

Basisprincipes van Reactorkunde

Basisprincipes van Reactorkunde

M.M.H. Starmans

Schrijver: M.M.H. Starmans
Coverontwerp: M.M.H. Starmans
ISBN: 9789402176025
© M.M.H. Starmans

Voorwoord

In de voorgaande delen ben ik ingegaan op de meet- en regeltechniek. In dit deel ga ik in op de basis van de procesindustrie, namelijk de reactiekinetiek en de reactorkunde. We kunnen veel meet- en regeltechniek toepassen, maar het is noodzakelijk te weten hoe reacties zich gedragen om de grootheden, druk, temperatuur, niveau en stroming te meten en te regelen.

In concept lag dit deel al in 2005 op de plank, maar soms worden projecten terzijde gelegd en raken ze op de lange baan. Soms hoeft er dan slechts een kleinigheid te gebeuren, zodat ze nieuw leven worden ingeblazen. Zo ik met dit boek. Na een prettig gesprek dwaalden mijn gedachten naar de tekst uit 2005. Ik heb het concept afgestoft en op diverse plekken aangevuld.

In dit boek ga ik in op de kinetiek van chemische reacties en de invloed van temperatuur en druk hierop en hoe reacties zich in de diverse soorten reactoren zich gedragen. Helaas kunnen we de diverse dynamische eigenschappen niet zonder de nodige (hogere) wiskunde beschrijven. Ik heb dus niet getracht dit “probleem” te omzeilen, maar heb dit overal toegepast om de verschillende vergelijkingen af te leiden.

Ik wil G.J. Siemons bedanken voor alle adviezen en faciliteiten en mijn vrouw voor haar eindeloze geduld.

April 2018

M.M.H. Starmans

| | |
|--|----|
| Voorwoord..... | 5 |
| 1 Inleiding..... | 7 |
| 1.1 Factoren die de reactiesnelheid beïnvloeden..... | 7 |
| 1.2 Reactiesnelheid..... | 8 |
| 1.3 Materiaalbalans..... | 9 |
| 1.4 Opgaven..... | 14 |
| 2. Activeringsenergie..... | 15 |
| 2.1 De formules van Arrhenius..... | 15 |
| 2.2 Het begrip activeringsenergie..... | 16 |
| 2.3 Maxwell-Boltzmann verdeling..... | 17 |
| 3. Reactiesnelheidsvergelijkingen..... | 20 |
| 3.1 De reactie-orde..... | 20 |
| 3.2 Opgaven..... | 26 |
| 4 Evenwichten, neven- en volgreacties..... | 28 |
| 4.1 Evenwichten..... | 28 |
| 4.2 Nevenreacties..... | 31 |
| 5 Reactiemechanismen..... | 40 |
| 5.1 Elementaire reacties..... | 40 |
| 5.2 Uitwerken van een mechanisme..... | 42 |
| 5.3 Kettingreacties..... | 45 |
| 6 Katalyse..... | 54 |
| 6.1 Het chemisch proces..... | 55 |
| 6.2 Katalytische reacties..... | 59 |
| 6.3 Opgaven..... | 62 |
| Bibliografie..... | 64 |
| Appendix A Evenwichten..... | 66 |
| Appendix B Nevenreacties..... | 67 |
| Appendix C Volgreacties..... | 68 |
| Appendix D Explosies..... | 70 |

1 Inleiding

Chemische processen worden weergegeven door reactievergelijkingen, veelal aflopende reacties, maar ook evenwichten. Dit zijn in het algemeen bruto-vergelijkingen. De onderliggende deelreacties worden buiten beschouwing gelaten. Vaak echter worden de omstandigheden waaronder reacties plaatsvinden wel vermeld. De omstandigheden kunnen gedurende de reactie constant worden gehouden, zoals temperatuur, maar vaak zullen ze ook veranderen. Denk bijvoorbeeld maar aan enthalpieverandering of drukverandering. Als elke component die aan een reactie deelneemt, afzonderlijk wordt bekeken, is het zeker ook zo dat deze een concentratieverandering ondergaat.

De chemie bestudeert welke eindconcentratie wordt bereikt, terwijl de thermodynamica en andere vakgebieden zich bezig houden met de omstandigheden. De reactiekinetiek combineert deze vakgebieden en doet uitspraken over de snelheid van de aangegeven veranderingen en de invloed van de reactie-omstandigheden op deze snelheid.

1.1 Factoren die de reactiesnelheid beïnvloeden

Zoals aangegeven hangt de snelheid van chemische reacties van een aantal factoren af. Hieronder zijn de belangrijkste samengevat:

- **Temperatuur**

Een vuistregel zegt dat bij een temperatuurstijging van 5 à 10°C de reactiesnelheid verdubbelt. De temperatuur is een maat voor de snelheid van de deeltjes. Bij hogere temperatuur bezitten deze een hogere snelheid. Hierdoor zullen alle reacties dus ook sneller gaan. Een nadeel hiervan is, zoals later zal blijken dat de nevenreacties een steeds belangrijkere rol gaan spelen. Bovendien kunnen bij te hoge temperaturen de reactanten of producten ontleden.

- **Concentratie en aggregatietoestand**

De reactiesnelheid is recht evenredig met de concentraties van de reactanten: $r = k c_A c_B \cdots c_i$. Hierop zijn natuurlijk ook weer uitzonderingen. Indien er sprake is van reacties in de gasfase is een drukverhoging of –verlaging gelijk aan een concentratieverhoging of –verlaging. Reacties in de gasfase verschillen wezenlijk van reacties in opgeloste toestand en hierin is de reactiesnelheid weer afhankelijk van het gekozen oplosmiddel. Zijn er twee niet mengbare vloeistoffen aanwezig of een niet-oplosbare vaste stof, dan is oppervlaktevergroting van belang. Hoe groter het *contactoppervlak* hoe sneller de reactie zal zijn. Mengen om een zo homogeen mogelijke verdeling te krijgen is dus ook van belang.

- **Activeringsenergie en warmte**

Alle reacties moeten op gang worden gebracht. Dit gebeurt door er een hoeveelheid energie in te stoppen. Dit kan in de vorm van warmte, maar ook andere mogelijkheden zijn denkbaar, zoals licht (lichtgevoelige reacties zoals de fotosynthese), elektriciteit (aluminiumproductie) en elektromagnetisme of radioactiviteit. Als de reactie loopt, kan hij of warmte afstaan, *exotherme reactie*, of er is continu nieuwe aanvoer van energie nodig, *endotherme reactie*. De hoeveelheid energie om de reactie te starten, wordt de *activeringsenergie* genoemd.

- **Katalysator**

Om de reactie te versnellen kan de temperatuur worden verhoogd, maar ook nevenreacties worden hierdoor (on)gunstig beïnvloed. Door een katalysator te gebruiken wordt vaak een specifieke reactie versneld bij een niet al te hoge temperatuur. Metalen worden veelvuldig als katalysator gebruikt, zowel op een dragermateriaal (kool) of in andere vorm (roosters e.d.).

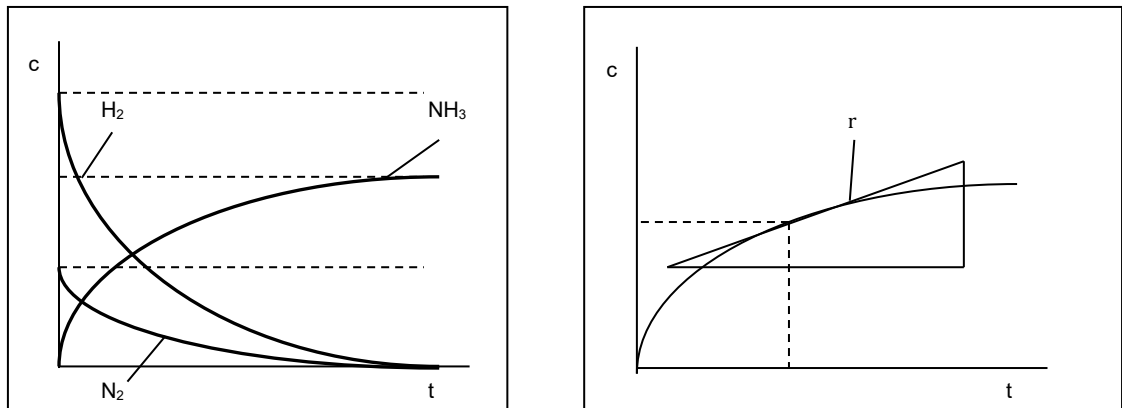
Ook de reactorwand kan als katalysator fungeren. Maar ook andere stoffen kunnen als katalysator worden gebruikt, zoals zuren en basen.

1.2 Reactiesnelheid

De reactiesnelheid voor component i wordt aangegeven met r_i . Als het duidelijk is om welke component het gaat wordt de index vaak weggelaten. De eenheid van reactiesnelheid is $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$.

Beschouwen we de gasfase-reactie: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, dan kunnen we geen uitspraak doen over de grootte van de reactiesnelheden. Wat wel mogelijk is, is de reactiesnelheid van de componenten met elkaar te vergelijken. Stel dat de reactiesnelheid van stikstof r_1 is, van watersof r_2 en van ammoniak r_3 . Omdat de hoeveelheid waterstof drie keer zo snel wegreageert als de hoeveelheid stikstof, geldt $r_2 = 3r_1$ of $r_1 = \frac{1}{3}r_2$. Ook een vergelijking tussen stikstof en ammoniak is mogelijk, namelijk de snelheid waarmee ammoniak wordt geproduceerd is twee keer zo groot als de snelheid waarmee stikstof wegreageert, zodat hier geldt $r_3 = -2r_1$ of $r_1 = -\frac{1}{2}r_3$.

Let op: wegreageren en produceren zijn tegenovergestelde bewerkingen, dus hebben de reactiesnelheden tegenovergesteld teken. In het algemeen is het zo dat stoffen die wegreageren van een min-teken worden voorzien en stoffen die worden geproduceerd van een plus-teken. Voor bovenstaande reactie gelden dus de relatieve reactiesnelheden $-r_1 = -\frac{1}{3}r_2 = \frac{1}{2}r_3$. Dit kan ook duidelijk worden gemaakt door te kijken naar het concentratieverloop en daarnaast het reactiesnelheidsverloop, zoals weergegeven in figuur 1.1.



Figuur 1.1: a) verloop van concentratie en b) reactiesnelheid.

Verderop zullen we zien dat de reactiesnelheid de raaklijn is in de grafiek van het concentratieverloop. Voor de definitie van de reactiesnelheid is gebruik gemaakt van intensieve grootheden. Intensieve grootheden hangen niet af van de grootte van het systeem of de hoeveelheid materiaal. Voorbeelden hiervan zijn druk, temperatuur en concentratie. De meest logische keuze voor de reactiesnelheid van component i wordt dan $r_i = dc_i/dt$, waarin c_i de