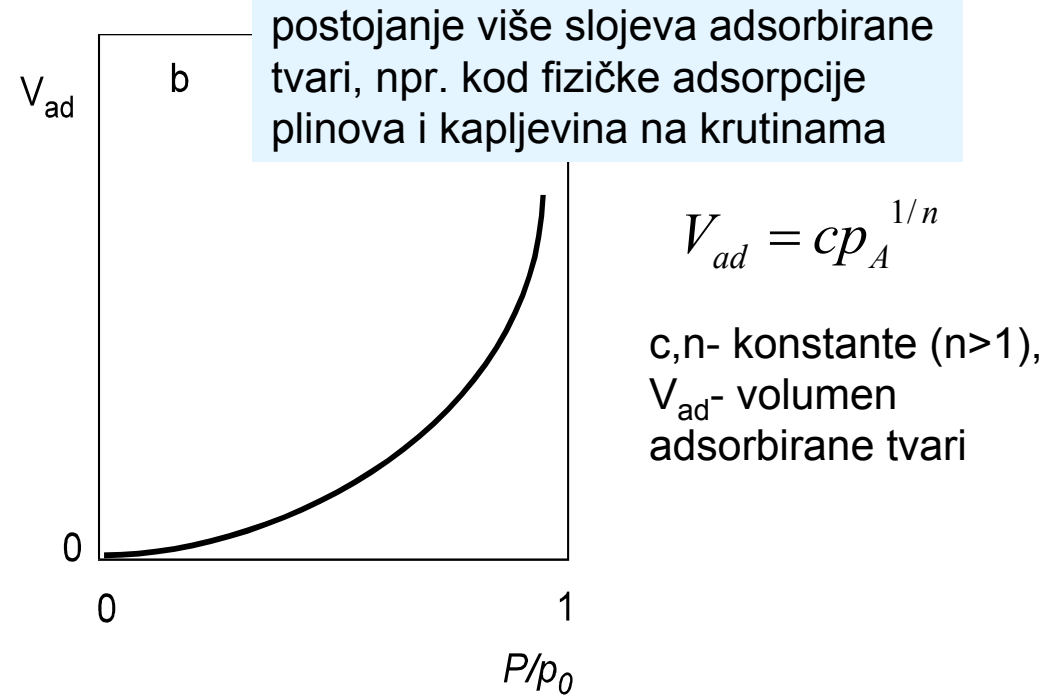
<b>Parametar</b>	<b>Fizička adsorpcija</b>	<b>Kemisorpcija</b>
Veza s površinom	slabe sile (Van der Waals)	kemijske veze
Pokrivenost	više slojeva	jedan sloj
Adsorbat	svi plinovi	samo određeni plinovi
Adsorbens	sve krutine	samo određene krutine
Reverzibilnost	potpuna	često nepovratna
Temperaturna zavisnost	linearna ili potencijnska	Arrheniusova
Entalpija	malena (10-20 kJ/mol)	velika (40-400 kJ/mol)

***Razlika između fizičke adsorpcije i kemisorpcije leži u prirodi veze koju čini adsorbirana molekula s površinom krutine!***

Langmuirova izoterma prikladna je za tumačenje procesa kemisorpcije!



Langmuirova adsorpcijska izoterma



Freundlichova adsorpcijska izoterma

Langmuirov model adsorpcije je prihvaćen za tumačenje fenomena kemisorpcije i osnova je za izvođenje **kinetičkih modela prema Hougenu - Watsonu.**



Irving Langmuir  
1881-1957  
Nobelova nagrada 1932.



Cyril Norman Hinshelwood  
1897-1967  
Nobelova nagrada 1956.

## Pretpostavke uz koje se Langmuirov model može primijeniti:

1. Maksimalna količina adsorbirane tvari odgovara onoj koja je sadržana u jednom sloju na površini krutine.
2. Energija veze između adsorbirane tvari i površine krutine jednaka je za svaku molekulu i nezavisna od prisutnosti drugih molekula koje su adsorbirane.
3. Ne postoji interakcija između adsorbiranih molekula.
4. Adsorpcija je ograničena i odigrava se sudarom između aktivnog mjesta i molekule iz plinske faze.
5. Brzina desorpcije zavisi jedino od trenutne količine adsorbirane tvari.

## Brzine adsorpcije

- **Adsorpcijska ravnoteža** postiže se u trenutku kad je brzina kojom molekule ostaju na površini (adsorbiraju se) jednaka brzini kojom napuštaju površinu (desorbiraju se). Adsorpcijska ravnoteža se postiže u pravilu vrlo brzo.
- Brzina adsorpcije,  $r_A$  jednaka je brzini sudara molekula s površinom množenom s faktorom koji predstavlja dio molekula koje se adsorbiraju.
- Dio površine (aktivnih mjesta) koji je zauzet adsorbiranim molekulama jednak je  $\theta_A$ , a dio površine koja je slobodna  $1 - \theta_A$ .
- Broj sudara proporcionalan je pritisku plina, pa je i količina adsorbiranih molekula stalna.

Brzina adsorpcije proporcionalna je s  $(1 - \theta_A)$ , tj.

$$r_A^a = k_a p_A (1 - \theta_A)$$

Brzina desorpcije:

$k_a$  - specifična brzina adsorpcije

$$r_A^d = k_A^d \theta_A$$

Pokrivenost površine može se izraziti i kao omjer volumena adsorbiranog plina i volumena plina potrebnog za nastajanje monosloja, tj.  $V_A/V_{mA}$



U ravnoteži su obje brzine jednake, tj.

$$k_A^a p_A (1 - \theta_A) = k_A^d \theta_A$$

pa je tada

$$\theta_A = \frac{k_A^a p_A}{k_A^d - k_A^a p_A}$$

ili

$$\theta_A = \frac{K_A^a p_A}{1 + K_A^a p_A}$$

gdje je

$K_A$  – ravnotežna konstanta  
adsorpcije

- Ako se adsorbira više tvari odjednom, a koje su prisutne u plinskoj fazi zauzetost površine pojedinom tvari bit će

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + \sum K_I p_I}$$

odnosno

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + \sum K_I p_I}$$

- gdje je

$$\sum K_I p_I = K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + \dots$$

Ako se adsorbira nekoliko tvari odjednom, a pri tome jedino tvar A disocira, može se izvesti sljedeća relacija

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + \sum K_I p_I)} \quad \text{i} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{(1 + K_B p_B + \sum K_I p_I)}$$

# KINETIČKI MODELI HOUGEN - WATSONA

Nekoliko pretpostavki leži u osnovi njihove predodžbe:

- 1. *Reakcija na površini krutog katalizatora odigrava se između adsorbiranih molekula***
2. Pri tome je moguć slučaj da se jedan reaktant nalazi u plinskoj fazi, tzv. Rideal - Eley mehanizam.
3. Osnovni model adsorpcije je Langmuirova izoterma.
4. Brzine reakcije na površini proporcionalne su koncentracijama adsorbiranih tvari

Prema tome vrijedi: 
$$r_A^S = k\theta_A^a\theta_B^b\theta_C^c \dots$$

***Količina adsorbirane tvari, odnosno pokrivenost površine izražava se koncentracijom, tj. parcijalnim pritiskom te tvari u plinskoj fazi.***

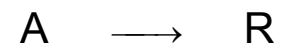
- Pri tome se koristi Langmuirova izoterma kao funkcijska zavisnost između nepoznatih koncentracija na površini katalizatora i poznatih (mjerljivih) parcijalnih pritiska reaktanata u plinu.

- Brzina reakcije na površini može zavisiti od brzina adsorpcije i desorpcije te o brzini katalitičke reakcije:

a) Površinska reakcija je mnogo sporija od adsorpcije i desorpcije. Površinske koncentracije reaktanata definirane su konstantama adsorpcije.

b) Brzine adsorpcije ili desorpcije su značajno manje od brzine reakcije na površini, tako da ne dolazi do adsorpcijske ravnoteže.

Najjednostavnija reakcija na površini je pregradnja jednog adsorbiranog reaktanta,



koja se opisuje s modelom

$$r_A^s = k\theta_A$$

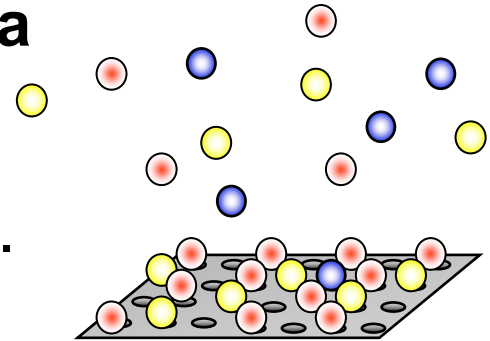
Ako se pokrivenost površine s tvari A izrazi prema Langmuirovom modelu

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$$

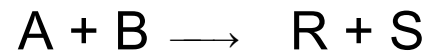
dobiva se izraz za brzinu reakcije:

$$r_A^s = \frac{kK_A p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R}$$

## Adsorpcija više komponenata



- Modeli obično sadrže veći broj parametara.
- Reakcija na površini između dva adsorbirana reaktanta :



$$r_A^s = k\theta_A\theta_B$$

Hougen – Watsonov model je tada dan izrazom:

$$r_A^s = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{\left(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S\right)^2}$$



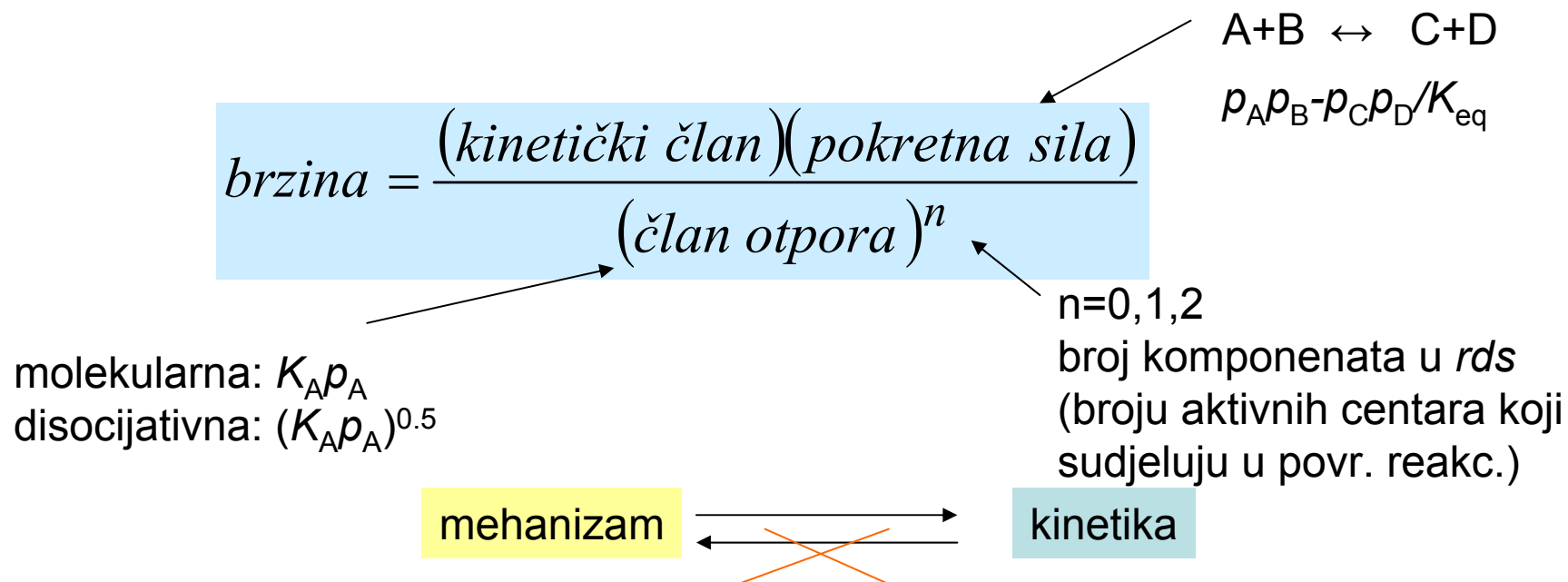
- Ako pretpostavimo Rideal - Eley mehanizam:

$$r_A^S = k\theta_{AP}p_B$$

- odgovarajući Hougen - Watsonov model dan je izrazom

$$r_A^S = \frac{kK_{AP}p_A p_B}{(1 + K_{AP}p_A + K_{BP}p_B + K_{RP}p_R + K_{SP}p_S)}$$

- Postoji vrlo velik broj mogućih mehanističkih Hougen - Watsonovih modela.
- Različite pretpostavke o mehanizmima površinskih reakcija
- Općenito, ti su modeli složeni iz tri dijela,



- Više parametara u modelu  $\Rightarrow$  pouzdanost izbora između više mogućih različitih modela naglo opada!
- Često puta se primijenjuju jednostavni empirijski modeli, slični onima za homogene sustave,

$$r_A^s = kA^\alpha B^\beta C^\gamma \dots$$


# DEAKTIVACIJA KATALIZATORA I BRZINE DEAKTIVACIJE

- Pod pojmom *deaktivacije katalizatora* misli se na proces gubitka početne aktivnosti katalizatora tijekom reakcijskog vremena.
- Deaktivacija je u velikoj većini slučajeva vrlo polagan proces u usporedbi s trajanjem katalitičke reakcije.

## Opadanje aktivnosti katalizatora uzrokovano je različitim procesima:

- **Prljanje (engl. fouling) katalizatora** – događa se uslijed fizičkog blokiranja aktivnih centara na površini katalizatora nekom, inače inertnom tvari koja je prisutna bilo u plinskoj fazi bilo da nastaje reakcijom na površini.
- **Trovanje katalizatora** - proces trovanja katalizatora je složen, a uzrokovan je adsorpcijom nečistoća prisutnih u pl. fazi koje se čvrsto vežu na aktivna mjesta te ih blokiraju; može biti uzrokovano i produktima reakcije. Općenito može biti povratno i nepovratno trovanje.
- **Starenje i strukturne promjene katalizatora** - ovu vrstu deaktivacije uzrokuju razne fazne pretvorbe (sinteriranja) za vrijeme reakcije, osobiti pri višim T, što dovodi do smanjenja aktivne površine i poroznosti katalizatora.

- **Brzina deaktivacije katalizatora** može se ugraditi u kinetički model ukupne brzine procesa *koristeći aktivnost katalizatora kao varijablu:*

$$r_{Au(t)} = r_{A0}^s \eta a_k(t)$$


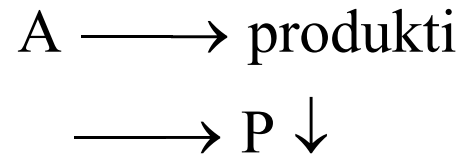
gdje je

$a_k$ - aktivnost  
katalizatora

$$a_k(t) = \frac{r_{Au}(t)}{r_{A0}^s}$$

# Reakcijske sheme i pripadajući modeli za brzinu deaktivacije (Levenspiel):

## 1. Istovremena deaktivacija



$$r_d = k C_A^m a_k^d$$

konstanta brzine deaktivacije (ili  $k_d$ )

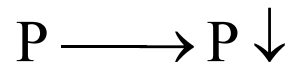
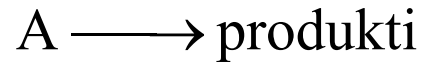
## 2. Slijedna deaktivacija



$$r_d = k C_{Pr}^m a_k^d$$

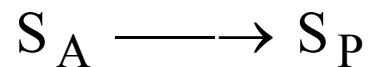
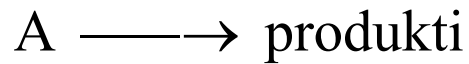
d- red deaktivacije

### 3. Usporedna deaktivacija



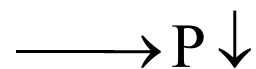
$$r_d = kC_P^m a_k^d$$

### 4. Nezavisna deaktivacija



$$r_d = k a_k^d$$

### 5. Usporedno - slijedna deaktivacija



$$r_d = k(C_A + C_P)^m a_k^d$$

P- tvar koja deaktivira katalizator,  
S<sub>A</sub>- katalitički aktivan centar



- U reaktoru je obično stalna količina (volumen) katalizatora na koji se odnosi proces deaktivacije. Prema tome, brzina deaktivacije može se naći iz reaktorskog modela za kotlasti reaktor, tj.

$$r_d = -\frac{da_k}{dt} = k(C_A, C_B, C_P)^m a_k^d$$

**Rješavanjem jednadžbe uz pretpostavljeni kinetički model deaktivacije mogu se dobiti vrijednosti za aktivnost katalizatora u pojedinim vremenima tijekom rada reaktora!**



## Olaf Andreas Hougen (1893 - 1986)

- doprinos razvoju “modernog” (1925 - 1945) koncepta kemijskog inženjerstva, zajedno sa studentom Kenneth M. Watsonom

***Hougen, O. A.; Watson, K. M.:  
Chemical Process Principles, John  
Wiley, NY (1947)***

*– prvi puta se obrađuje kinetika  
heterogenih reakcija*