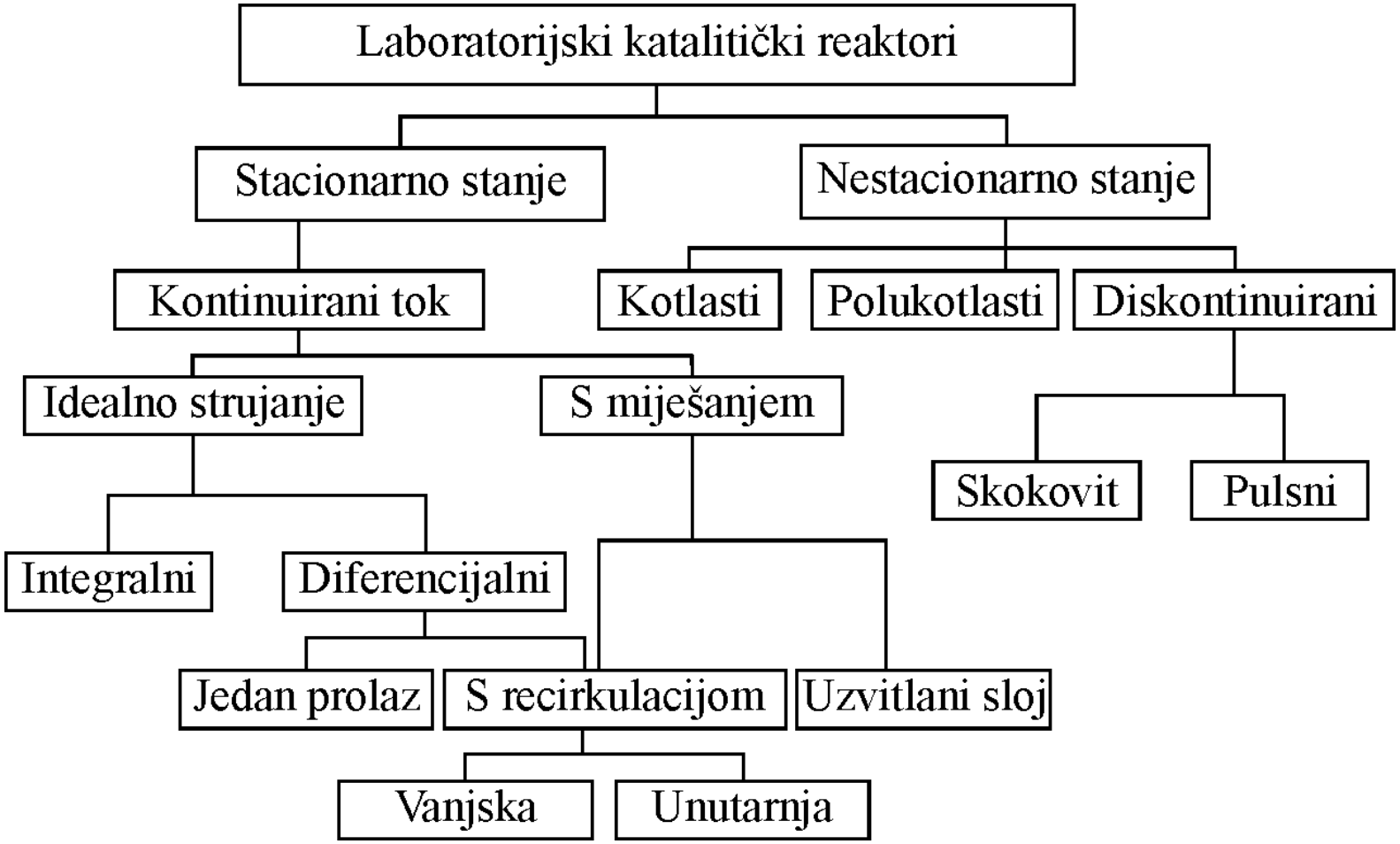
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

FKITMCMXIX



EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA BRZINE REAKCIJE

KATALIZA I KATALIZATORI


Laboratorijski katalitički reaktori
Stacionarno stanje
Nestacionarno stanje
Kontinuirani tok
Kotlasti
Polukotlasti
Diskontinuirani
Idealno strujanje
S miješanjem
Skokovit
Pulsni
Integralni
Diferencijalni
Jedan prolaz
S recirkulacijom
Uzvitlani sloj
Vanjska
Unutarnja

Eksperimentalni reaktori koji se koriste za određivanje stvarne brzine katalitičke reakcije (brzina reakcije na površini katalizatora) trebaju ispuniti slijedeće zahtjeve:

- Dobar kontakt između reaktanata i katalizatora
- Nepostojanje međufaznih i unutarfaznih koncentracijskih i temperaturnih gradijenata
- Jednostavan matematički opis reaktora (idealni reaktori)

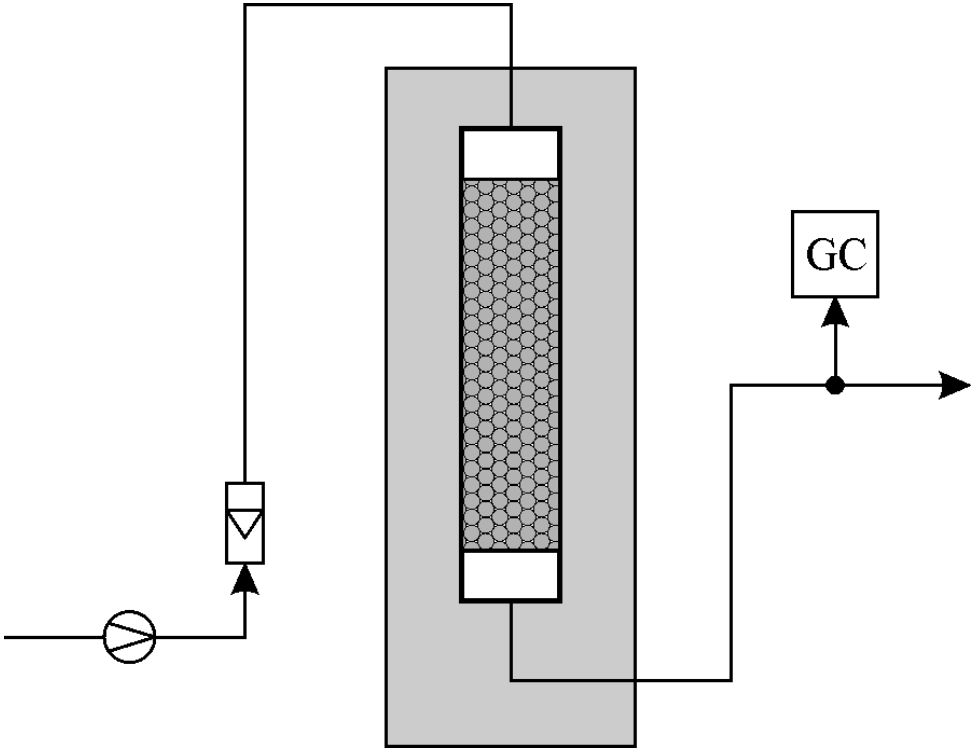
Integralni reaktor

- konc. reaktanta i r_A mijenjaju se po dužini reaktora

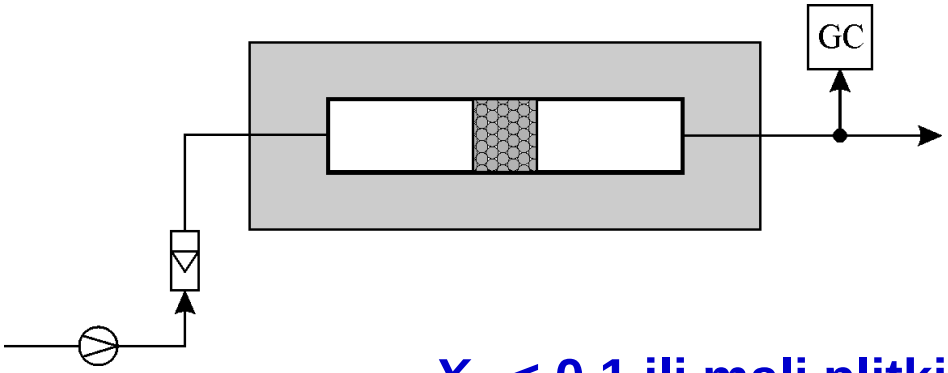
- samo za najjednostavnije sustave se može odrediti kinetički izraz iz matematičkog modela reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{Ao}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

diferencijalna **ili** ***integralna metoda analize***



Diferencijalni reaktor



X_A < 0,1 ili mali plitki reaktori

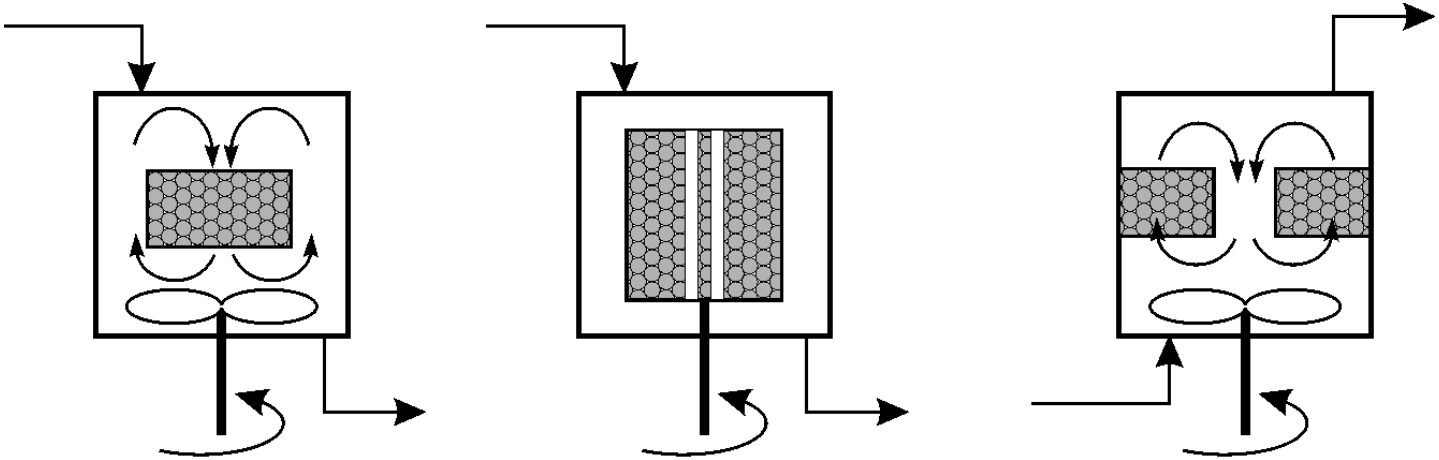
- za spore reakcije reaktor može biti i velik
- za reakcije nultog reda mogu dozvoliti i značajne promjene koncentracije.

$$\tau' = \frac{m}{F_{Ao}} = \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,izl}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{(-r_A)_{sred.}} \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,iz}} dX_A = \frac{X_{A,iz} - X_{A,uz}}{(-r_A)_{sred.}}$$

$$(-r_A)_{sred.} = \frac{F_{Ao}(X_{A,iz} - X_{A,ul})}{m} = \frac{F_{A,ul} - F_{A,iz}}{m}$$

Protočni kotlasti reaktor

grupa bezgradijentnih reaktora



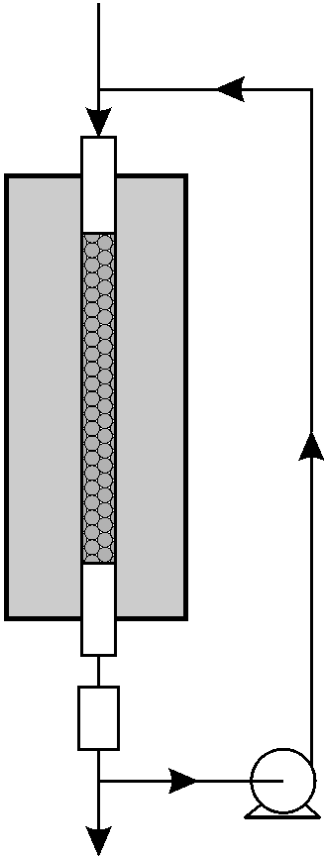
Različite izvedbe PKR reaktora

a) Perlmutterov tip, **b) Carberryev tip** **c) Bertyev tip**

$$\tau' = \frac{m}{F_{A0}} = \frac{X_{A,iz}}{r_{A,iz}} \quad \Rightarrow \quad r_{A,iz} = \frac{F_{A0}\ X_{A,iz}}{m}$$

Bezgradijentnost reaktora ⇒ intenzivnim rotiranjem košarice s katalizatorom (b) ili potiskivanjem reakc. smjese kroz nepokretni sloj katalizatora pomoću propelera s velikim brojem okretaja (a i c)

Reaktor s povratnim tokom (recirkulacijom)



- veliki O_R (10 - 25) $\Rightarrow$ sustav istovjetan PKR reaktoru

- mali O_R $\Rightarrow$ provjera kinetičkog izraza svodi se na integriranje izvedbene jednadžbe reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{Ao}} = (O_R + 1) \int_{(O_R / O_R + 1) X_A}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$$

Uspoređujući reaktore koji se koriste za kinetička istraživanja može se zaključiti da

- **pojava temperaturnih razlika u integralnom reaktoru** (unatoč grijanja ili hlađenja uzduž reakcijskog puta) može u potpunosti obezvrijediti kinetička mjerenja; u tom pogledu najpogodniji je **PKR reaktor s košaricom, tj. Carberryev tip PKR reaktora**

- s obzirom da **diferencijalni reaktor i PKR reaktor** daju izravno brzinu reakcije pogodniji su **za analizu kompleksnih sustava**, od integralnog reaktora

- **za male konverzije** koje se postižu **u diferencijalnom reaktoru** potrebna su **precizna mjerenja sastava fluida** za razliku od ostalih tipova reaktora

- u ovisnosti o veličini omjera recirkulacije, reaktor s recirkulacijom može imati loše osobine integralnog reaktora (malo O_R) ili dobre osobine PKR reaktora (veliko O_R); da bi se eventualni toplinski efekti sveli na najmanju mjeru, bolje je katalizator raspodijeliti duž cijelog cirkulacijskog toka, nego ga koncentrirati na jednom mjestu, kao što je to slučaj kod kotlastog reaktora s recirkulacijom kod kojeg je katalizator smješten izvan reaktora

- kod ispitivanja utjecaja prijenosa tvari i topline, integralni reaktor najbolje oponaša rad industrijskog reaktora, jer mu je najsličniji; s druge strane, reaktor s recirkulacijom i PKR reaktor su pogodniji za ispitivanje graničnih efekata prijenosa tvari i topline, izbjegavanja režima kod kojih takvi utjecaji dolaze do izražaja, te za proučavanje kinetike reakcija neometanih fenomenima prijenosa

- zbog lakoće kojom se interpretiraju rezultati dobiveni u PKR reaktoru, isti je najpodesniji za proučavanje kinetike heterogeno-katalitičkih reakcija.

Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu utjecaja prijenosa tvari i topline na $r_{A,\,uk}$

- kod svih se kriterija pretpostavlja da je površinska reakcija najsporiji proces, odnosno da je brzina reakcije određena u kinetičkom području, ako je zadovoljen izraz

$$\frac{\text{brzina}_{\text{opažena}}}{\text{brzina}_{\text{idealna}}} = 1 \pm 0{,}05$$

• međufazni i/ili unutarfazni otpori prijenosu tvari i/ili topline ne utječu na ukupnu brzinu reakcije, ako razlika između opažene i idealne brzine nije veća od 5%.

Međufazni gradijenti

koeficijente prijenosa tvari i topline mogu se izračunati pomoću različitih korelacija koje ih povezuju s bezdimenzijskim značajkama koje karakteriziraju hidrodinamičke uvjete u reaktoru

Prijenos tvari	Prijenos topline	Područje primjenljivosti
Nepokretni sloj katalizatora		
$Sh = \frac{k_f \, d_K}{D_{if}}$	$Nu = \frac{h \, d_K}{\lambda_f}$	$Re = \frac{\rho_f \, u \, d_K}{\mu_f}$
$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \, D_{if}}$	$Pr = \frac{\mu_f \, c'_{pf}}{\lambda_f}$	
Plin		
$Sh = \frac{0{,}357}{\varepsilon_b} Re^{0{,}641} \, Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{0{,}428}{\varepsilon_b} Re^{0{,}641} \, Pr^{1/3}$	$3 \lhd Re \lhd 2000$
$Sh \approx 0{,}07 \, Re$	$Nu \approx 0{,}07 \, Re$	$0{,}1 \lhd Re \lhd 10$
Kapljevina		
$Sh = \frac{0{,}250}{\varepsilon_b} Re^{0{,}69} \, Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{0{,}300}{\varepsilon_b} Re^{0{,}69} \, Pr^{1/3}$	$55 \lhd Re \lhd 1500$
$Sh = \frac{1{,}09}{\varepsilon_b} Re^{1/3} \, Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{1{,}31}{\varepsilon_b} Re^{1/3} \, Pr^{1/3}$	$0{,}0016 \lhd Re \lhd 55$

vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari, k_g ili k_f (za plinove) kreću se od 0,1 do 10 m s^{-1}, a koeficijenata prijenosa topline, h od 100 do 1000 J s^{-1} K^{-1} m^{-2}

Korelacija pomoću koje se može izračunati **koeficijent prijenosa tvari u suspenzijskom kotlastom reaktoru**

$$Sh = 2 + 0{,}4\, Re^{1/4}\, Sc^{1/3}$$

$$Re = \frac{N_p\, d_m^5\, N_o^3\, d_K^4\, \rho_f^3}{\mu_f^3\, V_l}$$

- uobičajena vrijednost koef. prijenosa tvari u takvom sustavu iznosi $1 \cdot 10^{-3}$ m s^{-1}
- uobičajena vrijednosti koef. prijenosa topline kreću se oko 10^4 J s^{-1} m^{-2} K^{-1}

Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu međufaznih gradijenata

Eksperimentalni kriteriji - izraz za brzinu reakcije nije poznat

1. Međufazni prijenos tvari

   (T =konst. , n = 1)

$$\frac{\eta\, k_{op}}{k_g\, a} < 0{,}1$$

2. Međufazni prijenos tvari

   (T = konst., $n \neq 1$)

$$\frac{d_K\ r_{A,op}}{k_g\, c_{A0}} \lhd \frac{0{,}15}{n}$$

3. Međufazni prijenos topline

   (c_A = konst. , n = 1)

$$Da = \frac{d_K\ (-\Delta H)\, r_{A,op}}{h\, T_0} \lhd 0{,}15\, \frac{RT_0}{E_a}$$

Teorijski kriteriji - izraz za brzinu reakcije je poznat

1. Međufazniprijenostvari

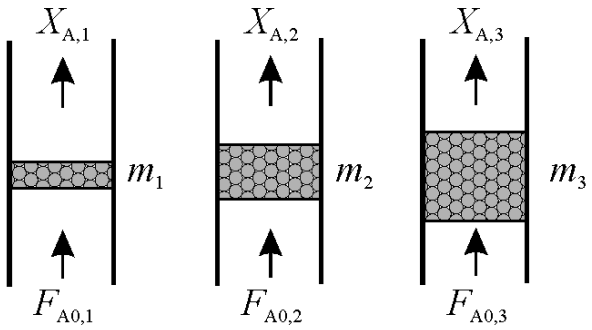
   (T = konst.)

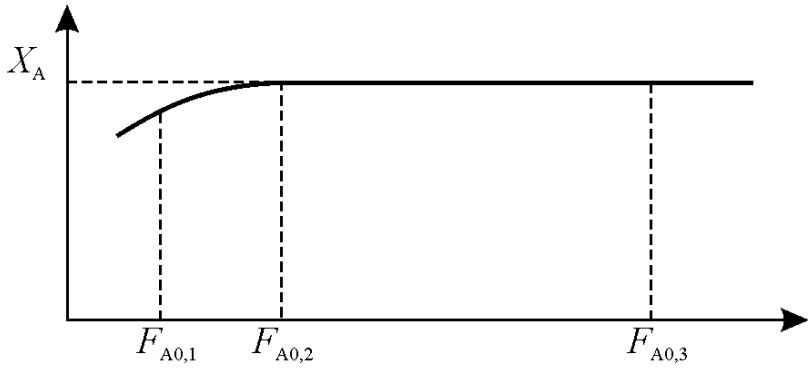
$$\frac{d_K\ r_{A,op}}{k_g} \frac{\left|\mathrm{d}r(c_A)/\mathrm{d}c_A\right|_{c_A=c_{A0}}}{r_A(c_A)} \lhd 0{,}15$$

Uz upotrebu kriterija preporuča se i eksperimentalna provjera utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije

Cijevni reaktor

$\tau' = m/F_{A0} = \text{konst.}$





Kotlasti reaktor

ovisnost X_A o broju okretaja mješalice

Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu unutarfaznih gradijenata

Eksperimentalni kriteriji - izraz za brzinu reakcije nije poznat

Unutarfazni prijenos tvari

(T =konst. , n = 1)

$$\frac{d_K^{\,2}\, r_{A,op}}{D_e\, c_{A,s}} < 0{,}1$$

Unutarfazni prijenos tvari

(T = konst.)

$$\frac{d_K^{\,2}\, r_{A,op}}{D_e\, c_{A,s}} \begin{cases} < 6 & \text{za } n=0 \\ < 0{,}6 & \text{za } n=1 \\ < 0{,}3 & \text{za } n=2 \end{cases}$$

Unutarfazni prijenos topline

(c_A = konst)

$$\frac{d_K^{\,2}\, (-\Delta H)\, r_{A,op}}{\lambda_e\, T_s} < \frac{RT_s}{E_a}$$

Unutarfazni prijenos tvari i topline

($n \neq 0$)

$$\frac{d_K^{\,2}\, r_{A,op}}{D_e\, c_{A,s}} < \left| \frac{1}{n - \lambda\, \beta} \right|$$

Teorijski kriteriji - izraz za brzinu reakcije je poznat

Uunutarfazni prijenos tvari

(T = konst.)

$$\frac{d_K\, r_{A,op}}{D_e} \frac{\left| \mathrm{d}r(c_A)/\mathrm{d}c_A \right|_{c_A = c_{A,s}}}{r_A(c_{A,s})} < 1$$

- **za dvije različite veličine zrna katalizatora pri zanemarivom otporu difuziji u pore vrijedi**

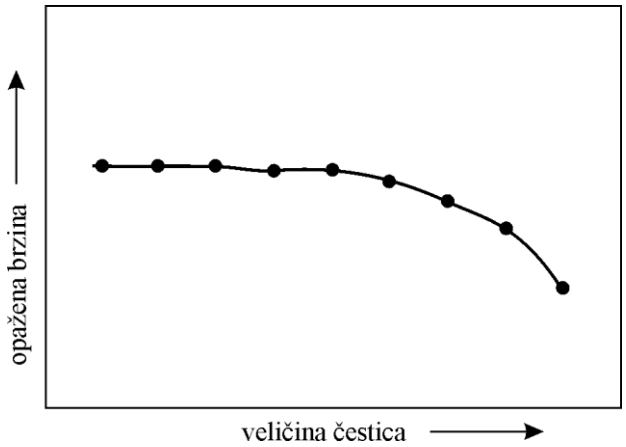
$$\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} = \frac{\eta_{u,1}}{\eta_{u,2}} = \frac{d_{K,1}}{d_{K,2}} = 1$$

⇒ r_A neovisna o veličini zrna

- **veliki otpor unutarfaznom prijenosu tvari**

$$\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} = \frac{\eta_{u,1}}{\eta_{u,2}} = \frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{d_{K,2}}{d_{K,1}}$$

⇒ r_A obrnuto proporcionalna veličini zrna

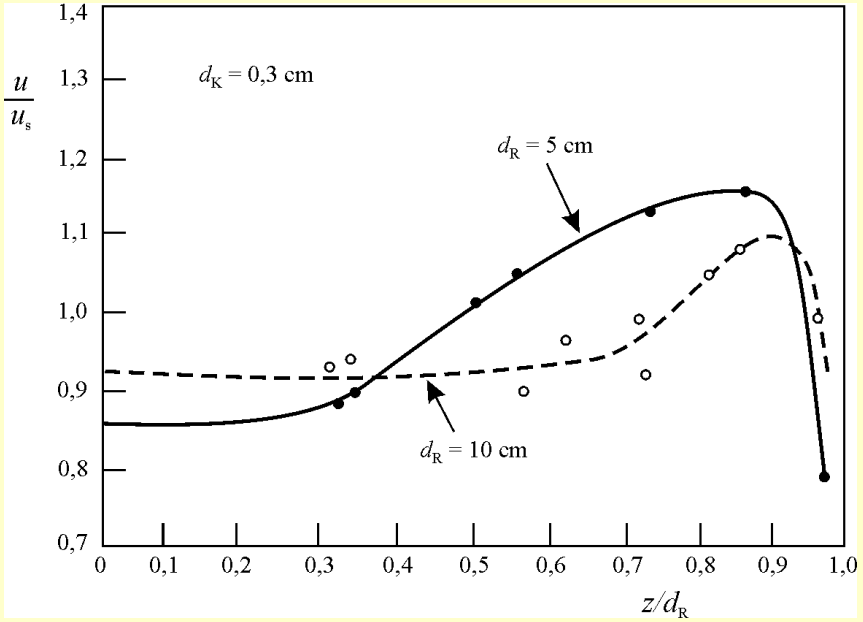


Reaktorski gradijenti

- integralni reaktor - odstupanje od idealnog strujanja dolazi do izražaja ako nisu zadovoljeni sljedeći zahtjevi koji vrijede za *Re* > 10

$$\frac{d_R}{d_K} > 10$$

dolazi do radijalne raspodjele protoka



$$\frac{L_K}{d_K} > 50$$

dolazi do aksijalne disperzije tvari kao posljedice molekularne difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja fluida

Mearsov kriterij

$$\frac{L_K}{d_K} > \frac{20\,n}{Pe_a} \ln X_A$$

- minimalna dužina kat. sloja potrebna da se izbjegne utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju X_A

Problem izotermnog rada integralnog reaktora (egz. reakc.)

$$\left|\frac{E_a}{R\,T_w}\,\frac{r_{A,op}(1-\varepsilon_b)(1-b)(-\Delta H)d_R^2}{\lambda_{b,e}\,T_w}\right|\left(\frac{1}{8}+\frac{1}{Bi_{h,w}}\,\frac{d_K}{d_R}\right) \lhd 0{,}05$$

Razrjeđenje kat. sloja inertnim materijalom, npr. s SiC (λ=40 J m^{-1} s^{-1} K^{-1})!

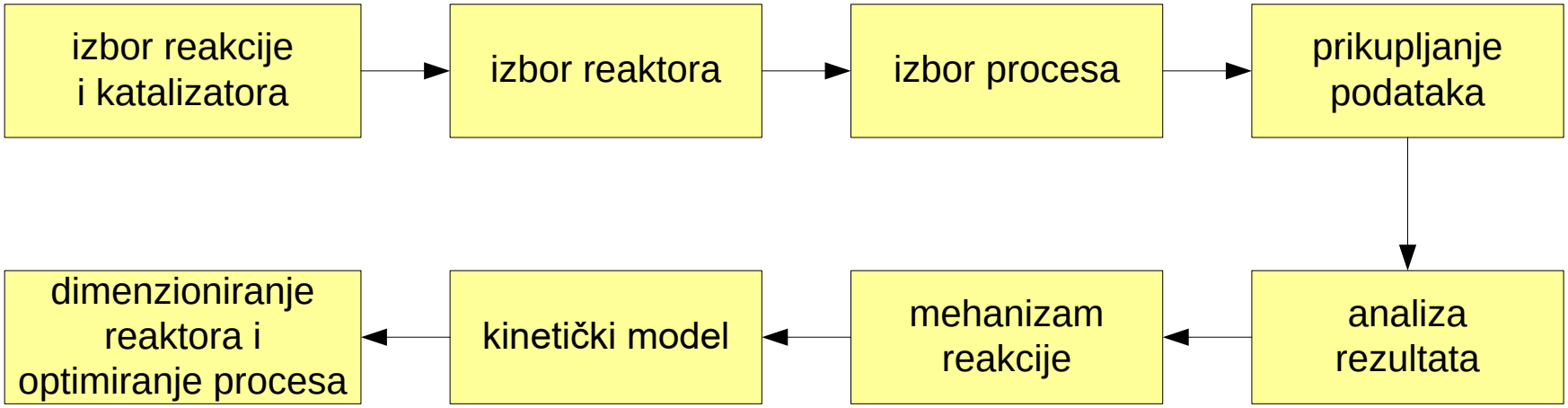
redoslijed važnosti različitih gradijenta pri provođenju reakcije u eksperimentalnom cijevnom reaktoru

$$grad(T)_{kat.sloj} > grad(T)_{međufazni} > grad(c)_{unutarfazni} > grad(T)_{unutarfazni} > grad(c)_{međufazni}$$

Razrjeđenjem kat. sloja inertnim materijalom postiže se:

- poboljšana toplinska vodljivost kat. sloja
- nastajanje topline u većem volumenu (manji gradijenti)
- poveća se površina izmjene topline sa stijenkom reaktora

Stupnjevi pri prikupljanju i analizi kinetičkih podataka



Analiza rezultata dobivenih u laboratorijskom reaktoru

- određivanje aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti
- određivanje utjecaja procesnih varijabli (T, p_i, c_i i sl.) na brzinu reakcije
- utjecaj homogene reakcije i provjera deaktivacije katalizatora
- procjena utjecaja međufazne i unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije
- određivanje kinetičkog modela i modela reaktora