

KATALITIČKO REAKCIJSKO INŽENJERSTVO

CILJ KOLEGIJA:

Stjecanje/proširivanje temeljnih znanja iz katalitičkog reakcijskog inženjerstva koje ima veliki značaj u razvoju održivih tehnologija, zaštiti okoliša te smanjenju i sprječavanju emisija štetnih tvari u okoliš.

IZVEDBENI PROGRAM KOLEGIJA

- **Integralni pristup izvedbi katalizatora i reaktora**
- **Eksperimentalne metode testiranja**
 - ⇒ laboratorijski reaktori,
 - ⇒ kriteriji za međufazne, unutar fazne i unutar reaktorske gradijente

- **Podjela katalitičkih reaktora s obzirom na:**

- a) broj prisutnih faza

- b) kretanje katalizatora u reaktoru/ načinu kontakta između faza

- c) raspodjelu temperature u reaktoru

- d) izmjenu topline s okolinom

- **Posebnosti izvedbe reaktora s nepokretnim slojem i pokretnim slojem katalizatora**
- **Opći problemi pri projektiranju reaktora** (pad tlaka, kvašenje katalizatora, disperzija, miješanje).
- **Modeliranje katalitičkih reaktora**

LITERATURA

1. S. Zrnčević, KATALIZA I KATALIZATORI, HINUS, 2005.
2. Z. Gomzi, KEMIJSKI REAKTORI, HINUS, Zagreb, 1998.
3. Z. Gomzi, Ž. Kurtanjek, MODELIRANJE U KEMIJSKOM INŽENJERSTVU, HDKI/FKIT, Zagreb, 2019.
4. R.W. Missen, C.A.Mims, B.A.Saville, Chemical Reaction Engineering and Kinetics, J.Wiley, New York, 1999.
5. H.S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, New Jersey, 1999.
6. C.H. Bartholomew, R.J.Faruto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, J.Wiley, New York, 2006.
7. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. I.-V., Eds. G.Ertl, H.Knozinger, J. Weitkamp, VCH, 1997.
8. Catalysis: An Integrated Approach, Eds. R. A. van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Averill, Elsevier, Amsterdam, 2000.
9. V.V. Ranade, R.V. Chaudhari, P.R. Gunjal, Trickle Bed Reactors, Reaction Engineering & Applications, Elsevier, Amsterdam, 2011.
10. A. Jess, P. Wasserschied, Chemical Technology -An Integrated Textbook, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
11. Internet.....

Termodinamika

- Termodinamika ne predviđa kinetiku reakcije i ne utječe na brzinu reakcije; negativnija promjena slobodne energije (tj. veća K_r) ne dovodi do veće brzine reakcije
- Katalizatori mogu ubrzati procese koji su termodinamički mogući; katalizator ne mijenja ΔG , ΔH ili K_r

$$RT \ln K_{eq} = \Delta G^o(T) = \Delta H^o(T) - T\Delta S^o$$

Ravnotežna konstanta

$$= \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^o(T) \quad (\nu < 0 \text{ za reaktante, } \nu > 0 \text{ za produkte)}$$

$$\ln K_A = \frac{\Delta S_A^o}{R} - \frac{\Delta H_A^o}{RT}$$

Adsorpcijska konstanta

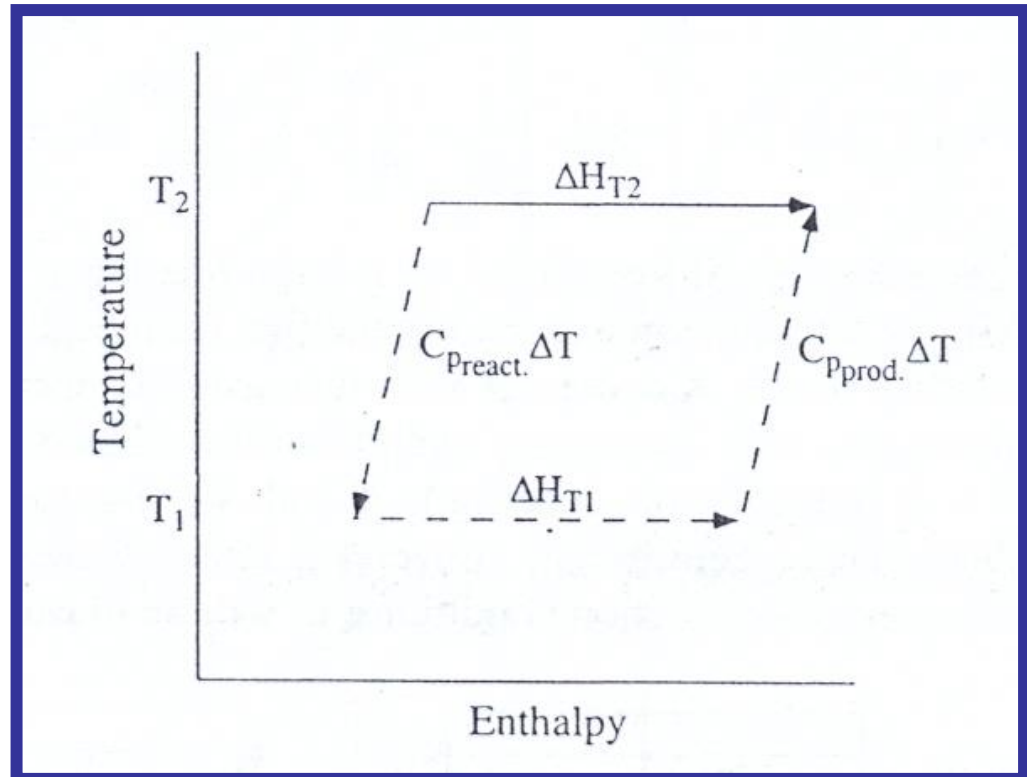
Utjecaj temperature na entalpiju reakcije

$$\Delta H_{r,T2} = \Delta H_{r,T1} + \int_{T1}^{T2} C_{p,prod} dT - \int_{T1}^{T2} C_{p,reakt} dT$$

$$\Delta H_{r,T2} = \Delta H_{r,T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum v_i C_{p,i}$$

$$C_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2$$



Utjecaj temperature na ravnotežnu konstantu i ravnotežnu konverziju

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

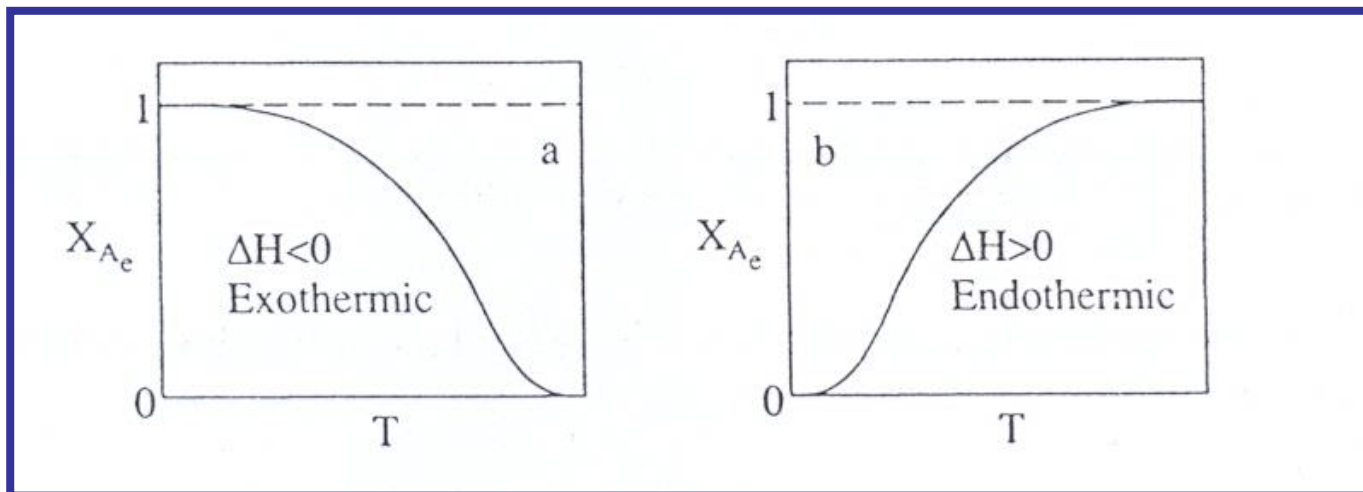
$$\text{Gibbs - Helmholtz : } \partial / \partial T (\Delta G / T)_p = -\Delta H / T^2$$

$$d(\ln K) / dT = \Delta H / RT^2 \quad (\text{van't Hoff})$$

$$\text{integriranjem: } R \ln(K_2 / K_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta H / T^2) dT$$

$$R \ln(K_2 / K_1) = -\Delta H_r^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \int_{T_1}^{T_2} \left[\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \right] \left(\frac{1}{T^2} \right) dT$$

$$T_2 > T_1$$
$$1/T_2 < 1/T_1$$
$$K_2 < K_1$$



Kinetika: izrazi za brzinu reakcije i mehanizam reakcije

- Ako brzina reakcije nije limitirana ravnotežom ili prijenosom tvari - duže vrijeme reakcije, više temperature i veća količina/masa katalizatora ubrzat će reakciju
- **Brzina reakcije** je često produkt *konstante brzine* koja obično raste eksponencijalno s T (za relativno mali broj kem. reakcija brzina opada s T) i *koncentracije reaktanata na odgovarajući red reakcije*;
- **Energija aktivacije** je član u eksponentu Arrh. izraza koji određuje kako brzo reakcija raste s T
- Kod većine složenih kem. procesa istovremeno se odigravaju razl. reakcije; veća T će ubrzavati reakcije s većom E_A

Kako promjenom procesnih uvjeta možemo utjecati na brzinu reakcije?

temperatura:

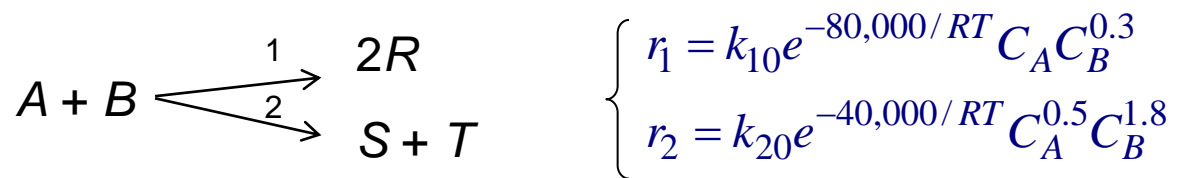
- rad pri višim T – pogodno za reakcije s većom E_A
- rad pri nižim T – pogodno za reakcije s nižom E_A

$$k_1 = k_0 e^{-E_1/RT}$$

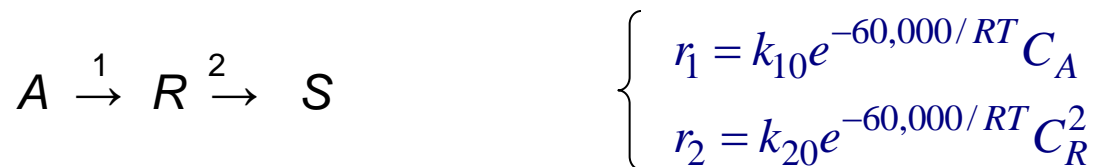
koncentracija:

- rad pri većim C_A - pogodno za reakcije s većim redom reakcije s obzirom na C_A
- rad pri nižim C_A - pogodno za reakcije s manjim redom reakcije s obzirom na C_A

Primjer 1 – Koji uvjeti će pogodovati nastajanju željenog produkta R?



Primjer 2 – Koji uvjeti će pogodovati nastajanju željenog produkta R?



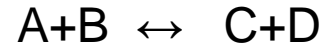
Kinetika: izrazi za brzinu reakcije i mehanizam reakcije

- *Aproksimacija stacionarnog stanja* može se primijeniti na niz reakcijskih stupnjeva uz pretpostavku da se svi reakcijski stupnjevi odigravaju istom brzinom
- *rds (rls)* u nizu element. reakcija je stupanj koji je najdalje od ravnoteže, a ostali stupnjevi su u tzv. kvazi-ravnoteži
- Kod homogenih reakcija brzina je proporcionalna *volumenu*, a kod heterog. reakcija brzina je proporc. *specifičnoj površini* (spec. površini katalizatora ili međufaznoj površini)

Kinetički modeli

- Empirijski
- Mehanistički

Langmuir-Hinshelwood/Hougen-Watsonovi modeli (LHHW)

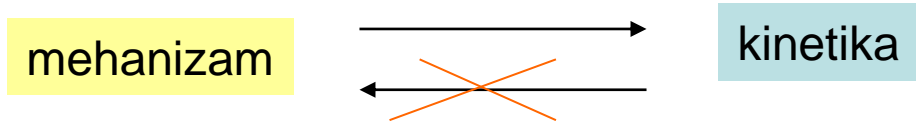


$$p_A p_B - p_C p_D / K_{eq}$$

$$r = \frac{(\textit{kinetički \u010dlan}) (\textit{pokreta\u010dka sila})}{(\textit{\u010dlan otpora})^n}$$

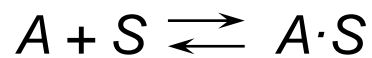
Molekularna adsorpcija: $K_A p_A$
 Disocijativna adsorpcija: $(K_A p_A)^{0.5}$

$n=0,1,2$
 broj komponenata u rds

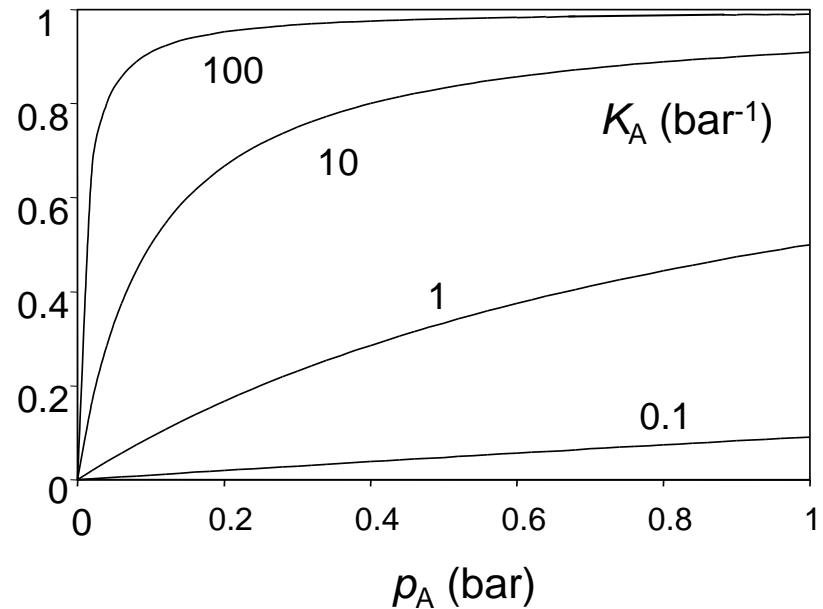


Langmuirova adsorpcija

- Homogena površina
- Konst. broj identičnih centara
- Samo jedna molekula po centru
- Nema interakcija između adsorbiranih komponenata



$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$



- Kod jednostavne plinske reakcije $A \rightarrow C$, pri čemu je A adsorbiran bez disocijacije, a produkt C nije adsorbiran slijedi da je brzina

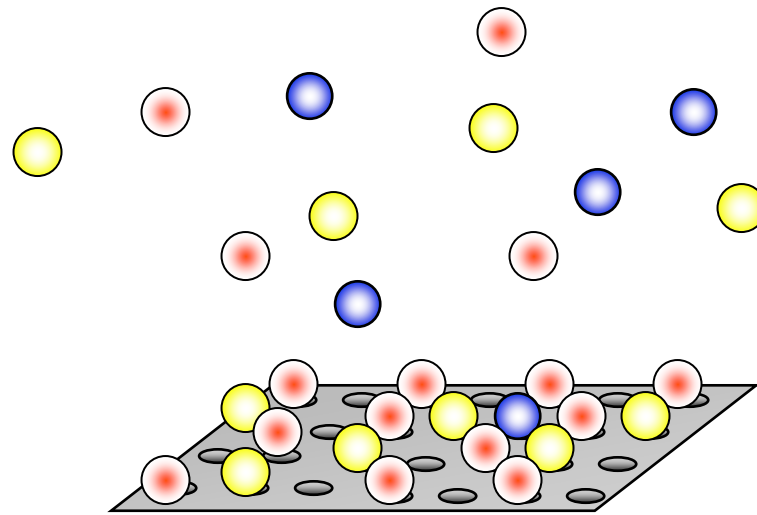
$$r_A = k\theta_A = \frac{kK_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Granični slučajevi:

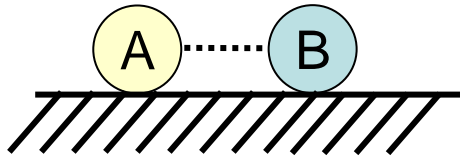
1. Ako su K_A ili p_A jako mali, tada je produkt $K_A p_A \ll 1$, a r_A postaje prvog reda s obzirom na A; u tom slučaju θ je mali
2. Ako su K_A ili p_A jako veliki tada je $K_A p_A \gg 1$ i r_A postaje nultog reda s obzirom na A; u tom slučaju θ je blizu 1
3. U svim ostalim slučajevima θ se kreće između 0 i 1.

Adsorpcija više komponenata

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A + \sum K_i p_i)}$$



Langmuir Hinshelwoodov mehanizam



$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B}$$

$$r = k \theta_A \theta_B = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

L-M mehanizam, površinska reakcija kao *rds*

Granični slučajevi:

1. Ako su obje komponente slabo adsorbirane tada su K_A i $K_B \ll 1$, pa slijedi

$$r_{A,s} = k' p_A p_B \quad k' = k K_A K_B$$

a reakcija je 1. reda s obzirom na oba reaktanta

2. Kada je A slabo, a B jako adsorbiran, $K_A \ll 1 \ll K_B$ tada se izraz za brzinu reducira do

$$r_{A,s} = \frac{k'' p_A}{p_B} \quad k'' = k \frac{K_A}{K_B}$$

reakcija je 1. reda s obzirom na A i -1. reda s obzirom na B

Brzina reakcije kao funkcija p_A kod konst. p_B

1. Kod malog p_A , produkt $K_A p_A$ u nazivniku je beznačajan u usporedbi s $(1+K_B p_B)$ pa slijedi

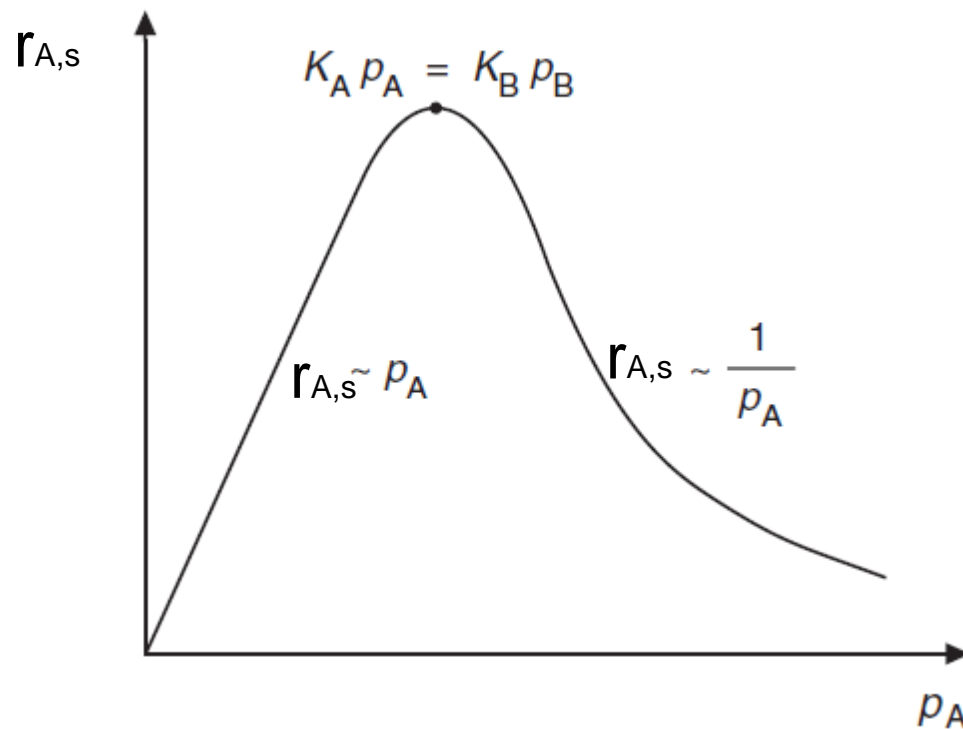
$$r_{A,s} = k K_A p_A \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B} \approx k' p_A$$

2. Brzina postiže maksimum kad je $\theta_A = \theta_B$, ili $K_A p_A = K_B p_B$

3. Kod velikog p_A , član $(1+K_B p_B)$ u nazivniku je beznačajan u usporedbi s $K_A p_A$ pa slijedi

$$r_{A,s} \approx \frac{k''}{K_A p_A} \approx \frac{1}{P_A}$$

Brzina reakcije kao funkcija p_A kod konst. p_B

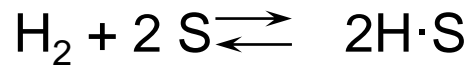


Limitirajući slučajevi za bimolekularnu plinsko-faznu reakciju prema L-H mehanizmu

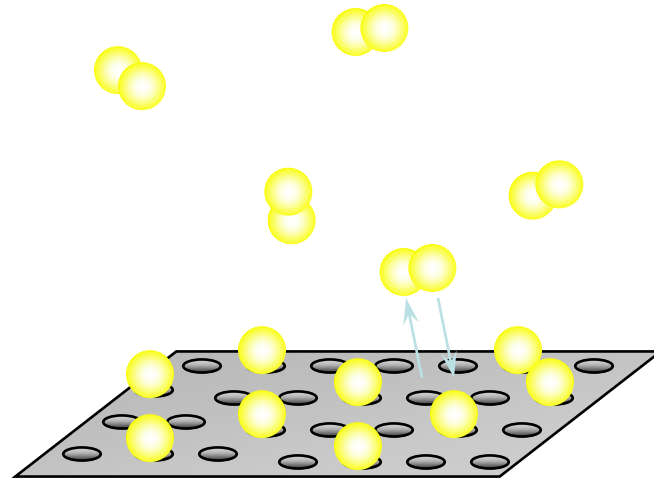
Primjeri reakcija na koje se može primijeniti L-H mehanizam

- Oksidacija CO na Pt katalizatoru
 $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- Sinteza metanola na ZnO
 $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- Hidriranje etena na Cu
 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
- Redukcija N_2O s H_2 na Pt ili Au
 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Oksidacija etena do acetaldehida na Pd
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

Disocijativna adsorpcija



$$\theta_{\text{H}} = \frac{(K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{0.5}}{1 + (K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{0.5}}$$

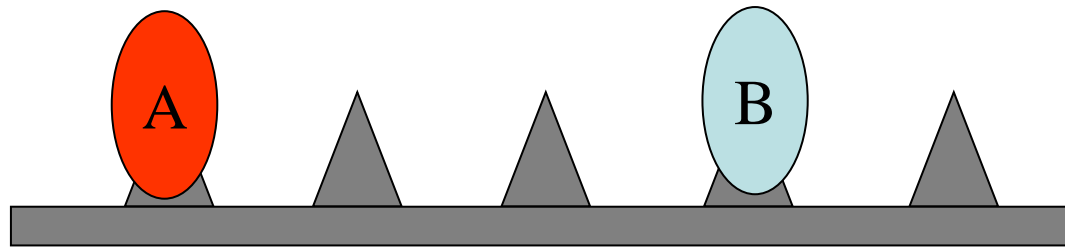


adsorpcija na susjedne aktivne centre

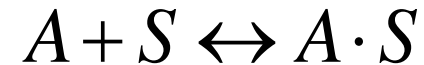
Adsorpcija

S – aktivni centar

(slobodni centar, bez adsorbiranog atoma, molekule ili kompleksa)



Kad se A adsorbira na centar S :



Bilanca centara:

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S}$$

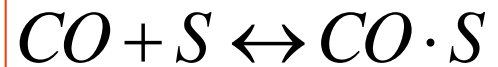
Ukupna molarna koncentracija aktivnih centara po jedinici mase katalizatora

Molarna koncentracija slobodnih centara po jedinici mase katalizatora

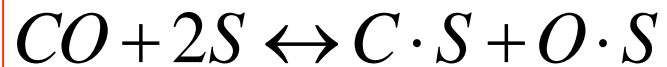
Pretpostavljeni model

CO se može adsorbirati na metal na dva načina:

(1) molekularno ili nedisocijativno

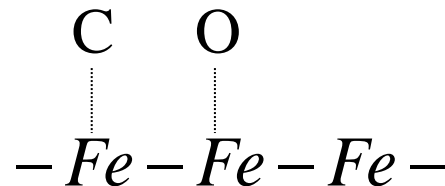
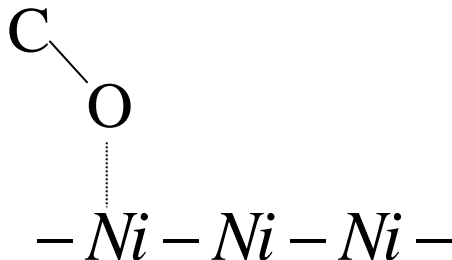


(2) disocijativno

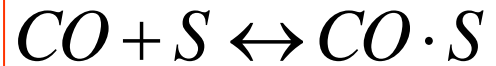


Koji model je bolji?

Odgovor: zavisno o površini katalizatora



Molekularna adsorpcija CO



$$\text{brzina adsorpcije} = k_A P_{CO} C_v$$

$$\text{brzina desorpcije} = k_{-A} C_{CO \cdot S}$$

Ukupna brzina adsorpcije:

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v - k_{-A} C_{CO \cdot S}$$

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

$$r_{AD} = k_A \left(P_{CO} C_v - \frac{C_{CO \cdot S}}{K_A} \right)$$

Adsorpcijska ravnotežna konstanta

Molekularna adsorpcijska ravnotežna konstanta

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

gotovo nezavisna o T

raste eksponencialno s T

Kad je CO jedina komponenta adsorbirana na kat.:

$$C_t = C_v + C_{CO \cdot S}$$

U ravnoteži, $r_{AD} = 0$

$$k_A \left(P_{CO} C_v - \frac{C_{CO \cdot S}}{K_A} \right) = 0$$

$$C_{CO \cdot S} = K_A P_{CO} C_v$$

$$C_{CO \cdot S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

$$C_{CO \cdot S} = K_A P_{CO} (C_t - C_{CO \cdot S})$$

$C_{CO \cdot S} = f(P_{CO})$, jednačba adsorpcijske izoterme... **Langm. izoterma**

Langmuirova izoterma



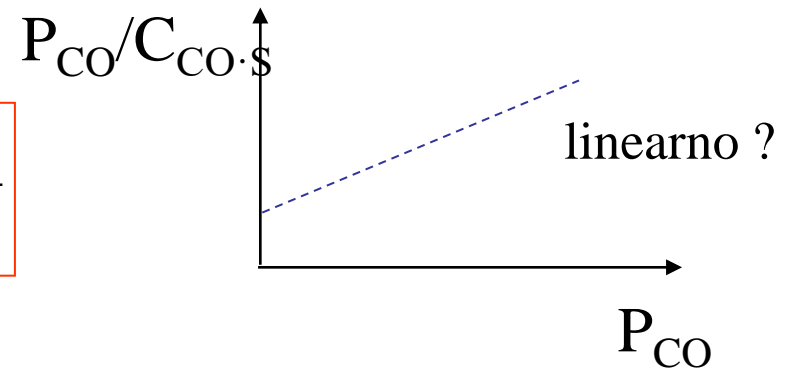
$$C_{CO.S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

$$P_{CO} \downarrow \Rightarrow C_{CO.S} \approx K_A C_t P_{CO}$$

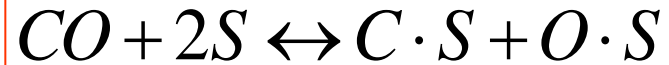
$$P_{CO} \uparrow \Rightarrow C_{CO.S} \approx C_t$$

Da li je Langm. izoterma?

$$C_{CO.S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}} \rightarrow \frac{P_{CO}}{C_{CO.S}} = \frac{1}{K_A C_t} + \frac{P_{CO}}{C_t}$$



Disocijativna adsorpcija CO



Adsorpcija:

- (1) potrebna su dva susjedna centra
- (2) vjerojatnost pojave dvaju susjednih centara jednog kraj drugog je proporcionalna kvadratu koncentracije slobodnih centara

$$\text{brzina adsorpcije} = k_A P_{CO} C_v^2$$

Desorpcija adsorbirane molekule:

- (1) Dva zauzeta centra moraju biti u blizini

$$\text{brzina desorpcije} = k_{-A} C_{C \cdot S} C_{O \cdot S}$$

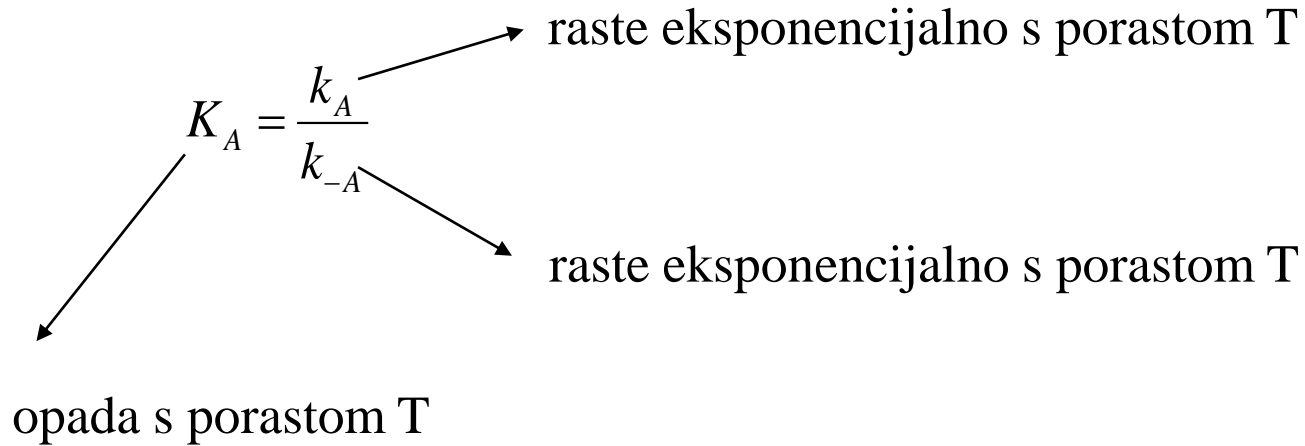
Ukupna brzina adsorpcije :

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v^2 - k_{-A} C_{C.S} C_{O.S}$$

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

$$r_{AD} = k_A \left(P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{C.S} C_{O.S}}{K_A} \right)$$

Disocijativna adsorpcijska ravnotežna konstanta:



Kad je samo CO adsorbiran na katalizator:

$$C_t = C_v + C_{C.S} + C_{O.S}$$

U ravnoteži, $r_{AD} = 0$

$$k_A \left(P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{C.S} C_{O.S}}{K_A} \right) = 0$$

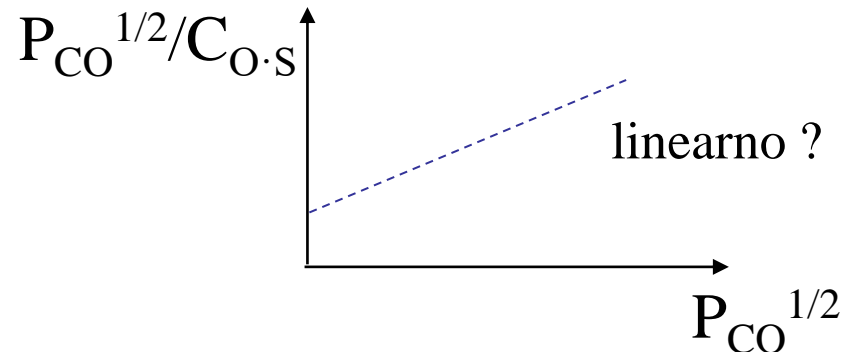
za

$$C_{C.S} = C_{O.S}$$

$$C_t = C_v + C_{C.S} + C_{O.S}$$

$$C_{O.S} = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2} C_t}{1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}}$$

$$\frac{(P_{CO})^{1/2}}{C_{O.S}} = \frac{1}{C_t (K_A)^{1/2}} + \frac{2(P_{CO})^{1/2}}{C_t}$$



Adsorpcija više od jedne komponente?

- Isti princip kao i za pojedinačne komponente
- Adsorpcija/desorpcija i A i B su procesi prvog reda, i obje komponente su adsorbirane:

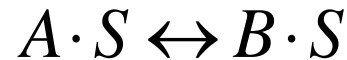
$$C_{A.S} = \frac{K_A P_A C_t}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Površinska reakcija

- Nakon što je reaktant adsorbiran na površinu on može reagirati na različite načine:

- na jednom centru

samo centar na kojem je reaktant je uključen u reakciju, npr. reakcije izomerizacije, razgradnje i dr.



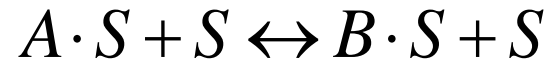
- Izraz za brzinu

$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$$

$$K_S = \frac{k_s}{k_{-s}}$$

– dva centra

- Adsorbiran reaktant reagira s drugim centrom
- 1. mehanizam: reagira sa slobodnim centrom



$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_v}{K_S} \right)$$

$$K_S = \frac{k_s}{k_{-s}}$$

- 2. mehanizam: reakcija između 2 adsorbirane komponente



$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_S} \right)$$

$$K_S = \frac{k_s}{k_{-s}}$$

- 3. mehanizam: reakcija 2 komponente adsorbirane na različitim vrstama centara S i S'



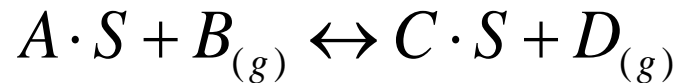
$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right)$$

$$K_S = \frac{k_s}{k_{-s}}$$

Reakcije koje uključuju mehanizam ili na jednom ili na dva susjedna centra opisuju se **Langmuir - Hinshelwoodovom kinetikom**

– jedan centar i ne-adsorbirana molekula

- Adsorbirana molekula reagira s molekulom iz plinske faze



$$r_s = k_s \left(C_{A \cdot S} P_B - \frac{C_{C \cdot S} P_D}{K_S} \right)$$

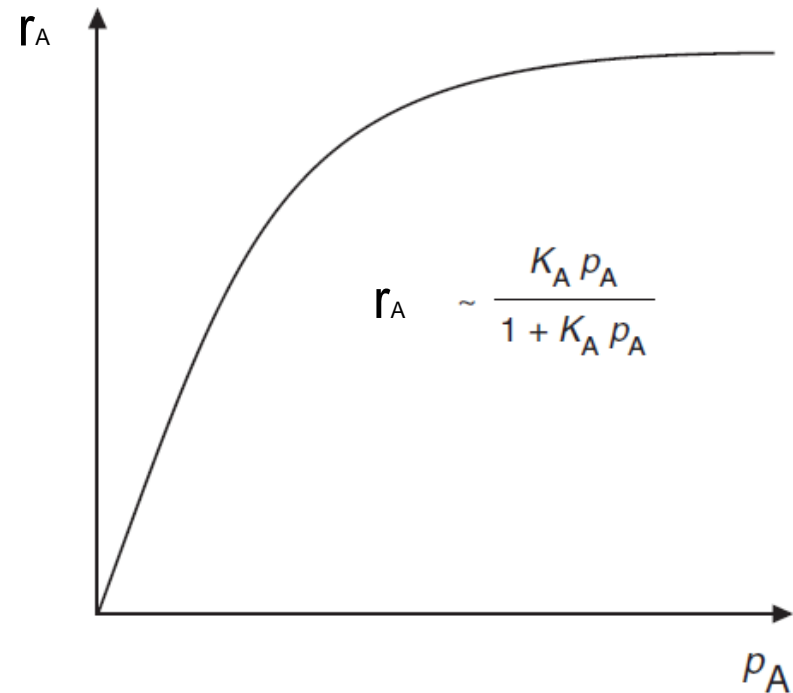
$$K_S = \frac{k_s}{k_{-s}}$$

Reakcije tog tipa opisuju se **Eley - Ridealovim mehanizmom**

Primjeri reakcija na koje se može primijeniti E-R mehanizam

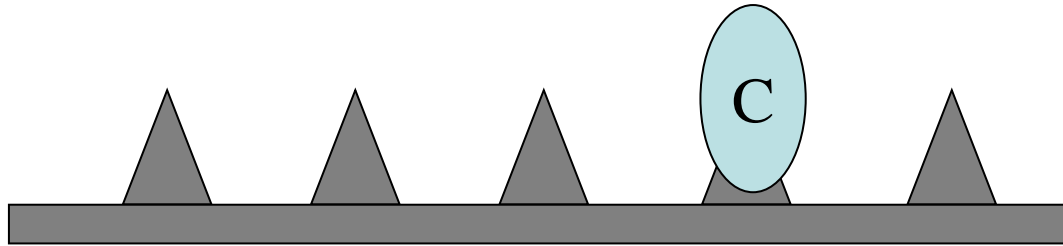
- Redukcija CO₂ s H₂
 $\text{CO}_{2,g} + \text{H}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
- Oksidacija NH₃ na Pt
 $2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2^* \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- Selektivno hidriranje acetilena na Ni ili Fe
 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2^* \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$

$$r_A = k\theta_A p_B = k \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B$$



Desorpcija

Produkti površinske reakcije se desorbiraju u plinsku fazu



Desorpcija adsorbirane komponente C·S sa centra: $C \cdot S \leftrightarrow C + S$

Izraz za brzinu desorpcije:

$$r_D = k_D \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_v}{K_{DC}} \right) \quad K_{DC} = \frac{k_D}{k_{-D}}$$

Desorpcijski stupanj za C je reverzibilan adsorpcijskom stupnju:

$$r_D = -r_{AD} \quad K_{DC} = \frac{1}{K_C}$$

Limitirajući stupanj

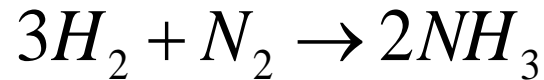
- U stacionarnom stanju:

$$-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D$$

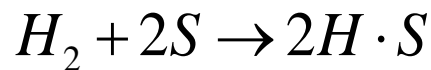
- Jedan stupanj je limitirajući (najsporiji)
- Langmuir - Hinshelwoodov pristup se koristi za pretpostavljanje mehanizma reakcije i izvođenje odgovarajućeg mehanističkog kinetičkog modela

Langmuir – Hinshelwood- primjer

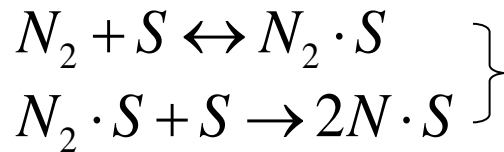
Sinteza amonijaka iz H_2 i N_2



Mehanizmi:

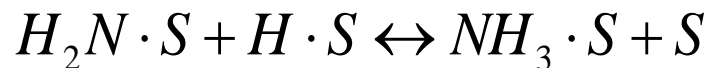
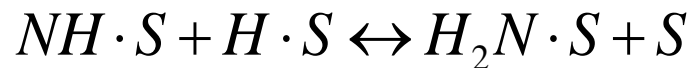
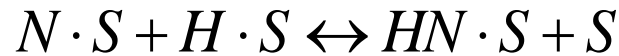


brzo



rds

(disocijativna
adsorpcija)

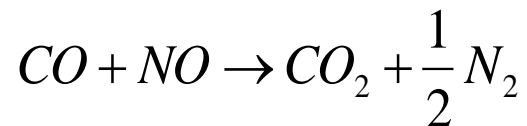


brzo

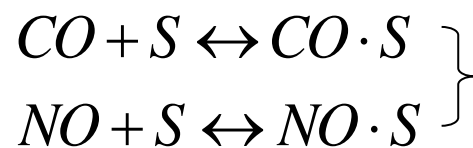


brzo

Izgaranje goriva u automobilima



mehanizmi

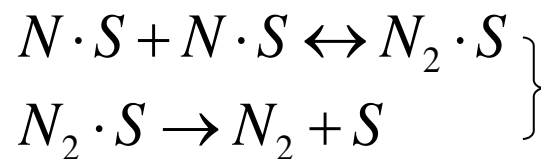


brzo



rds

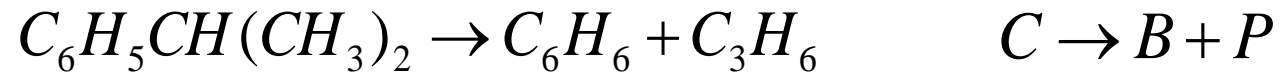
(površinska reakcija)



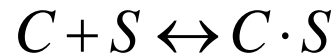
brzo

Predlaganje izraza za brzinu

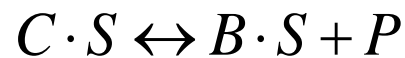
Primjer: razgradnja kumena



mehanizmi



$$\begin{aligned} r_{AD} &= k_A P_C C_v - k_{-A} C_{C \cdot S} \\ &= k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} r_S &= k_S C_{C \cdot S} - k_{-S} P_P C_{B \cdot S} \\ &= k_S \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right) \end{aligned}$$

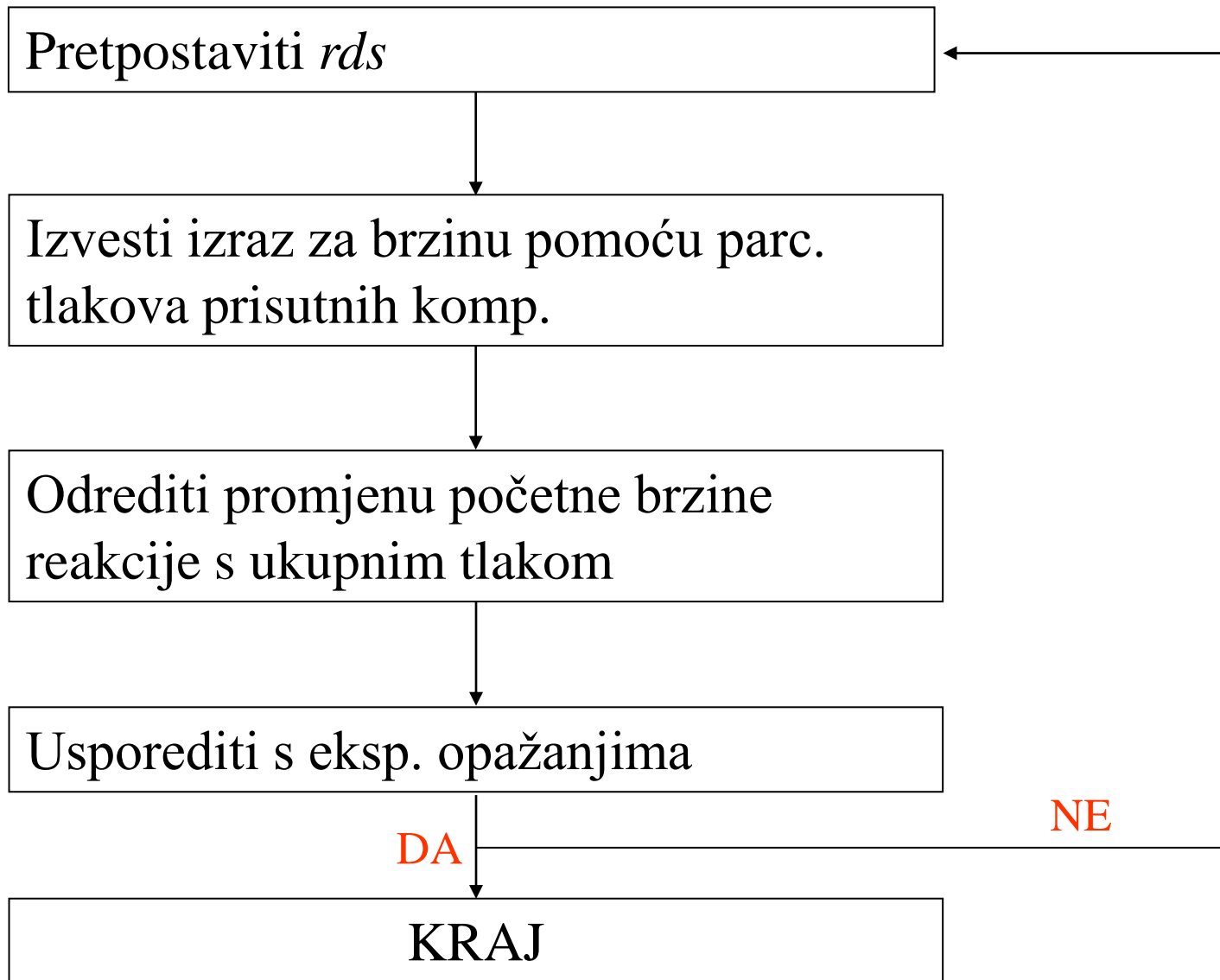


$$\begin{aligned} r_D &= k_D C_{B \cdot S} - k_{-D} P_B C_v \\ &= k_D \left(C_{B \cdot S} - \frac{P_B C_v}{K_{DB}} \right) = k_D (C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v) \end{aligned}$$

Ravnotežna
adsorpcijska
konstanta za
benzen



Što je sljedeće?



Adsorpcija kumena – rds?

$$k_A \ll k_S$$

$$k_A \ll k_D$$

$$r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C.S}}{K_C} \right)$$

Ne može se mjeriti i mora se izračunati!

Stacionarno stanje:

$$-r'_C = r_{AD} = r_S = r_D$$

$$k_A \ll k_S$$

$$k_A \ll k_D$$

$$\frac{r_S}{k_S} \downarrow \quad \frac{r_D}{k_D} \downarrow \quad \frac{r_{AD}}{k_A} \uparrow$$

= 0

$$r_S = k_S \left(C_{C.S} - \frac{P_P C_{B.S}}{K_S} \right)$$

$$C_{C.S} = \frac{P_P C_{B.S}}{K_S}$$

$$r_D = k_D (C_{B.S} - K_B P_B C_v)$$

$$C_{B.S} = K_B P_B C_v$$

$$r_S = k_S \left(C_{C.S} - \frac{P_P C_{B.S}}{K_S} \right)$$

$$C_{C.S} = K_C P_C C_v$$

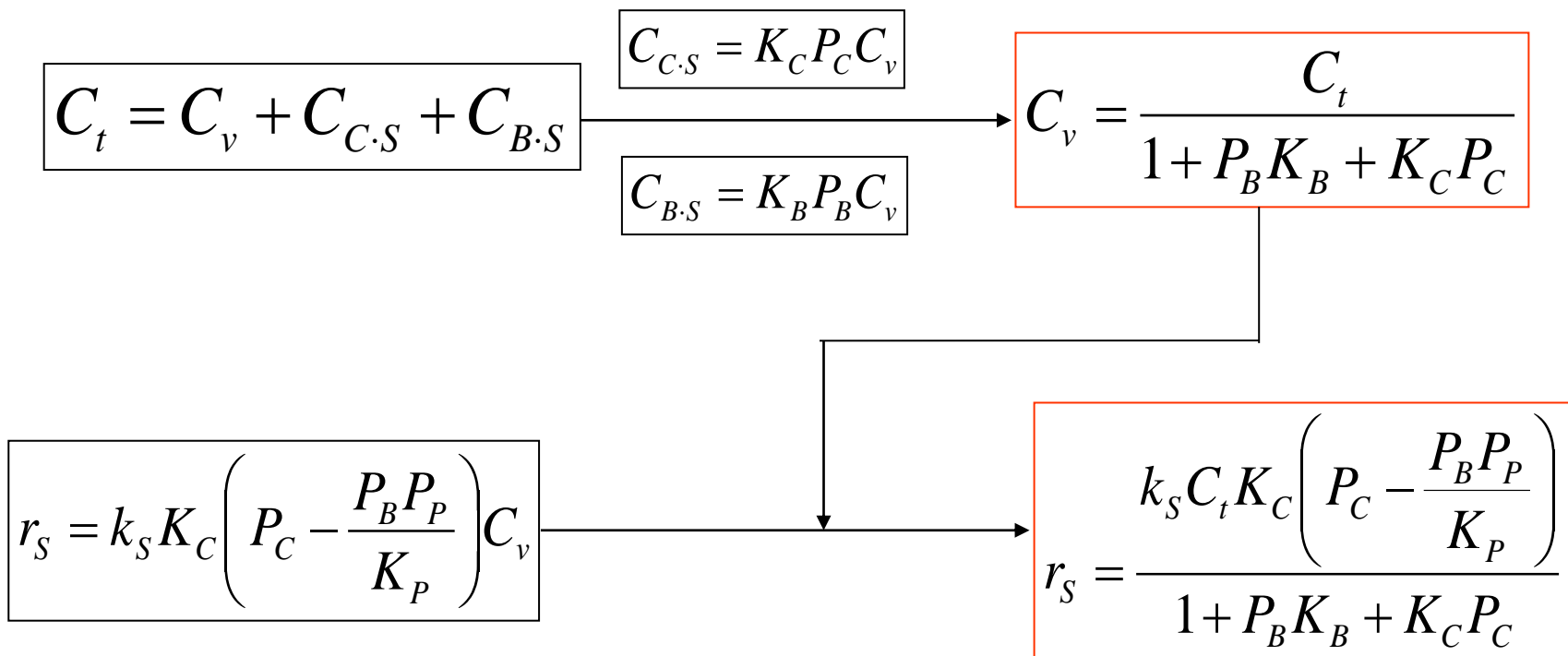
$$C_{B.S} = K_B P_B C_v$$

$$r_S = k_S \left(P_C K_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S} \right) C_v$$

$$K_P = \frac{K_S K_C}{K_B}$$

$$r_S = k_S K_C \left(P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right) C_v$$

$$RT \ln K_P = -\Delta G^\circ$$



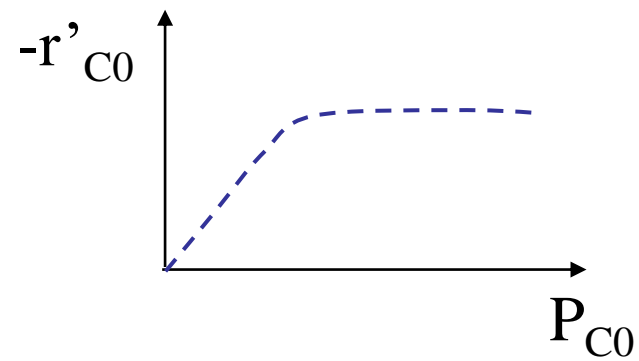
Početna brzina: ($P_P = P_B = 0$)

$$-r'_{C_0} = r_{S_0} = \frac{k_S C_t K_C P_{C_0}}{1 + K_C P_{C_0}} = \frac{\mathbf{k} P_{C_0}}{1 + K_C P_{C_0}}$$

- Mali početni parc. tlak kumena
- Veliki početni parc. tlak kumena

$$-r'_{C_0} \approx \mathbf{k} P_{C_0}$$

$$-r'_{C_0} \approx \frac{\mathbf{k}}{K_C}$$



Desorpcija benzena- rds?

$$k_D \ll k_{AD}$$

$$k_D \ll k_S$$

$$r_D = k_D (C_{B.S} - K_B P_B C_v) \quad \text{Ne može se mjeriti!}$$

Stacionarno stanje :

$$k_D \ll k_{AD}$$

$$k_D \ll k_S$$

$$-r'_C = r_{AD} = r_S = r_D$$

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \downarrow \quad \frac{r_S}{k_S} \downarrow \quad \frac{r_D}{k_D} \uparrow$$

= 0

$$r_S = k_S \left(C_{C.S} - \frac{P_P C_{B.S}}{K_S} \right)$$

$$C_{B.S} = K_B \left(\frac{C_{C.S}}{P_P} \right)$$

$$r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C.S}}{K_C} \right)$$

$$C_{C.S} = K_C P_C C_v$$

$$r_D = k_D (C_{B.S} - K_B P_B C_v)$$

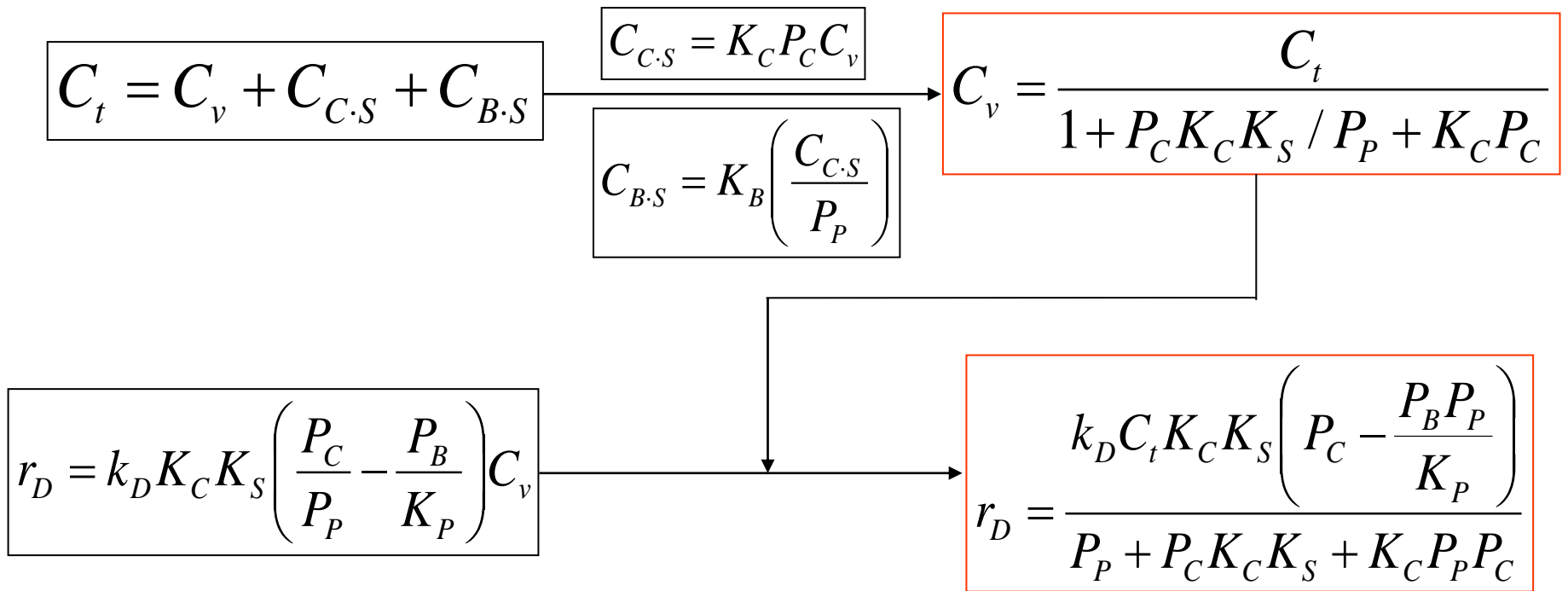
$$C_{B.S} = K_B \left(\frac{C_{C.S}}{P_P} \right)$$

$$C_{C.S} = K_C P_C C_v$$

$$K_P = \frac{K_S K_C}{K_B}$$

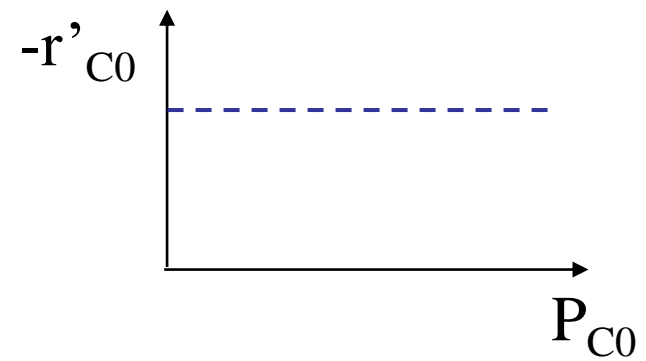
$$r_D = k_D K_C K_S \left(\frac{P_C}{P_P} - \frac{P_B}{K_P} \right) C_v$$

$$RT \ln K_P = -\Delta G^\circ$$



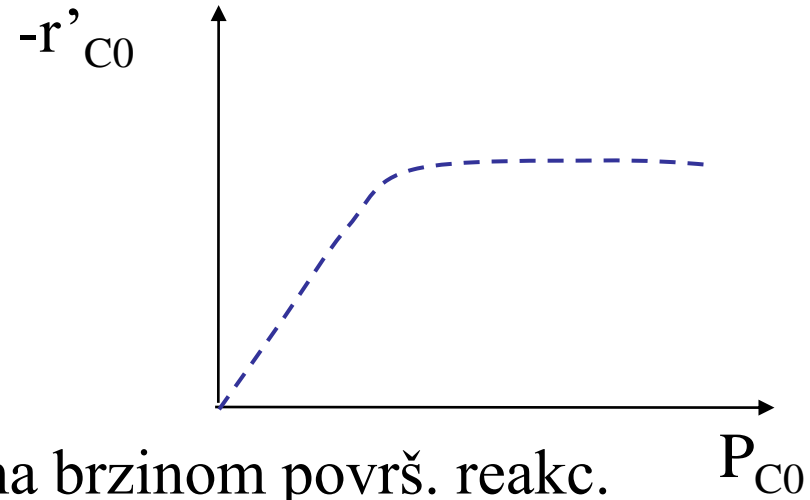
Početna brzina: ($P_P = P_B = 0$)

$$-r'_{C0} = r_{D0} = k_D C_t$$

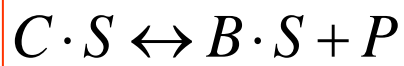
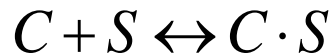


Konačna odluka...

Iz eksperimentalnog opažanja



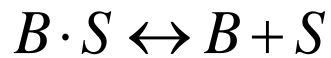
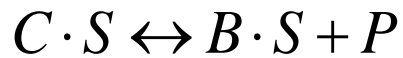
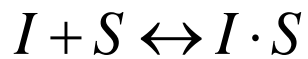
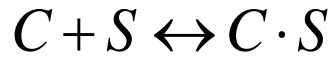
⇒ razgradnja kumena je limitirana brzinom površ. reakc.



$$-r'_C = r_S = \frac{k \left(P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right)}{1 + P_B K_B + K_C P_C}$$

Više od 75% svih heterogenih reakcija koje nisu limitirane difuzijom su određene brzinom reakcije na površini katalizatora kao najsporijim stupnjem.

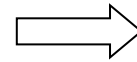
Dodatak inerta?



$$k_S \ll k_{AC}$$

$$k_S \ll k_{AI}$$

$$k_S \ll k_D$$



$$\frac{r_{ADC}}{k_{AC}} \sim \frac{r_{ADI}}{k_{AI}} \sim \frac{r_D}{k_D} \cong 0$$

Na što će utjecati?

$$r_{ADC} = k_{AC} \left(P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)$$

$$r_{ADI} = k_{AI} \left(P_I C_v - \frac{C_{I \cdot S}}{K_I} \right)$$

$$r_S = k_S \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$$

$$r_D = k_D (C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v)$$

$$r_S = k_S \left(P_C K_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S} \right) C_v$$

$$r_S = k_S \left(P_C K_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S} \right) C_v$$

$$r_{ADC} = k_{AC} \left(P_C C_v - \frac{C_{C.S}}{K_C} \right)$$

$$r_{ADI} = k_{AI} \left(P_I C_v - \frac{C_{I.S}}{K_I} \right)$$

$$r_D = k_D (C_{B.S} - K_B P_B C_v)$$

$$\frac{r_{ADC}}{k_{AC}} \sim \frac{r_{ADI}}{k_{AI}} \sim \frac{r_D}{k_D} \cong 0$$

$$C_{C.S} = K_C P_C C_v$$

$$C_{I.S} = K_I P_I C_v$$

$$C_{B.S} = K_B P_B C_v$$

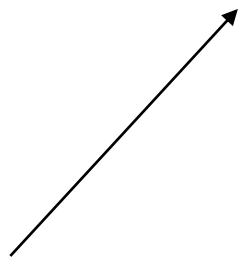
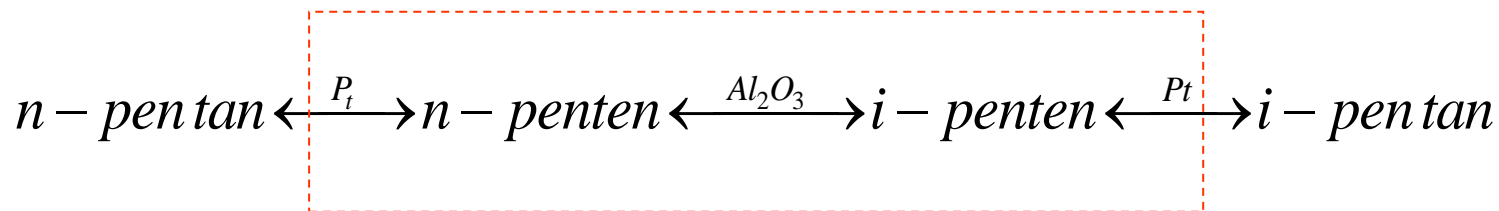
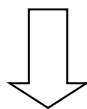
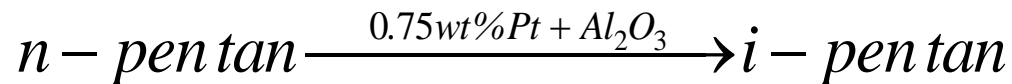
$$C_t = C_v + C_{C.S} + C_{B.S} + C_{I.S}$$

$$C_v = C_t - C_{C.S} - C_{B.S} - C_{I.S}$$



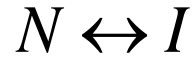
$$r_S = \frac{k \left(P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right)}{1 + P_B K_B + K_C P_C + K_I P_I}$$

Drugi primjer: izomerizacija ravnolančane molekule ugljikovodika za povećanje oktanskog broja (tj. proces reforminga)



analizirat ćemo taj dio

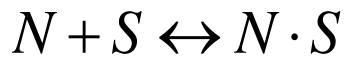
Izomerizacija *n*-pentena do *i*-pentena



Predl. mehanizam

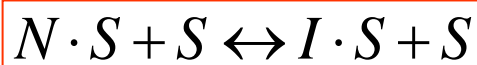
Izbor rds

Eliminacija

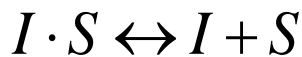


$$r_{AD} / k_{AD} \approx 0$$

$$C_{N \cdot S} = P_N K_N C_v$$



$$r_S = k_S \left(C_v C_{N \cdot S} - \frac{C_v C_{I \cdot S}}{K_S} \right)$$



$$r_D / k_D \approx 0$$

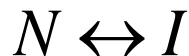
$$C_{I \cdot S} = \frac{P_I C_v}{K_D}$$

$$r_S = \frac{k \left(P_N - \frac{P_I}{K_P} \right)}{\left(1 + P_N K_N + K_I P_I \right)^2}$$

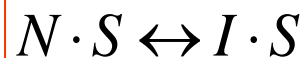
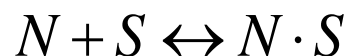
Izraz ne fitira eksperimentalne rezultate. Rezultati dobiveni izborom drugih stupnjeva kao rds također nisu bili zadovoljavajući

predložiti drugi mehanizam !!

Izomerizacija n-pentena do i-pentena



Predl. mehanizam



Izbor rds

$$r_{AD} / k_{AD} \approx 0$$


$$r_S = k_S \left(C_{N \cdot S} - \frac{C_{I \cdot S}}{K_S} \right)$$

$$r_D / k_D \approx 0$$

Eliminacija

$$C_{N \cdot S} = P_N K_N C_v$$

$$C_{I \cdot S} = \frac{P_I C_v}{K_D}$$



$$r_S = \frac{k \left(P_N - \frac{P_I}{K_P} \right)}{\left(1 + P_N K_N + K_I P_I \right)}$$

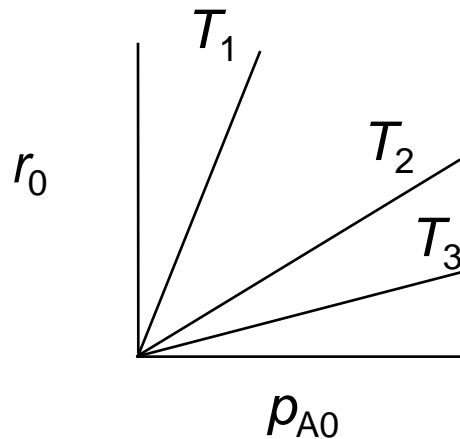
dobro slaganje s
eksperimentalnim rezultati!

Početna brzina

Adsorpcija

$$r_0 = N_T k_1 p_{A0}$$

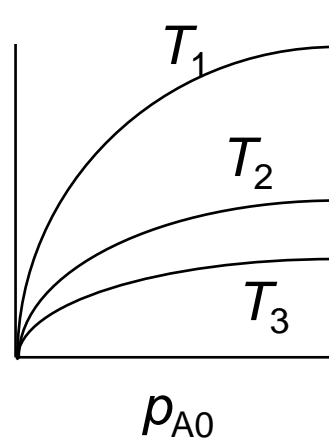
$$r_0 = k' p_{A0}$$



Površ. reakcija

$$r_0 = \frac{N_T k_2 K_A p_{A0}}{1 + K_A p_{A0}}$$

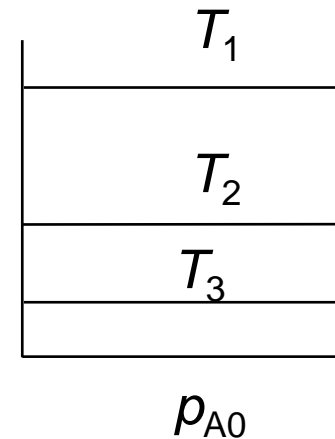
$$r_0 = \frac{k' K_A p_{A0}}{1 + K_A p_{A0}}$$



Desorpcija

$$r_0 = N_T k_3 \quad (K_2 \text{ i } K_A p_{A0} \gg 1)$$

$$r_0 = k'$$



Zahtjevi koji se postavljaju na eksperimentalne reaktore za određivanje stvarne brzine kemijske reakcije

- Dobar kontakt između reaktanata i katalizatora
- Odsutnost međufaznih i unutarfaznih koncentracijskih gradijenata
- Jednostavan matematički izraz za opis rada reaktora

Eksperimentalne metode testiranja katalizatora u laboratorijskim reaktorima – određivanje stvarne kinetike reakcije

Cijevni reaktori:

- *diferencijalni* (rade pri malim konverzijama, tj. $x_A < 5\%$ (10%))
- *integralni* (rade pri velikim konverzijama)

Protočni kotlasti reaktori:

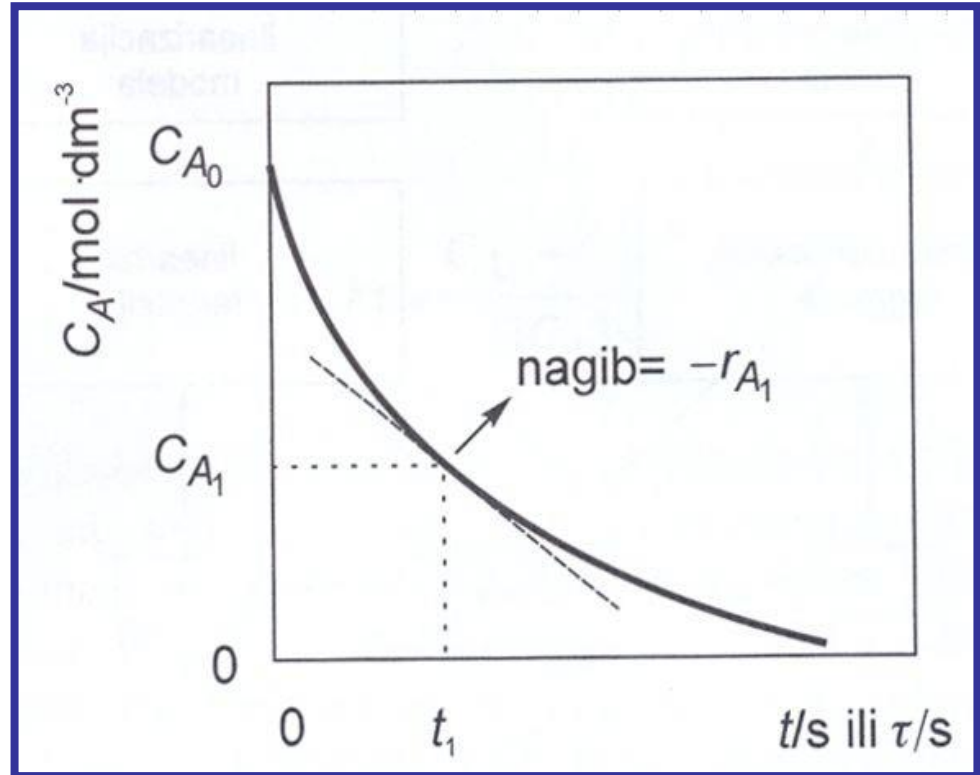
- specijalne izvedbe- bezgradijentni reaktori (Carberryjev i Bertyjev reaktor)

Ostale izvedbe reaktora:

- anularni, pulsni, TAP reaktori i dr.

Diferencijalni reaktor i diferencijalna metoda analize

- Uvjet: ulazna koncentracija i temperatura u reaktoru se održavaju konstantnima ($x_A < 5\%$, ili u malim plitkim reaktorima)
- Brzina reakcije treba biti konstantna u svim točkama reaktora (spore reakcije)



$$\tau = \frac{m}{F_{A0}} = \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,izl}} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{1}{r_A} \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,izl}} dX_A = \frac{X_{A,izl} - X_{A,ul}}{r_A}$$

$$\frac{m}{r_A} = \frac{F_{A0} (X_{A,izl} - X_{A,ul})}{m} = \frac{F_{A,ul} - F_{A,izl}}{m}$$

opažena brzina u diferencijalnom reaktoru ($\Delta X_A < 5-10\%$):

$$r_{eff} = \frac{F_{A0} \Delta X_A}{m}$$

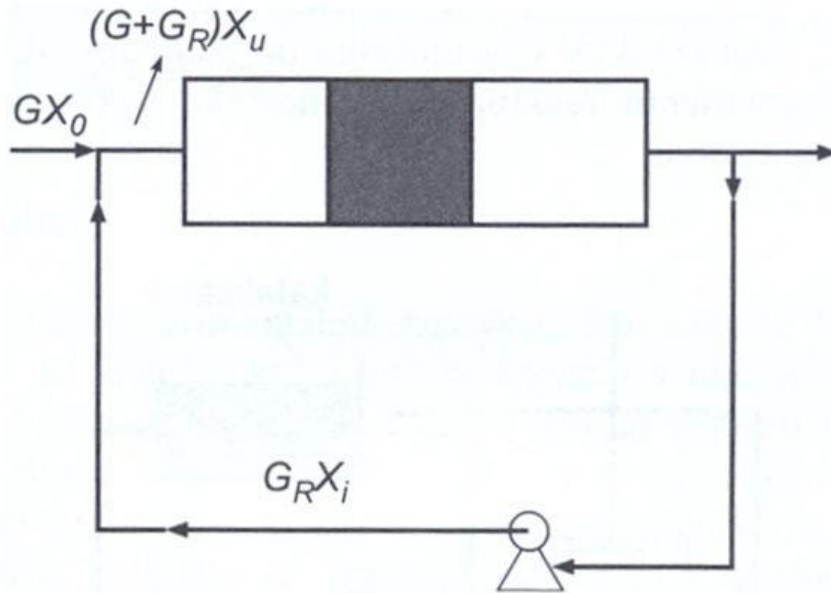
Diferencijalni reaktori

- tanki sloj katalizatora i/ili rad pri velikim brzinama protoka reakcijske smjese
- promjenom protoka i veličine zrna katalizatora može se utjecati na odgovarajuće koeficijente prijenosa tvari i topline i dobiti informacije o reakcijskom području
- nakon utvrđivanja limitirajućeg (najsporijeg) stupnja ukupne reakcije moguće je promjenom koncentracije pojedinih sudionika reakcije i temperature u reaktoru doći do odgovarajućih izraza za brzinu reakcije
- pri radu reaktora s dovoljno velikim protocima moguće je minimizirati temperaturne i koncentracijske gradijente tako da temperatura i koncentracija u fluidu mogu biti identične s onima na površini katalizatora
- u idealnom slučaju promjena temperature u sloju katalizatora je beznačajna, pa je izmjerena konverzija nezavisna od procesa prijenosa i odnosi se na stvarnu kinetiku reakcije

Nedostatak diferencijalnih reaktora:

- može dovesti do problema vezanih uz nedovoljnu točnost mjerenja (to posebice dolazi do izražaja pri radu s malim promjenama koncentracija mjerodavnih reaktanata i/ili produkata)

Diferencijalni reaktor s recirkulacijom

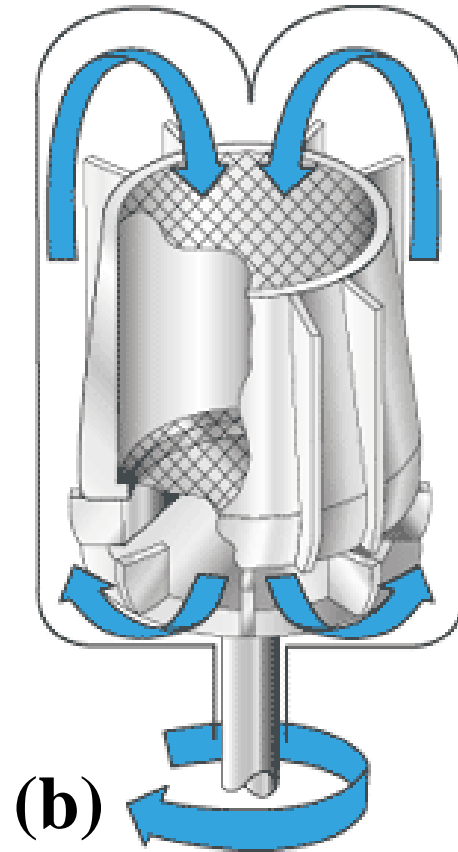
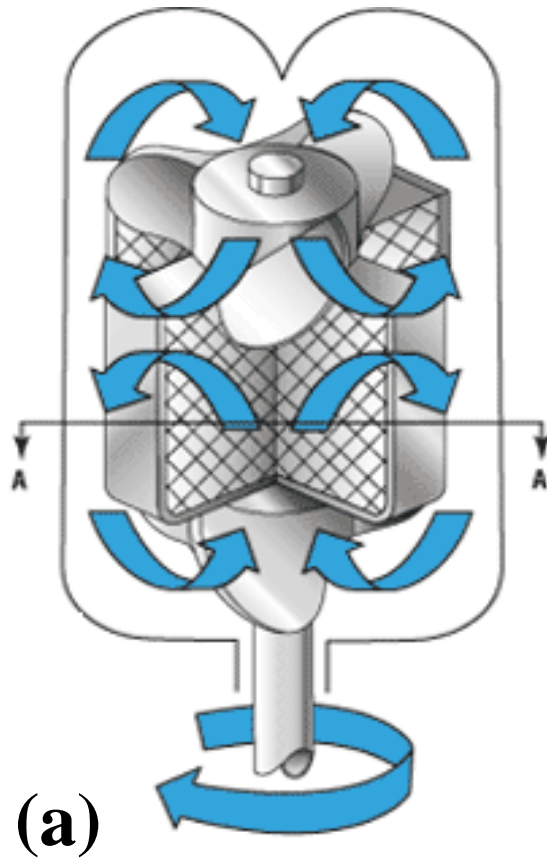


$$Gx_0 + G_R x_i = x_u (G + G_R)$$
$$x_u = \frac{G}{G + G_R} x_0 = \frac{G_R}{G + G_R} x_i$$

Omjer recirkulacije: $R=10-25$

Pri velikom omjeru recirkulacije sustav je identičan PKR-u, a pri malim omjerima recirkulacije nužno je integriranje izvedbene jednadžbe reaktora

Bezgradijentni reaktori (dif. reaktori s recirk.)



Shematski prikaz Carberryjevog (a) i Bertyjevog reaktora (b).

Bezgradijentnost se postiže:

- Intenzivnim rotiranjem košarice s katalizatorom,
- Potiskivanjem reakcijske smjese kroz nepokretni sloj katalizatora pomoću propelera s velikom brzinom vrtnje miješanjem

Bezgradijentni reaktori

- *Carberyjev reaktor* sadrži košaru (engl. basket) u kojoj se nalazi katalizator i koja se brzo okreće djelujući istovremeno kao mješalo
- brzina rotacije može biti vrlo velika, pa može doći do abrazije katalizatora

- U *Bertyjevom reaktoru* katalizator se nalazi na mehaničkoj rešetki, dok plinoviti reaktanti brzo cirkuliraju preko njega primjenom turbinskog tipa mješala

Bezgradijentni reaktori

- objedinjuju prednosti diferencijalnih i integralnih reaktora
- veći dio reakcijske smjese se reciklira ponovno u reaktor
- pri dovoljno velikim brzinama recikliranja koncentracijski i temperaturni gradijenti u katalitičkom sloju postaju mali slično kao i u diferencijalnom reaktoru
- pri dovoljno velikim brzinama strujanja kroz katalizator mogu se minimizirati mogući otpori međufaznom prijenosu tvari
- poznavajući ulaznu i izlaznu koncentraciju reaktanata/produkata može se lako odrediti kinetika reakcije na isti način kao i kod diferencijalnog reaktora

Različite izvedbe bezgradijentnih reaktora:

- s vanjskim ili unutarnjim recikliranjem
- s pokretnim i nepokretnim katalizatorom

Bezgradijentni reaktori

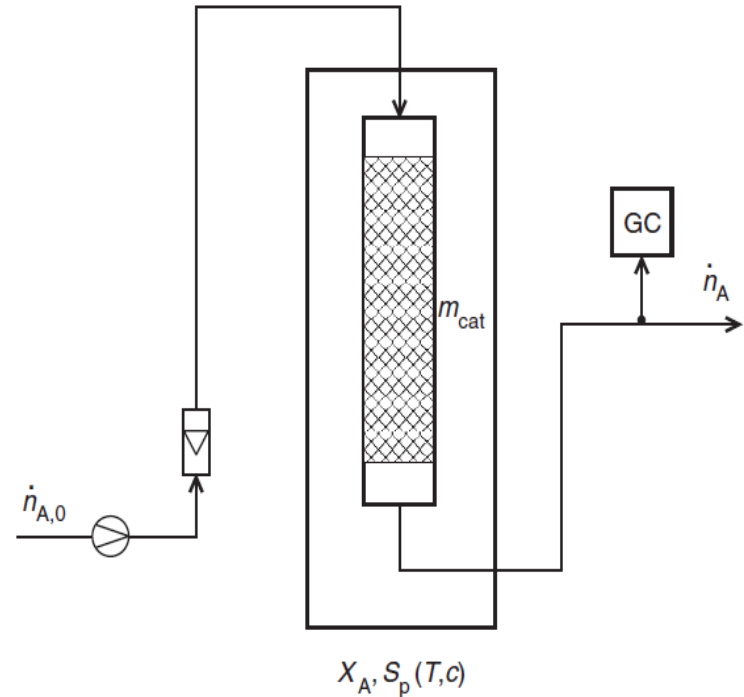
- *vanjsko recikliranje* se obično povezuje sa hlađenjem ili grijanjem reakcijske struje da bi se održala konstantna temperatura u reaktoru

Nedostatak takvih sustava:

- znatan volumen spojnih cijevi
- upotreba pumpe za recikliranje
- velik slobodan volumen neprihvatljiv u slučajevima kada je moguća pojava homogene reakcije \Rightarrow takvi nedostaci mogu se izbjeći primjenom reaktora s *unutarnjim recikliranjem*.
- *reaktori s u nutarnjim recikliranjem* sastoje se od *košare* u kojoj se nalazi odgovarajuća količina katalizatora te od mješala za unutarnju recirkulaciju

Integralni reaktori

- rade u širokom rasponu konverzija \Rightarrow postizanje većih konverzija, bolja preciznosti dobivenih rezultata
- složenija interpretacija rezultata \Rightarrow zahtijeva detaljno razmatranje i analizu utjecaja unutarfaznih, međufaznih i unutarreaktorskih gradijenata na rad ukupnog eksperimentalnog sustava; uključuje primjenu odgovarajućih mjernih tehnika za nezavisno određivanje odgovarajućih koeficijenata



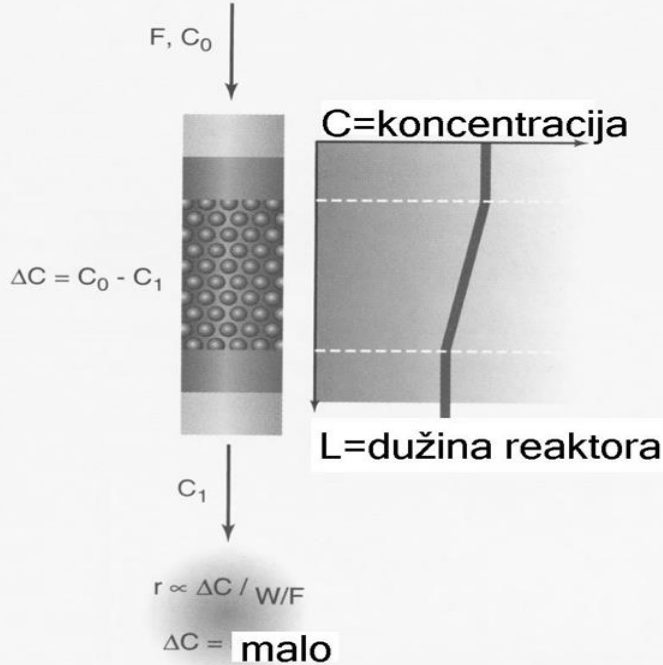
Nedostatak integralnog načina rada:

- loš prijenos topline u katalitičkom sloju \Rightarrow onemogućava postizanje izotermnih uvjeta kod reakcija pri kojima se razvija/oslobađa toplina;
- u nekim slučajevima se problemi vezani uz pojavu temperaturnih gradijenata u katalitičkom sloju mogu ublažiti do prihvatljive granice razrijeđenjem sloja kataliza sa inertnim materijalom
- može doći do pojave velikih koncentracijskih i temperaturnih gradijenata u aksijalnom i radijalnom smjeru u reaktoru (u tom slučaju ne može se koristiti pretpostavka o idealnom strujanju i izotermnim uvjetima rada te je nužna primjena parcijalnih diferencijalnih jednadžbi za opisivanje višedimenzijskih koncentracijskih i temperaturnih područja u reaktoru)

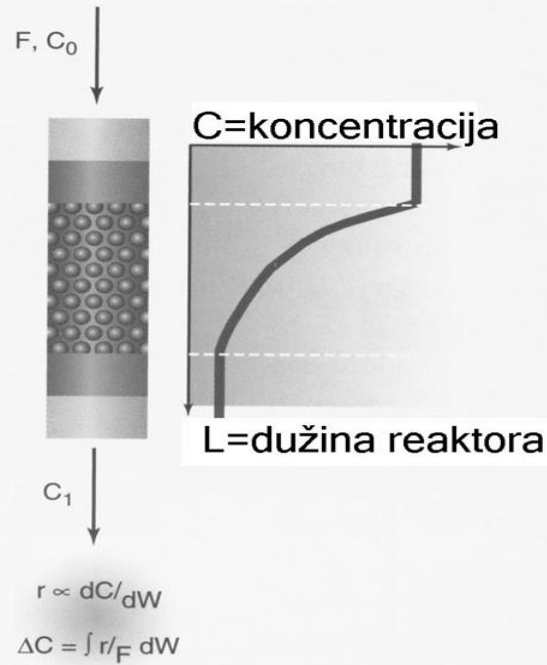
Prednost integralnog načina rada:

- mogućnost primjene za komparativnu usporedbu aktivnosti katalizatora i procjenu vijeka trajanja
- omogućava brz i pouzdan razvoj procesa
- izvođenje zaključaka o aktivnosti katalizatora na temelju promjene u koncentracijskim i temperaturnim profilima
- može se pratiti deaktivacija katalizatora
- relativno jednostavno uvećanje

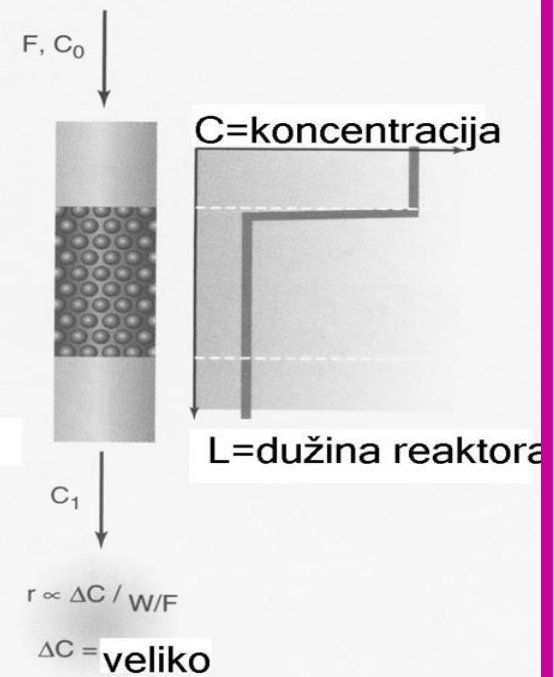
diferencijalni



integralni



recikliranje (bezgradijentni)



u reaktoru dominira sastav koji je određen ulaznim sastavom

uz pretpostavku id. miješanja, koncentracija u reaktoru može se aproksimirati izlaznom koncentracijom

Usporedba različitih izvedbi laboratorijskih reaktora s obzirom na odnos brzine reakcije i konverzije.

Usporedba bezgradijentnih i integralnih reaktora



- **Informacije:**

r_A i kinetički parametri,
diferenc. vrijednosti u odsutnosti dif.
ograničenja

- **Izraz za brzinu:**

algebarski izraz

- **Ponašanje:**

slično PKR-u
uglavnom izotermni uvjeti

- **Informacije:**

opažena brzina reakcije, r_{eff}
integralna mjera aktivnosti (X_A) i
selektivnosti (S_A)

- **Izraz za brzinu:**

diferencijalna jednačba

- **Ponašanje:**

slično CR
uspostavljanje temp. profila

Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam)

- Ujedinjuje diferencijalnu i integralnu metodu
- Istovremeno rješavanje diferencijalnih (ili algebarskih) jednažbi koje se dobiju uvrštavanjem kinetičkog modela u reaktorski model i istovremen numerički postupak procjene parametara modela (iterativno se rješavaju bilančne jednažbe)
- Izbjegnuto netočno numeričko deriviranje ili izbor aproksimacijske funkcije
- Može se koristiti i za vrlo složene modele

Integralni reaktor i integralna metoda procjene parametara

$$r_A = kf(C_i) = kC_A^a C_B^b C_C^c$$

$$\text{kotlasti : } kf(C_i) = -\frac{dC_A}{dt} \text{ ili } kf(X_A) = C_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

$$\text{cijevni : } kf(C_i) = -u \frac{dC_A}{dz} \text{ ili } kf(X_A) = C_{A0} \frac{dX_A}{d\tau}$$

$$\text{PKR : } kf(C_i) = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau} \text{ ili } kf(X_A) = \frac{C_{A0} X_A}{\tau}$$

Kotlasti:

$$kt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

PKR:

$$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{f(C_A)}$$

Prilikom izbora odgovarajućeg tipa laboratorijskog reaktora za određenu namjenu potrebno je naći odgovor na sljedeća pitanja:

- Da li su kemijske reakcije koje se izučavaju (relativno) brze?
- Da li je potrebno prikupiti kinetičke podatke pri velikim konverzijama?
- Da li su reakcije jako egzotermne ili endotermne?
- Da li se katalizator značajno deaktivira tijekom same reakcije?

Smjernice pri izboru, pripremi i karakterizaciji katalizatora

- Katalizatori/površine moraju se pažljivo pripremiti i obraditi da ne zaostanu nečistoće kao što su sumpor, kloridi i sl. koje bi mogle utjecati na aktivnost katalizatora
- Treba izbjegavati moguće utjecaje nosača katalizatora izučavanjem reakcija na pojedinačnim kristalima aktivne katalitičke komponente, npr. metal, metalni film i/ili relativno jako koncentrirani metali slabo dispergirani na nosaču. Bazični metali na nosaču moraju biti dobro reducirani da bi se izbjegli problemi uslijed neizreduciranih metalnih oksida.
- U slučaju strukturno-osjetljivih reakcija, treba uzeti u obzir utjecaj strukture površine katalizatora i/ili disperzije katalitički aktivnih centara.
- Disperzija metala i specifična površina trebaju se mjeriti standardnim metodama, npr. kemisorpcijom vodika ili titracijom s vodikom, a treba izbjegavati kemisorpciju CO (npr. koristiti kemisorpciju H₂ ili N₂O).

Ostali aspekti koji mogu utjecati na izbor laboratorijskog reaktora:

- približavanje idealnom strujanju ili idealnom miješanju
- rizik od maldistribucija toka (neravnomjerna ili neujednačena raspodjela fluida)
- mogućnost mjerenja temperature na površini katalizatora
- lakoća promjene katalizatora
- ekonomika i ostali procesni zahtjevi
- dostupna veličina zrna katalizatora
- dozvoljeni troškovi reaktora
- eksperimentalna učinkovitost (broj kinetičkih podataka po vremenu eksperimentiranja) i dr.

Kriteriji za izbor eksperimentalnih reaktora

- zadovoljavanje svrhe primjene
- izbjegavanje deaktivacije katalizatora
- postizanje zadovoljavajuće brzine reakcije
- dostupnost oblika i veličine katalizatora
- izbjegavanje međufaznih i unutarfaznih otpora prijenosu tvari i topline
- minimiziranje temperaturnih i koncentracijskih gradijenata
- postizanje uvjeta idealnog strujanja/idealnog miješanja
- točnost mjerenja temperatura i koncentracija
- neidealnost sustava (distribucija protoka i hidrodinamika)
- dostupnost reaktora u laboratoriju ili relativni troškovi za nabavku novih

Tablica - Sedam kriterija za izbor laboratorijskih eksperimentalnih reaktora

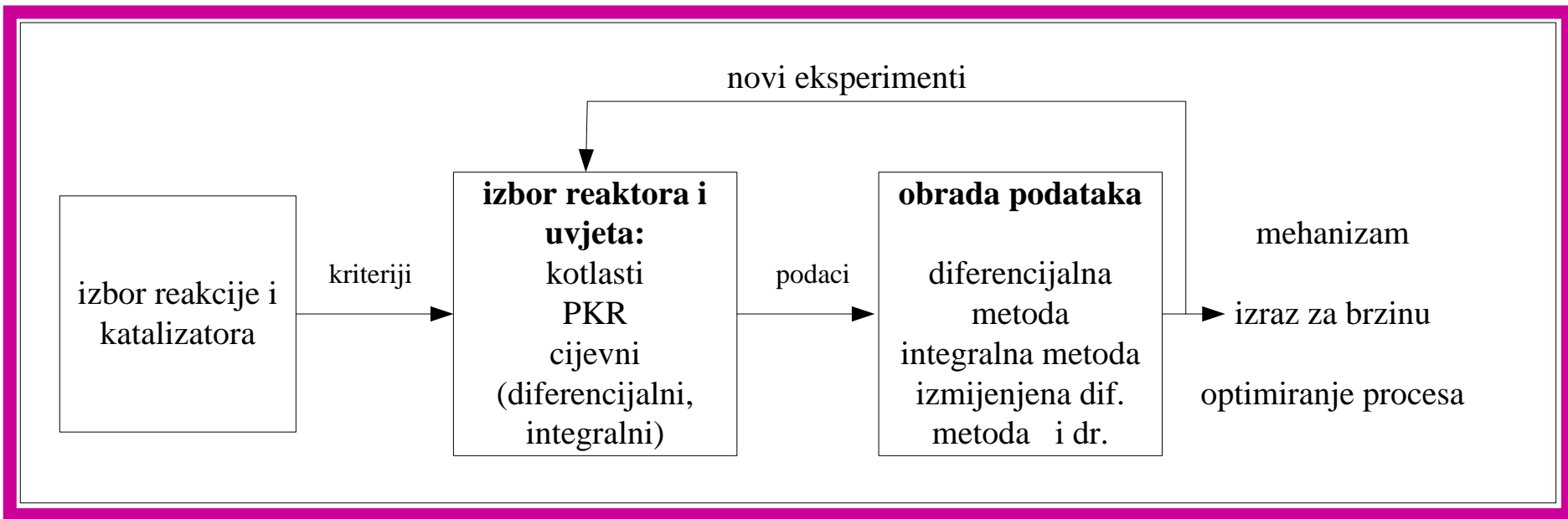
Kriterij	Zadaci/metode za postizanje kriterija
1. zadovoljavanje svrhe mjerenja (primjena)	<p>mjere:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) stvarna aktivnost/selektivnost; 2) kinetika reakcije i deaktivacije; uvid u mehanizam reakcije; simulacija procesa
2. izbjegavanje deaktivacije ako je moguće ili određivanje brzine deaktivacije	<p><i>brza deaktivacija</i> uzrokuje pad aktivnosti i selektivnosti katalizatora i uvjetuje primjenu reaktora u nestacionarnom radu ili dinamičkog reaktora;</p> <p><i>spora deaktivacija</i> (koristiti PKR ili diferencijalni reaktor)</p>
3. izbjegavanje međufaznih i unutarfaznih otpora prijenosu tvari i topline	<p>Thielov modul mora biti manji od 0.5; mala zrna katalizatora ili tanki sloj katalizatora; minimizirati debljinu filma radom pri većim brzinama protoka, turbulencija; raditi pri malim konverzijama; koristiti PKR ili diferencijalni reaktor</p>

Tablica - Sedam kriterija za izbor laboratorijskih eksperimentalnih reaktora

Kriterij	Zadaci/metode za postizanje kriterija
4. minimiziranje temperaturnih i koncentracijskih gradijenata	gradijenti uzrokuju pad aktivnosti i selektivnosti; povećati miješanje, koristiti inert; koristiti PKR ili diferencijalni reaktor kad god je moguće
5. održavanje idealnog režima strujanja	smanjiti miješanje i laminarno strujanje u cijevnim reaktorima; povećati miješanje i minimizirati gradijente u PKR, izbjegavati otpore na granicama faza u višefaznim sustavima

Tablica - Sedam kriterija za izbor laboratorijskih eksperimentalnih reaktora

Kriterij	Zadaci/metode za postizanje kriterija
6. povećati točnost mjerenja temperatura i koncentracija	osjetljive analitičke metode i osjetljive probe; dovoljno velika koncentracija produkta
7. smanjenje troškova vezanih uz izvedbu i rad reaktora	izabrati povoljan i jeftiniji tip reaktora koji će zadovoljiti ostale kriterije; razmotriti mogućnost smanjenja veličine katalizatora i volumena reaktanta



Prikupljanje, analiziranje i obrada podataka iz laboratorijskih reaktora.

Smjernice pri izboru uvjeta reakcije

- Kinetički podaci moraju se određivati u odsutnosti otpora prijenosu tvari unutarfaznom i međufaznom difuzijom i otpora prijenosu topline (općenito kod niskih temperatura i male konverzije).
- Kinetički podaci trebaju se prikupljati u odsutnosti uvjeta koji mogu dovesti do deaktivacije katalizatora, tj. trovanja, koksiranja i sinteriranja.
- Kinetički podaci se trebaju prikupiti u širokom rasponu temperatura i koncentracija reaktanata da bi se omogućila brza usporedba sa podacima iz drugih laboratorija i da bi se izveli zaključci o pouzdanosti podataka.

IZBOR KINETIČKOG MODELA I PROCJENA PARAMETARA

- Izabrati kinetički model (mehanistički ili empirijski)
- Odabrati najbolji model između više mogućih na osnovi prihvaćenog kriterija
- Izračunati brojčane vrijednosti parametara modela (k , m , n , E_A , K_A i dr.)

Procjena parametara

- **Korijen srednjeg kvadratnog odstupanja**

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2}$$

Analiza grešaka:

$$SD^2 = \frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^N (y_t - y_e)^2$$

EKSPERIMENTALNE METODE

- Nalaženje i procjena utjecaja međufazne i unutarfazne difuzije i utvrđivanje reakcijskog područja
- Izbor kinetičkog modela katalitičke reakcije na površini katalizatora
- Izbor kinetičkog modela ukupne brzine uz nalaženje granica vrijednosti
- Izračunavanje i procjena utjecaja gradijenata temperature
- Izbor kinetičkog modela deaktivacije katalizatora