

REAKTORY V ORGANICKÉ TECHNOLOGII

Literatura

- 1 Weissermel K., Arpe H. J.: *Průmyslová organická chemie*, 1984 SNTL, Praha.
- 2 Hrdina R.: *Organická technologie*, www.upce.cz/fcht/uocht/informace.html, nebo <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum.html>
- 3 Hrušovský M., Růžička V., Zbirožský M., Poskočil J.: *Organická technológia a petrochémia*, SVŠT Bratislava, 1983.
- 4 Majer, Mýl, Kuchler, Poskočil: *Základy organické technologie I, II*, skripta, Pardubice, 1980.
- 5 Uhlíř, Socha: *Agrochemie*, skripta Pardubice 1982.
- 6 Černý O.: *Průmyslová organická syntéza*, 1978 SNTL, Praha.
- 7 Černý: *Průmyslová organická syntéza*, skripta Pardubice, 1978.
- 8 Horák: *Technická heterogenní katalýza*, skripta Praha, 1972.
- 9 Kizlink: *Technologie chemických látek I, II*, skripta Brno 2001.
- 10 *Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

Obsah

	Úvod	3
1	Konstrukční materiály	3
2	Základní charakteristiky chemické reakce	4
3	Základní typy reaktorů	7
3.1	Látková bilance vsádkového reaktoru	7
3.2	Látková bilance trubkového průtočného reaktoru	9
3.3	Látková bilance ideálně míchaného průtočného reaktoru	10
3.4	Teplovní režimy reaktorů	11
3.5	Výkon reaktorů	13
3.6	Příklady	15
3.7	Konstrukce průtočných reaktorů	17
4	Reaktory pro exotermní reakce v plynné fázi	20
4.1	Vysokotlaká radikálová polymerace ethylenu	20
4.2	Termická chlorace methanu	21
5	Reaktory pro endotermní reakce v plynné fázi	22
5.1	Termické štěpení uhlovodíků	22
6	Reaktory pro reakce v heterogenních fázích kapalina-kapalina	26
6.1	Diskontinuální nitrace benzenu	26
6.2	Kontinuální nitrace benzenu	27
7	Reaktory pro reakce v heterogenních fázích kapalina-plyn	28
7.1	Diskontinuální chlorace toluenu	28
7.2	Parciální oxidace cyklohexanu na cyklohexanon	29
7.3	Parciální oxidace n-butanu na kyselinu octovou	30
7.4	Výroba adiponitrilu z kyseliny adipové	31
7.5	Výroba acetanhydridu z ketenu a kyseliny octové	32
7.6	Výroba dodecylbenzensulfonové kyseliny z dodecylbenzenu	33
8	Reaktory pro reakce v heterogenních fázích tuhá látka-plyn	34
9	Reaktory pro reakce v heterogenních fázích tuhá látka-tuhá látka	34
9.1	Výroba kyseliny sulfanilové	34
9.2	Výroba ftalocyaninu suchou cestou z ftalodinitrilu	34
10	Reaktory pro reakce plynné fáze na pevných katalyzátorech	37
10.1	Oxidace sirovodíku	37
10.2	Katalytická hydrogenace fenolu na cyklohexanon	39
10.3	Katalytická dehydrogenace cyklohexanolu na cyklohexanon	39
10.4	Amoxidace propylenu na akrylonitril	39
10.5	Parciální oxidace o-xyleny na ftalanhydrid	40
11	Reaktory pro reakce v heterogenních fázích tuhá látka-kapalina-plyn	41
11.1	Hydrogenace benzenu na cyklohexan v kapalné fázi	41
11.2	Nízkotlaká polymerace ethenu	42

1. Úvod

Obecně pojato, **reaktor** je zařízení, ve kterém se uskutečňuje chemická reakce. V celém procesu výroby tvoří ústřední část, kde ovšem neméně důležitou roli hrají **dopravníky surovin** (čerpadla, kompresory, monžíky, šneky, dopravníkové pásy, apod.) a **zařízení pro separaci produktů** z reakčních směsí (krystalizátory, destilační kolony, filtry, usazováky, apod.).

1. Konstrukční materiály

Materiál pro stavbu chemického reaktoru je vybírán podle následujících hledisek:

- pevnost;
- korozivní účinky reakční směsi;
- vliv použitého materiálu na látky v reakční směsi.

Druhy konstrukčních materiálů, kde výčet není samozřejmě úplný, udává následující tabulka 1.

Tabulka 1 Druhy konstrukčních materiálů

Kovové	Anorganické	Organické
Oceľ (nelegované, legované)	Cihly (šamotové, kyselinovzdorné)	Polyethylen
Litina	Grafit	Polypropylen
Titan	Azbest	PVC
Nikl	Skla (obyčejná, křemenná)	Teflon
Měď	Smalty	Pryž
Olovo		Dřevo
Hliník		

U vsádkových reaktorů, kde nepotřebujeme ohřev na vysokou teplotu (do ca 100°C), se často používají **pogumované reaktory**.

Smaltované reakční nádoby jsou asi nejpoužívanější v malotonažní chemii, kde je potřeba vědět, že opět platí jistá hranice reakční teploty a pH (nesmí nastat kombinace vysoké teploty a vysokého pH). Smalty mají také omezení v tom smyslu, že při zahřívání reakční směsi či jejím chlazení nesmí dojít k tzv. teplotnímu šoku. To znamená, že rychlost teplotní změny reakční směsi by obvykle měla být < 5 °C/min.

Sklo jako konstrukční materiál se spíše používá pro malé výroby laboratorního či poloprodučního charakteru. Z hlediska koroze či vlivu na chemické látky se jedná o materiál vynikající, chemicky odolný. Nelze jej ale použít v oblasti fluorové chemie a pro substance s obsahem alkalických louhů. Nevýhodou je také jeho křehkost.

Sklo je jediným materiálem vhodným pro konstrukci fotochemických reaktorů. Je zde nutno mít na paměti, že obyčejné sklo nepropouští ultrafialové (UV) záření, kdežto křemenné sklo ano.

Nelepším optickým materiálem je syntetický safír (Al₂O₃), který má oblast takřka 100 % propustnosti (až na několik procent reflexe) od 150 do 6000 nm (viditelné záření – světlo se nachází v oblasti 380 – 680 nm). Navíc je to materiál chemicky velmi odolný.

Pro běžné účely je ale drahý. Následující tabulka 2 ukazuje optické vlastnosti některých materiálů.

Tabulka 2 Optická propustnost některých materiálů

Materiál	Tloušťka (mm)	Hraniční vlnová délka v nm pro transmitanci	
		50%	10%
sklo	1	316	307
	3	330	314
	10	352	330
pyrexové sklo (v ČR Simax)	1	306	280
	2	317	297
	4	330	310
uviolové sklo ^{a)} křemen	1	285	267
	5	185	
	10	193	186
polymethylmethakrylát	2.5	322	297
LiF	10	142	115
CaF ₂	10	157	138
voda	20	188	185

^{a)} směs SiO₂ (ca 65%) a oxidů Ia, IIa

2. Základní charakteristiky chemické reakce

Při popisu chemických reakcí se kromě pojmu rovnovážné koncentrace (molální, molární) setkáme s pojmy jako konverze, výtěžek, selektivita, rychlost, molekularita, řád reakce, rozsah reakce či residenční čas. V případě reakce dle schéma (r1) je konverze X , výtěžek η_B a selektivita S_B dána v rov. 1, 2 a 3.



$$X = \frac{a_0 - [A]}{a_0} = \frac{\Delta A}{a_0} \quad (1)$$

$$\eta_B = \frac{\nu_A [B]}{\nu_B a_0} \quad (2)$$

$$S_B = \frac{\nu_A [B]}{\nu_B \Delta A} \quad (3)$$

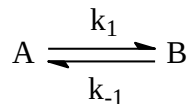
Pozn. Symboly v hranatých závorkách mají konvenčně význam aktuálních koncentrací (molálních [mol/kg] nebo molálních [mol/l]).

Rychlost r ireverzibilní monomolekulární reakce $A \xrightarrow{k} B$ je, dle Guldberg – Waageova zákona o působení aktivní hmoty, přímo úměrná aktuální koncentraci výchozí látky $[A]$.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = r = k[A] \quad (4)$$

Mezi koncentracemi $[A]$ a $[B]$ platí, že $a_0 = [A] + [B]$.

Celkové časové změny koncentrací rovnovážné monomolekulární reakce:



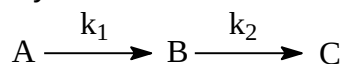
jsou dány výrazy:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad (5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (6)$$

Mezi koncentracemi $[A]$ a $[B]$ platí, že $a_0 = [A] + [B]$.

Rychlostní rovnice následné reakce:



jsou dány výrazy:

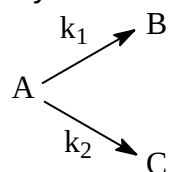
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (7)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (8)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (9)$$

Mezi koncentracemi $[A]$, $[B]$ a $[C]$ platí, že $a_0 = [A] + [B] + [C]$.

Rychlostní rovnice bočné (paralelní) reakce:



jsou dány výrazy:

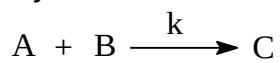
$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \quad (10)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (11)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (12)$$

Mezi koncentracemi $[A]$, $[B]$ a $[C]$ platí, že $a_0 = [A] + [B] + [C]$.

Rychlostní rovnice bimolekulární reakce:



je dána výrazem:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = r = k[A][B] \quad (13)$$

Mezi koncentracemi $[A]$, $[B]$ a $[C]$ platí, že $a_0 - [A] = b_0 - [B] = [C]$.

Pozn. Integrální tvar modelu je nutno řešit zvlášť pro $a_0 < b_0$ a zvlášť pro $a_0 = b_0$.

V prvním případě je $A = \frac{b_0 - a_0}{\frac{b_0}{a_0} e^{(b_0 - a_0)kt} - 1}$ a ve druhém případě je $A = \frac{a_0}{a_0 kt + 1}$.

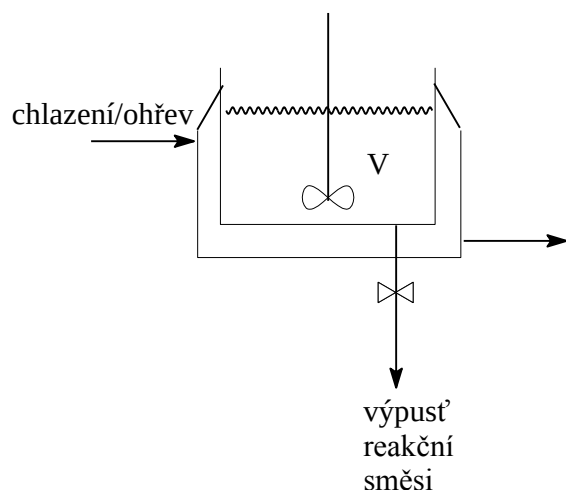
3. Základní typy reaktorů

Z hlediska konstrukce lze rozlišit dva typy reaktorů: vsádkový (tzv. integrální) a průtočný (tzv. diferenciální). Ve vsádkovém reaktoru je reakční rychlost stejná v celém jeho objemu a je funkcí času, v průtočném reaktoru je reakční rychlost závislá na prostorové souřadnici ale s časem se v daném místě nemění. Doba, po kterou reakční směs setrvá v reaktoru se nazývá residenční čas. V případě integrálního reaktoru je residenční čas dán celkovou dobou reakce.

V případě průtočného reaktoru je průtok $F = S \cdot u$ součinem průřezu (S) a rychlosti toku (u). Rychlost toku je dána podílem $u = l/t$ délky reaktoru (l) a residenčního času (t). Residenční čas t je pak dán poměrem $t = V/F$ objemu reaktoru (V) a průtoku F ($t = l/u = S \cdot l/F = V/F$).

3.1 Látková bilance vsádkového reaktoru

Vsádkový reaktor (Obr. 1) je obvykle tvořen válcovou nádobou s víkem, opatřenou vstupním otvorem, přívodem reagentů, míchadlem, teplosměnnou vestavbou (hadem nebo duplikátorem) a spodní výpustí. Teplosměnné zařízení je napojeno dle potřeby na přívod chladicího/ohřevného média. V případě ohřevu je reaktor také vybaven kondenzátorem se zpětným tokem.



Obr. 1 Schéma vsádkového reaktoru

Látkovou bilanci reaktantu lze obecně vyjádřit ve tvaru:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Množství látky} & + & \text{Množství látky} & = & \text{Množství látky} & + & \text{Množství látky} \\ \text{přiváděné} & & \text{vznikající} & & \text{akumulované} & & \text{odváděné} \end{array} \quad (14)$$

Vsádkový reaktor je z hlediska látkové bilance uzavřený systém a množství přiváděné a odváděné látky je zde rovno nule. Pro reakce v homogenní kapalně fázi lze tedy jeho látkovou bilanci vyjádřit formou diferenciální rovnice 15, kde c značí aktuální koncentraci (molální nebo molární) dané látky v čase t a r je reakční rychlost.

$$r = \frac{dc}{dt} \quad (15)$$

Hodnota znaménka před akumulacním členem na pravé straně rovnice 15 závisí na tom, zda uvažujeme aktuální koncentraci produktu (+) či výchozí látky (-). Tato diferenciální rovnice se řeší separací proměnných a integrací:

$$\int_{(c)} \frac{dc}{r} = t \quad (16)$$

Pro příklad bimolekulární reakce vyjádřené schématem:



platí kinetická rovnice:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \quad (17)$$

Aktuální koncentrace produktu v reakční směsi je:

$$[P] = a_0 X \quad (18)$$

Vztah mezi přírůstkem konverze a reakční rychlostí je dán derivací rov. 1 podle času:

$$a_0 \frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = r \quad (19)$$

V případě, že vstupní koncentrace $a_0 = b_0$ obou reakčních složek jsou stejné (X značí konverzi látky A v rozsahu od 0 do 1):

$$[A] = [B] = a_0(1 - X) \quad (20)$$

Ize kinetickou rovnici 17 přepsat (dosazením rov. 19 a 20 do rov. 17) ve tvaru:

$$\frac{dX}{dt} = k a_0 (1 - X)^2 \quad (21)$$

Integrací v mezích $X \in \langle 0, X \rangle$ a $t \in \langle 0, t \rangle$ získáme vztah:

$$\frac{1}{1 - X} = k a_0 t + 1 \quad (22)$$

který je rovnicí přímky (na abscise je čas t násobený počáteční koncentrací, na ordinátě je $1/(1 - X)$, směrnice přímky je rychlostní konstanta k).

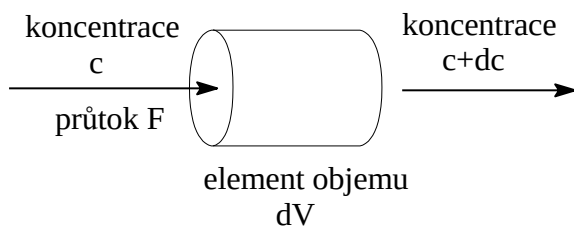
Závislost konverze na čase je:

$$X = \frac{k a_0 t}{k a_0 t + 1} \quad (23)$$

kde platí, že v čase $t = 0$ je $X = 0$ a v čase $t \rightarrow \infty$ je $X = 1$.

2.2 Látková bilance trubkového reaktoru s ideálním pístovým tokem

Trubkový reaktor je tvořen trubicí s objemem V , kterou protéká reakční směs s konstantním průtokem F . Látková bilance provedená pro element objemu dV (Obr. 2) s použitím rov. 14 je dána vztahem v rov. 24.



Obr. 2 Objemový element dV v průtočném trubkovém reaktoru

$$Fc + rdV = \left(\frac{dn}{dt} \right)_{ak.} + F(c + dc) \quad (24)$$

V ustáleném stavu je akumulací člen na pravé straně rov. 24 roven nule. Po úpravě dostaneme vztah:

$$\tau = \frac{V}{F} = \int_{(c)} \frac{dc}{r} \quad (25)$$

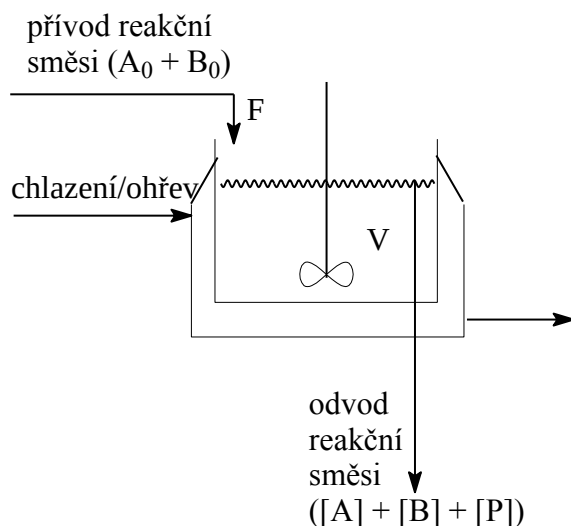
Poměr objemu reaktoru V a rychlosti nástřiku F udává čas potřebný k tomu, aby tekutina vstupující do reaktoru dosáhla jeho konce, a proto se nazývá **prostorový** (residenční) **čas** τ . Nedochozí-li během reakce ke změně hustoty (reakce v kapalně fázi či reakce v plynné fázi beze změny počtu molů za konstantní teploty), pak je prostorový čas totožný s časem reálným.

V analogii s předchozím příkladem vyhodnocení látkové bilance vsádkového reaktoru

pro reakci $A + B \xrightarrow{k} P$ je látková bilance průtočného reaktoru ve stejném tvaru rovnice 23, jen namísto času t se dosadí prostorový čas τ .

3.3 Látková bilance průtočného míchaného reaktoru

Jedná se zde o míchanou nádobu (Obr. 3), do které konstantní rychlostí natéká výchozí reakční směs (např. o složení $a_0 + b_0$ pro případ r2). Reaktor pracuje v ustáleném stavu, což znamená, že stejnou rychlostí (F) reakční směs (o složení a_0, b_0) do reaktoru natéká a stejnou rychlostí (F) vytéká z reaktoru dostatečně dimenzovaným přepadem (statická soustava). Složení vytékající reakční směsi je (např. $[A] + [B] + [P]$) konstantní v čase.



Obr. 3 Schéma průtočného ideálně míchaného reaktoru s reakcí $A + B \xrightarrow{k} P$

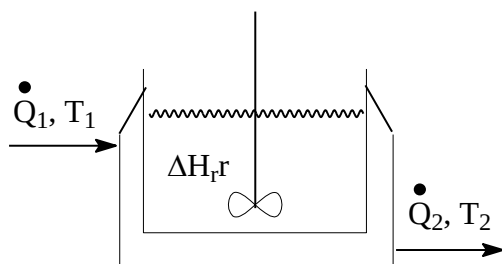
Pro látkovou bilanci platí stejný vztah (rov. 25) jako v případě trubkového reaktoru. Prostorový čas pro tento reaktor je pak opět $\tau = V/F$. Protože složení vystupující reakční směsi je pořád stejné, znamená to, že celková rychlost reakce r v reaktoru je stále stejná, konstantní. Pro případ $a_0 = b_0$ je, s použitím konverse X , řešením látkové bilance rovnice 26.

$$X = \frac{kA^2\tau}{a_0} \quad (26)$$

3.4 Tepelné režimy reaktorů

3.4.1 Izotermní režim

Izotermní režim reakce znamená, že v reaktoru během reakce je udržována konstantní teplota. To se u vsádkových a průtočných míchaných reaktorů technicky zabezpečuje ohřevem nebo chlazením pláště (tzv. duplikátor, Obr. 4), vestavěnými hady, nebo přečerpáváním reakční směsi přes výměník tepla. U trubkových reaktorů se výměna tepla technicky zabezpečuje opět dvojitým pláštěm (soproudý či protiproudý princip) nebo uložením trubek do ohřevného prostoru (pece).



Obr. 4 Vsádkový reaktor s duplikátorem

Pokud ve vsádkovém reaktoru probíhá exotermní reakce, pak vybavené teplo za jednotku času je rovno $-\Delta H_r r V$, kde ΔH_r je molární reakční teplo ([J/mol], kladné pro endotermní reakci a záporné pro exotermní), r je reakční rychlost a V je objem reakční směsi. Záporné znaménko u vybaveného tepla je nutné pro to, aby při exotermní reakci bylo teplo kladné (teplota stoupá) a při endotermní reakci záporné (teplota klesá). Akumulované teplo $(dQ/dt)_{ak}$ je pak rovno součinu hmotnosti reakční směsi (m), střední tepelné kapacity $\bar{c}_p$ a gradientu teploty dT/dt .

Obecně je tepelná bilance reaktoru, v analogii s rov. 14, vyjádřena vztahem v rov. 27.

$$\dot{Q}_1 - \Delta H_r r V = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{ak.} + \dot{Q}_2 \quad (27)$$

V případě isotermického vedení reakce je akumulační člen na pravé straně rovnice 27 roven nule (protože $dT/dt = 0$) a reakční teplo $-\Delta H_r r V$, které se během reakce v reaktoru vyvine či spotřebuje, se musí vyměnit na povrchu výměnného zařízení (

$$\Delta \dot{Q} = \dot{Q}_2 - \dot{Q}_1 = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_2 - \left(\frac{dQ}{dt} \right)_1 = -\Delta H_r r V, \text{ [J/s]}. \text{ Úpravou rovnice 27 vyjde}$$

bilance reakčního tepla ΔQ ve vztahu ke konverzi X :

$$-\Delta H_r a_0 X V = \Delta Q$$

3.4.2 Neizotermní režim

Neizotermní průběh znamená, že během reakce dochází ke změně teploty. Energetická bilance pak zní:

$$-\Delta H_r r V = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{ak.} + \Delta \dot{Q} \quad (28)$$

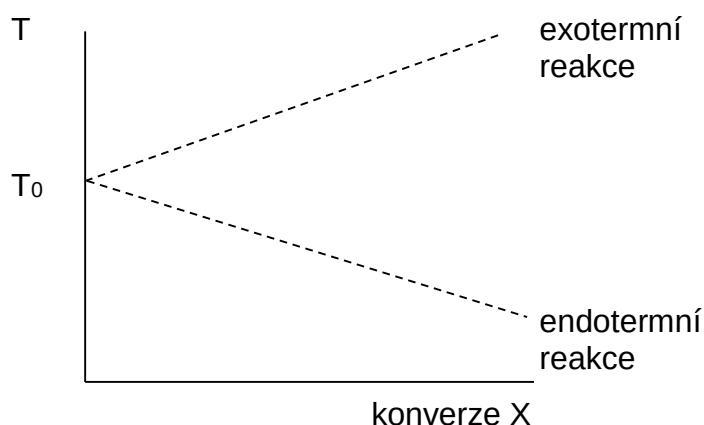
kde levá strana rovnice označuje teplo uvolněné či spotřebované reakcí, první člen na pravé straně rovnice označuje teplo akumulované v reakční směsi a $\Delta\dot{Q}$ [J/s] označuje teplo vyměněné s okolím.

Uvažujeme-li reakci $A+B \rightarrow P$ (r2) s konverzí X a střední tepelnou kapacitou reakční směsi $\bar{c}_p$ [J/(kg.K)], pak rovnice 28 (po vynásobení diferenciálem času a integraci) přejde na tvar:

$$-\Delta H_r a_0 X V = m \bar{c}_p \Delta T + \Delta Q \quad (29)$$

Výše uvedená rovnice 29 je rovnicí přímky pro závislost teploty na konverzi (rov. 30, Obr. 5).

$$T = \frac{-\Delta H_r a_0 V}{m \bar{c}_p} X - \frac{\Delta Q}{m \bar{c}_p} + T_0 \quad (30)$$



Obr. 5 Závislost teploty v reaktoru na konverzi pro neizotermní proces

3.4.3 Adiabatický režim

Adiabaticky pracující reaktor je tepelně izolován, takže během reakce nedochází k výměně tepla s okolím. Aby nedošlo k přehřátí/podchlazení a kolizi musí se teplo vyvinuté/spotřebované reakcí spotřebovat na ohřev/chlazení reakční směsi. Tepelná bilance je v rovnicích 31-33. Rovnice 33 je opět rovnicí přímky.

$$-\Delta H_r r V = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{ak.} \quad (31)$$

$$-\Delta H_r a_0 X V = m \bar{c}_p \Delta T \quad (32)$$

$$T = -\frac{\Delta H_r a_0 V}{m \bar{c}_p} X + T_0 \quad (33)$$

Pozn. Střední specifické teplo $\bar{c}_p$ reakční směsi je dáno použitým reakčním prostředím; u reakce v roztoku je to tepelná kapacita rozpouštědla.

3.5 Výkon reaktorů

V této části textu porovnáme výkony jednotlivých reaktorů pro modelové reakce, kde ale získané závěry jsou platné i pro systémy složitější. V tabulce 3 jsou vypočteny pracovní objemy základních typů reaktorů v závislosti na konverzi.

Tabulka 3 Potřebný pracovní objem reaktoru (pro modelovou reakci $A \rightarrow B$ s parametry: $k = 1 \text{ hod}^{-1}$, $a_0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$) pro požadovaný výkon 1 mol látky B za 1 hodinu^{a)}

Konverze	pracovní objem v litrech		
	vsádkový	trubkový	průtokový míchaný
0,2	1,12	1,12	1,25
0,6	1,52	1,52	2,5
0,9	2,56	2,56	10
0,99	4,66	4,66	100
0,999	7	7	1000

a) O. Černý: *Průmyslová organická syntéza*, SNTL, Praha 1978.

Z výše uvedené tabulky vyplývá několik základních závěrů:

- ⇒ pracovní objem, potřebný pro docílení téhož výkonu při téže konverzi, je stejný u ideálního vsádkového a trubkového reaktoru;
- ⇒ pracovní objem, potřebný pro docílení téhož výkonu při téže konverzi, je u ideálního průtokového míchaného reaktoru vždy větší než u reaktoru vsádkového resp. trubkového;
- ⇒ pracovní objem, potřebný pro docílení vysokých konverzí, u ideálního průtokového míchaného reaktoru neúměrně roste a totální konverzi nelze dosáhnout.

Závislost selektivity reakce na použitém typu reaktoru pro konsektivní reakci ukazuje tabulka 4.

Tabulka 4 Závislost selektivity S_B na konverzi pro reakci $A \rightarrow B \rightarrow C$ se vstupní koncentrací $a_0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$, žádaný produkt je B

Konverze	Vsádkový		Trubkový		Průtočný míchaný	
	[B] (mol.l ⁻¹)	S_B	[B] (mol.l ⁻¹)	S_B	[B] (mol.l ⁻¹)	S_B
0,1	0,09	0,90	0,09	0,90	0,09	0,09
0,2	0,16	0,80	0,16	0,80	0,16	0,80
0,4	0,24	0,60	0,24	0,60	0,24	0,60
0,6	0,24	0,40	0,24	0,40	0,24	0,40
0,8	0,16	0,20	0,16	0,20	0,16	0,20

Opět platí následující závěry:

- ⇒ selektivita v každém případě klesá se stoupající konverzí a nezávisí na typu reaktoru

Z předcházejícího textu vyplývá, že průtočný míchaný reaktor je ze všech nejméně výhodný. Jeho nevýhody lze ovšem částečně odstranit použitím **kaskády průtočných míchaných reaktorů**, kde v každém i-tém reaktoru probíhá reakce konstantní

rychlostí r_i . Materiálová bilance jednoho reaktoru v kaskádě (index i) ve stacionárním (ustáleném) stavu je:

$$\tau = \int_{(P)} \frac{d[P]}{r_i} = \frac{1}{r_i} \int_{P_{i-1}}^{P_i} d[P] = \frac{1}{r_i} ([P]_i - [P]_{i-1}) = \frac{\Delta[P]_i}{r_i} \quad (34)$$

Při vysokých rychlostech průtoku F a malých objemech V_i v kaskádě konverguje rezidenční čas τ k nule ($\tau \rightarrow d\tau$) a koncentrační difference $\Delta[P]_i$ k diferenciálu $d[P]$.

Kaskáda složená z „nekonečného“ počtu takovýchto stejně velkých reaktorů pak imituje trubkový reaktor s parametrem $\tau = \sum_1^{\infty} V_i / F$:

$$\sum_1^{\infty} \frac{\Delta[P]}{r_i} \rightarrow \int_{(P)} \frac{d[P]}{r} = \tau \quad (35)$$

a je stejně výkonná a rovněž se dosahuje stejné selektivity v daném reakčním systému.

V praktickém provedení se obvykle používá kaskáda **tří** průtočných míchaných reaktorů. Oproti trubkovému reaktoru má kaskáda i několik výhod. V každém reaktoru je reakční směs dobře promíchávána (promíchávání v příčném směru je u trubkového reaktoru často problém). Předností kaskádového uspořádání je také možnost měnit v každém reaktoru speciálně reakční podmínky, například teplotu, tlak, přidávat jedno nebo více reakčních činidel.

3.6 Příklady

1. Pro model $A \rightarrow B$ proběhne reakce ze 40% za 20 min. Určete rychlostní konstantu.

$$A = a_0 e^{-kt} \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{A}{a_0}\right), \text{ pro konverzi } X = 0,4 \text{ je } A = a_0(1 - X) = 0,6a_0$$

$$\Rightarrow k = -\frac{1}{20} \ln\left(\frac{0,6a_0}{a_0}\right) = 0,026 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

2. Reakce $A+B \rightarrow \text{prod.}$ za stejných koncentrací $A_0 = B_0 = 10^{-2} \text{ M}$ proběhne ze 40% za 20 min.

a) Určete rychlostní konstantu.

b) Určete za jak dlouho proběhne reakce do 40%, jestliže výchozí koncentrace obou látek je 10^{-1} M .

$$\text{a) } A = \frac{a_0}{a_0 kt + 1} \Rightarrow k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a_0} \right) = \frac{1}{20} \frac{1}{a_0} \left(\frac{1}{0,6} - 1 \right) = \frac{1}{20} 100 \frac{2}{3} = 3,33 \left[\frac{l}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right]$$

$$\text{b) } t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a_0} \right) = \frac{3}{10} \frac{1}{a_0} \left(\frac{1}{0,6} - 1 \right) = \frac{3}{10} 10 \frac{2}{3} = 2 \text{ min}$$

3. Pro reakci $A+B \rightarrow \text{prod.}$ (v příkladu 2) probíhající v trubkovém průtočném reaktoru určete jeho délku pro 40% konverze, průtok 1 l/min, průřez trubky 1 cm^2 a $A_0 = B_0 = 10^{-2} \text{ M}$.

$$\tau = \frac{V}{F} = \frac{sl}{F} \Rightarrow l = \tau \frac{F}{s} = \tau \frac{1000}{1} \text{ pro } \tau = 20 \text{ min je } l = 200 \text{ m.}$$

4. Pro bimolekulární reakci $A + B \rightarrow \text{Prod}$, kde výchozí koncentrace složek jsou $a_0 = b_0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; rychlostní konstanta $k = 0,1 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ a $\Delta H_r = -150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (exotermní reakce), vypočtete (a) potřebný reakční čas pro dosažení konverze $X = 0,8$. Vypočtete (b) na jakou teplotu stoupne reakční směs za předpokladu, že reakčním rozpouštědlem je voda (měrná tepelná kapacita je $c_p = 4180 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) celkového objemu 1 litr (1 kg) a výchozí teplota vody je 20°C . Tepelné kapacity A, B a Prod vzhledem k tomu, že jsou to organické sloučeniny, zanedbejte. Reaktor je izolovaný. Změnu rychlosti se změnou teploty zanedbáme.

$$\text{(a) } t = \frac{X}{ka_0(1-X)} = \frac{0,8}{0,1 \times 2 \times 0,2} = 20 \text{ s}$$

(b) Pro exotermní reakci je $\Delta H_r < 0$, aby bylo akumulované teplo kladné, musí být tepelná bilance $-\Delta H_r r V = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{ak.}$, tj. po úpravě $T = -\frac{\Delta H_r a_0 V}{m \bar{c}_p} X + T_0$ a dosažení je

$$T = -\frac{-150 \times 2 \times 1}{1 \times 4,180} 0,8 + 20 = 77^\circ \text{C}$$

5. Pro reakci $A + B \rightarrow \text{Prod}$ probíhající za pseudo-monomolekulárních podmínek ($a_0 \ll b_0$), kde výchozí koncentrace složek jsou $a_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $b_0 = 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

rychlostní konstanta $k = 0,1 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $\Delta H_r = -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (exotermní reakce), vypočtete (a) potřebný reakční čas pro dosažení konverze $X = 0,7$.

Vypočtete (b) na jakou teplotu stoupne reakční směs za předpokladu, že reakčním rozpouštědlem je voda (měrná tepelná kapacita je $c_p = 4180 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) celkového objemu 1 litr (1 kg) a výchozí teplota vody je 25°C . Tepelné kapacity A, B a Prod vzhledem k tomu, že jsou to organické sloučeniny, zanedbejte. Reaktor je izolovaný. Změnu rychlosti se změnou teploty zanedbáme.

(a) Monomolekulární podmínky znamenají, že $-\frac{d[A]}{dt} = r = k[A][B] \approx k[A]b_0 = k_p[A]$, kde pozorovaná rychlostní konstanta je $k_p = kb_0 = 0,1 \times 3$. Kinetická rovnice je:

$$[A] = a_0 e^{-k_p t} \Rightarrow t = -\frac{1}{k_p} \ln(1 - X) = -\frac{1}{0,1 \times 3} \ln(1 - 0,7) = 4 \text{ s}$$

V porovnání s obecným modelem kde je $t = \frac{1}{k(b_0 - a_0)} \ln\left(\frac{b_0 - a_0 X}{b_0(1 - X)}\right)$, vyjde po

dosažení čas reakce $t = \frac{1}{0,1 \times 2,9} \ln\left(\frac{3 - 0,1 \times 0,7}{3(1 - 0,7)}\right) = 4,1 \text{ s}$

(b) Pro exotermní reakci je $\Delta H_r < 0$. Aby bylo akumulované teplo kladné, musí být teplo vybavené reakcí $-\Delta H_r r V = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ak.}$, tj. po úpravě je $T = -\frac{\Delta H_r a_0 V}{m\bar{c}_p} X + T_0$ a po

dosažení je $T = -\frac{-100 \times 0,1 \times 1}{1 \times 4,180} 0,7 + 25 = 26,7^\circ\text{C}$

6. Pro obecnou bimolekulární reakci $A + B \rightarrow \text{Prod}$, kde výchozí koncentrace složek jsou $a_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $b_0 = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; rychlostní konstanta $k = 0,2 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $\Delta H_r = -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vypočtete (a) potřebný reakční čas pro dosažení konverze $X = 0,9$.

Vypočtete dále, na jakou teplotu stoupne reakční směs za předpokladu, že reakčním rozpouštědlem je voda (měrná tepelná kapacita je $c_p = 4180 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) celkového objemu 1 litr (1 kg) a výchozí teplota vody je 22°C . Tepelné kapacity A, B a Prod vzhledem k tomu, že jsou to organické sloučeniny, zanedbejte. Reaktor je izolovaný. Změnu rychlosti se změnou teploty zanedbáme.

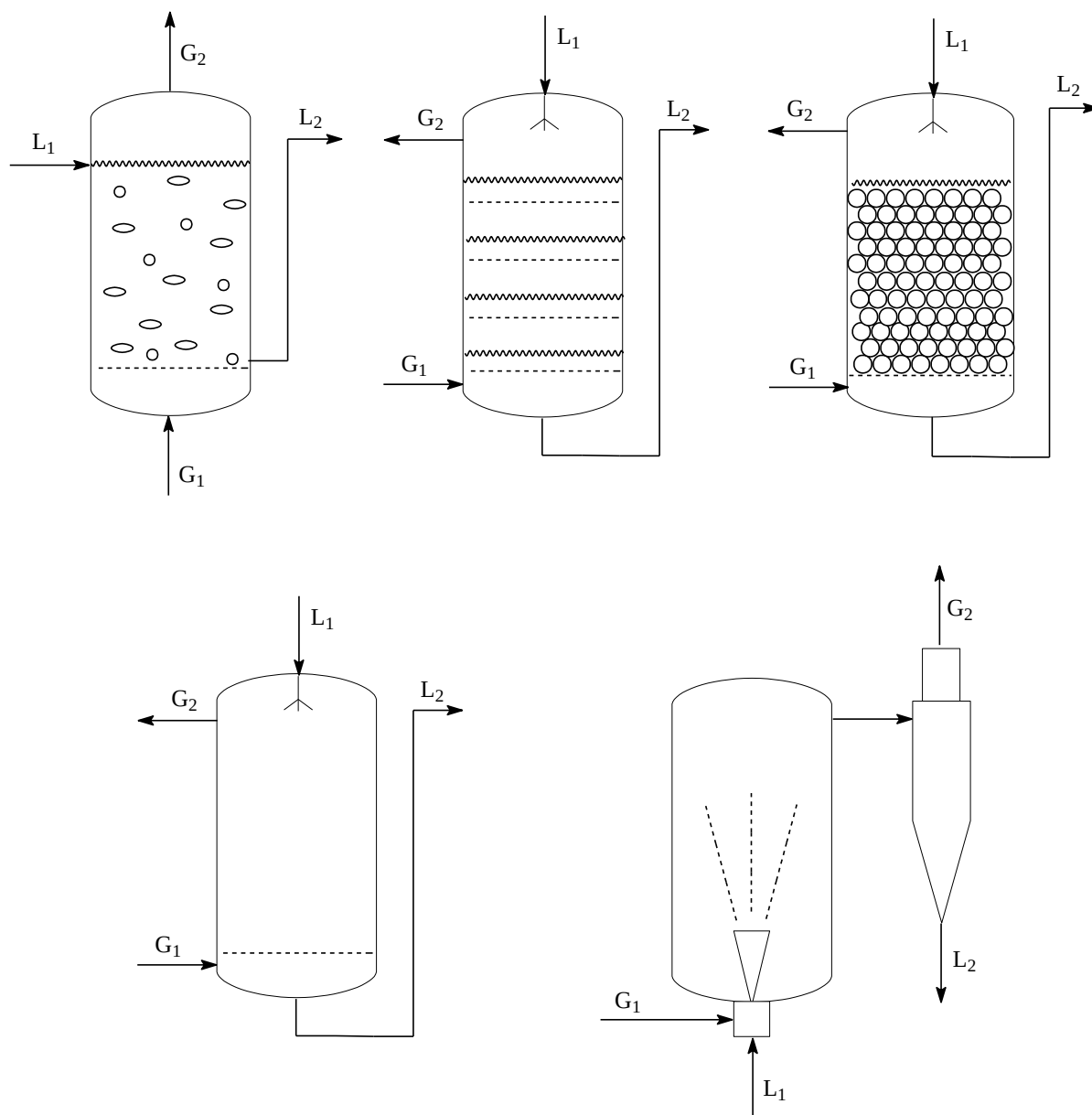
(a) $t = \frac{1}{k(b_0 - a_0)} \ln\left(\frac{b_0 - a_0 X}{b_0(1 - X)}\right)$, po dosažení je čas reakce $t = \frac{1}{0,2 \times 1} \ln\left(\frac{2 - 1 \times 0,9}{2(1 - 0,9)}\right) = 8,5 \text{ s}$

(b) Pro exotermní reakci je $\Delta H_r < 0$. Aby bylo akumulované teplo kladné, musí být teplo vybavené reakcí $-\Delta H_r r V = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ak.}$, tj. po úpravě je $T = -\frac{\Delta H_r a_0 V}{m\bar{c}_p} X + T_0$ a po

dosažení je $T = -\frac{-200 \times 1 \times 1}{1 \times 4,180} 0,9 + 22 = 65^\circ\text{C}$

3.7 Konstrukce průtočných reaktorů

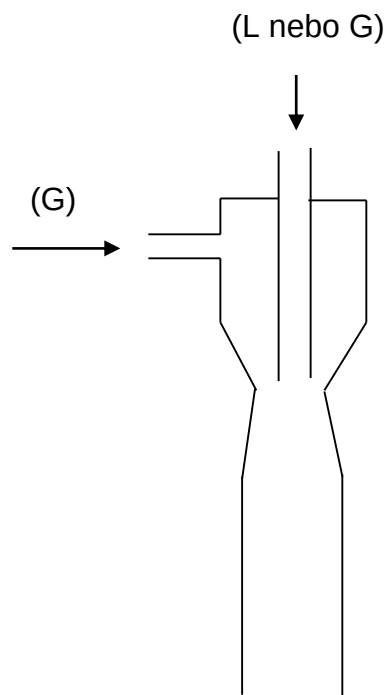
Kontinuální způsob výroby ve fázích kapalina - plyn používá velmi často kolonový reaktor. Existuje celá řada **kolonových reaktorů** (jejich konstrukce je velmi podobná destilačním kolonám) např.: bublinový, patrový, náplňový, zkrápěný, tryskový.



Obr. 6 Typy kolonových reaktorů

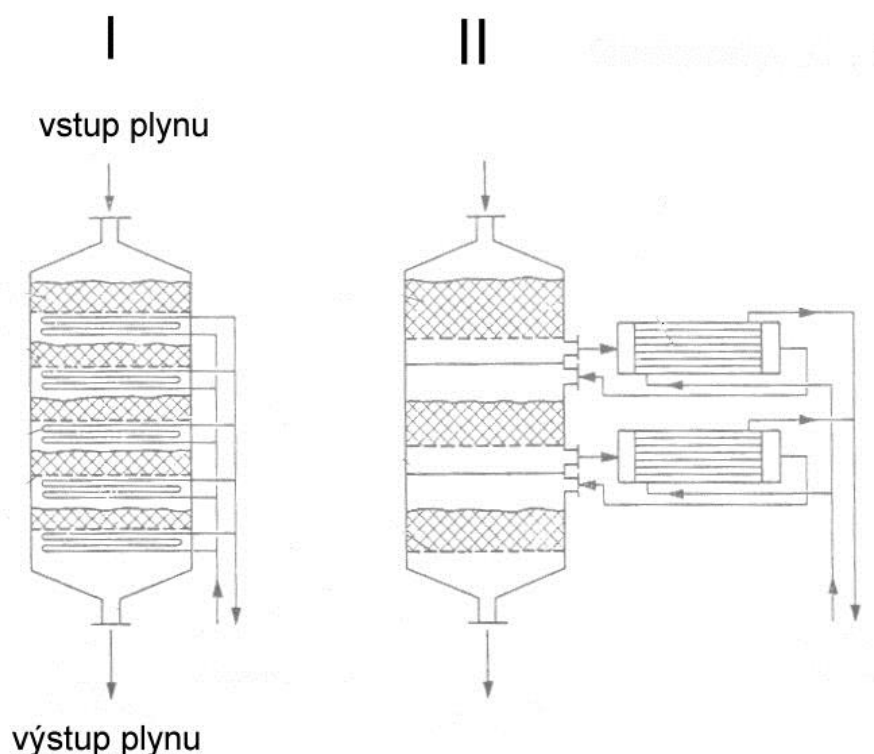
Protiproudý kolonový reaktor se používá například pro absorpci NO_2 do vody při výrobě kyseliny dusičné.

Zvláštní typ reaktoru představuje Venturiho trubice. Tento typ reaktoru se používá například pro výrobu HCl anebo pyrolýzu methanu. Zařízení lze též použít k odčerpávání (agresivních) plynných reakčních zplodin (např. Cl_2 , SO_2 , HCl , apod.). Všeobecně platí, že pro poměr fází (objemově) je $\text{g/l} = 100 - 1000$.



Obr. 7 Venturiho trubice

Jiným typem reaktorů jsou reaktory s pevným ložem. Do této kapitoly patří především reaktory **etážové a trubkové**. Schéma **etážových reaktorů** pro reakce v plynné fázi je na následujícím obrázku. Pro výměnu tepla mezi patry je zde použito buďto vnitřního nebo vnějšího výměníku.



Obr. 8 Etážové reaktory s pevným ložem katalyzátoru. (I) Výměník tepla je zabudován uvnitř reaktoru mezi patry. (II) Výměník tepla je externí.

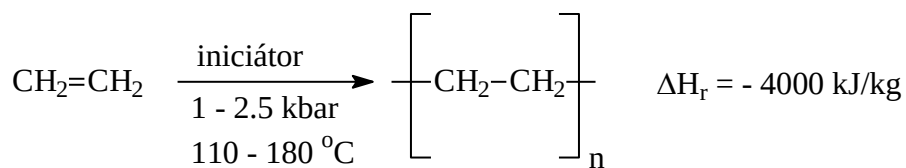
Jednoduchá konstrukce reaktoru umožňuje naplnit reaktor velkým množstvím katalyzátoru. Reaktor je vhodný pro reakce za vysokého tlaku, z čehož plyne vysoké využití jeho objemu. Nevýhodou je naopak to, že se nedá příliš řídit teplota reakce, protože poměr plochy stěn reaktoru k jeho objemu je malý a tepelná vodivost katalyzátoru naneseného na nosiči je obvykle také malá. Plyne z toho, že **reaktor pracuje v podstatě adiabaticky**. **Etážové reaktory** se používají hlavně pro reakce **v plynné fázi**. Při reakcích v kapalných fázích (např. hydrogenace), kde reaguje plyn s kapalinou (na povrchu katalyzátoru), pracují buď v režimu "zahlcení", tj., že pracovní objem je plně naplněn kapalinou a plyn probublává, nebo v režimu "zkrápěného reaktoru", kdy kapalina stéká dolů katalytickým ložem a vytváří na povrchu částic katalyzátoru film, kolem kterého proudí plyn.

Některé etážové reaktory jsou vybaveny mezi jednotlivými patry výměníky tepla, někdy také nástřikem suroviny (jedné z reakčních komponent). Katalyzátor (je obvykle nanesen na nosiči jako je aktivní uhlí, Al_2O_3 nebo SiO_2) je pevně umístěn v reaktoru (na roštu) a reakční složky přes něj přechází.

Pro reakce vyžadující **intenzivní výměnu tepla** se používají **reaktory trubkové**. Jedná se o reaktory drahé, kde i plnění trubek katalyzátorem je obtížné, protože každá trubka musí mít stejný hydraulický odpor.

4. Reaktory pro exotermní reakce v plynné fázi

4.1 Vysokotlaká radikálová polymerace ethylenu

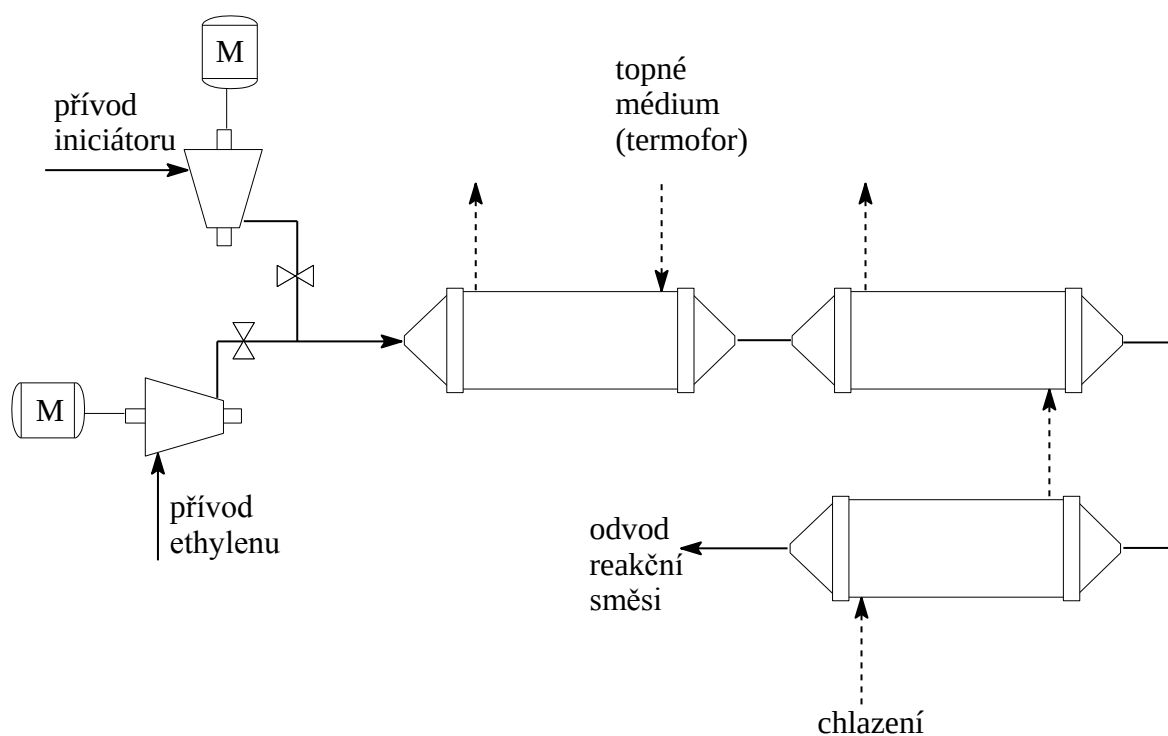


Pozn. **1 at = 1,0197 bar**

Na jeden kg produktu se uvolní asi **4000 kJ**, to znamená, že reakce je **silně exotermní**. Během reakce nesmí teplota přestoupit určitou mez. Proto je reaktor konstruován tak, že v první části se zahřívá na potřebnou počáteční (iniciační) teplotu a během reakce se pak vznikající teplo odvádí.

Reakce se uskutečňuje v trubkovém reaktoru. Trubky jsou vyrobeny z legované ocele, vnitřního průměru okolo **5 cm a dlouhé 10-20 m**.

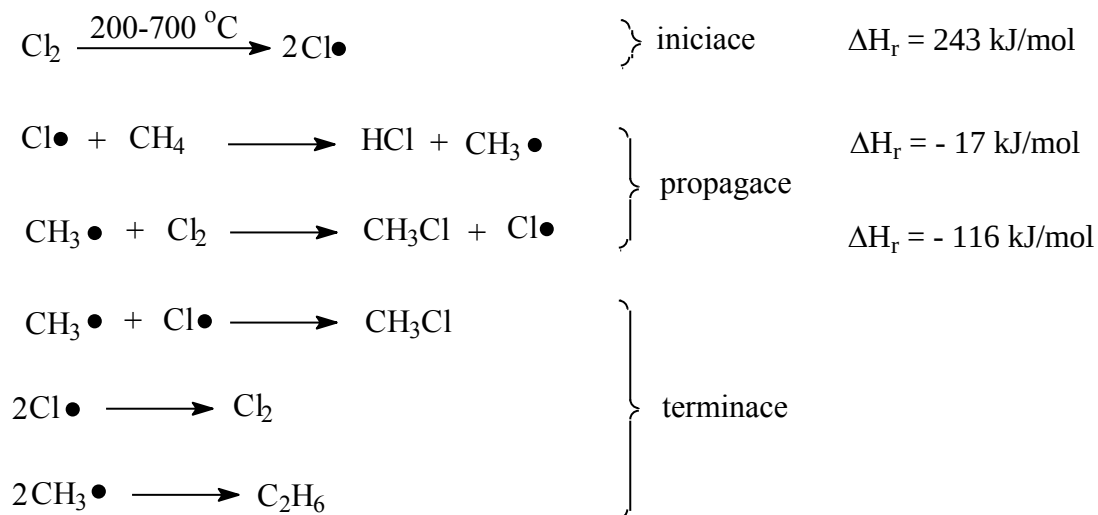
Iniciátorem jsou sloučeniny produkující tepelným rozkladem radikály, např. peroxidy či azosloučeniny.



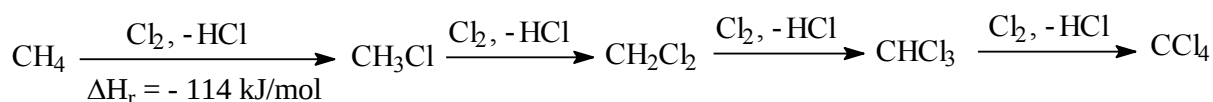
Obr. 9 Trubkový reaktor pro vysokotlakou polymeraci ethenu

4.2 Termická chlorace methanu

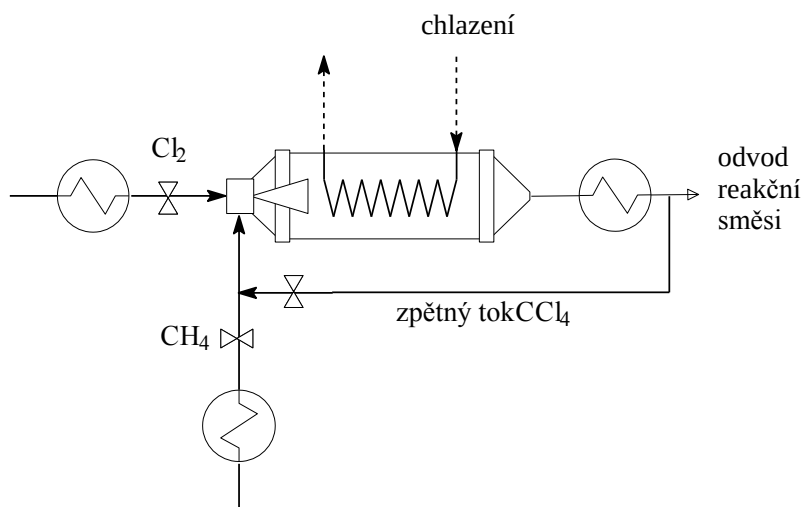
Termická chlorace se uskutečňuje při 200-700 °C a tlaku vyšším než 1 bar. Z kinetického hlediska a z hlediska reakčního mechanismu se jedná o radikálovou řetězovou reakci:



Výchozí reakční směs musí v reaktoru nejprve dosáhnout potřebnou teplotu, aby se dosáhlo disociace molekuly chlóru (disociační energie je $\Delta H_D = 243\text{ kJ/mol}$). Potom reakční směs nesmí překročit limitní teplotu, jinak by nastal nekontrolovatelný výbuch. Radikálové reakce jsou neselektivní a v tomto případě vzniká směs různě chlorovaných produktů dle schématu:

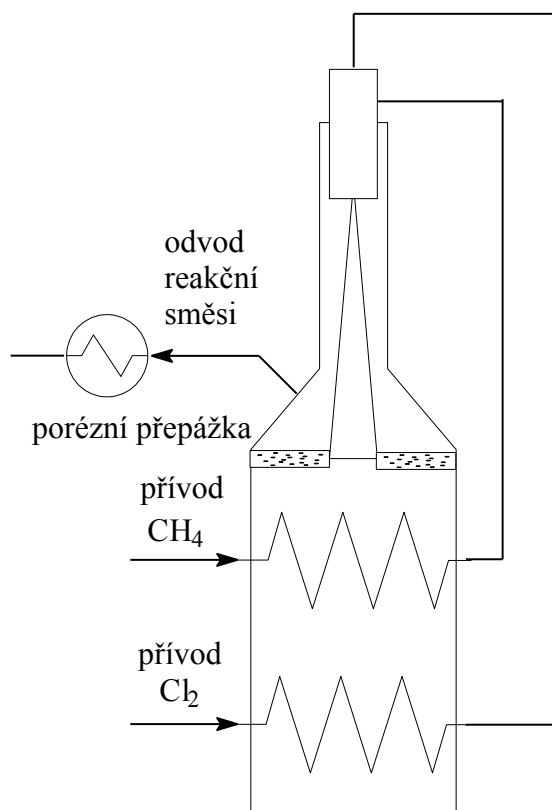


Při **výrobě chloridu uhličitého** se pracuje v trubkovém reaktoru, kdy prudkému průběhu reakce se zamezuje zředováním výchozích komponent produktem reakce.



Obr. 10 Trubkový reaktor pro výrobu chloridu uhličitého

Při **chloracích do nižšího stupně** (výroba CH_3Cl , CH_2Cl_2) je základem **pec**, reaktor průměru 1-3 m, výšky 4-8 m, který pracuje v podstatě adiabaticky. Promíchávání reakční směsi zajišťují vestavěné přepážky.

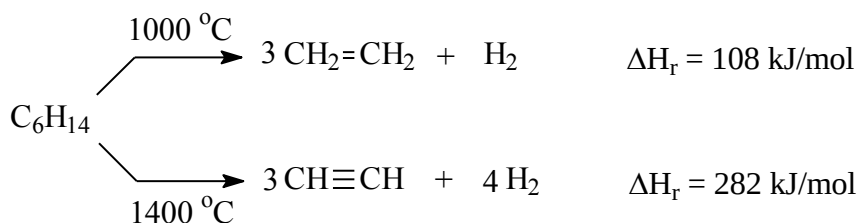


Obr. 11 Adiabatický reaktor pro parciální chloraci methanu

5. Reaktory pro endotermní reakce v plynné fázi

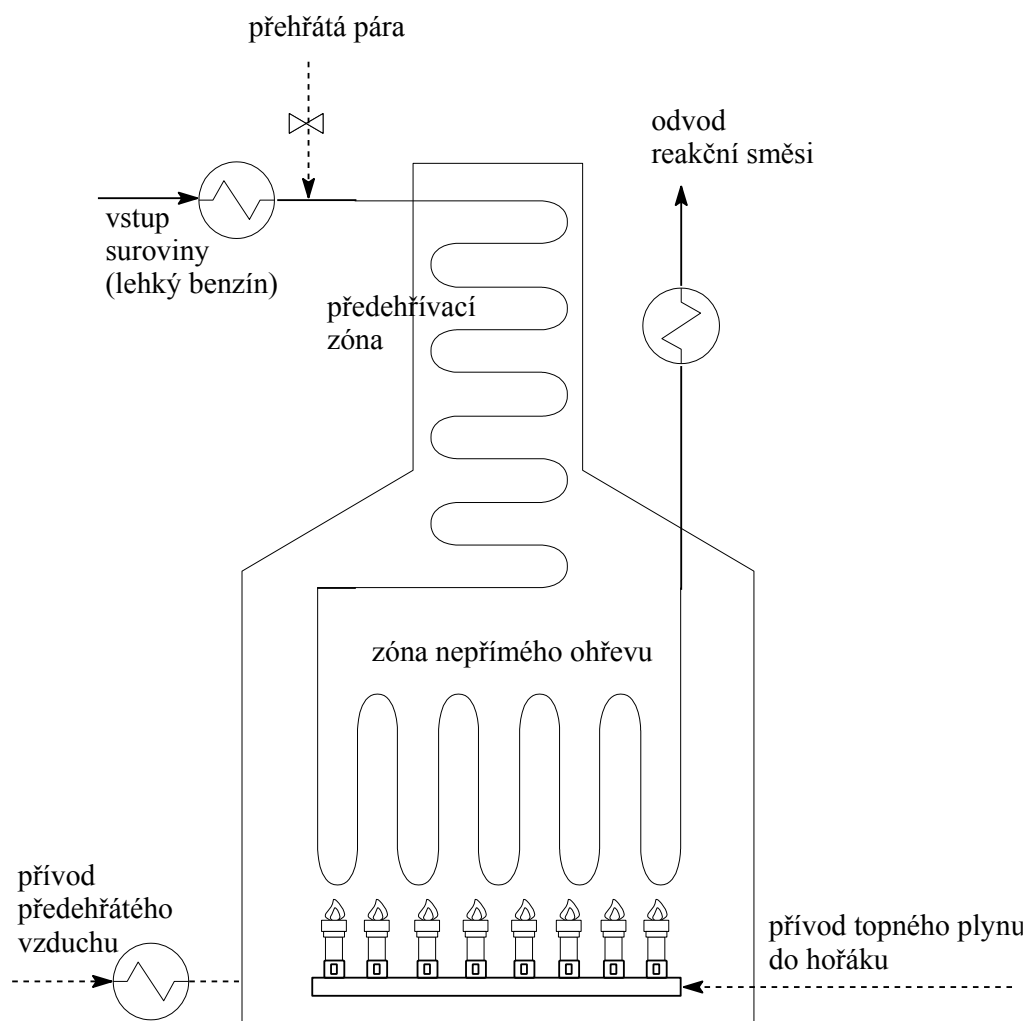
5.1 Termické štěpení uhlovodíků

Jedná se o jeden z nejdůležitějších příkladů výroby dvou základních produktů: výrobu **ethylenu** a **acetylenu**, kde stechiometrické rovnice jsou:



Pracovní teplota pro dehydrogenaci a štěpení C-C vazeb je okolo 1000 °C.

Výroba ethylenu z lehkého benzínu se uskutečňuje v **trubkové peci**, jejímž základem jsou trubky z Cr/Ni ocele, délky 50-200 m, vnitřního průměru 10 cm, umístěné v peci vyhřívané např. topným plynem.



Obr. 12 Pyrolyzní pec pro výrobu ethylenu

Typické složení produktu pyrolýzy pro základní typy surovin je uvedeno v následující tabulce (<http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-50.aspx>). (Pozn.: Jelikož se pyrolýzou vznikající ethan vrací v rámci ethylenové jednotky vždy jako surovina na začátek do pyrolýzy, uvádějí se obvykle výtěžky ethylenu se zahrnutím té části ethylenu vzniklé pyrolýzou ethanu).

Tabulka 5. Typické výtěžky hlavních produktů při pyrolýze vybraných surovin s recyklem etanu (% hmot.) *Výtěžky jsou silně závislé na složení LPG

produkt	Surovina a její destilační rozmezí				
	ethan	LPG*	Primární benzín 30-170°C	Plynový olej	Vakuový destilát z hydrokrakování 360-570°C
Ethylene	85	40	31	25	29
Propylene	10	30	15	13	14
C4 frakce	3	10	11	9	10
Benzen	0	1	12	11	11

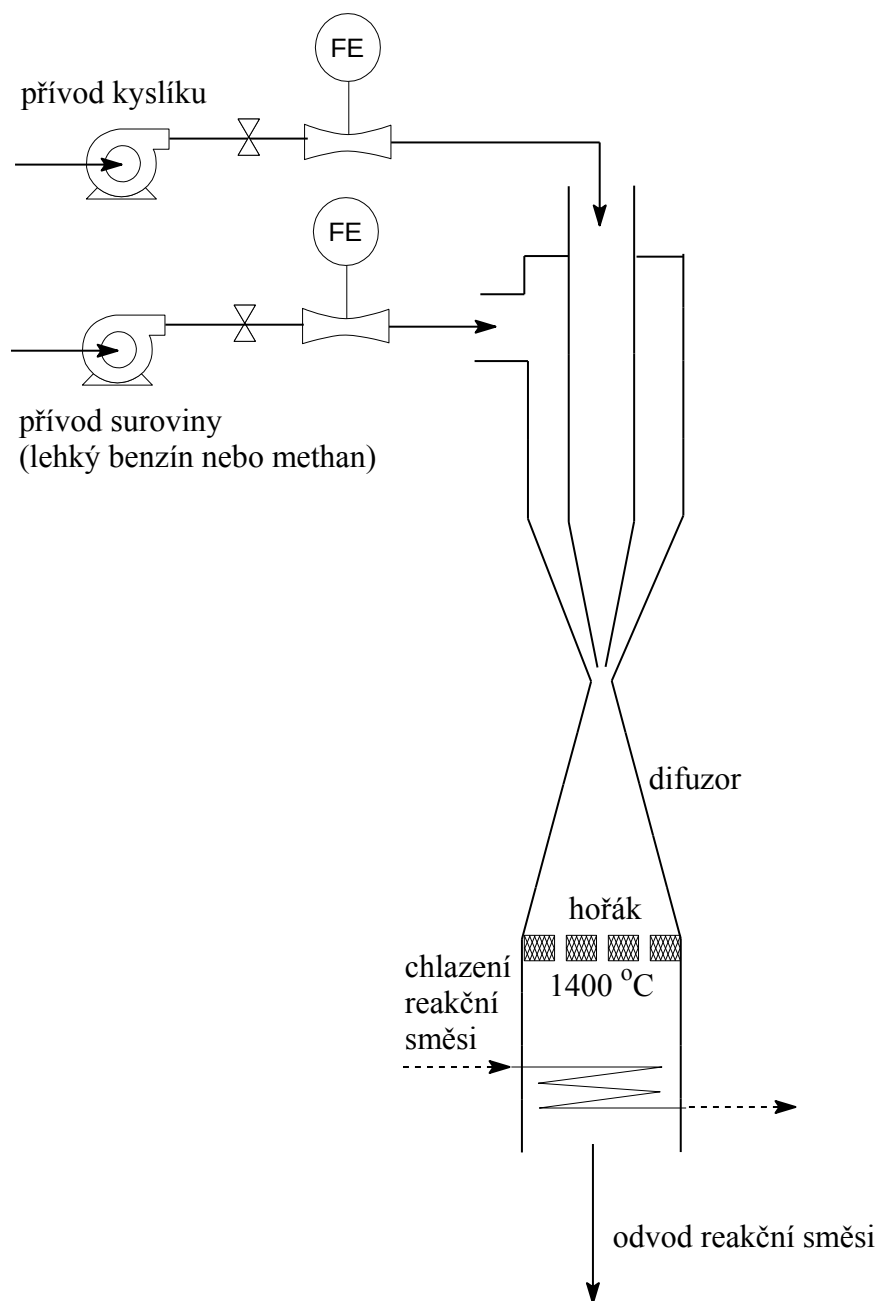
Kapalné suroviny obsahují vždy aromatické uhlovodíky, ty se termicky dealkylují a v případě delších postranních řetězců poskytují rovněž (v malém výtěžku) ethylen. Jejich hlavní význam je však v tom, že pyrolýzní produkt obohacují o základní monoaromáty – benzen, toluen a xyleny.

Pyrolýzní produkt je tak často zdrojem pro výrobu čistých petrochemických aromátů zejména benzenu. Výsledkem pyrolýzy, neboli primárním produktem pyrolýzního reaktoru je soustava velkého počtu především nenasycených a aromatických uhlovodíků. Pro představu je tento tzv. výtěžkový vektor uveden v další tabulce.

Tabulka 6. Obsah hlavních složek v primárním produktu pyrolýzy ethylenové jednotky v Unipetrolu RPA v Litvínově

produkt	Výtěžek %	produkt	Výtěžek %	produkt	Výtěžek %
Vodík	0.57	Propin	0.68	C6-C8	3.86
Methan	14.89	n-butan	0.68	Benzen	6.71
Ethan	4.07	Iso-butan	0.11	Toluen	4.4
Ethylen	26.29	1-buten	1.24	Xyleny	1.56
Acetylen	0.63	2-buten	1.21	Ethylbenzen	0.16
Propan	0.75	Iso-buten	1.92	Styren	1
propylen	15.15	1,3-butadien	5.89	C9-C10	1.77
				Olej	2.5

Výroba acetylenu pyrolýzou je mnohem náročnější na množství potřebného tepla, které je nutné během reakce dodat. Zde by už nepřímý ohřev reakční směsi nestačil, a proto se provádí tzv. **přímý ohřev**, a to částečným spalováním výchozího lehkého benzínu, kdy vzniklé teplo štěpí nespálený uhlovodík na acetylen. Základem je **hořák** přibližně 10 m vysoký, kde se spalováním v pracovním prostoru docílí potřebné teploty 1400 °C. Protože se pracuje v oblasti výbušnosti reakční směsi, musí být rychlost plynu (20-30 m/s) vstupujícího do hořáku větší než rychlost šíření plamene.

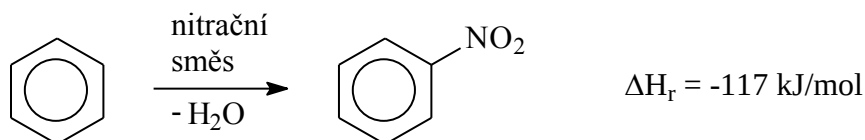


Obr. 13 Reaktor pro výrobu acetylenu pyrolýzou methanu

6. Reaktory pro reakce v heterogenních fázích kapalina-kapalina

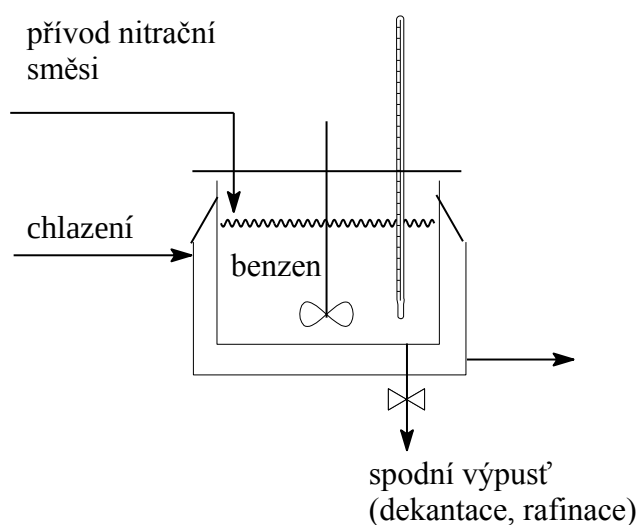
Rychlost reakcí v heterogenních fázích je přímo úměrná stykové ploše obou fází (plocha pro výměnu hmoty). Z toho pramení nutnost velmi intenzivního míchání, aby v tomto případě emulze byla co nejjemnější.

6.1 Diskontinuální nitrace benzenu



Jedná se o heterogenní soustavu, kde benzen (nitrobenzen) je organickou fází a nitrační směs (směs $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) je „vodnou“ fází. Obě fáze jsou navzájem nemísitelné, takže rychlost nitrace je úměrná stykové ploše obou fází.

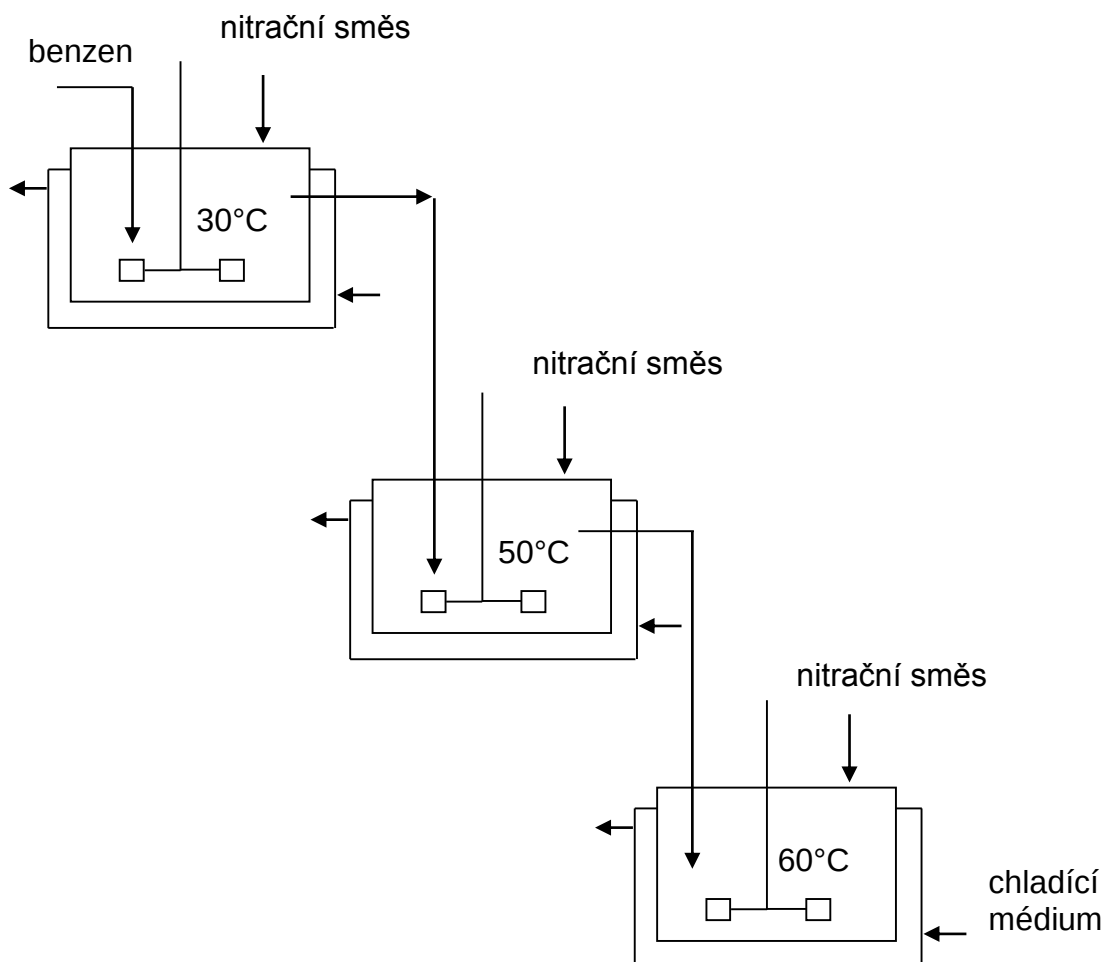
Diskontinuální způsob nitrace se provádí v **litinovém duplikátoru**, opatřeném vrtulovým míchadlem. Do reaktoru se předloží benzen a pomalu se připouští nitrační směs (30 % HNO_3 , 60 % H_2SO_4 , 10 % H_2O). Reakční směs je chlazená průtokem vody v plášti na potřebnou teplotu.



Obr. 14 Reaktor pro diskontinuální nitraci benzenu.

6.2 Kontinuální nitrace benzenu

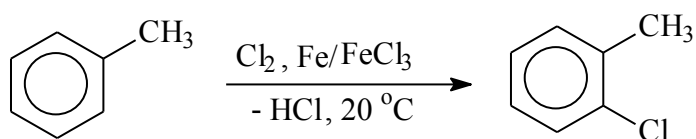
Proces se může provádět v sérii tří průtokových míchaných reaktorů. Výhodou tohoto způsobu je, že se v daném okamžiku zpracovává malé množství reakční směsi (ekonomické a bezpečnostní hledisko), navíc v každém z reaktorů lze nastavit optimální podmínky reakce (postupně zvyšovat reakční teplotu a koncentraci nitrační směsi).



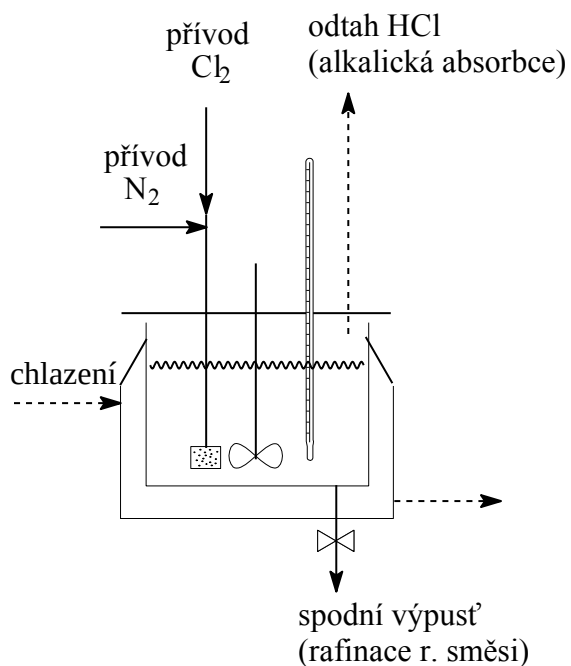
Obr. 15 Kaskáda míchaných reaktorů pro kontinuální nitraci benzenu

7. Reaktory pro reakce v heterogenních fázích kapalina-plyn

7.1 Diskontinuální chlorace toluenu

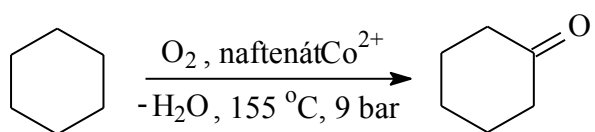


Opět je potřeba, aby styk fází byl co největší. **Silně exotermní** reakce se provádí tak, že do **duplikátorového** reaktoru opatřeného silným kotvovým míchadlem se předloží toluen a směs prachového železa a chloridu železitého. Za míchání se přivádí chlor a to takovou rychlostí, aby se reakční směs stačila uchladiť na maximální teplotu 20 °C. Přívod plynu je tvořen trubicí zakončenou fritou pro jemnou dispergaci plynu. Plyn se zavádí „pod míchadlo“. Na toto potrubí je také zapojen dusík na odstranění („propláchnutí“) zbytků chloru po skončení reakce (z hlediska fází tento příklad není úplně „čistý“, protože se jedná o systém l + g + s).

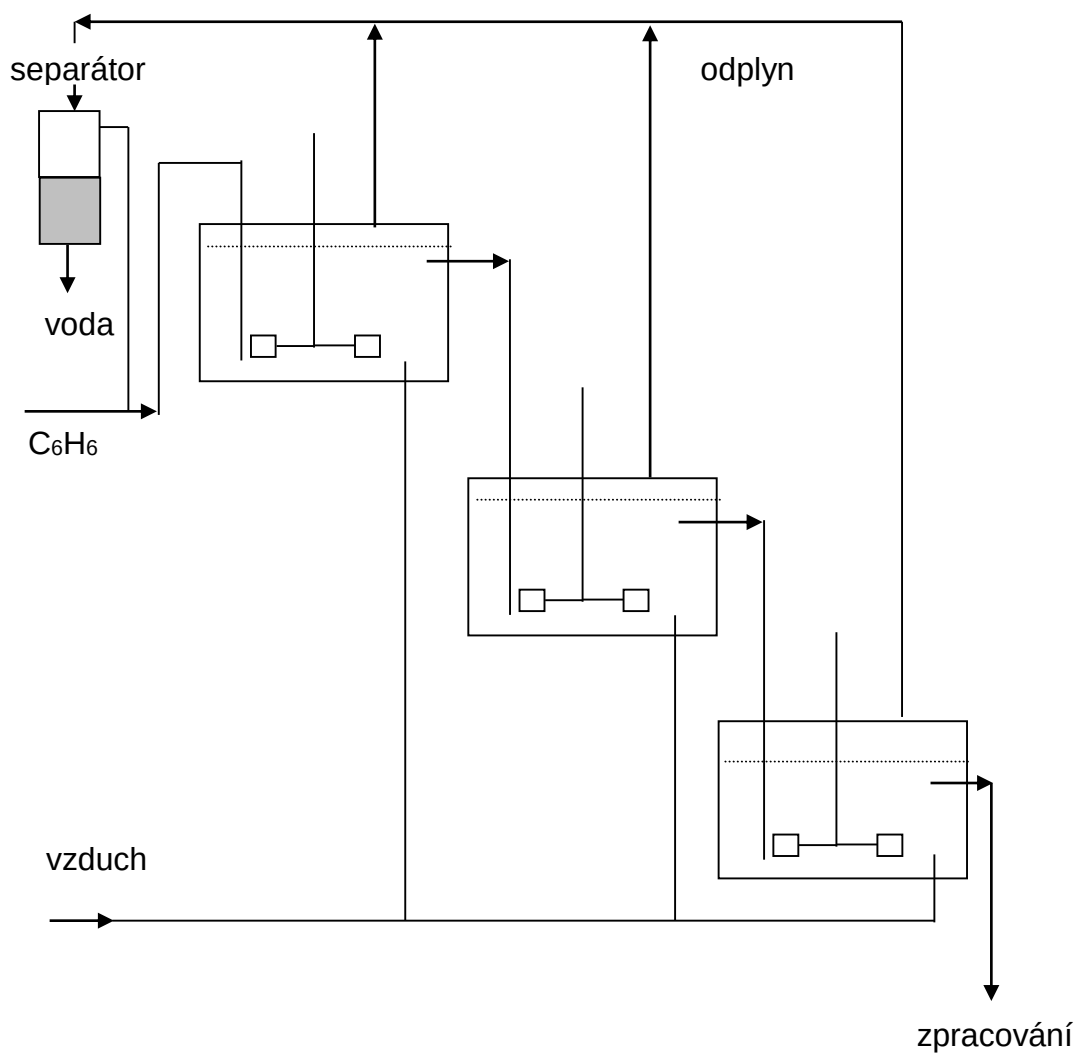


Obr. 16 Reaktor pro diskontinuální chloraci toluenu

7.2 Parciální oxidace cyklohexanu na cyklohexanon

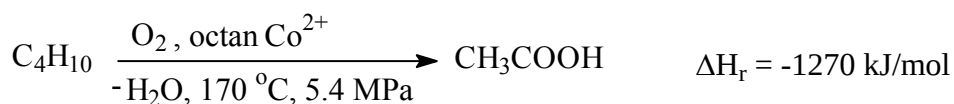


Jedná se o exotermní radikálovou řetězovou oxidaci, která se uskutečňuje **kontinuálně v kaskádě tří průtokových míchaných reaktorů**. Vznikající teplo se odvádí varem reakční směsi (vazba mezi tlakem a teplotou varu), maximální selektivity se dosahuje při teplotě 155 °C a tlaku 8-9 bar. Existence následných reakcí si žádá, aby konverze C₆H₆ nebyla úplná.

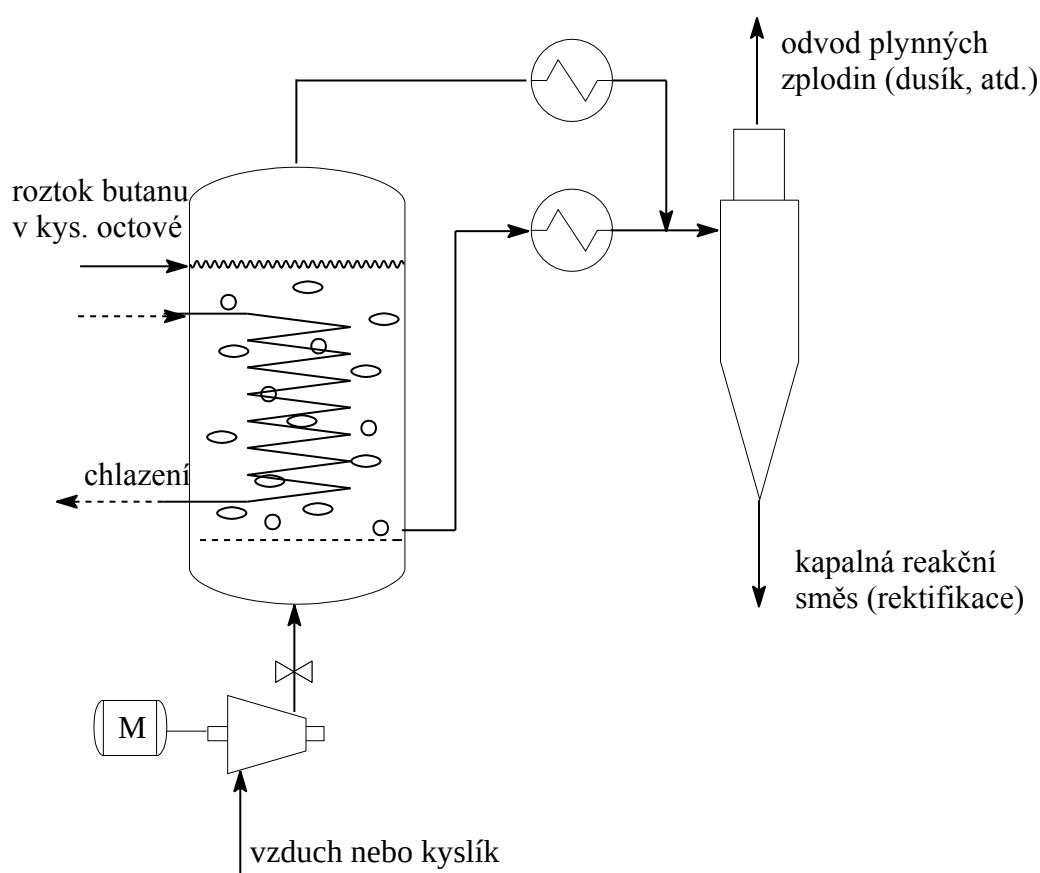


Obr. 17 Kaskáda míchaných reaktorů pro oxidaci cyklohexanu

7.3 Parciální oxidace n-butanu na kyselinu octovou



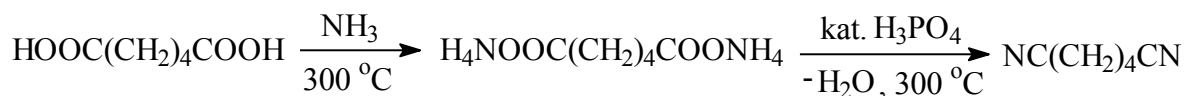
Radikálová řetězová oxidační reakce je **silně exotermní**. Kapalná fáze je tvořena vyrobenou kyselinou octovou. Jako každá radikálová oxidace je tento proces neselektivní a vedlejšími reakcemi vznikají také aceton, methylethylketon a methyl- a ethylacetát. Jako reaktor je používán **zvláštní typ** kolony se zpětným promícháváním, **kdy ve vnitřku kolony je vestavěna trubka**, usnadňující lepší vedení teplotního režimu. V závislosti na vypracovaném technologickém postupu může být proces katalyzovaný octanem kobaltnatým, nebo bez katalýzy za vyššího tlaku (cca 8 MPa). Vzhledem k neselektivitě oxidace musí být konverze butanu pod 10 %.



Obr. 18 Kolonový probublávaný reaktor pro oxidaci butanu na kyselinu octovou

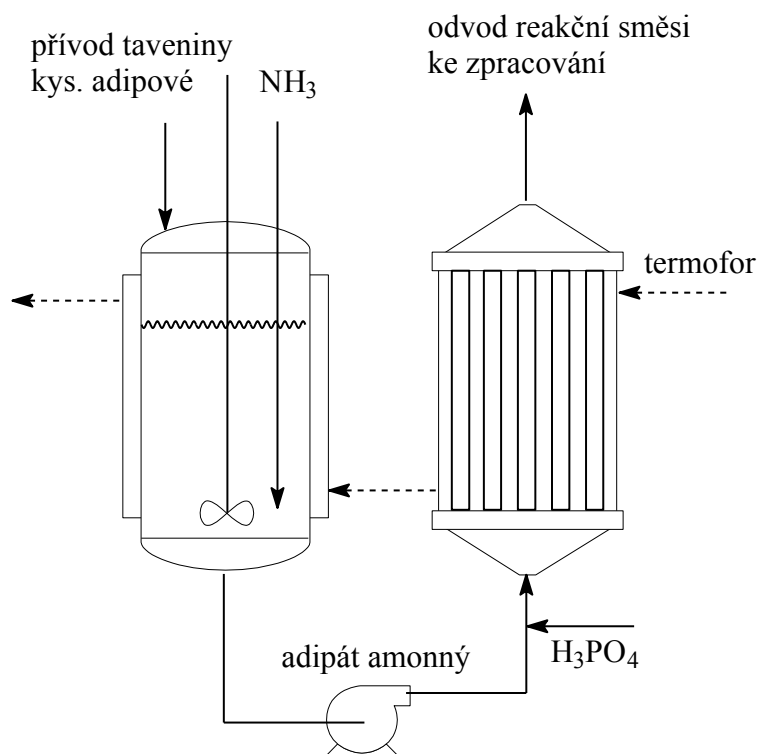
7.4 Výroba adiponitrilu z kyseliny adipové

Proces se realizuje ve dvou fázích. Nejprve se do taveniny kyseliny adipové uvádí amoniak za vzniku amonné sole, produkt se pak čerpá do trubkového reaktoru, kde probíhá dehydratace.



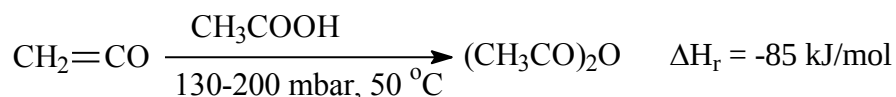
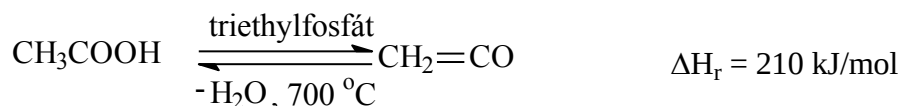
$$\Delta H_r = 210 \text{ kJ/mol}$$

Kyselina fosforečná zde působí jako **dehydratační katalyzátor**. Vzhledem k řadě možných vedlejších reakcí se selektivita zvyšuje přebytkem amoniaku (objemový poměr g/l = 3500). Zvýšení selektivity se docílí také malým prostorovým časem, to ovšem znamená dodat v krátkém čase dostatek tepla, protože reakce je **endotermní** s $\Delta H_r = 210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



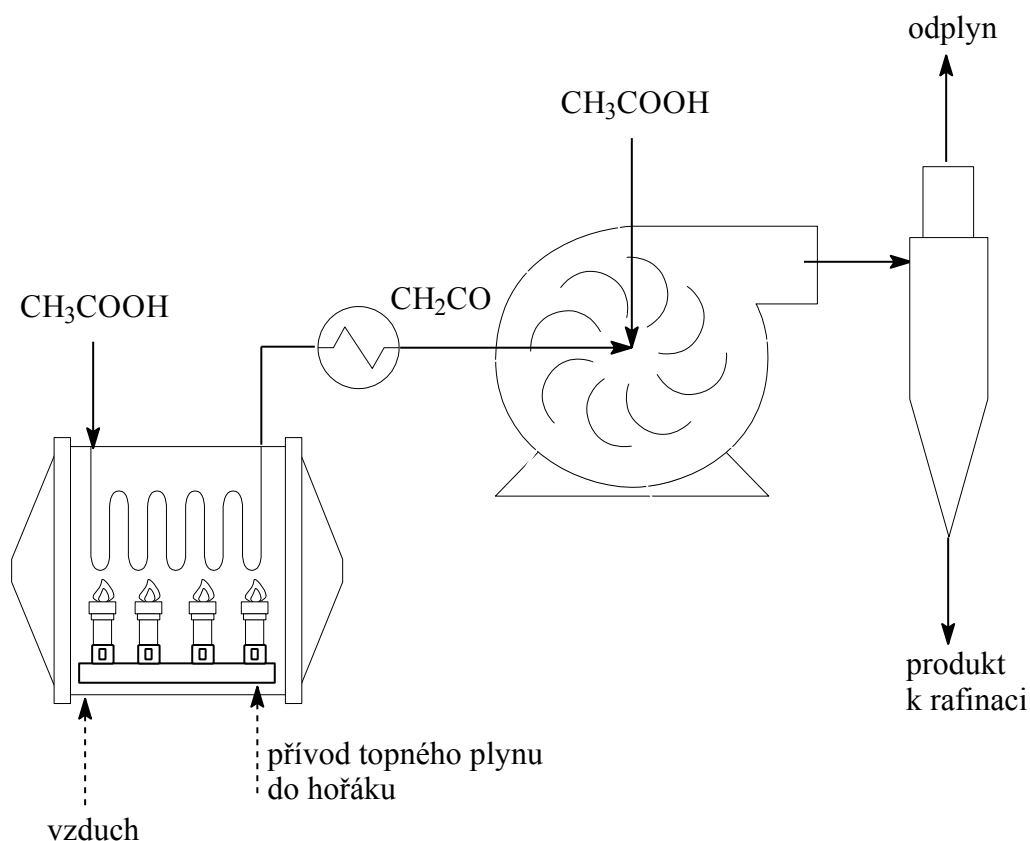
Obr. 19 Trubkový reaktor pro výrobu adiponitrilu

7.5 Výroba acetanhydridu z ketenu a kyseliny octové



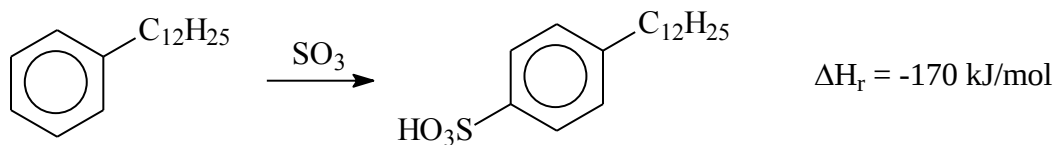
Proces probíhá ve dvou stupních. Nejprve se pyrolyzuje kys. octová na keten (700 °C) za katalýzy triethylfosfátem za sníženého tlaku, pak se mísí keten s kyselinou octovou (50 °C) a vzniká produkt.

Reakce je **slabě exotermní** ($\Delta H_r = -85 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Jako reaktor se používá **odstředivé lopátkové čerpadlo**, které nasává kapalnou kyselinu octovou spolu s plynným ketenem a dokonale je směšuje ve své rotační části. Mírného podtlaku odstředivého čerpadla se používá proto, že keten při tlaku vyšším než 0,2 bar polymeruje a nelze proto použít např. kompresor pro „natlačení“ ketenu do jiného typu reaktoru.



Obr. 20 Odstředivý reaktor pro výrobu acetanhydridu z ketenu

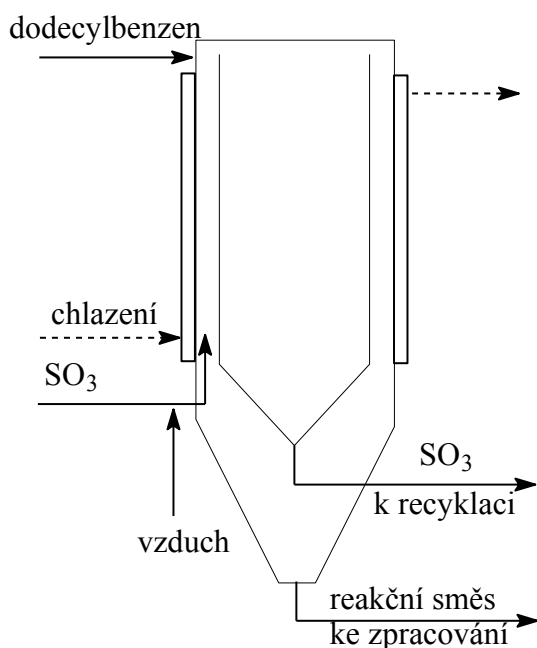
7.6 Výroba dodecylbenzensulfonové kyseliny z dodecylbenzenu



Proces je příkladem pro použití **filmového reaktoru**. Reakce je exotermní ($\Delta H_r = -170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a probíhá velmi rychle, produkt je velmi viskózní a hrozí nebezpečí dalších následných reakcí, kde nečistoty hnědě zabarvují produkt. Aby byl proces dostatečně selektivní je třeba dodržet několik základních požadavků:

- nutno naředit SO_3 vzduchem na obsah 5-10 %;
- zajistit dobrý odvod tepla;
- krátký prostorový čas;
- co nejmenší zpětné promíchávání.

Z výše uvedených důvodů se proto používá **filmový reaktor**. Kapalná fáze stéká v tenkém filmu po vnitřní stěně reaktoru (duplikovaný válec) a plyn protiproudě stoupá válcem. V podstatě zde neexistuje zpětné promíchávání. Teplotu filmu lze s velkou přesností udržovat na požadované hodnotě.



Obr. 21 Filmový reaktor pro sulfonaci dodecylbenzenu

8. Reaktory pro reakce v heterogenních fázích tuhá fáze-plyn

Tyto reaktory používá hlavně anorganický průmysl, kde lze nalézt následující příklady:
vysoké pece - výroba železa
etážové reaktory a fluidní reaktory - pražení pyritu

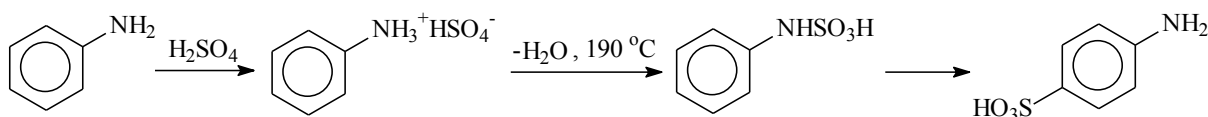
V organických výrobách lze uvést příklad Winklerova generátoru na výrobu vodního plynu.

9. Reaktory pro reakce v heterogenních fázích tuhá fáze-tuhá fáze

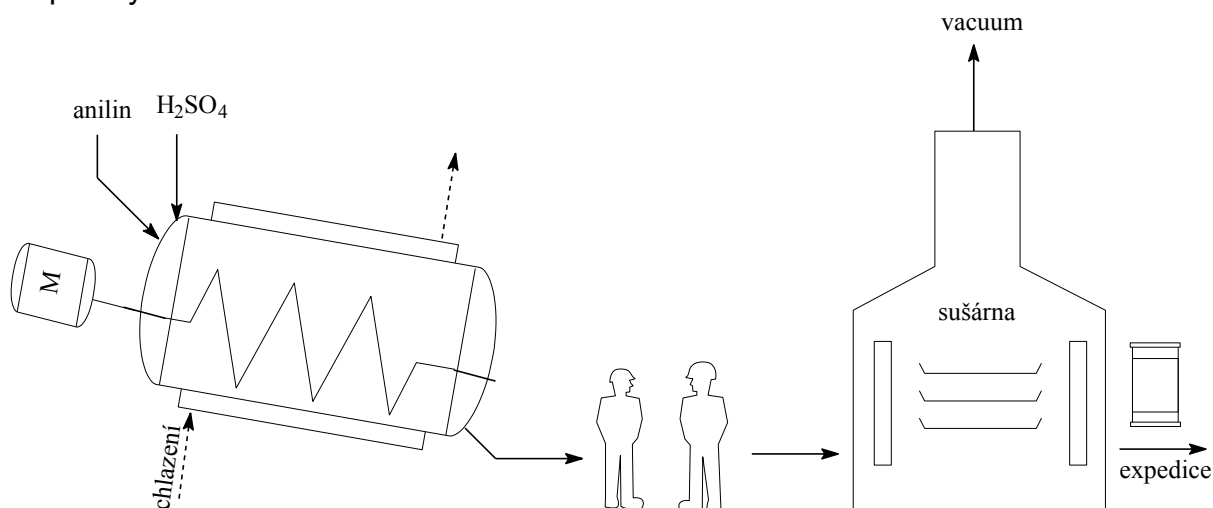
Pro reakce v tuhých fázích lze v podstatě použít všechny typy sušáren a pecí, kontinuální i diskontinuální. V anorganickém průmyslu se např. pro výrobu cementu používá kontinuální reaktor - rotační pec.

9.1 Výroba kyseliny sulfanilové

V organické technologii je příkladem reakce v tuhé fázi **výroba kyseliny sulfanilové** tak zvaným **pečením**.



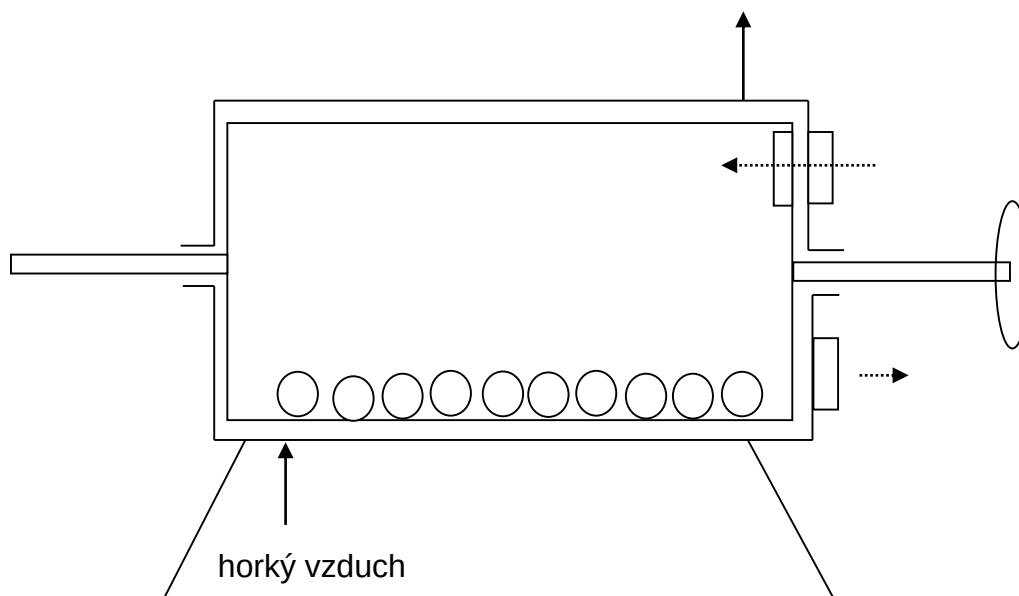
Anilin a kyselina sírová se smísí v ekvimolárním poměru v malaxeru a vzniklý sulfát (jeho vznik je silně exotermní) se umístí na železné plechy (maximální výška vrstvy cca 2 cm) v sušárně a vyhřeje na teplotu 190-200 °C. Sušárna se evakuuje tak, aby se zlepšilo odstraňování reakční vody. Proces pečení je u konce, když je produkt rozpustný ve zředěném louhu.



Obr. 22 Diskontinuální výroba kys. sulfanilové

Kontinuální velkovýroba kyseliny sulfanilové se provádí tak, že se plechy se sulfátem anilinu umístí na vozíky, které projíždí tunelovou pecí, kde proudí přehřátý vzduch.

Pro produkci většího množství **vsádkovým způsobem** se používá také **rotační sulfonátor („pecivál“)**. Jeho výhodou je, že odpadá mísení surovin v malaxeru a následná manipulace se sušicími plechy.

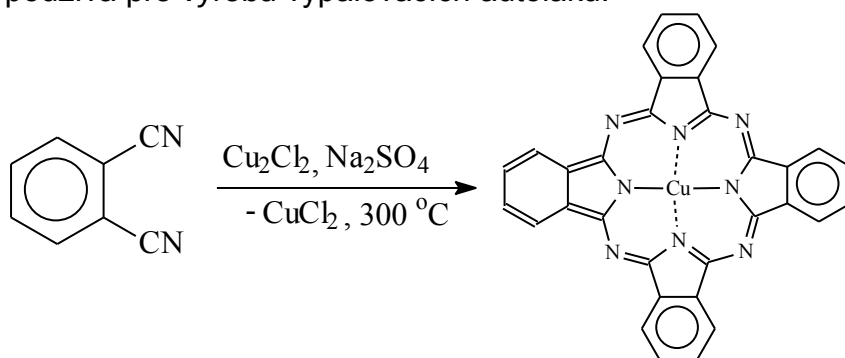


Obr. 23 Diskontinuální reaktor pro výrobu kyseliny sulfanilové

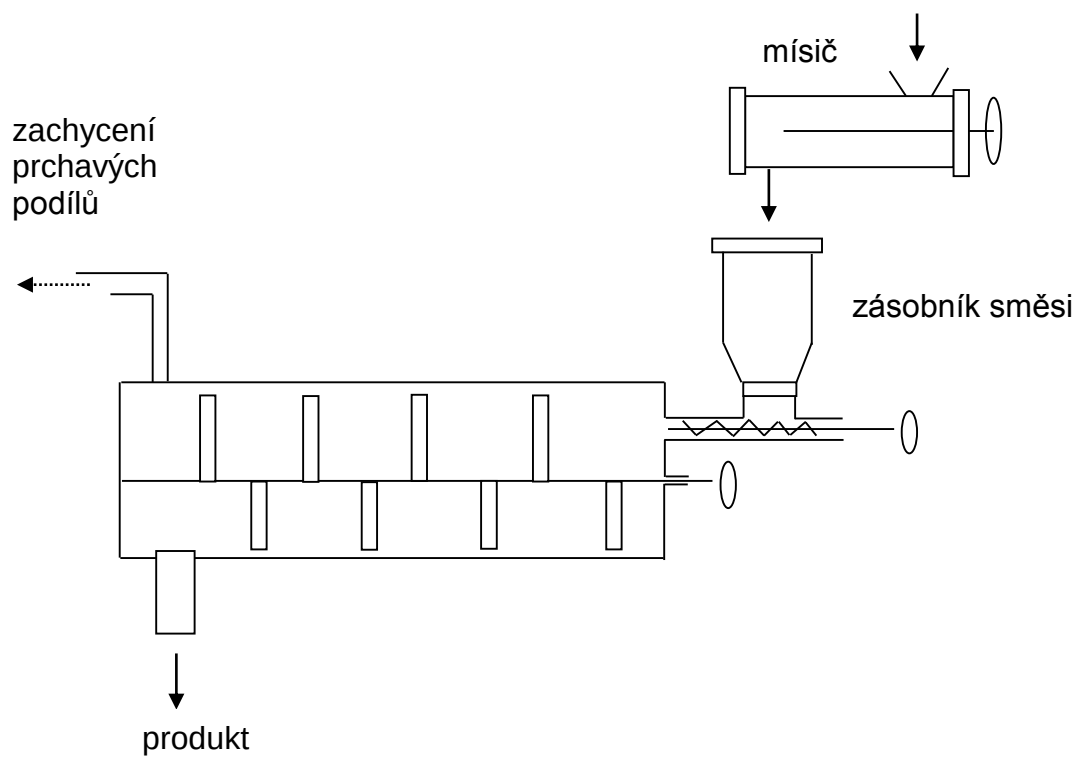
Kontinuální způsob výroby kyseliny sulfanilové využívá dvou rotačních reaktorů (pecí), kde první reaktor slouží k výrobě sulfátu a druhý pak k vlastnímu „pečení“ (velmi podobné pece se využívají k výrobě cementu).

9.2 Výroba ftalocyaninu suchou cestou z ftalodinitrilu

Ftalocyanin mědi je velmi kvalitním modrým organickým pigmentem, který se například používá pro výrobu vypalovacích autolaků.



Dobře rozemletá směs ftalodinitrilu, chloridu měďného a bezvodého síranu sodného se zahřívá na 140 °C (ftalodinitril má teplotu tání 141 °C). Vlastní reakce je exotermní a teplota samovolně stoupne na 260-300 °C. Reakce je ukončena během 3-5 minut. Krátká reakční doba umožňuje kontinuální způsob výroby; ten se například uskutečňuje ve **válcovém reaktoru**:

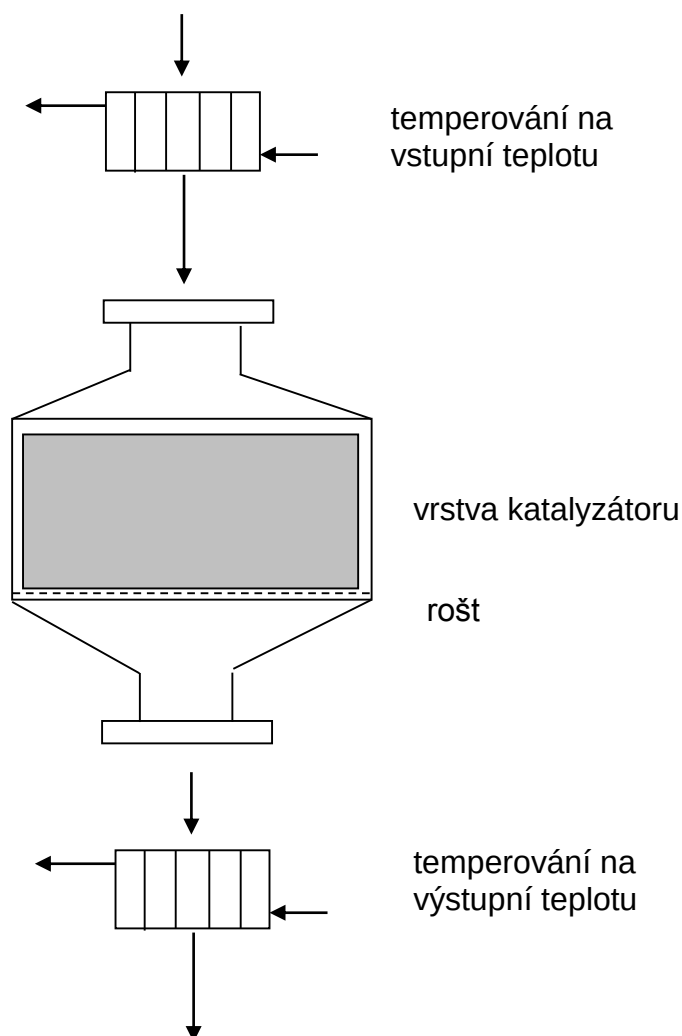
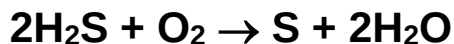


Obr. 24 Mísič na kontinuální výrobu ftalocyaninu

10. Reaktory pro reakce plynné fáze na pevných katalyzátorech

10.1 Oxidace sirovodíku

Procesu se využívá při likvidaci exhalací ze zpracování ropy. Oxidace probíhá na aktivním uhlí vzduchem.

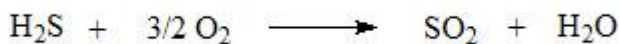


Obr. 25 Etážový reaktor pro katalytickou oxidaci sirovodíku

Sulfan izolovaný z rafinérských plynů se většinou přeměňuje parciální katalytickou oxidací na síru.



Tato reakce je silně exotermní a při zpracování plynů obsahujících větší koncentrace sulfanu byly potíže s odvodem tepla. Proto byly vyvinuty procesy, při nichž je sulfan na síru přeměňován ve dvou stupních (dvoustupňový Clausův proces).



Také tyto reakce jsou exotermní, ale ve dvoustupňových procesech lze tepelný režim snadněji kontrolovat.

Kyselé plyny obsahující oxid uhličitý, sulfan a malé množství uhlovodíků je veden do pece, ve které je sulfan spalován jednou třetinou stechiometricky potřebného množství vzduchu při cca 1200°C. Uvolněné teplo se využívá k výrobě vysokotlaké páry. Ochlazené reakční zplodiny obsahující síru ve formě SO₂, H₂S a elementární síry se ihned, případně po odloučení elementární síry, vedou do dvou za sebou zapojených katalytických konvertorů, kde při teplotě cca 250°C reaguje SO₂ s H₂S na elementární síru. Konvertory jsou naplněny katalyzátorem, kterým je např. oxid hlinitý s chromem. V prvním stupni se dosahuje cca 85% a ve druhém stupni až 95 % konverze na elementární síru. Za každým konvertorem je zařazen kondenzátor, který slouží k oddělení kapalné síry. Část horkých plynů je odváděna neochlazená z pece a je použita ke zvýšení teploty hlavní části reakčních plynů před jejich vstupem do jednotlivých konvertorů. Teplota na výstupu z konvertorů musí být udržována nad rosným bodem síry (220-250°C) a teplota na výstupu z kondenzátorů nad cca 135°C, aby byla síra v kapalném stavu a nedocházelo k jejímu tuhnutí. Některé procesy mají tři konvertory.

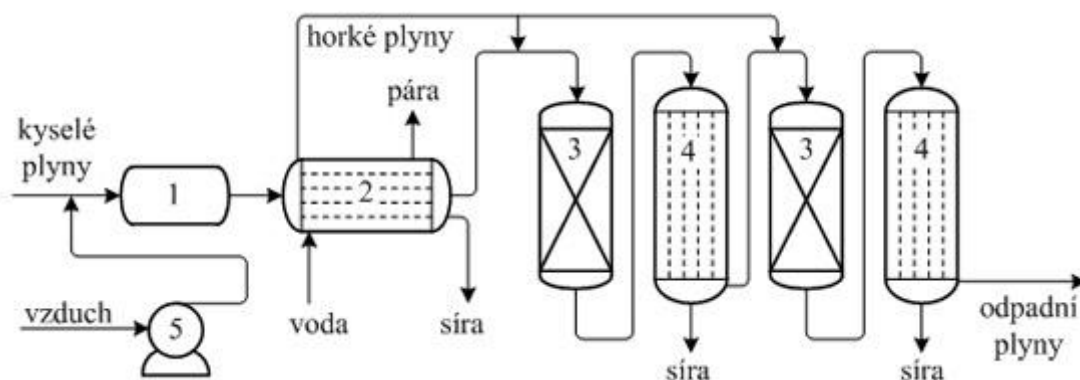
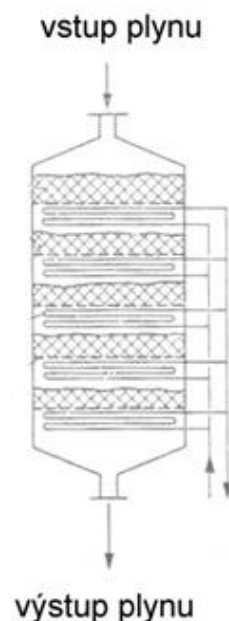
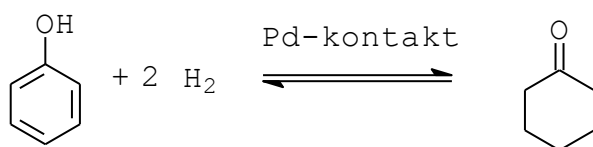


Schéma výroby síry Clausovým procesem (1 -spalovací komora, 2 -kotel na odpadní teplo, 3 -reaktor, 4 -kondenzátor, 5 -kompresor)

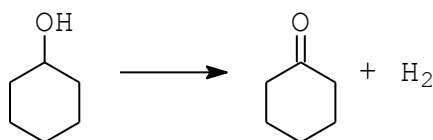
10.2 Katalytická hydrogenace fenolu na cyklohexanon



Páry fenolu jsou spolu s vodíkem vedeny přes kontaktní lože při teplotě 140-170 °C a při tlaku asi 1 bar. Jako katalyzátor se používá paladium nanesené v koncentraci 0,2-0,5 % na nosiči zeolitického typu (molekulové síto). Výtěžek hydrogenace je přes 95 % při takřka totální konverzi výchozího fenolu.

10.3 Katalytická dehydrogenace cyklohexanolu na cyklohexanon

Příkladem výroby používající trubkového reaktoru s pevným ložem katalyzátoru je katalytická dehydrogenace cyklohexanolu na cyklohexanon.

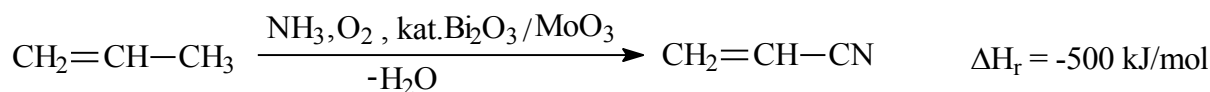


$$\Delta H_r = 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

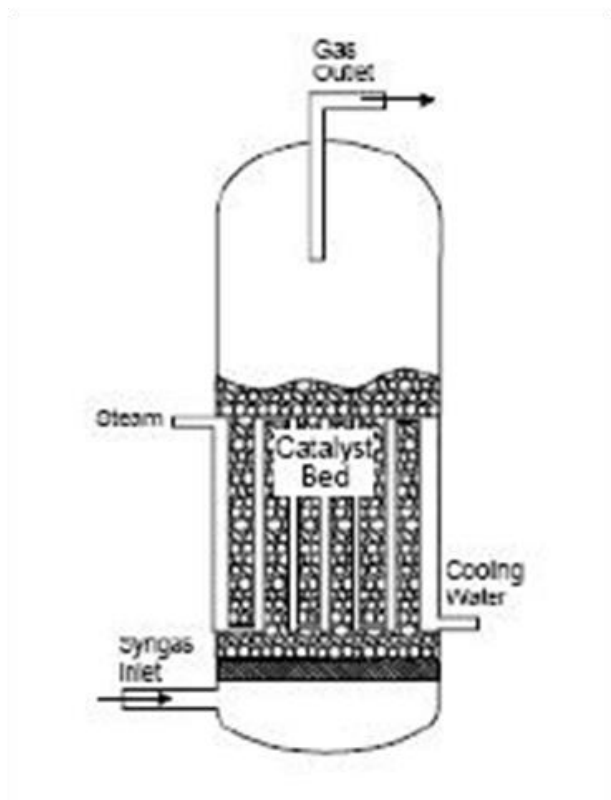
Čistý cyklohexanol se při atmosférickém tlaku vede do vyhřáté trubkové pece (400-450 °C), kde se dehydrogenuje. Jako katalyzátor se používá Raney-Cu nebo Raney-Co, vyrobená ze slitiny příslušného kovu s hliníkem metodou loužení NaOH. Kromě toho se také používá jako dehydrogenační katalyzátor směsi Cu/Cr₂O₃.

10.4 Amoxidace propylenu na akrylonitril

Příkladem použití reaktoru s pohyblivým ložem katalyzátoru je **výroba akrylonitrilu amoxidací propylenu**:

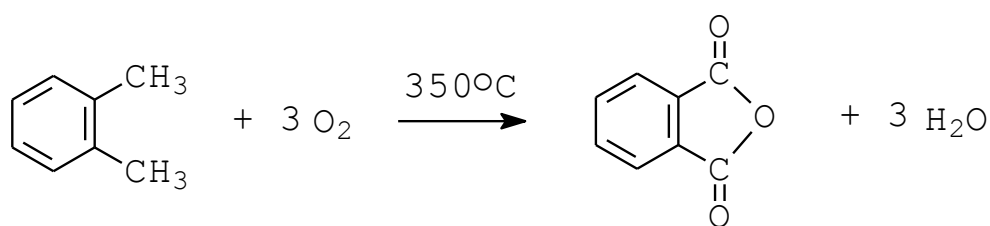


Reakce je **silně exotermní** ($\Delta H_r = -500 \text{ kJ/mol}$). Používá se **fluidní reaktor** s částicemi katalyzátoru (oxidy kovů $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ nebo $\text{UO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$) ve vznosu v proudu plynu nad roštem. Reakční směs musí být intenzivně chlazena. Obvykle je to vyřešeno cirkulací chladicí směsi přes lože reaktoru a externí výměník tepla. Reaktor má zabudovaný cyklon pro záchyt katalyzátoru.



Obr. 26 Fluidní reaktor pro katalytickou amoxidaci propylenu

10.5 Parciální oxidace *o*-xylenu na ftalanhydrid



Pracuje se ve fluidním reaktoru s prostorovým časem 10-20 sekund. Jako výchozí látka může být použit také naftalen. Oxidačním činidlem je vzduch a katalyzátorem je V_2O_5 nanesený na silikagelu. Velikost částic katalyzátoru je okolo $300 \mu\text{m}$. Reakce je **velmi silně exotermní** ($\Delta H_r = -1100 \text{ kJ/mol}$). Reakčního tepla se proto využívá podobně jako v předcházejícím případě k výrobě páry ve výměníku tepla.

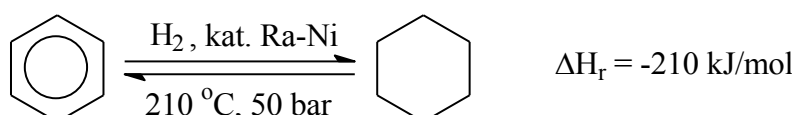
11. Reaktory pro reakce v heterogenních fázích tuhá látka-kapalina-plyn

Klasickými výrobami jsou hydrogenace vodíkem na kovových katalyzátorech, tuhou fází představuje katalyzátor a hydrogenovaný substrát (nebo jeho roztok ve vhodném rozpouštědle) tvoří kapalnou fází.

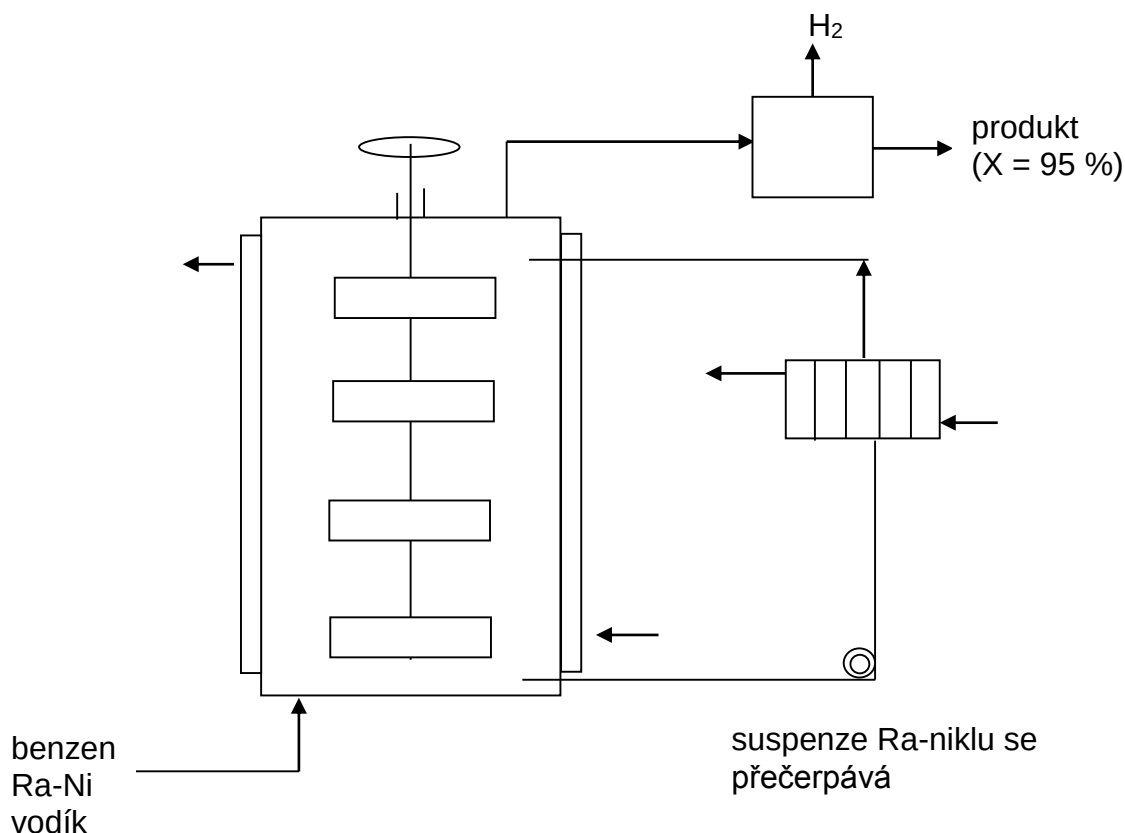
Například **hydrogenace tuků** se uskutečňuje ve vsádkovém reaktoru opatřeném přívodem vodíku.

Pro **hydrogenace za tlaku** se používají tzv. **autoklávy**: to jsou vsádkové reaktory (míchaný), pracující s tlakem až 200 bar.

11.1 Hydrogenace benzenu na cyklohexan v kapalné fázi



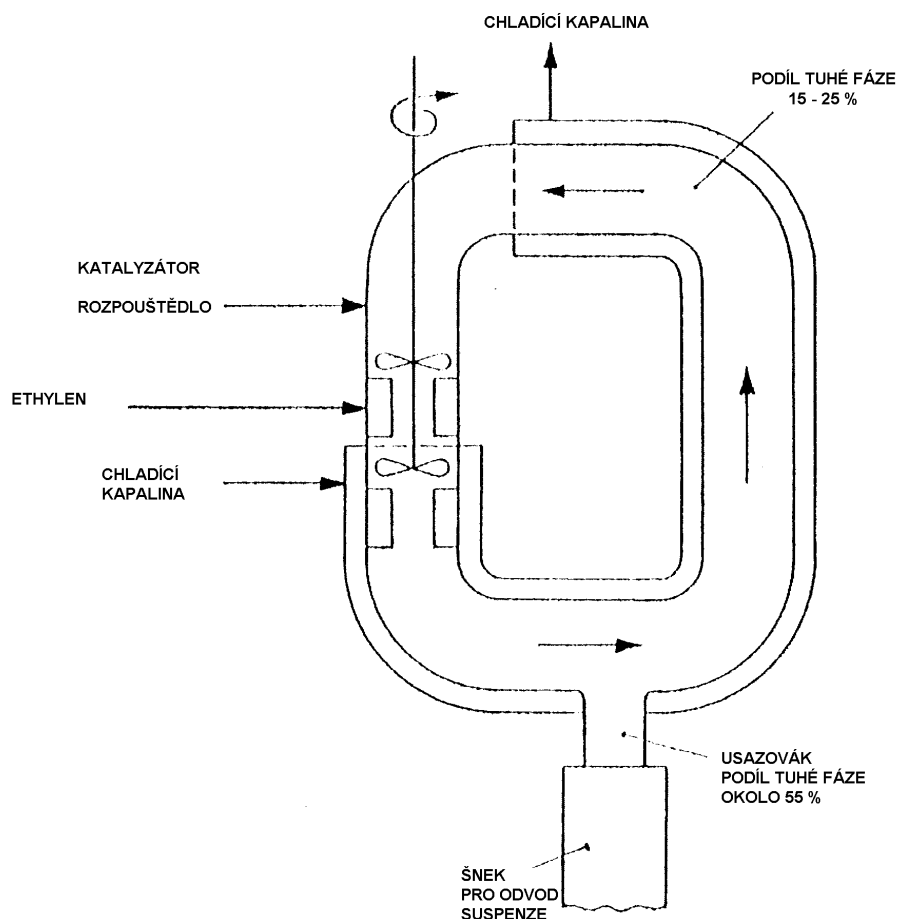
Reakce je **exotermní** ($\Delta H_r = -210 \text{ kJ/mol}$). Jako katalyzátor se používá Raney-Ni. Teplota reakce nesmí přestoupit $230\text{ }^\circ\text{C}$, aby neprobíhala následná isomerační reakce na methylcyklopentan (silně snižuje selektivitu procesu, navíc velmi podobná teplota varu značně ztěžuje izolaci produktu). Proto se používá **kontinuální reaktor s dvojitou regulací teploty**. Kvůli selektivitě činí konverze benzenu 95%, zbývajících 5% se „dohydrogenuje“ v **druhém reaktoru v plynné fázi na pevném loži**.



Obr. 27 Autokláv pro diskontinuální hydrogenaci

11.2 Nízkotlaká polymerace ethenu

Dalším zajímavým příkladem kontinuální výroby ve fázích s+l+g je **nízkotlaká polymerace ethylenu**. Provádí se v rozpouštědle za heterogenní katalýzy Zieglerovými katalyzátory Al(alkyl)_3 v **cirkulačním reaktoru**. Reakční teplota je cca 60°C a tlak od 1 do 300 bar.



Obr. 28 Cirkulační reaktor pro nízkotlakou polymeraci ethenu (ULLMANN'S ENCYCLOPADIE DER TECHNISCHEM CHEMIE, 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.).