



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



REAKTORI I BIOREAKTORI

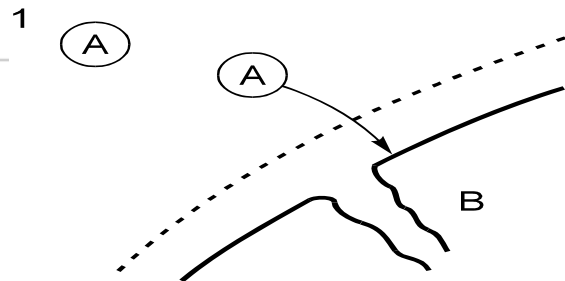
KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA

Vanja Kosar, izv. prof.

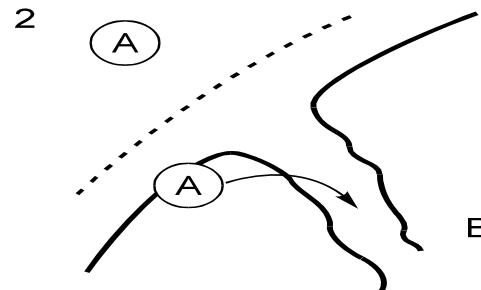
KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA

Sudjelujuće faze	Primjer reakcije
Plin – čvrsta tvar (nekatalitičke)	Gorenje uglja Prženje vapnenca
Plin – čvrsta tvar (katalitičke)	Sinteza amonijaka Oksidacija SO_2 u SO_3 Kreking nafte Dehidriranje etilbenzena
Tekućina – čvrsta tvar (nekatalitičke)	Otapanje rudača i metala Ionska izmjena
Tekućina – čvrsta tvar (katalitičke)	Esterifikacija butanola na ionskom izmjenjivaču Raspad vodikovog peroksida na mangan dioksidu
Plin - tekućina	Kloriranje benzena Sinteza natrijum amida Oksidacija etena u kapljevitoj fazi
Plin – tekućina – čvrsta tvar (katalizator)	Hidriranje jestivog ulja Hidrodesulfurizacija nafte

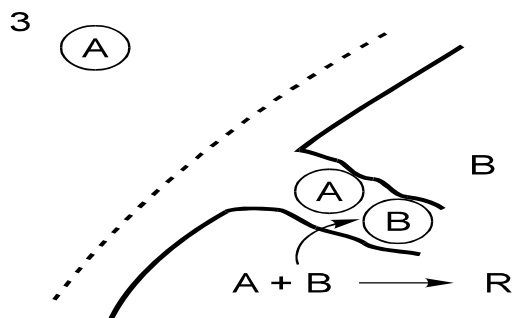
KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA



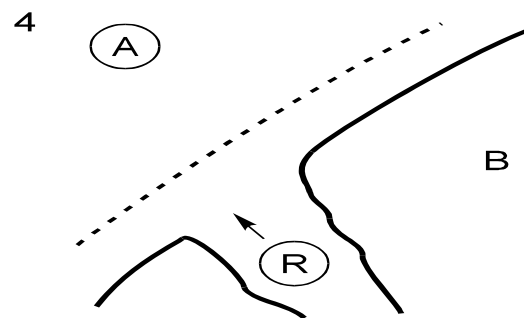
Međufazna difuzija



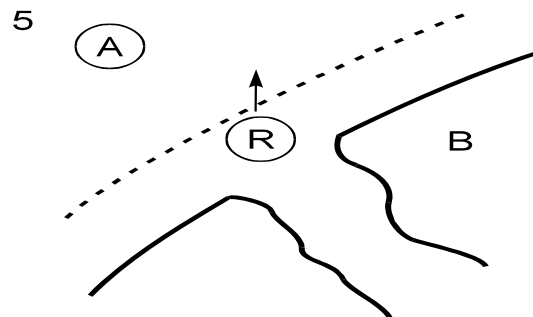
Unutarnja difuzija



Kemijska reakcija



Unutarfazna difuzija



Međufazna difuzija



KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA

Općenito, ukupna brzina reakcije u heterogenom sustavu može biti određena s tri procesa:

međufaznom difuzijom,

kemijskom reakcijom i

unutarfaznom difuzijom.

- Međufazna difuzija i kemijska reakcija su međusobno slijedni procesi do granice faza.
- Kemijska reakcija i unutarfazna difuzija su istovremeni (usporedni procesi). To znači da dio reaktanta koji je međufaznom difuzijom prenet do vanjske površine druge faze, difundira dalje u tu fazu dok dio istovremeno reagira s njom.
- Unutarfazna difuzija bitan je proces koji velikim dijelom određuje ukupnu brzinu katalitičkih reakcija uz porozne krute katalizatore. Unutarfazna difuzija postoji osim kao proces prijenosa kroz poroznu krutinu i kao prijenos otopljenog plina u kapljevitoj fazi.
- U graničnim slučajevima, kada je jedan od spomenutih procesa mnogo sporiji u usporedbi s drugim, ukupna brzina je najvećim dijelom uvjetovana (kontrolirana) brzinom tog najsporijeg procesa



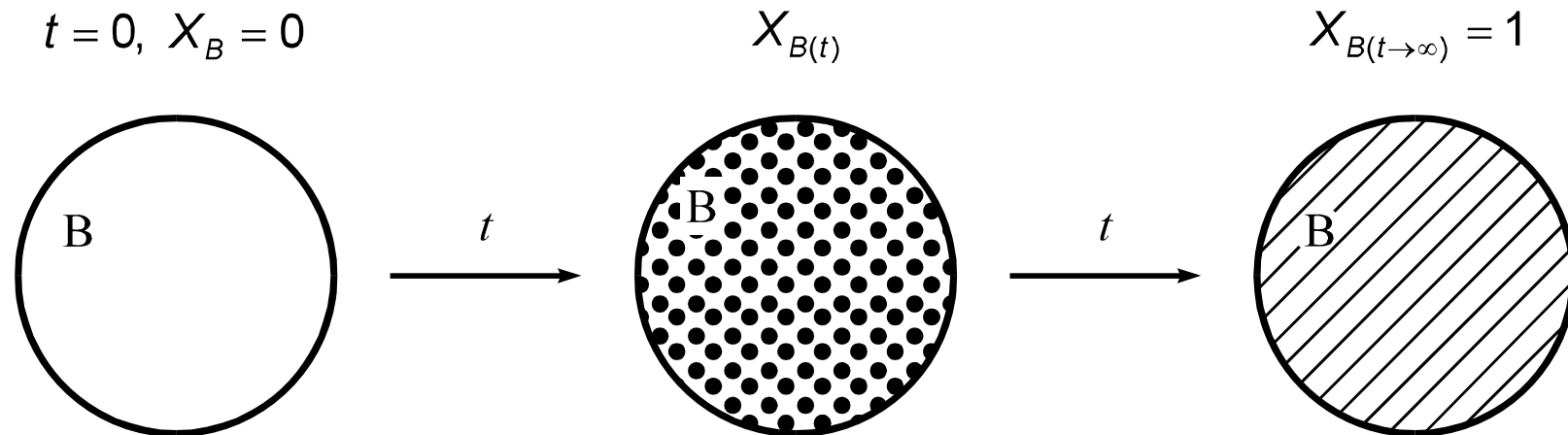
KINETIKA NEKATALITIČKIH REAKCIJA FLUID – KRUTINA

- ✓ Sve vrste gorenja krutih goriva,
- ✓ Procesi u metalurgiji, redukcije i oksidacije rudača,
- ✓ Otapanje metala u kiselinama ili lužinama,
- ✓ Ionska izmjena,
- ✓ Različite sinteze, kao npr. nitriranje krutih karbida u svrhu dobivanja nitrida,
- ✓ Regeneracija katalizatora za krekiranje spaljivanjem nataloženog ugljika itd.

MODEL KONTINUIRANE REAKCIJE

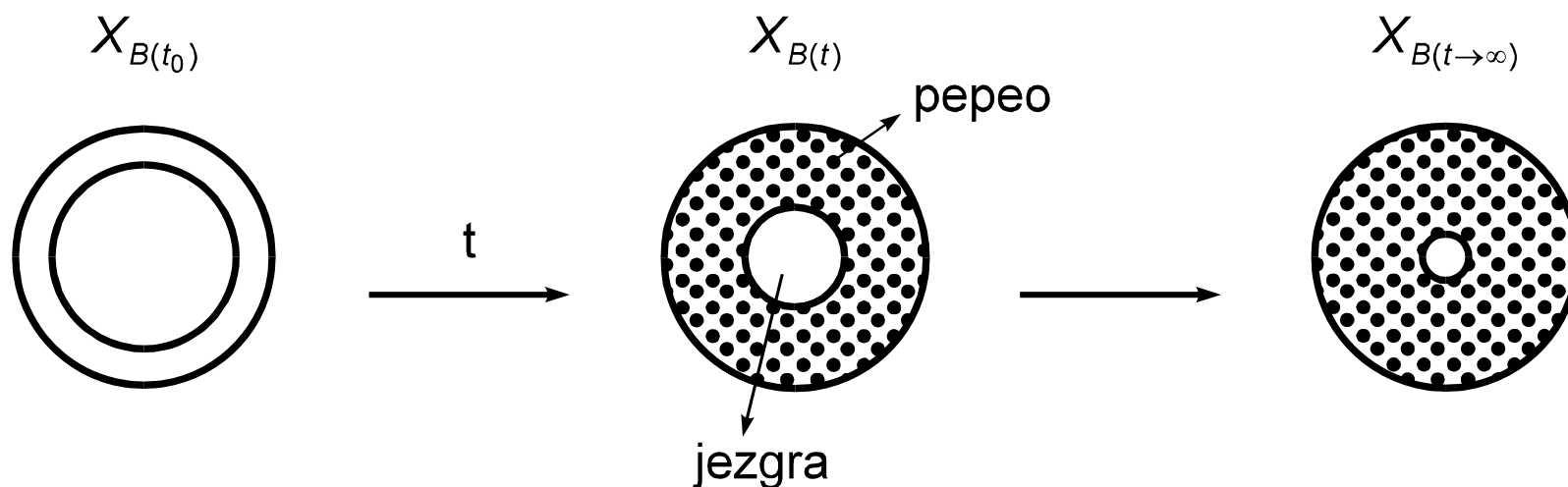
Difuzija fluida u pore krutine mnogo je brža od kemijske reakcije pa na taj način krutina u stvari "sva" istovremeno reagira s fluidom i kontinuirano prelazi u produkte,

Čestica za vrijeme reakcije zadržava svoju veličinu i oblik.



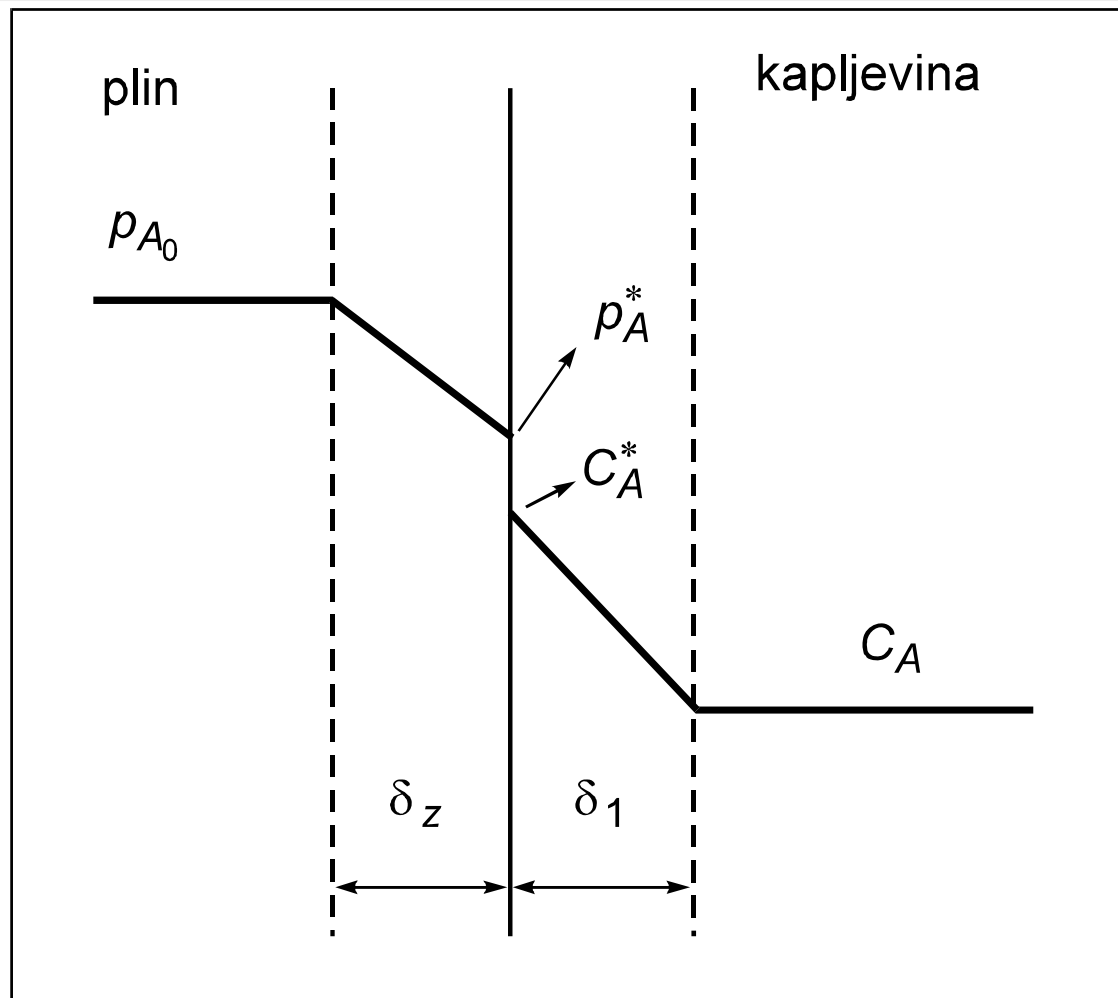
MODEL JEZGRE

Prema modelu jezgre reakcija između fluida i krutine odigrava se na reakcijskoj površini koja se pomiče sa vanjske, geometrijske površine krutog reaktanta prema unutrašnjosti kako reakcija napreduje. Tako, u svakom trenutku postoji dio krutine - jezgra - koja nije još u kontaktu sa reaktantom iz fluidne faze



Osnovni sustav	Primjeri reakcija
Absorpcija kiselih plinova	-SO ₃ u razrijeđenoj sumpornoj kiselini -NO _x u vodi -Uklanjanje CO i H ₂ S iz zemnog plina absorpcijom iz lužina
Oksidacija organskih spojeva kisikom iz zraka	-Oksidacija viših parafina u masne kiseline -oksidacija etena u acetaldehid -oksidacija kumena -oksidacija p-ksilena u tereftalnu kiselinu
Kloriranja	-kloriranje benzena; -kloriranje acetilena u tetrakloretanu
Alkiliranje	-alkilacija benzena etenom
Druge reakcije	-sulfoniranje dodecilbenzena sa SO ₃ -nitiranje glicerola -polimerizacija olefina u organskim otapalima

KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA



$$N_A^a = k_G a (p_{A_0} - p_A^*) = k_L a (C_A^* - C_A)$$

$$N_A^a = \frac{D_A}{\delta} (C_A^* - C_A)$$

$$k_L = \frac{D_A}{\delta}$$

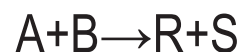
$$p_A^* = H_A C_A^*$$

$$\frac{d \ln H_A}{dT} = \frac{H_{A(sol)}}{R_g T^2}$$

U PKR uvodi se otopina koja sadrži reaktante A i B. Izvedena su tri pokusa i dobiveni su sljedeći rezultati

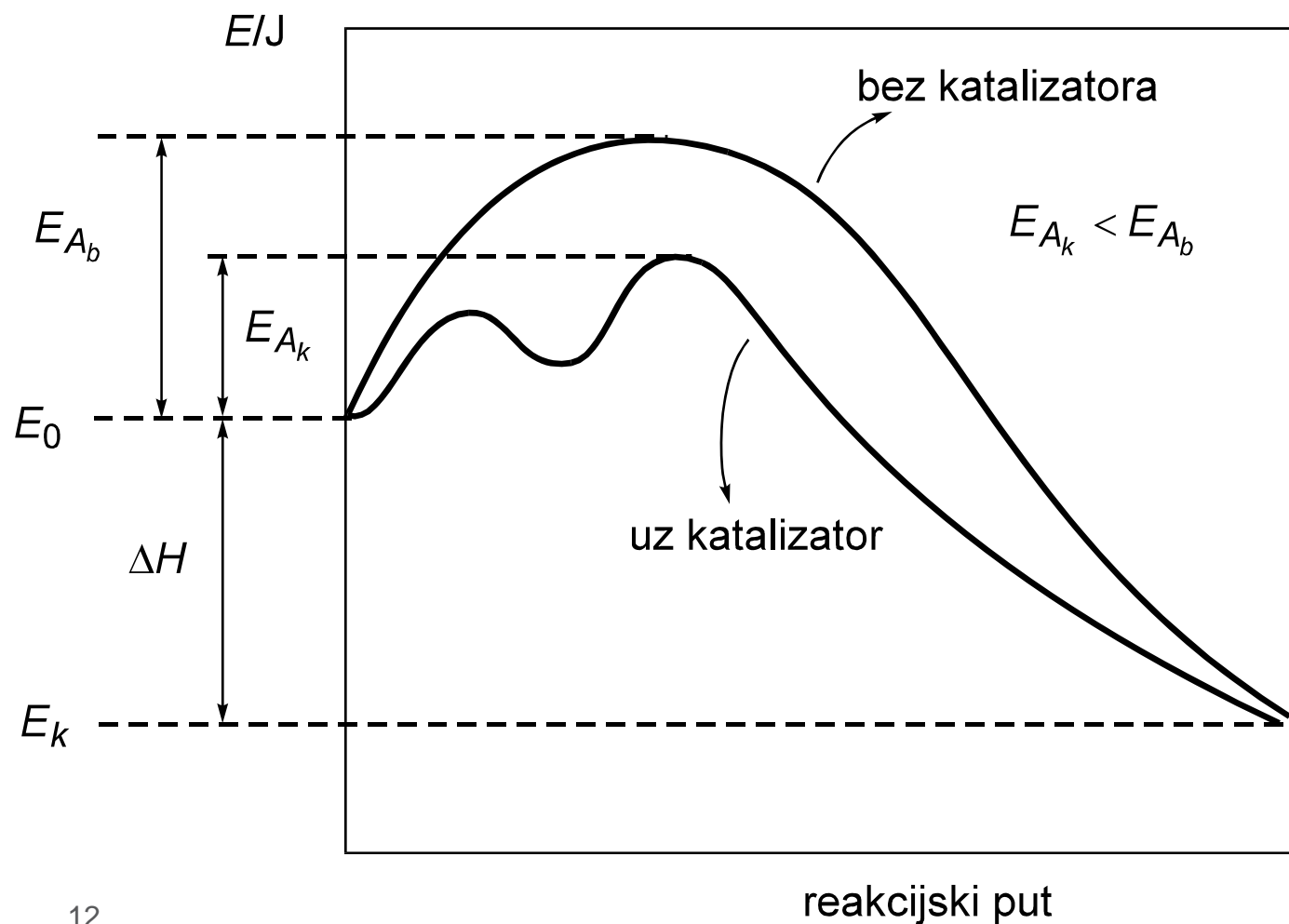
Koncentracija reaktanata na ulazu u reaktor, mol dm ⁻³	Volumni protok, dm ³ min ⁻¹	Izlazne koncentracije, mol dm ⁻³
1. $c_{A0} = c_{B0} = 100$	1	$c_A = 50$
2. $c_{A0} = c_{B0} = 200$	9	$c_A = 150$
3. $c_{A0} = 200, c_{B0} = 100$	3	$c_A = 150$

Reakcija je nepovratna, drugog reda oblika



Volumen reaktora iznosi 1 dm³. Napišite kinetički model i izračunajte konstantu brzine reakcije!

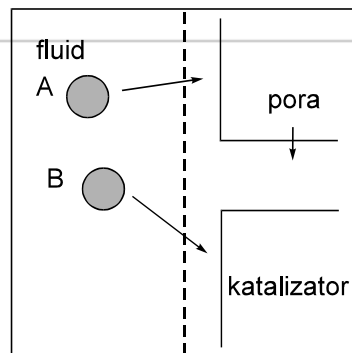
KINETIKA KATALITIČKIH REAKCIJA UZ KRUTE KATALIZATORE



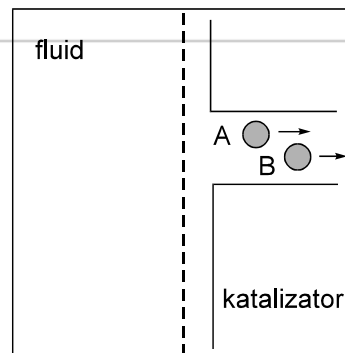
$$a_k = \frac{r_{A_u(t)}}{r_{A_u(t=0)}}$$

KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA

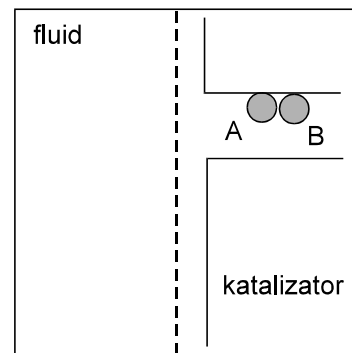
1)



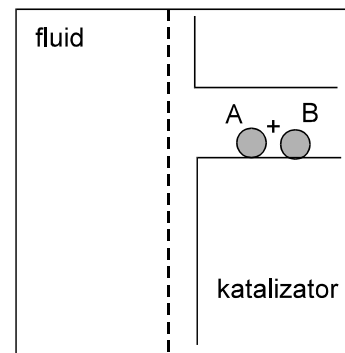
2)



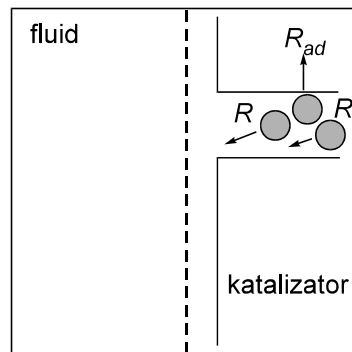
3)



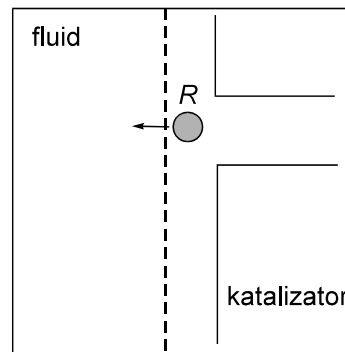
4)



5)



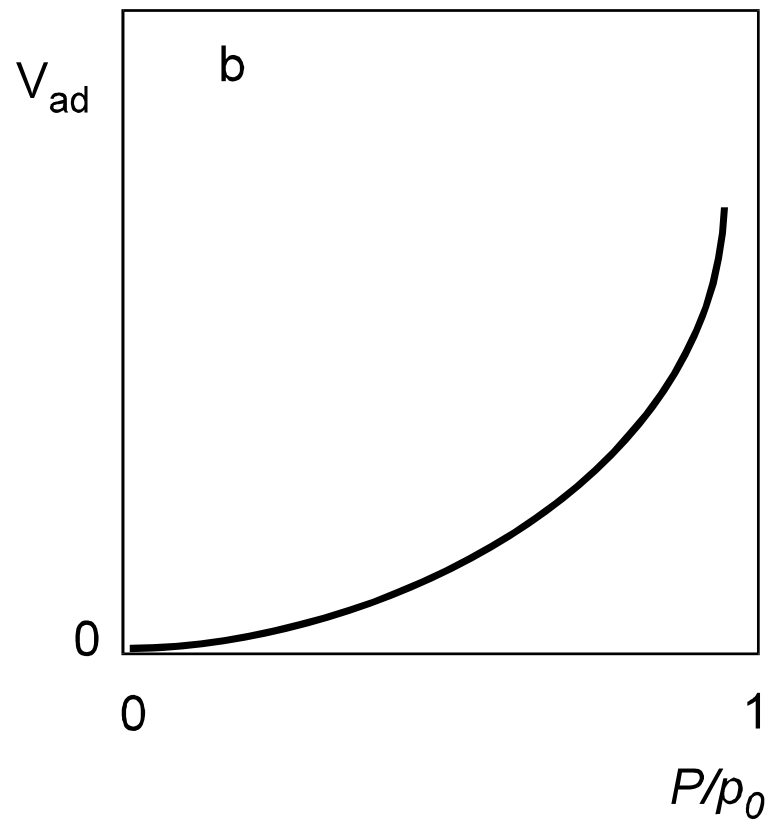
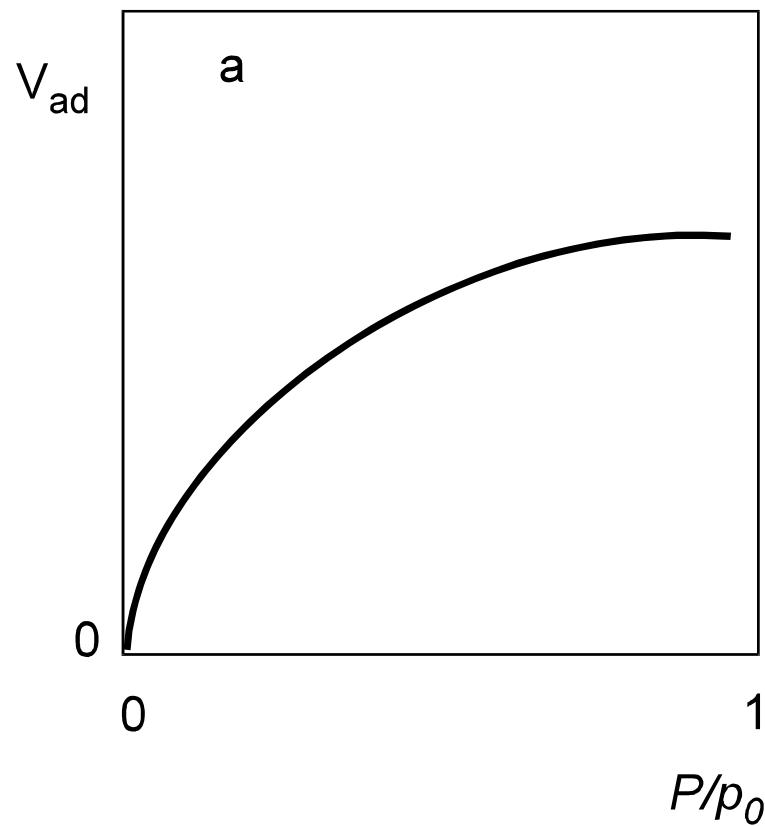
6)



ADSORPCIJA I KEMISORPCIJA

Parametar	Fizička adsorpcija	Kemisorpcija
Veza s površinom	slabe sile	kemijske veze
Pokrivenost	više slojeva	jedan sloj
Adsorbat	svi plinovi	Samo određeni plinovi
Adsorbens	sve krutine	samo određene krutine
Reverzibilnost	potpuna	često nepovratna
Temperaturna zavisnost	Linearna ili potencijnska	Arrheniusova
Entalpija	malena	velika

KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA



Adsorpcijske izoterme. a) Langmuirova i b) Freundlichova.

1. Reakcija na površini krutog katalizatora odigrava se između adsorbiranih molekula. Pri tome je moguć slučaj da se jedan reaktant nalazi u plinskoj fazi, tzv. Rideal - Eley mehanizam.

2. Osnovni model adsorpcije je Langmuirova izoterma, pa je prema tome moguć samo jedan adsorbirani sloj na površini.

3. Brzine reakcije na površini proporcionalne su koncentracijama adsorbiranih tvari po sličnom zakonu kako su u homogenim sustavima brzine izražene koncentracijama tvari u reakcijskom volumenu, pa vrijedi

$$r_A^s = k \theta_A^a \theta_B^b \theta_C^c \dots$$



KINETIKA REAKCIJA U HETEROGENIM SUSTAVIMA

4. Količina adsorbirane tvari, odnosno pokrivenost površine izražava se koncentracijom, tj. parcijalnim pritiskom te tvari u plinskoj fazi koristeći pri tome Langmuirovu izotermu kao funkcijsku zavisnost između nepoznatih koncentracija na površini katalizatora i poznatih (mjerljivih) parcijalnih pritiska reaktanata u plinu.

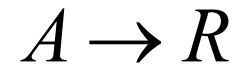
Kako brzina reakcije na površini može zavisiti od brzina adsorpcije i desorpcije te o brzini katalitičke reakcije između adsorbiranih molekula, to se razlikuju dva granična slučaja,

a) Površinska reakcija je mnogo sporija od adsorpcije i desorpcije.

Površinske koncentracije reaktanata definirane su konstantama adsorpcije.

b) Brzine adsorpcije ili desorpcije su značajno manje od brzine reakcije na površini, tako da ne dolazi do adsorpcijske ravnoteže. U stacionarnom stanju količine adsorbiranih tvari manje su od ravnotežnih ali ostaju stalne

¹⁷
za vrijeme reakcije.



$$r_A^s = k\theta_A$$

$$\theta_A = \frac{K_A^a p_A}{1 + K_A^a p_A + K_R^a p_R}$$

$$r_A^s = \frac{kK_A^a p_A}{1 + K_A^a p_A + K_R^a p_R}$$

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

Reakcija drugog reda u kapljevitoj fazi oblika



vodi se u kotlastom reaktoru pri stalnom tlaku i temperaturi.

Treba izračunati vrijeme koje je potrebno da se postigne 75% konverzija reaktanta A, ako je 50% početno unijetog reaktanta A prešlo u produkte za 4 minuta!