

ANDRZEJ NOWORYTA, MACIEJ WAJSPRYCH

## REAKTOR WIELOFUNKCYJNY - PRZEŁOM CZY CIEKAWOSTKA W OBSZARZE INŻYNIERII REAKTORÓW CHEMICZNYCH ?

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 53-700 Wrocław

W pracy przeanalizowano typowe przypadki reaktora wielofunkcyjnego. Wskazano na korzyści i trudności wynikające z zastosowania takiego rozwiązania procesowego, zaproponowano kryterium oceny i wyznaczono przypadki o największym potencjale aplikacyjnym.

*Słowa kluczowe:* reaktor wielofunkcyjny, integracja procesów

In the study, typical cases of multifunctional reactor were analyzed. Advantages and difficulties that eventuate from the process application and evaluation criteria with the most application potential cases were indicated.

*Keywords:* multifunctional reactors, processes integration

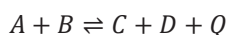
### 1. WPROWADZENIE

Narodzinami inżynierii chemicznej, jako dyscypliny naukowej, był podział ciągów technologicznych na fragmenty przebiegające wg analogicznych mechanizmów zwanych operacjami czy procesami jednostkowymi. Szczegółowe rozpoznanie mechanizmów zachodzących procesów i ich opis w postaci modeli matematycznych mocno osadzonych w fizykochemii danego zjawiska był typowym nurtem badań w zakresie inżynierii chemicznej w drugiej połowie XX wieku i przyczyniło się do największego jej rozkwitu. Sprzyjał temu rozwój komputerowych technik obliczeniowych. Można powiedzieć, że współczesna inżynieria chemiczna dysponuje wysoce specjalistycznymi narzędziami do rozwiązywania zagadnień z zakresu transportu pędu, ciepła i masy, do projektowania poszczególnych procesów i aparatów. Nie oznacza to bynajmniej, że zanika problematyka w tej dziedzinie. W końcu XX wieku pojawiła się tematyka procesów zintegrowanych. Rozumie się przez to szereg następujących po sobie procesów jednostkowych powiązanych w ten sposób, że parametry pracy jednego wpływają na parametry pracy drugiego. Analizując dany ciąg technologiczny nie sposób nie zauważyć, że właściwie wszystkie następujące po sobie procesy są ze sobą zintegrowane. O procesie zintegrowanym mówimy wówczas, jeśli powiązanie parametrów

wpływa istotnie na efektywność rozpatrywanej instalacji. Wpływ ten jest w wielu przypadkach wyraźny, stąd dużo prac badawczych dotyczy tego tematu. Warto tu zacytować opinię German Resaerch Fundation, cytowaną w pracach wielu badaczy, która w roku 2002 zagadnienia związane z integracją procesów uznała za najważniejszą tematykę badawczą inżynierii chemicznej początków XXI wieku [1].

## 2. WARUNKI INTEGRACJI PROCESÓW

W prezentowanym artykule rozpatrzona będzie integracja reakcji chemicznej z innym procesem jednostkowym. Działanie takie ma sens jedynie w przypadku, gdy w wyniku integracji uzyska się korzystniejsze wskaźniki technologiczno-ekonomiczne. Z punktu widzenia reakcji chemicznej próba integracji jest wskazana, w przypadku reakcji równowagowych o niskim stopniu konwersji w reaktorze klasycznym oraz reakcji z silnym efektem energetycznym.



Idea integracji jest od dawna znana, bazuje na wykorzystaniu reguły przekory Le Chateliera-Brauna. Parametrami, które determinują warunki integracji są temperatura oraz skład układu. W praktyce sprowadza się to do integracji reaktora z separatorem reagentów lub/oraz z wymiennikiem ciepła. Nie jest możliwe dla ogólnego przypadku sformułowanie kryterium, które określi efektywność integracji. Można jednak wyszczególnić typowe składniki, które wchodzić będą w skład takiego kryterium ( $\Psi$ ) i których wartość można, co najmniej półilościowo, oszacować dla rozpatrywanego przypadku.

$$\Psi = \pm \Delta_{rea} \pm \Delta_{sep} \pm \Delta_Q \pm \Delta_{kom} \pm \Delta_{ryz} \pm \dots \Delta \quad (1)$$

W skład tego kryterium wchodzi głównie zmiana kosztów związana z:

- wielkością reaktora, masą katalizatora ( $\Delta_{rea}$ )
- wielkością separatora i kosztami ruchowymi z tym związanymi ( $\Delta_{sep}$ )
- wielkością wymiennika oraz kosztami wymienionego ciepła ( $\Delta_Q$ )
- komplikacją układu wywołaną integracją, rozumianej jako ogół spraw związanych z projektowaniem, sterowaniem i prowadzeniem ruchu instalacji ( $\Delta_{kom}$ )
- ryzykiem projektowym ( $\Delta_{ryz}$ ).

Składniki te będą dyskutowane w dalszej części artykułu.

Najbardziej zaawansowana integracja ma miejsce w przypadku, gdy oba procesy zachodzą w jednym aparacie. Mamy wówczas do czynienia z aparatem wielofunkcyjnym, w rozpatrywanym przypadku reaktorem wielofunkcyjnym (RWF). Rodzi się pytanie czy każdy aparat wielofunkcyjny, w którym zachodzi reakcja chemiczna, jest reaktorem.

Z formalnego punktu widzenia wydaje się właściwym ograniczyć ten termin tylko do przypadków, gdy celem nadrzędnym jest zmiana składu jakościowego układu. Oznacza to, że np. kolumna, zastosowana w celu oczyszczenia strumienia gazu w procesie absorpcji z reakcją chemiczną nie jest reaktorem wielofunkcyjnym, mimo że do jej zaprojektowania niezbędna jest wiedza z zakresu inżynierii reakcji chemicznych.

Można dowieść, że człon  $\Delta_{kom}$  będzie zawsze ujemny. Już na etapie projektowania reaktora wielofunkcyjnego wymagana jest dostępność do w pełni zweryfikowanych modeli matematycznych integrowanych procesów. Ponadto, ponieważ praktycznie każda integracja powoduje odejście od optymalnych parametrów obu procesów, konieczne jest wyznaczenie nowych, optymalnych warunków pracy. Literatura wskazuje na złożone problemy rachunkowe na tym etapie [1]. Skomplikowane są także zagadnienia związane ze sterowaniem pracą instalacji zintegrowanej.

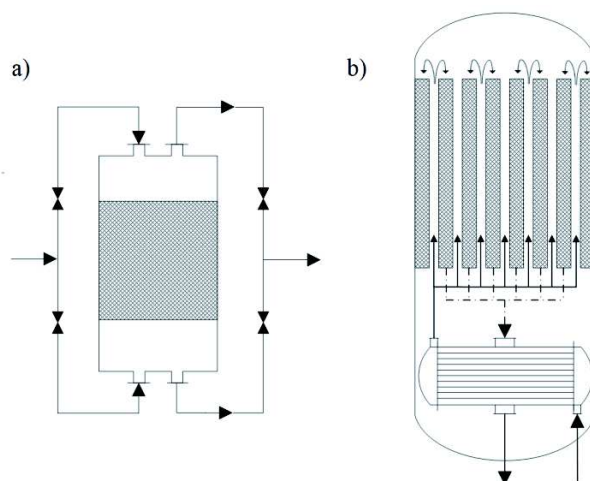
Również ujemny będzie człon związany z ryzykiem pracy instalacji zintegrowanej ( $\Delta_{ryz}$ ). Oznacza to, że dla uzasadnionej integracji suma trzech pierwszych członów równania (1) powinna być od tych wartości odpowiednio większa.

### 3. INTEGRACJA REAKCJI Z WYMIANĄ CIEPŁA

Historycznie uważa się, że pierwszym RWF był reaktor z adiabaticznym złożem katalizatora, z cyklicznym przełączaniem kierunku przepływu reagentów (rys.1a) [2]. Wykorzystuje on zakumulowane w złożu ciepło reakcji do bezprzeponowego ogrzania strumienia reagentów do temperatury inicjującej reakcję. Znalazł on zastosowanie m.in. do katalicznego spalania lotnych substancji organicznych w procesie oczyszczania powietrza. Oszczędza się na energii oraz wymiennikach ciepła. Reaktor ten pracuje w warunkach dynamicznych i do sterowania parametrami jego pracy konieczna jest dostępność dobrych modeli matematycznych zachodzących procesów. Mniej udane było zastosowanie tego reaktora do syntezy amoniaku i utleniania  $SO_2$  i aplikacji tej zaniechano.

Ciekawym rozwiązaniem w tej grupie RWF jest adiabaticzny reaktor syntezy amoniaku typu TVA (rys.1b ). W tym przypadku ciepło reakcji jest odbierane w sposób przeponowy, a reaktor pracuje w warunkach stacjonarnych. Chłodzenie złoża wpływa korzystnie na stan równowagi i mimo, że reakcja przebiega w niższej temperaturze, uzyskuje się z jednostki objętości katalizatora wyższy stopień przereagowania. Problemy aparaturowe oraz związane z regulacją parametrów pracy spowodowały, że wycofano się z aplikacji ciśnieniowych reaktorów z przeponowym chłodzeniem adiabaticznego złoża katalizatora.

Mimo bezsprzecznych korzyści, jakie dla stopnia konwersji reakcji równowagowej daje programowanie temperatury strefy reakcji nie ma zbyt wielu spektakularnych zastosowań RWF integrującego reakcję chemiczną z wymianą ciepła.



Rys.1. Schemat reaktora: a) rewersyjnego, b) syntezy amoniaku TVA  
 Fig. 1. The scheme of a) reverse-flow reactor, b) ammonia synthesis TVA reactor

#### 4. INTEGRACJA REAKCJI Z SEPARACJĄ REAGENTÓW

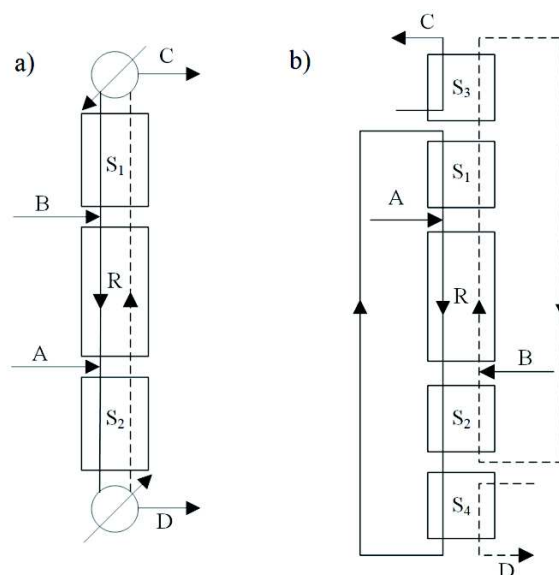
Podstawowym zastosowaniem reaktora wielofunkcyjnego jest układ, w którym zachodzi reakcja równowagowa, zwykle katalizowana, a w klasycznym reaktorze uzyskuje się niską wartość stopnia przereagowania. Przeanalizujemy jak zmieni się stan układu po zastosowaniu reaktora wielofunkcyjnego, separującego produkt reakcji. Praktycznie, przy projektowaniu RWF rozważa się cztery procesy separacji: destylację, ekstrakcję, adsorpcję (chromatografię) i filtrację membranową. Reaktor chromatograficzny jest bardzo specyficznym rozwiązaniem, wymaga przemieszczania fazy stałej i nie będzie tutaj rozpatrywany [1]. Z kolei filtracja membranowa nie daje możliwości frakcjonowania strumienia permeatu, co bardzo ogranicza jego zastosowanie [3-4]. Na rys. 2 przedstawiono ideę RWF dla katalizowanej reakcji wykorzystującej destylację (destylacja katalityczna) i ekstrakcję (ekstrakcja katalityczna).

Aby zastosować jeden z powyższych wariantów musi być spełniony stosunkowo ostry warunek dotyczący bądź temperatur wrzenia poszczególnych reagentów bądź wartości ich współczynników podziału.

$$T_w^C < T_w^A < T_w^B < T_w^D \quad (2)$$

$$P_A < P_B < P_D < P_C \quad (3)$$

Ze względu na konieczność reekstrakcji (separatory S3 i S4 na rys. 2b), aparatura do ekstrakcji katalitycznej jest zazwyczaj bardziej rozbudowana niż do destylacji katalitycznej [5].



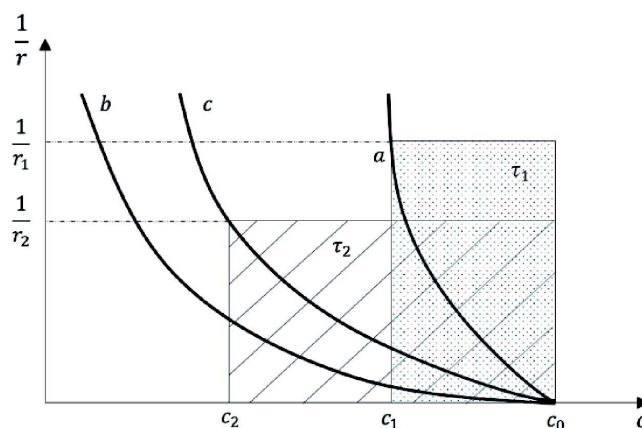
Rys. 2. Idea reaktora wielofunkcyjnego dla: a) destylacji reaktywnej, b) ekstrakcji reaktywnej  
Fig. 2. The idea of a multifunctional reactor for: a) reactive distillation, b) reactive extraction

Kolejnym warunkiem jest temperatura właściwa dla przebiegającej reakcji. W przypadku destylacji jest ona ograniczona przedziałem temperatur wrzenia reagentów, co może prowadzić do konieczności zastosowania aparatury ciśnieniowej. W przypadku ekstrakcji należy uwzględnić temperaturę wrzenia ekstrahenta oraz fakt, że zazwyczaj rozpuszczalność substancji w danym rozpuszczalniku rośnie wraz z temperaturą. Warunki te ograniczają zbiór układów, dla których rozważany RWF może być zastosowany. Istotnym plusem analizowanego RWF jest uzyskanie praktycznie całkowitego przereagowania substratów bez konieczności stosowania zawrotu.

#### 4.1. REAKTOR Z PEŁNYM PRZEMIESZANIEM

Na rys. 3 przedstawiono wykres charakteryzujący pracę reaktora mieszalnikowego. Linia *a* dotyczy klasycznego reaktora, uwzględnia przebieg reakcji w obu kierunkach. Linia *b* dotyczy jednokierunkowej reakcji tworzenia produktów. Dla RWF będzie to miało miejsce w przypadku nieskończonego szybkiego wyprowadzania produktów ze środowiska reakcji. Linia *c* odpowiada przebiegowi ze skończoną szybkością wypro-

wadzenia produktów. Położenie tej linii zależy od stosunku szybkości reakcji do szybkości wyprowadzania produktu ze środowiska reakcji.



Rys. 3. Charakterystyka reaktora z przemieszaniem  
Fig. 3. The characteristic of a stirred tank reactor

Przyjmując, że reaktor klasyczny i wielofunkcyjny mają dać taką samą produkcję

$$V_1 c_0 \alpha_1 = V_2 c_0 \quad (4)$$

uzyskuje się

$$\frac{V_2}{V_1} = \alpha_1 \quad (5)$$

Z równań bilansowych porównywanych reaktorów wynika, że wielkość strefy reakcji w RWF jest mniejsza niż w reaktorze klasycznym.

$$\frac{V_{R2}}{V_{R1}} = \frac{1}{\alpha_1} \left( 1 - \frac{c_2}{c_0} \right) \quad (6)$$

#### 4.2. REAKTOR Z PRZEPLYWEM TŁOKOWYM

W tym przypadku bardzo trudno określić wielkość strefy reakcji w RWF. Nie jest bowiem a priori znany zakres stężeń w reaktorze ani wielkość strumienia zasilającego reaktor. Wartość strumienia wynika bezpośrednio ze stosunku orosienia w kolumnie

destylacyjnej w przypadku DR oraz stosunku faz strumienia rafinatu i ekstraktu w przypadku RE. Pewną korzyścią w tym przypadku jest przeciwwądowy przepływ substratów, co poprawia profil stężeń w strefie reakcji. Szacunkowe obliczenia wskazują, że stosunek objętości stref reakcji może być zarówno mniejszy jak i większy od jedności [6-7].

Wielkość strefy reakcji nie jest jednoznaczna z wielkością reaktora. W przypadku RWF w reaktorze pojawia się bowiem druga faza odbierająca produkt reakcji. Stopień zatrzymania fazy reakcyjnej w strefie reakcji będzie determinował wielkość reaktora. Jest on zależny od geometrii i hydrodynamiki układu.

Z reguły dla RWF wymagana jest zmiana postaci katalizatora. Ze względu na opory przepływu nie znajduje tutaj zastosowania klasyczne ziarniste złożo usypane. Opracowane zostały specjalne dla tych przypadków wypełnienia strukturalne z naniesioną warstwą katalizatora. Na efektywność RWF może również wpływać fakt utrudnionego, przez fazę odbierającą produkt reakcji, dostępu do miejsc aktywnych katalizatora.

Z powyższej analizy wynika, że znak członu  $\Delta_{rea}$  (rów. 1) nie jest jednoznaczny. Doniesienia literaturowe wskazują, że po optymalizacji parametrów pracy RWF w wielu przypadkach jest on dodatni [1,2,6,7].

#### 4.3. BIOREAKTOR MEMBRANOWY

Jak już poprzednio wspomniano reaktor membranowy separujący reagenty nie jest interesującym RWF, jako że filtracja membranowa nie daje możliwości frakcjonowania strumienia produktu. Możliwość zastosowania ogranicza się do przypadku bardzo selektywnej separacji jednego produktu. Interesującym obszarem dla zastosowania membran w RWF są reakcje enzymatyczne. Rozmiar cząsteczki tego biokatalizatora jest zazwyczaj od jednego do dwóch rzędów większy od rozmiaru pozostałych reagentów, stąd łatwo go selektywnie zatrzymać w strefie reakcji prowadząc katalizę homogeniczną. Ze względu na bardzo wysoki koszt enzymów oraz straty jego aktywności przy innych metodach immobilizowania człon  $\Delta_{rea}$  przyjmuje w tym przypadku bardzo dużą dodatnią wartość [4]. Ten typ RWF nie wpływa na stan równowagi układu, pozwala jedynie na lepsze wykorzystanie biokatalizatora.

#### 4.4. SEPARACJA REAGENTÓW

Wielkość aparatu do separacji zależy od strumienia i składu surowca. Wartość strumienia wpływa liniowo na przekrój aparatu oraz wydatek energetyczny. Mniej istotna jest zmiana stężenia układu kierowanego do rozdzielania. Do separacji zazwyczaj stosowany jest proces wielostopniowy, a o liczbie stopni decyduje z reguły warunek odnośnie końcowego stężenia oczyszczanego składnika. Ze względu na istotne zmniejszenie strumienia surowca jest tu miejsce na najistotniejszy zysk z zastosowa-

nia RWF, wartość  $A_{sep}$  jest dodatnia [1,7]. Zachodzi tu przekorna relacja; modyfikuje się reaktor, a zysk z tej działalności pojawia się w strefie separacji reagentów.

#### 4.5. TYPOWE PRZYKŁADY

Literatura dostarcza wielu przykładów RWF, będących głównie wynikami prac badawczych i studyjnych. Odnośnie metody separacji reagentów, to w procesach dyfuzyjnych dominuje destylacja i ekstrakcja. Nieliczne są przypadki, w których wykorzystuje się adsorpcję (chromatografię). Schematy i obliczenia RWF z dyfuzyjnym rozdziałem reagentów są stosunkowo rozbudowane i ze względu na ograniczoną pojemność niniejszego artykułu nie będą tu przytaczane. Można je znaleźć w literaturze [1,2,5-7]. Niekwestionowanym sukcesem destylacji reaktywnej jest wdrożenie produkcji wielkotonażowej octanu metylu (Eastman-Kodak Chemicals) oraz eterów paliwowych [1,7]. Enzymatyczny bioreaktor membranowy jest wykorzystywany w małej skali przy produkcji różnego rodzaju produktów lub półproduktów przemysłu farmaceutycznego [4].

#### WNIOSKI

Tytuł niniejszego artykułu ma charakter retorycznego pytania. Z tej przyczyny wnioski mają zdecydowanie subiektywny charakter. Z analizy tematu przy przyjętych założeniach wynika:

- zajmowanie się problematyką reaktora wielofunkcyjnego stanowi bardzo ciekawą przygodę intelektualną. Stanowi kwintesencję wiedzy z zakresu inżynierii chemicznej, pokazuje jej bardzo szerokie możliwości,
- jest to zagadnienie bardzo skomplikowane, zarówno na etapie badań i projektowania, jak i ruchu instalacji przemysłowej,
- w reaktorze wielofunkcyjnym uzyskuje się praktycznie całkowite przereagowanie, przy zmniejszonym strumieniu surowca,
- największe korzyści można uzyskać w sekcji separacji RWF, które wynikają ze zmniejszonego strumienia zasilającego reaktor,
- relacja między korzyściami z zastosowania RWF a komplikacjami związanymi z ruchem takiej instalacji powoduje, że liczba aplikacji RWF jest stosunkowo niewielka
- najbardziej obiecującym i zaawansowanym obszarem zastosowania RWF jest integracja reakcji i destylacji oraz enzymatyczny bioreaktor membranowy.

#### OZNACZENIA – SYMBOLS

$c_0$  - stężenie substratu,  $\text{kmol m}^{-3}$   
substrate concentration,  $\text{kmol m}^{-3}$



$P$	- współczynnik podziału partition coefficient
$r$	- szybkość reakcji, $\text{kmol m}^{-3} \text{h}^{-1}$ reaction rate, $\text{kmol m}^{-3} \text{h}^{-1}$
$T_W$	- temperatura wrzenia, K boiling point, K
$V$	- strumień surowca, $\text{kmol h}^{-1}$ gas flow rate, $\text{kmol h}^{-1}$
$V_R$	- objętość strefy reakcji, $\text{m}^{-3}$ reaction zone volume, $\text{m}^{-3}$
$\alpha$	- stopień konwersji substratu, substrate conversion
$\tau$	- czas przebywania, h residence time, h

## INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

A,B,C,D	- reagent reagent
1	- dotyczy reaktora klasycznego denotes classic reactor
2	- dotyczy reaktora wielofunkcyjnego denotes multifunctional reactor

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Schmidt-Traub H., Górak A., 2006. Integrated Reaction and Separation Operations, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [2] Westertrep K.R., 1993. Multifunctional reactor. Energy Efficiency in Process Technology, 1109-1121, Elsevier Applied Science, London. DOI: 10.1007/978-94-011-1454-7\_98.
- [3] Westermann T., Melin T., 2009, Flow-through catalytic membrane reactors – Principles and applications, Chem. Eng. Proc. 48, 17-28, DOI: 10.1016/j.cep.2008.07.001.
- [4] Trusek-Hołownia A., 2011. Membrane Reactors. Models for Bioprocess Design, Balaban Desalination Publications, Hopkinton (USA).
- [5] Bart H.-J., Drumm C., Attarakih M.M., 2008. Process intensification with reactive extraction columns. Chem. Eng. Proc., 47, 745-745, DOI: 10.1016/j.cep.2007.11.005.
- [6] Sakuth M., Reusch D., Janowsky R., 2008. Reactive Distillation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, DOI: 10.1002/14356007.c22\_c01.pub2.
- [7] Hehlmann J., Gądek M., 2009. Destylacja reaktywna – stosowane modele procesowe i rozwiązania aparaturowe, Inż. Ap. Chem. 48 (3), 138-145.

ANDRZEJ NOWORYTA, MACIEJ WAJSZYCH

MULTIFUNCTIONAL REACTORS - TURNING-POINT OR CURIOSITY IN CHEMICAL  
REACTION ENGINEERING ?

In the article, the possibilities of multifunctional reactor application in technological processes with low conversion of equilibrium reactions were examined. The apparatus links a function of reactor with product separation or with heat exchanger. It is shown that in spite of obvious advantages of programming a temperature of catalyst bed there are no spectacular successes of reactor with reaction and heat exchange application. In case of multifunctional reactor, it has been indicated that level of complexity and technological risk are greater. Possible benefits are the cost of reactor and the cost of separation. Among the separation methods the most attractive to integration is distillation and extraction while less possibilities provide adsorption (chromatography) and membrane separation. In those cases, there are no direct relations between classic reactor size and reaction zone size of multifunction reactor. However, the separation zone is significantly reduced and it will determine the attractiveness of particular multifunction reactor. Moreover, effective applications of a reactor with catalytic distillation were pointed out. An enzymatic membrane reactor in which biocatalyst is immobilized in the reaction zone was also regarded as an attractive application.

*Received: 17.09.2018*

*Accepted: 24.10.2018*