



FKITMCMXIX

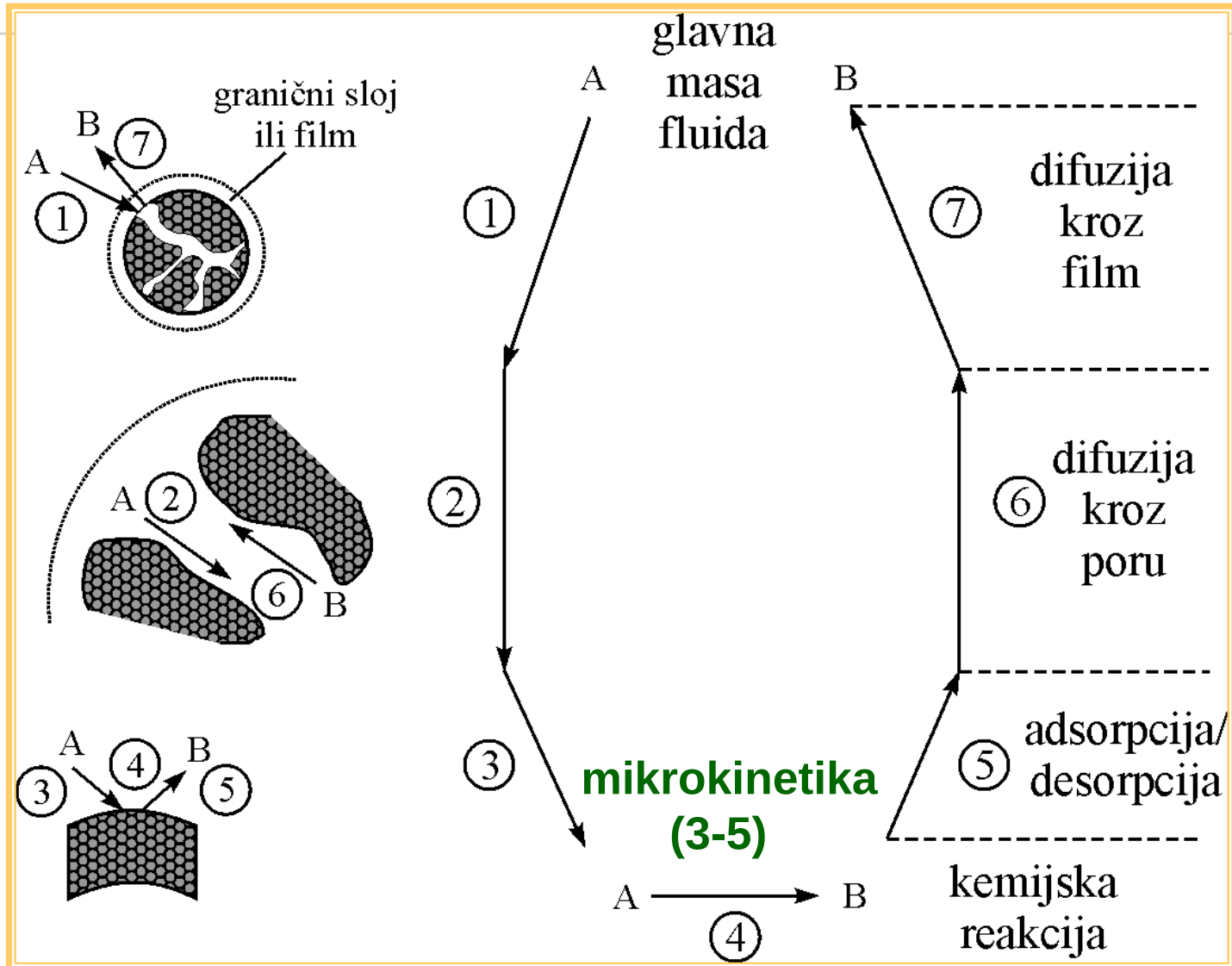
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



UKUPNA BRZINA HETEROGENO - KATALITIČKIH REAKCIJA

KATALIZA I KATALIZATORI

makrokinetika (1-7)

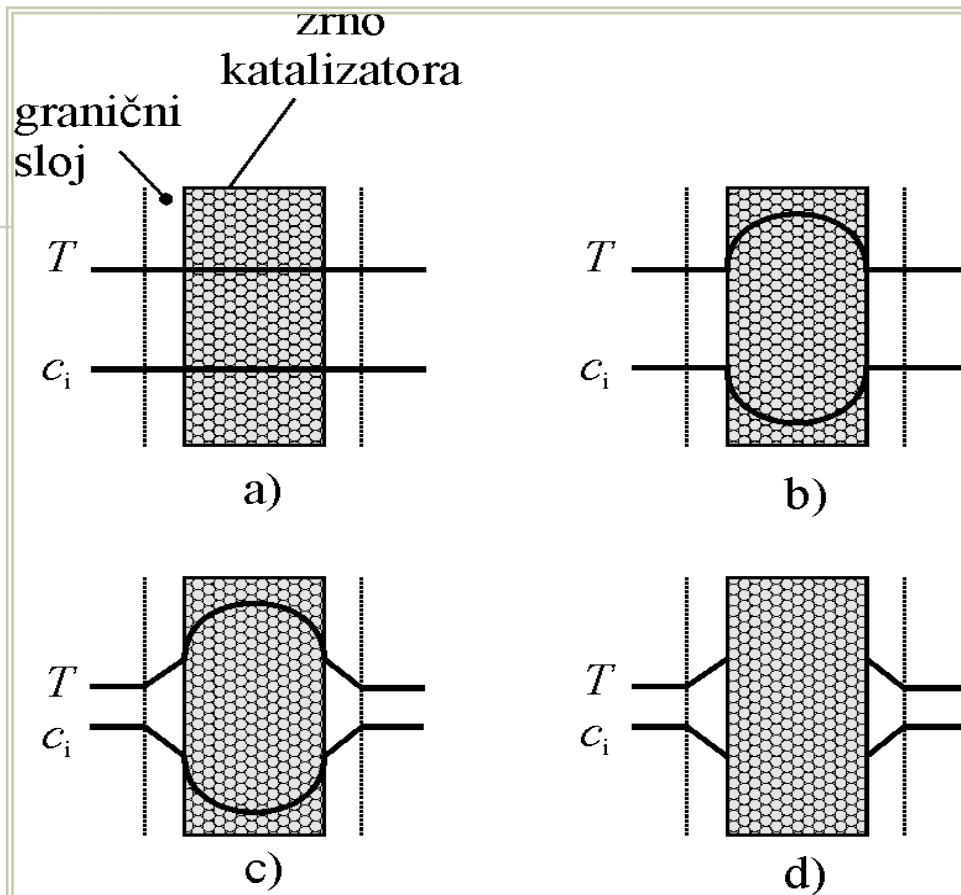


Ukupna brzina reakcije - zbroj svih brzina fizičkih procesa prijenosa i brzine površinske reakcije

$$r_{Au} = \sum_{i=1}^n r_{Ai}$$

Najsporiji stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije

- otpor difuziji kroz granični sloj/film ili otpor međufaznoj difuziji
- otpor difuziji kroz poru ili otpor unutarfaznoj difuziji
- otpor kemijskoj reakciji



uslijed postojanja konc. i/ili temp. gradijenata ukupna brzina će se znatno razlikovati od prave brzine kem. reakcije kod uvjeta koji vladaju u masi fluida

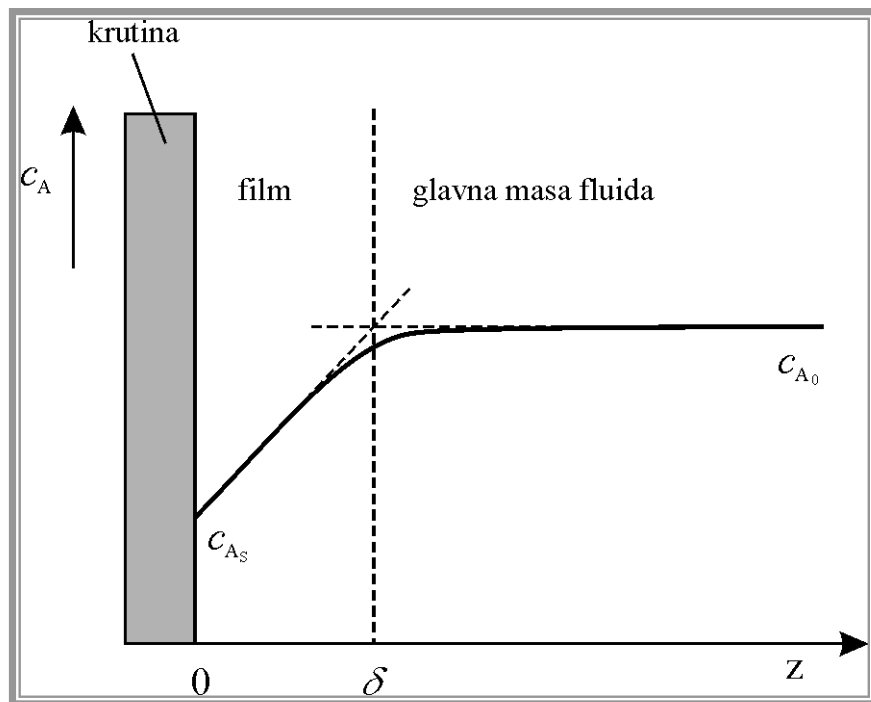
zrno katalizatora

Temperaturni i koncentracijski profili oko i unutar poroznog zrna katalizatora za egzotermnu heterogeno-katalitičku reakciju:

- a) bez utjecaja prijenosa;
- b) utjecaj unutarfaznog prijenosa;
- c) utjecaj međufaznog i unutarfaznog prijenosa;
- d) utjecaj međufaznog prijenosa

Otpor difuziji kroz granični sloj/film ili otpor međufaznoj difuziji

Teorija graničnog sloja – Whitman, Nernst



Prijenos tvari međufaznom difuzijom

Molni fluks tvari A

$$N_A = k_g a (c_{A0} - c_{As})$$

$$k_g = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

Brzina međ. difuzije ovisi o:

- hidrodinamici, odnosno debljini graničnog sloja
- načinu prijenosa kroz sloj
- značajki tvari koja se prenosi kroz granični sloj
- značajki fluida kroz koji se tvar prenosi
- temperaturi

U stacionarnom stanju

$$r_{Auk} = N_A = k_g a (c_{Ao} - c_{As})$$

$$k_g \rightarrow Sh = a Re^b Sc^c$$

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu}$$

$$Sh = \frac{d_p k_g}{D_{AB}}$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_{AB} \rho}$$

Chapman - Ensky

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\sqrt{T^3 [(1/M_A) + (1/M_B)]}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$$

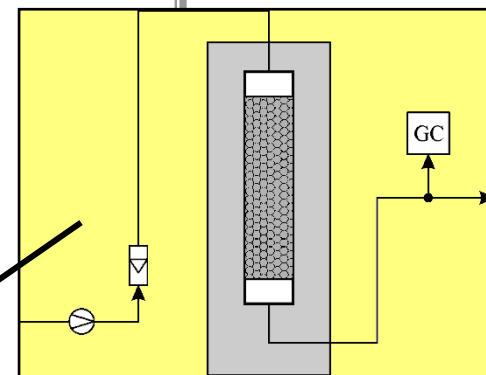
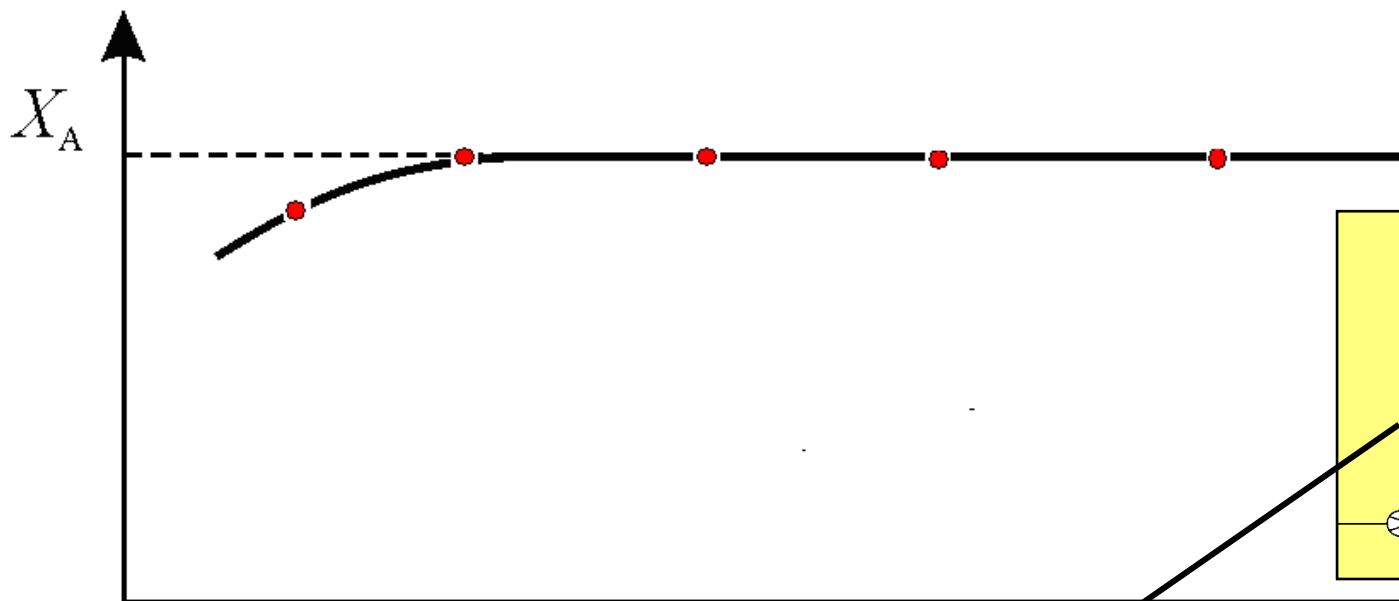
σ_{AB} - Lennard-Jonesov parametar
 $\Omega_{D,AB} = kT/\varepsilon_{AB}$ - kolizijski integral

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A \sigma_B)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

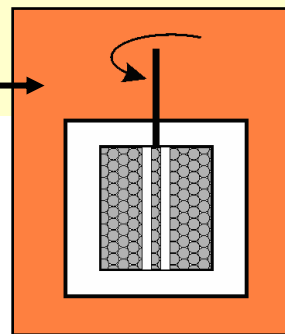


Eksp. provjera utjecaja međufazne difuzije u cijevnom i šaržnom reaktoru

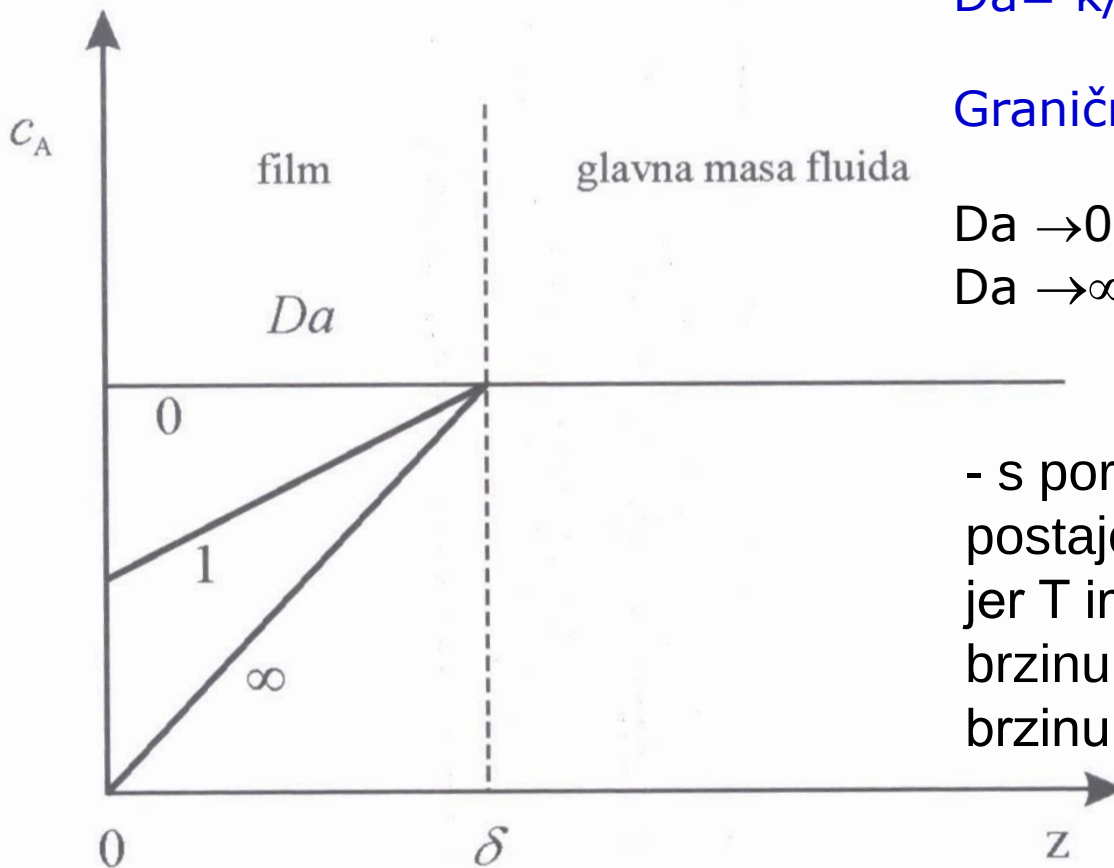


$$v_0 \quad \tau = m_{kat}/v_0 = konst.$$

br. okretaja mješala



Određivanje utjecaja međufaznog prijenosa tvari na ukupnu brzinu reakcije pomoću Damköhlerove značajke, Da



$$Da = k / (k_g a)$$

Granični slučajevi:

$Da \rightarrow 0$, međ. dif. je vrlo brza

$Da \rightarrow \infty$, međ. dif. je jako spora

- s porastom $T \Rightarrow$ međ. dif. postaje mjerodavan proces, jer T ima veći utjecaj na brzinu kem. reakcije, nego na brzinu međ. dif.

- **Otpor međ. dif. dolazi do izražaja:**
 - kod vrlo brzih reakcija
 - kod vrlo aktivnih katalizatora
 - kod reakcija kod kojih tijekom reakcije nastaje puno produkta
- **U području međ. dif. sve reakcije su prvog reda bez obzira na kinetiku, jer je prijenos tvari proces prvog reda**

Međufazna značajka djelotvornosti

$$\eta_m = \frac{r_{A,op.}}{r_{A,g}}$$

$$r_{A,op.} = \eta_m r_{A,g}$$

za reakciju 1. reda:

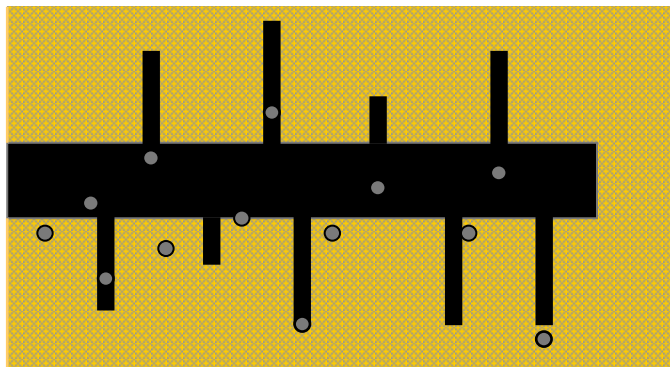
$$\eta_m = \frac{1}{1 + Da}$$

$$Ca = \frac{r_{A,op.}}{ak_g c_{A,g}} = \eta_m Da = \frac{c_{A,g} - c_{A,s}}{c_{A,g}}$$

Ca - Carberryeva značajka – omjer opažene brzine reakcije i maksimalne međufazne brzine prijenosa

- ako je Ca mala – *reakcija se provodi u kinetičkom području*
- ako $Ca \rightarrow 1$ – *reakcija se provodi u difuzijskom području*

Otpor difuziji kroz poru ili otpor unutarfaznoj difuziji



Polidisperzni katalizator

unutrašnjost kat. ima veću površinu od vanjske (geometrijske) površine!

$$N = -D_e \frac{dc}{dz} \quad \text{brzina prijenosa tvari – molni fluks}$$

Einsteinova jednadžba

$$\tau = l^2 / 2 D_e$$

D_e - djelotvorni koef. difuzije

Koeficijent difuzije – broj molova fluida koji u jedinici vremena prođe kroz jediničnu površinu pri jediničnom gradijentu koncentracije.

Na sličan način definira se D_e uzimajući u obzir da je zrno katalizatora pseudohomogeno.

Molekule reaktanta difundiraju u poru katalizatora molekularnom ili Knudsenovom difuzijom

Knudsenova difuzija

- plinska faza
- niski tlak
- polumjer pora, $r_p = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$
- $l = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$
- $D_k = \text{ca. } 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1} - 10^{-1} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

$$D_K = 9700 \bar{r}_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V_g}{S_g}$$

r_p - srednji polumjer pore

V_g – volumen pora po gramu katalizatora

S_g – specifična površina katalizatora



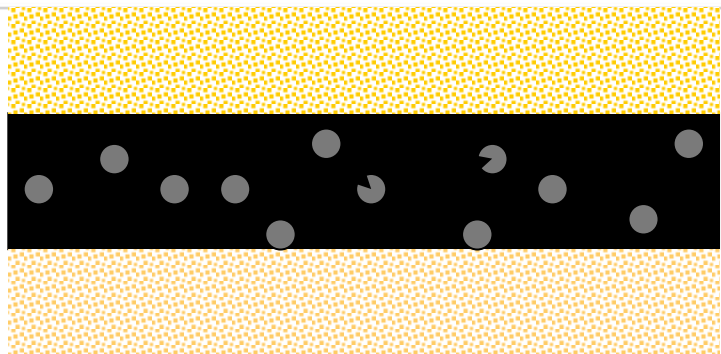
$$D_e = D_K \frac{\varepsilon_p \sigma}{\tau}$$

σ - faktor stegnutosti (često ~ 1)

τ - faktor zakrivljenosti pora (2-5, iznimno 7)

ε_p – poroznost krutine (0,3-0,6)

Molekularna difuzija



$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left[\left(1/M_A \right) + \left(1/M_B \right) \right]}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$$

Chapman - Ensky

$$D_e = D_{AB} \frac{\varepsilon_p \sigma}{\tau}$$

tri slučaja

- za reakcije u tekućoj fazi na svim poroznim katalizatorima
- za reakcije u plinskoj fazi kod visokih tlakova na svim katalizatorima
- za sve reakcije u plinskoj fazi na niskim tlakovima, ako se rabe katalizatori čiji je srednji polumjer pora $5 \cdot 10^{-7}$ m, budući je kod tih uvjeta srednji slobodni put između dva energetske povoljna molekularna sudara $1 \cdot 10^{-7}$ m

U nedostatku eksperimentalnih podataka postoje mnogi empirijski izrazi pomoću kojih je moguće izračunati molekularni koeficijent difuzije.

Statterfield i Bird_



Arnold – D_{AB} za binarnu plinsku smjesu

$$D_{AB} = \frac{0,00837 T^{5/2} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}}{p \left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3} \right)^2 (T + C_{A+B})}$$

T - temperatura,
 M_A, M_B - molne mase plinova A i B
 v_A, v_B - volumeni plinova
 p - ukupni tlak
 C_{A+B} Sutherlandova konstanta

$$C_{A+B} = 1,47 \varphi (T_{Av} - T_{Bv})^{0,5}$$

T_{Av} i T_{Bv} - temp. vrenja
 plinova A i B

$$\varphi = 8 \frac{(v_A v_B)^{0,5}}{v_A + v_B}$$

D_{AB} – za plinove u kapljevini

$$D_{AB} = \frac{8,210^{-12}}{\mu v_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3v_B}{v_A} \right)^{2/3} \right]$$

μ - dinamička viskoznost kapljevine



Stokes-Einstein - D_{AB} za velike molekule

$$D_{AB} = \frac{1,05 \cdot 10^{-9} T}{\mu v^{1/3}}$$

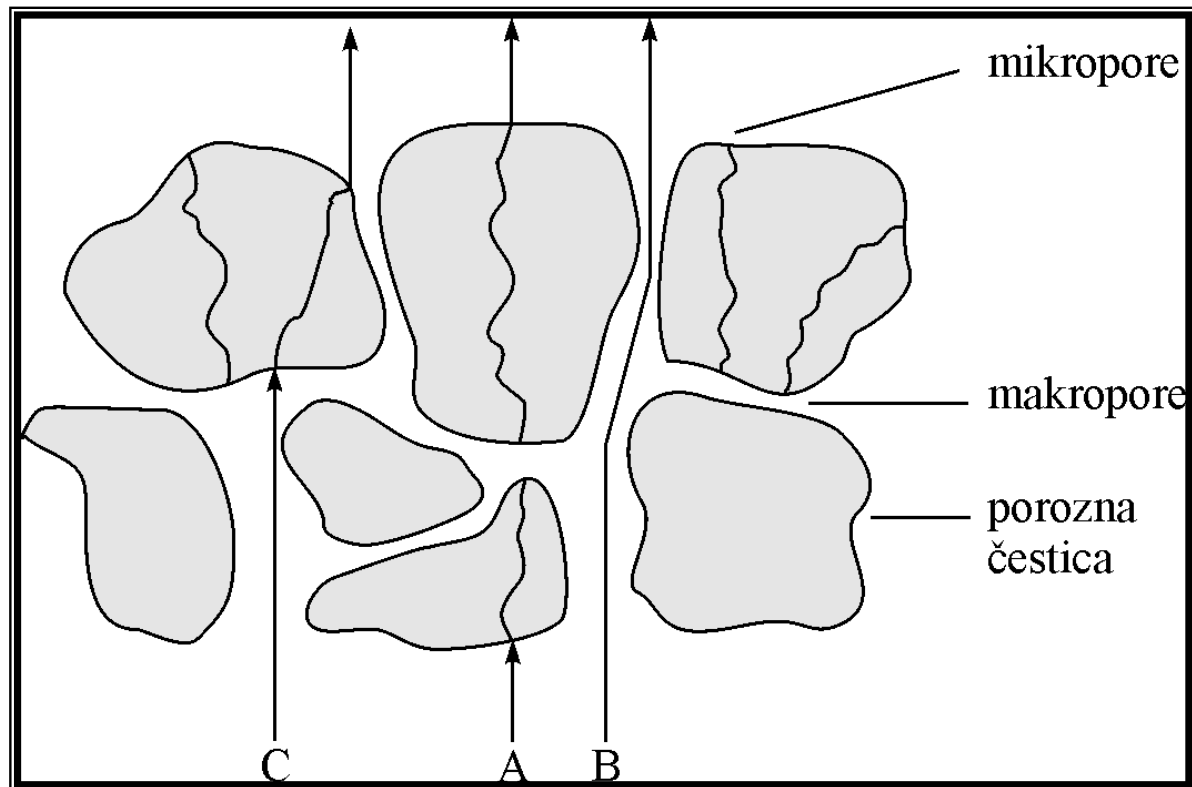


Wilke i Chang - D_{AB} za razrijeđene otopine

$$D_{AB} = 7,410^{-8} \frac{(\chi M)^{1/2} T}{\mu v^{0,6}}$$

χ parametar koji uzima u obzir molekularnu asocijaciju neke tvari u otapalu

Polidisperzni sustavi



Struktura poroznog zrna katalizatora

Wheeler

$$D = D_{AB} \left(1 - e^{-D_K / D_{AB}} \right)$$

Bosanquet

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}}$$

kombinirana
difuzija-
doprinos D_K i D_{AB}

$$D_e = D \frac{\varepsilon_p \sigma}{\tau}$$

Unutarfazna značajka djelotvornosti, η_u

Thiele, SAD

Zeldowitch, Rusija

Damköhler, Njemačka

$$\eta_u = \frac{r_{A, \text{sa dif.}}}{r_{A, \text{bez dif.}}} = \frac{\text{opažena brzina reakcije}}{\text{brzina reakcije u kinetičkom području}}$$

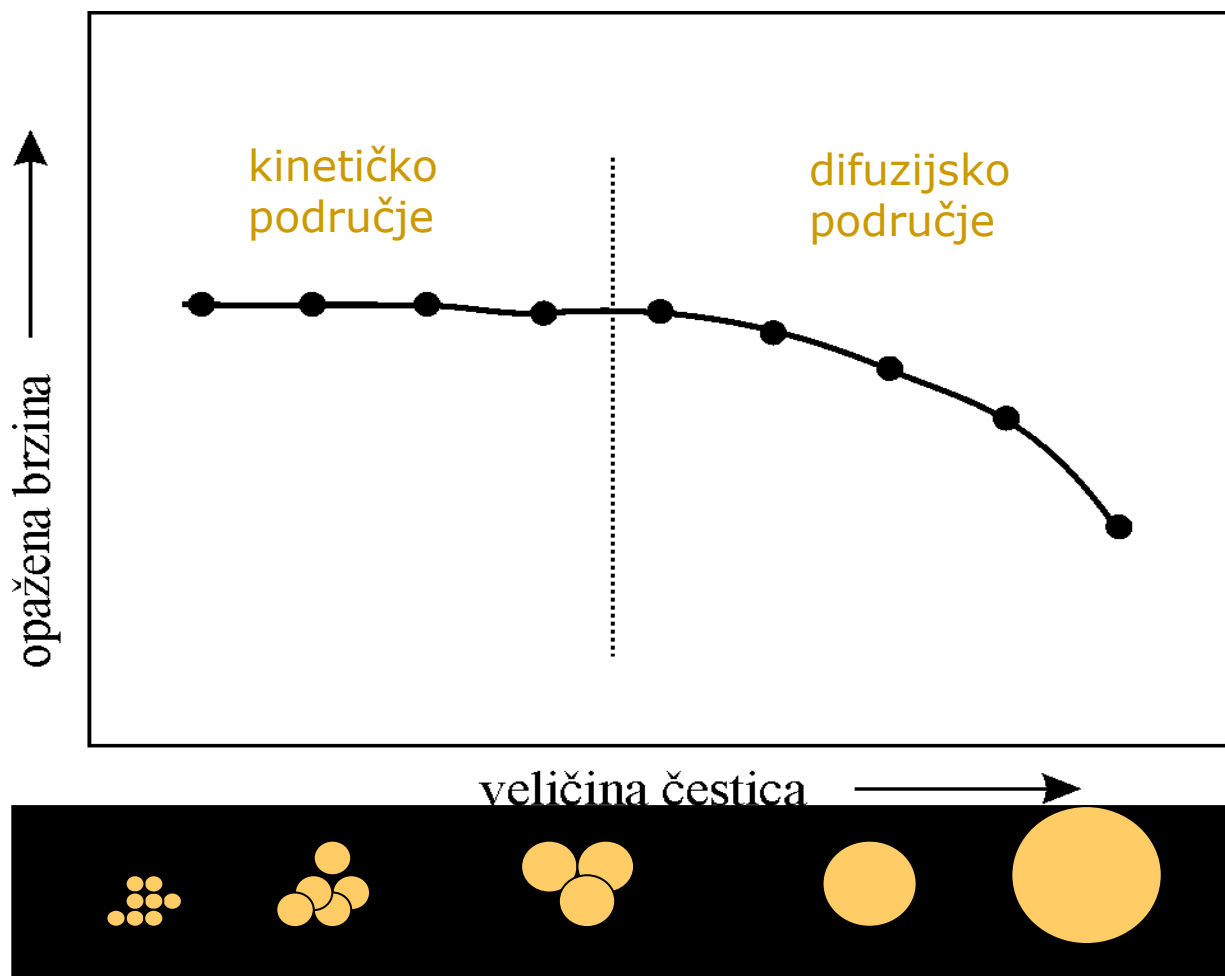


$$r_{A, \text{op}} = \eta_u r_{A, s} = \eta_u k c_{A, s}$$

za reakciju 1. reda

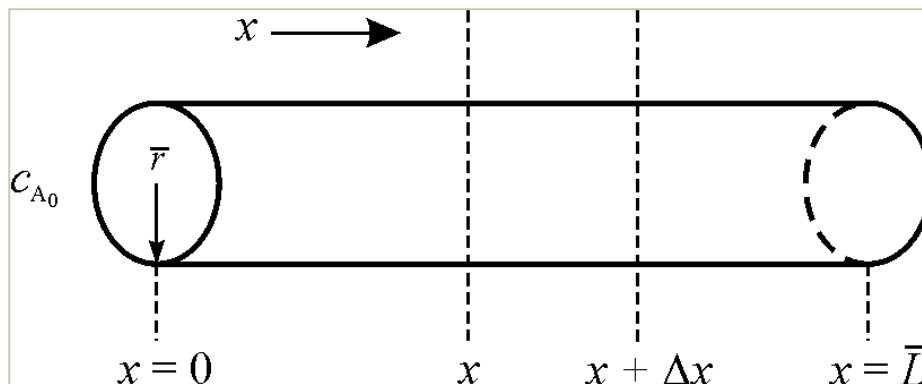
Teorijsko izračunavanje η_u : D_e , k_{kin} , oblik zrna katalizatora

eksperimentalno određivanje



Model idealne pore omeđene plaštem valjka – teorijsko izračunavanje

- izotermni uvjeti
- stac. stanje
- reakcija 1. reda



bilanca tvari za elementarni dio pore

ulaz tvari = izlaz tvari + nestajanje tvari uslijed kem. reakcije

$$-r_p^2 \pi D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_x = -r_p^2 \pi D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{x+\Delta x} + 2\bar{r}_p \pi \Delta x k_s c_A$$

Preuređenjem

$$\frac{\left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_x}{\Delta x} - \frac{2k_s}{r_p D} c_A = 0$$

nalaženjem granične vrijednosti
kada Δx teži nuli



$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{D r_p} c_A = 0$$

A)

$$(k, \text{min}^{-1})(\text{volumen}, \text{m}^3) = (k_m, \text{m}^3 \text{h}^{-1} \text{kg}^{-1})(\text{masa kat.}, \text{kg}) = \\ = (k_s, \text{m h}^{-1})(\text{površina kat.}, \text{m}^2)$$

*međuzavisnost
konstanti brzina*

odnosno, $k V = k_m M = k_s S$

za poru u obliku valjka

$$k = k_s \left(\frac{\text{površina}}{\text{volumen}} \right) = k_s \left(\frac{2 \pi \bar{r}_p L}{r_p^2 \pi L} \right) = \left(\frac{2 k_s}{r_p} \right)$$

$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} - \frac{k}{D} c_A = 0$$

izraz **A)** u volumnim jedinicama

$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} - \frac{k}{D} c_A = 0$$

rubni uvjeti

$$c_A = c_{A0} \quad \text{kod} \quad x=0$$

$$dc_A/dx=0 \quad \text{kod} \quad x=L$$

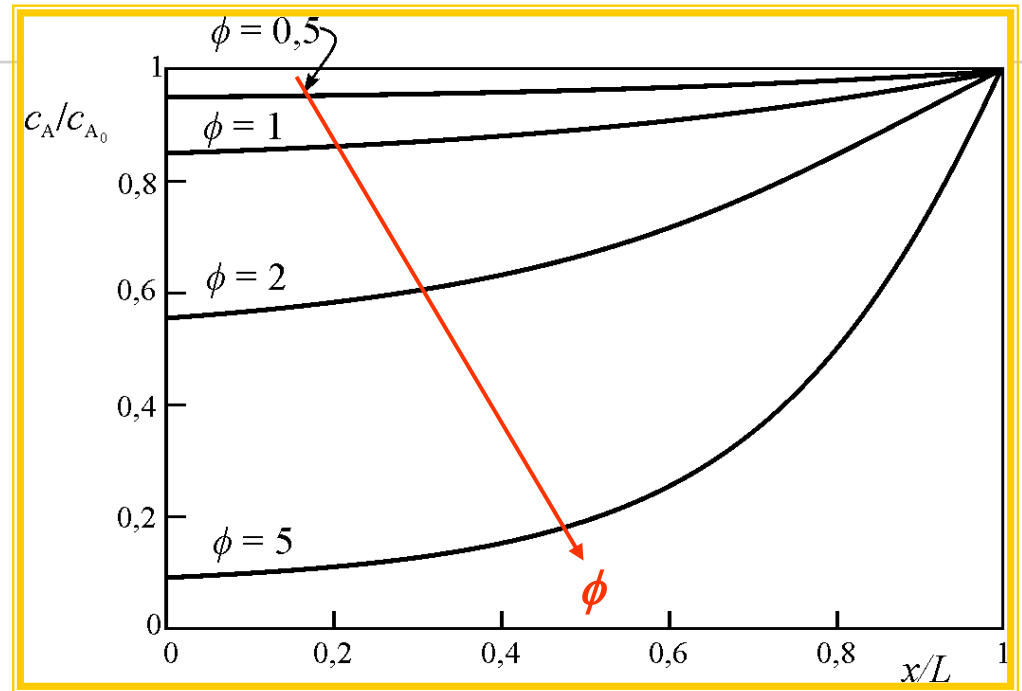
$$c_A = \frac{c_{A0} \cosh\left[\phi\left(1 - \frac{x}{L}\right)\right]}{\cosh\phi}$$

*

ϕ -Thieleova značajka

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D}} = L \sqrt{\frac{2k_s}{r_p D}}$$

za reakciju 1. reda



Pad koncentracije reaktanta A u pori katalizatora za različite vrijednosti Thieleove značajke

- stacionarno stanje: brzina nestajanja reaktanta A jednaka je brzini difuzije reaktanta A u poru, tj.

- kad bi brzina difuzije bila mnogo veća od brzine kemijske reakcije, brzina reakcije u poru je dana izrazom

$$r_{A,op} = -r_p^2 \pi D \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0}$$

$$r_{A,ideal} = 2 r_p \pi L k c_{A0}$$

diferenciranjem * po x, kod x=0 dobivamo

$$\left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{\phi c_{A0}}{L} \frac{\sinh \phi}{\cosh \phi} = -\frac{c_{A0} \phi}{L} \operatorname{tgh} \phi$$

$$r_{A,op} = \frac{r_p^2 \pi D c_{A0}}{L} \phi \operatorname{tgh} \phi$$

brzina reakcije u poru zadane geometrije

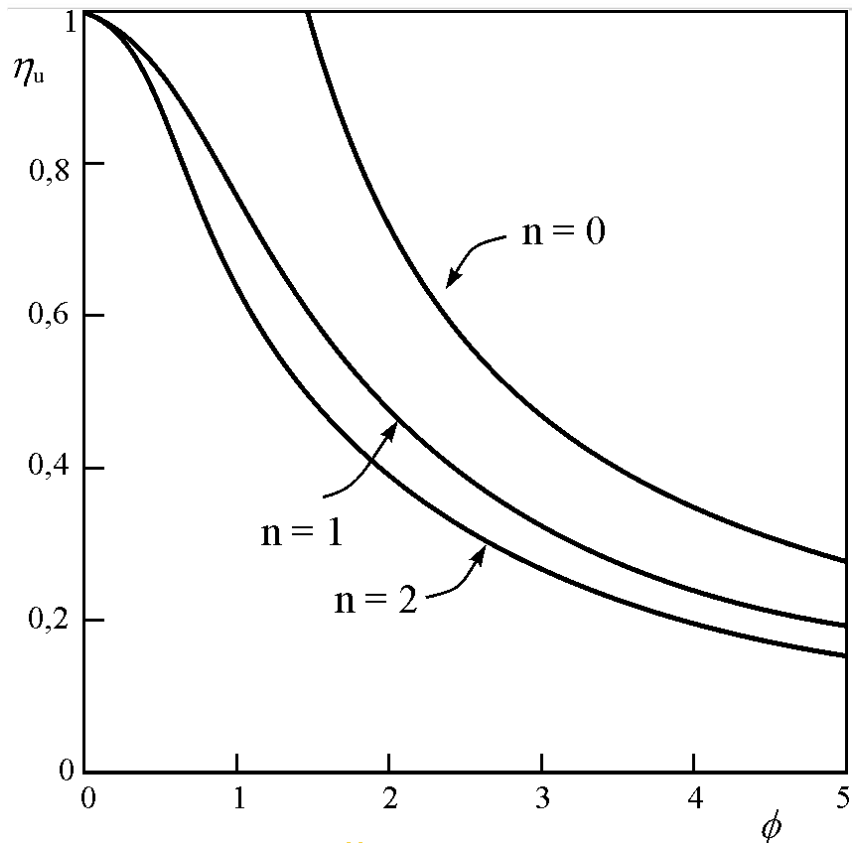
dijeljenjem

$$\eta_u = \frac{r_{A,opaž.}}{r_{A,kin.}}$$

$$\eta_u = \frac{r_{A,op}}{r_A} = \left(\frac{\bar{r}_p D}{2 L^2 k} \right) \phi \operatorname{tgh} \phi = \frac{\operatorname{tgh} \phi}{\phi}$$

$$\eta_u = f(\phi)$$

Aproksimacija za porozna zrna katalizatora različitih oblika



Ovisnost značajke djelotvornosti o Thieleovoj značajki za reakcije različitih redova koje se zbivaju u idealnoj pori

- D (D_{AB} ili D_K) zamijeniti s D_e
- za zrna katalizatora različitih oblika treba koristiti odgovarajuće karakteristične dužine L .
 - ravna pločica bez učinka krajeva, $L = \text{polovina širine}$
 - zrno u obliku valjka, $L = d_K/2$
 - zrno u obliku kugle, $L = d_K/3$
 - zrno nepravilnog oblika,

$L = \text{volumen zrna} / \text{vanjska površina} = (V_K/S_K)$

$$\phi_p = \frac{V_K}{S_K} \sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

$$\eta_u = \frac{\tanh \phi}{\phi}$$

za velike vrijednosti Thieleove značajke,
 $\phi > 3$

$$\eta_u = \frac{1}{\phi}$$

n=1

zrno katalizatora
 u obliku kvadra

za reakcije n-tog reda:

$$r_A = k c_A^n \eta_u = k c_A^n \frac{1}{\phi} = \sqrt{\frac{2}{n+1} \frac{k D_e}{L^2}} c_A^{\frac{n+1}{2}}$$

Maskiranje kinetike – red reakcije, n

Proces u kojem se u kinet. podr. odigrava reakcija n-tog reda	U slučaju otpora prijenosu tvari ponaša se kao proces (n+1)/2 reda
0	0,5
1	1
2	1,5
3	2

$$r_A = k c_A^n \eta_u = k c_A^n \frac{1}{\phi} = \sqrt{\frac{2}{n+1} \frac{k D_e}{L^2}} c_A^{\frac{n+1}{2}}$$

k_{op} -logaritmiranjem i diferenciranjem po temperaturi

$$\frac{d(\ln k_{op})}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\ln k)}{dT} + \frac{d(\ln D_e)}{dT} \right]$$

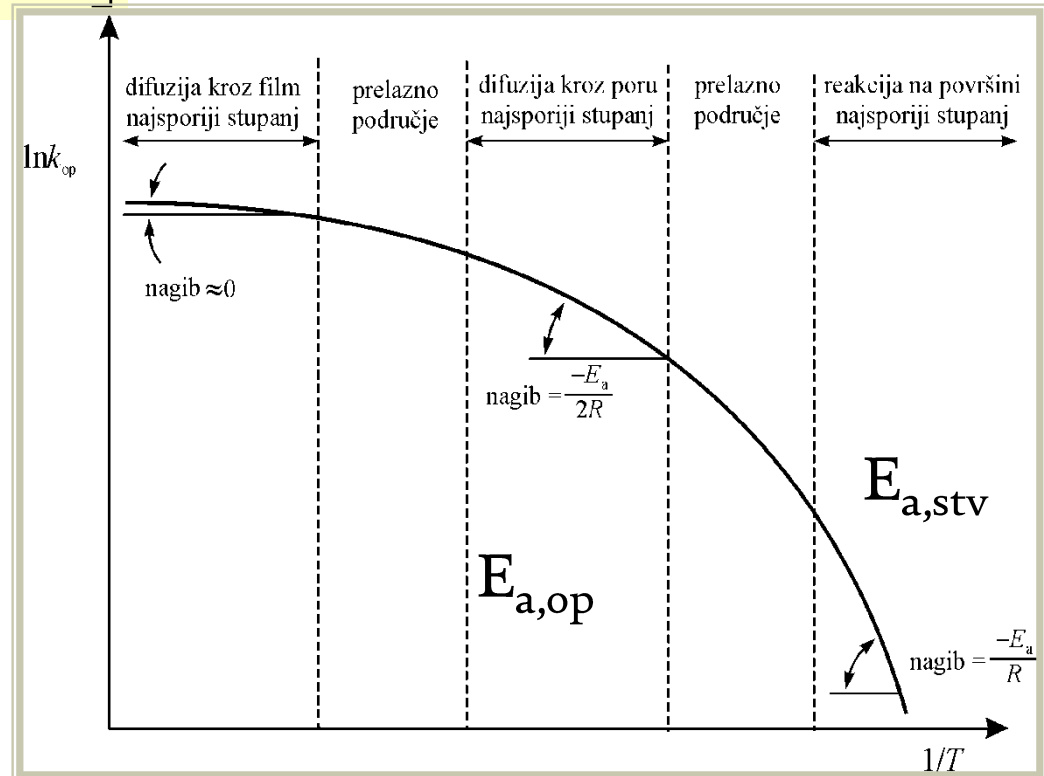
$$k = k_0 e^{-E_{a,stv} / RT}$$

$$D_e = D_{e0} e^{-E_{a,dif} / RT}$$

$$E_{a,op} = \frac{E_{a,stv} + E_{a,dif}}{2}$$

$$E_{a,op} = \frac{E_{a,stv}}{2}$$

Maskiranje kinetike, E_a

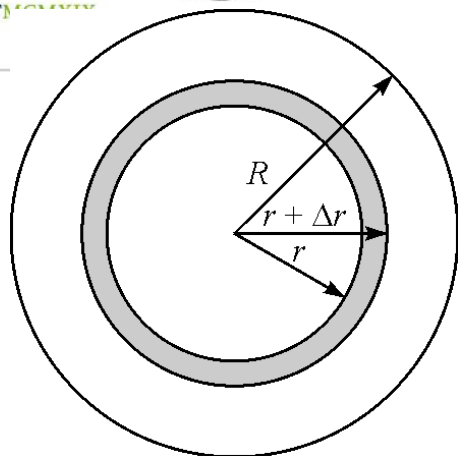




FKIT



• Model idealnog zrna katalizatora omeđenog plohom kugle



A → B

$$r_A = k c_A$$

bilanca tvari za isječak Δr omeđen ploham a $4r^2\pi$ i $4(r + \Delta r)^2\pi$

$$4r^2 \pi D_e \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r+\Delta r} - 4r^2 \pi D_e \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_r = (4r^2 \pi \Delta r) k c_A$$

$$\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} = \frac{k}{D_e} c_A$$

rubni uvjeti

$$c_A = c_{A0} \quad \text{kod} \quad r = R$$

$$\frac{dc_A}{dr} = 0 \quad \text{kod} \quad r = 0$$

$$\eta_u = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\text{tgh } \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

$$C_A = C_{A0} \frac{r}{R} \frac{\sinh(\phi \frac{r}{R})}{\sinh \phi}$$

$$\phi = R \sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

koncentracijski profil reaktanta A u kuglastoj čestici katalizatora

$$\eta_u = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

$$\phi \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow 1$$

$$\phi \rightarrow \infty \Rightarrow$$

$$\eta_u = \frac{3}{\phi} \text{ (zrno u obliku kugle)}$$

$$\eta_u = \frac{2}{\phi} \text{ (zrno u obliku valjka)}$$

$$\eta_u = \frac{1}{\phi} \text{ (zrno u obliku kvadra)}$$

- Smanjenjem polumjera zrna, R ili konstante brzine, k odnosno s povećanjem $D_e \Rightarrow$ raste značajka djelotvornosti, η_u
- Najdjelotvorniji je katalizator koji ima najmanji promjer zrna,
- η_u jako aktivnog katalizatora će biti mala, a slabo aktivnog jako velika,
- Nužan je kompromis kod izbora omjera $\eta_u/d_k \Rightarrow$ **uz manje čestice katalizatora veća je η_u , ali raste pad tlaka kroz katalitički sloj!**

$$\eta_{u,op} = \frac{\sqrt{2}}{L r_A(c_{As})} \left[\int_{c_{Ao}}^{c_{As}} D_e(c') r_A(c') dc' \right]^{1/2}$$

za bilo koju geometriju zrna,
bilo koju difuzivnost i reakciju

U slučaju velikog otpora prijenosu tvari ($\phi > 3$, $\phi \rightarrow \infty$) vrlo malo reaktanta A će difundirati do centra zrna. Međutim, molekule reaktanta koje budu difundirale, bit će u ravnoteži u slučaju povratnih reakcija, te nula u slučaju nepovratnih. Tada **"opću značajku djelotvornosti"** možemo napisati u obliku:

bez obzira na geometriju

$$\eta_{u,op} \approx \frac{\sqrt{2}}{L r_A(c_{As})} \left[\int_{c_{Arav}}^{c_{As}} D_e(c') r_A(c') dc' \right]^{1/2} \equiv \frac{1}{\phi_p}$$

$$\phi_p = \frac{V_k}{S_k} \sqrt{\frac{\frac{n+1}{2} k C_A^{n-1}}{D_e}}$$

opća Thieleova značajka

$$c_{A,rav} = \frac{c_{i,s}}{1 + K}$$

K - konstanta ravnoteže

$c_{i,s}$ - zbroj konc. reaktanta i produkta na vanjskoj površini zrna katalizatora

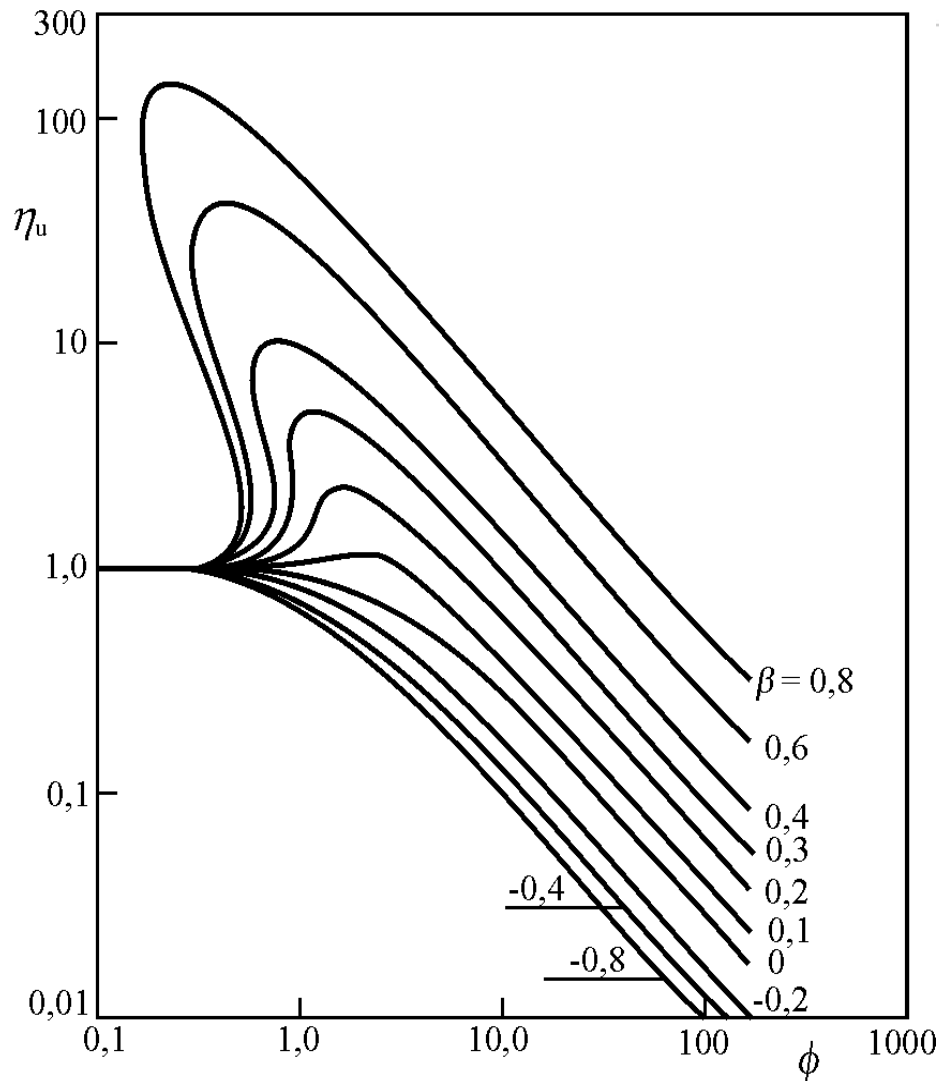


FKITMCMXIX



Toplinski učinci tijekom procesa u neizotermnim uvjetima rada

$\eta = f$ (Thielove, Praterove i Arrheniusove značajke)



Thielova značajka

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D}} = L \sqrt{\frac{2k_s}{r_p D}}$$

Praterova značajka

$$\beta_u = \frac{(-\Delta H_r) D_e c_{A,s}}{\lambda_e T_s} = \frac{\Delta T_{\max}}{T_s}$$

λ_e prosječna topl. vodljivost krutine

Arrheniusova značajka

$$\gamma = \frac{E_a}{R_g T_0}$$

omjer stvarne energije aktivacije, E_a i temperature u glavnoj masi fluida

$$\beta_m = \frac{(-\Delta H_r) k_g c_{A,f}}{h T_f} = \frac{\Delta T_{\max}}{T_f}$$



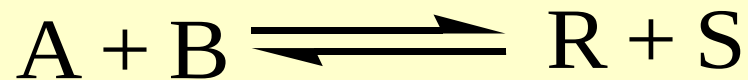
Otpor površinskoj reakciji

- **reakcija se provodi na površini katalizatora u tri uzastopna koraka**

- 1. Molekula reaktanta se adsorbira na aktivnim centrima površine**
- 2. Adsorbirana molekula zatim reagira s drugim reaktantom koji je adsorbiran na susjednom aktivnom centru katalizatora (mehanizam na dva centra - Langmuir - Hinshelwoodov mehanizam) ili dolazi iz plinske faze (mehanizam na jednom centru - Eley - Ridealov mehanizam) ili se jednostavno razlaže, dok je vezana za aktivni centar (također mehanizam na jednom centru).**
- 3. Produkt reakcije se desorbira s aktivnog centra površine, čime se aktivni centri oslobađaju za daljnje katalitičko djelovanje**

$$\text{brzina reakcije} = \frac{(\text{kinetički član}) (\text{pogonska sila})}{(\text{član otpora})^n}$$

- ➡ **kinetički član: k , K_{rav} a u nekim slučajevima i K_{ad}**
- ➡ **pogonska sila: p_i ili c_i u plinskoj fazi sudionika reakcije**
- ➡ **član otpora: usporeenje reakcije uslijed adsorpcije svih sudionika reakcije (uključujući inertne tvari i otrove ako su prisutni u reaktoru)**
- ➡ **n : broju katalitičkih centara koji sudjeluju u reakciji.**



u prisutnosti
inertne tvari I

Najsporiji stupanj

adsorpcija →

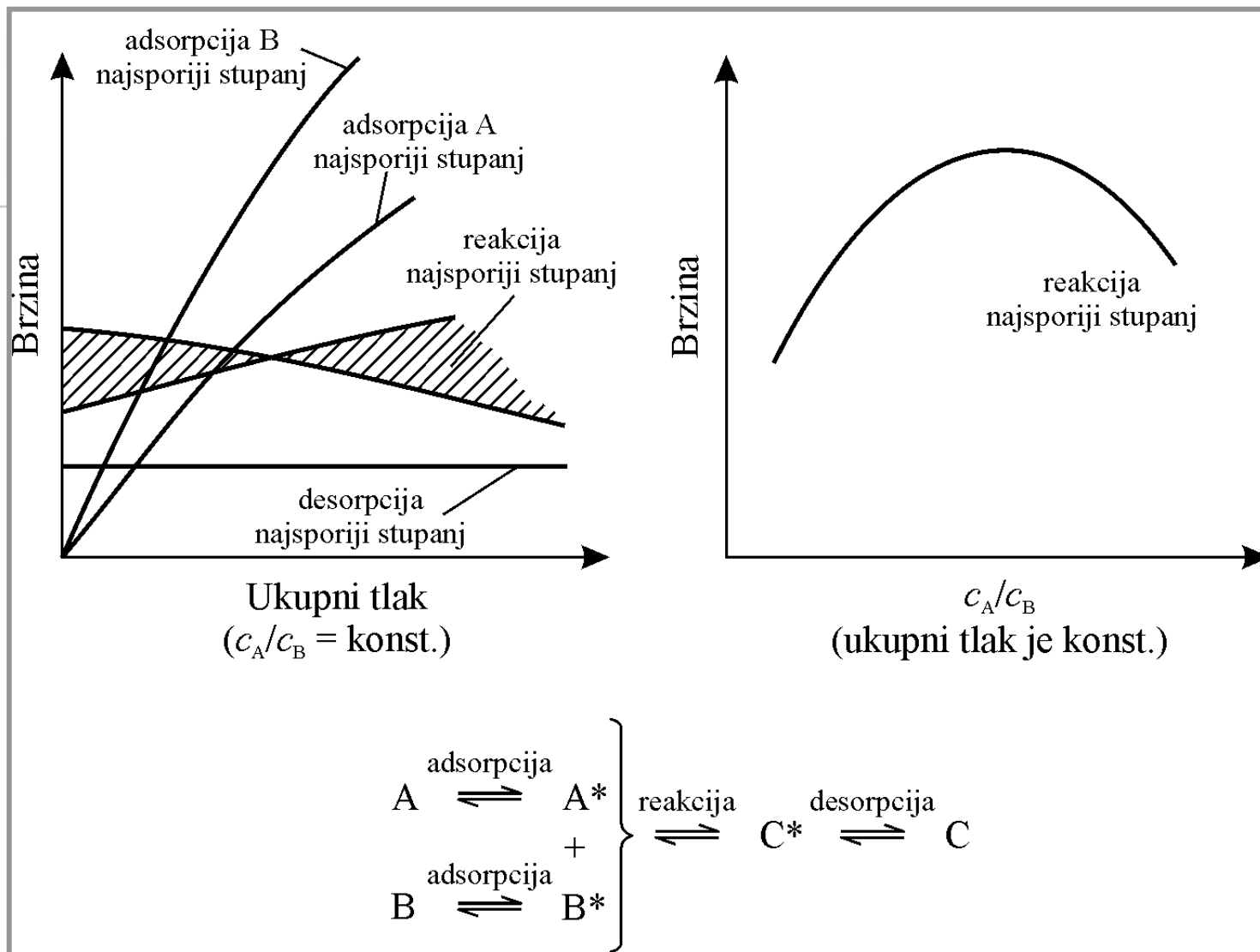
$$r_A = \frac{\overset{\text{kinetički član}}{k(p_A - p_R p_S / K p_B)}}{\underset{\text{pogonska sila}}{1 + K_A p_R p_S / K p_B + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I}}$$

površinska reakcija →

$$r_A = \frac{k(p_A p_B - p_R p_S / K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I)^2}$$

desorpcija →

$$r_A = \frac{k(p_A p_B / p_S - p_R / K)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K K_R p_A p_B / p_S + K_S p_S + K_I p_I}$$



Promjena brzine bimolekularne reakcije u ovisnosti o parcijalnom tlaku reaktanta A za stupnjeve reakcije koji upravljaju brzinom procesa