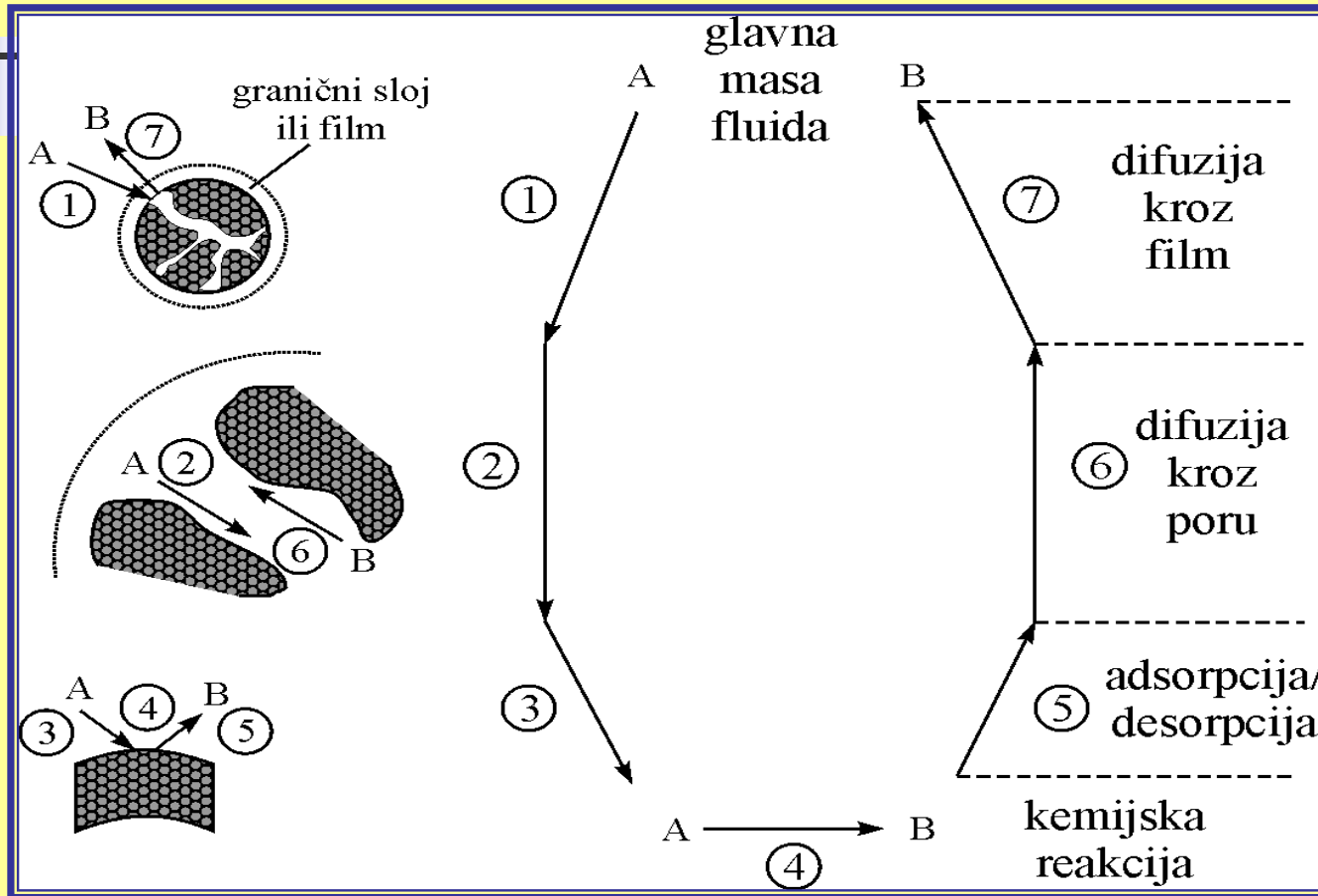


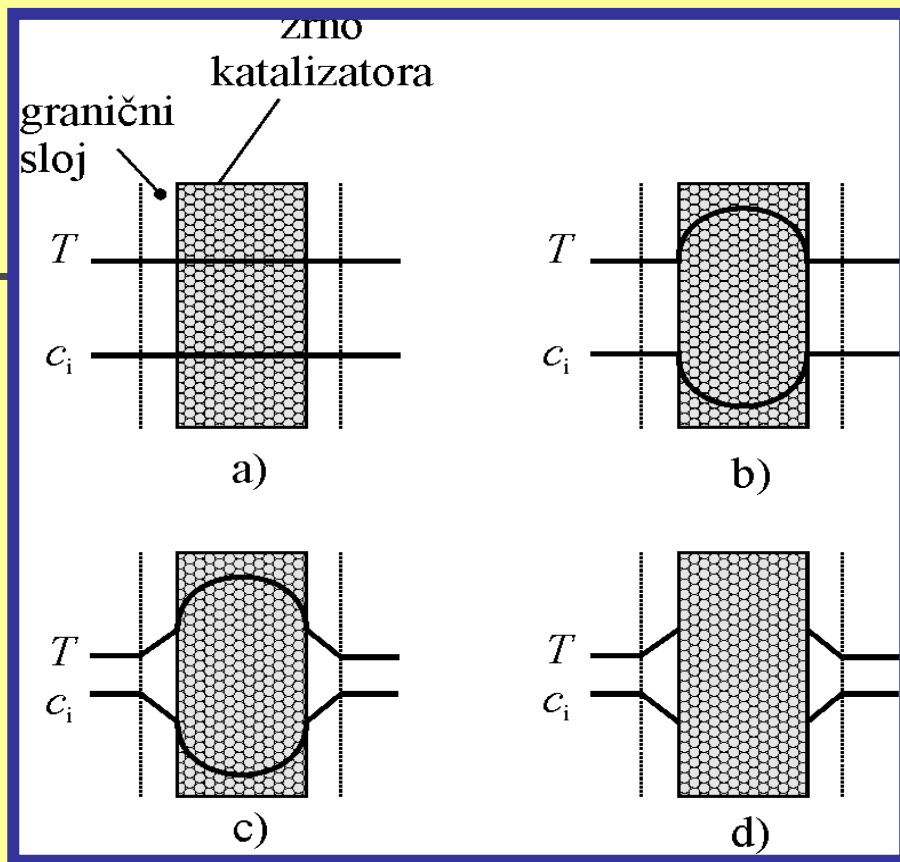


Brzina heterogeno-katalitičkih reakcija

Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu utjecaja prijenosa tvari i topline na ukupnu brzinu reakcije

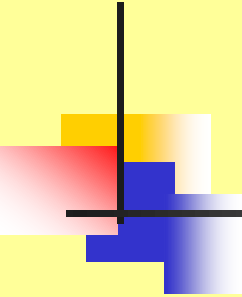
Istovremeni prijenos tvari i topline i kemijska reakcija





Stacionarni koncentracijski (reaktanti) i temperaturni profili oko i unutar poroznog zrna katalizatora pri provođenju egzotermne heterogeno-katalitičke reakcije:

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

- 
-
- ***procesi prijenosa tvari i topline uvijek se odigravaju odgovarajućom brzinom*** - zbog toga će čak i prilikom rada u stacionarnim uvjetima postojati ***manje ili više izraženi profili koncentracija i temperatura u graničnom sloju odnosno zrnju katalizatora***
 - kao posljedica toga ***opažena brzina će se razlikovati od stvarne brzine kemijske pretvorbe u uvjetima koji vladaju u masi fluida***



Utjecaj temperature

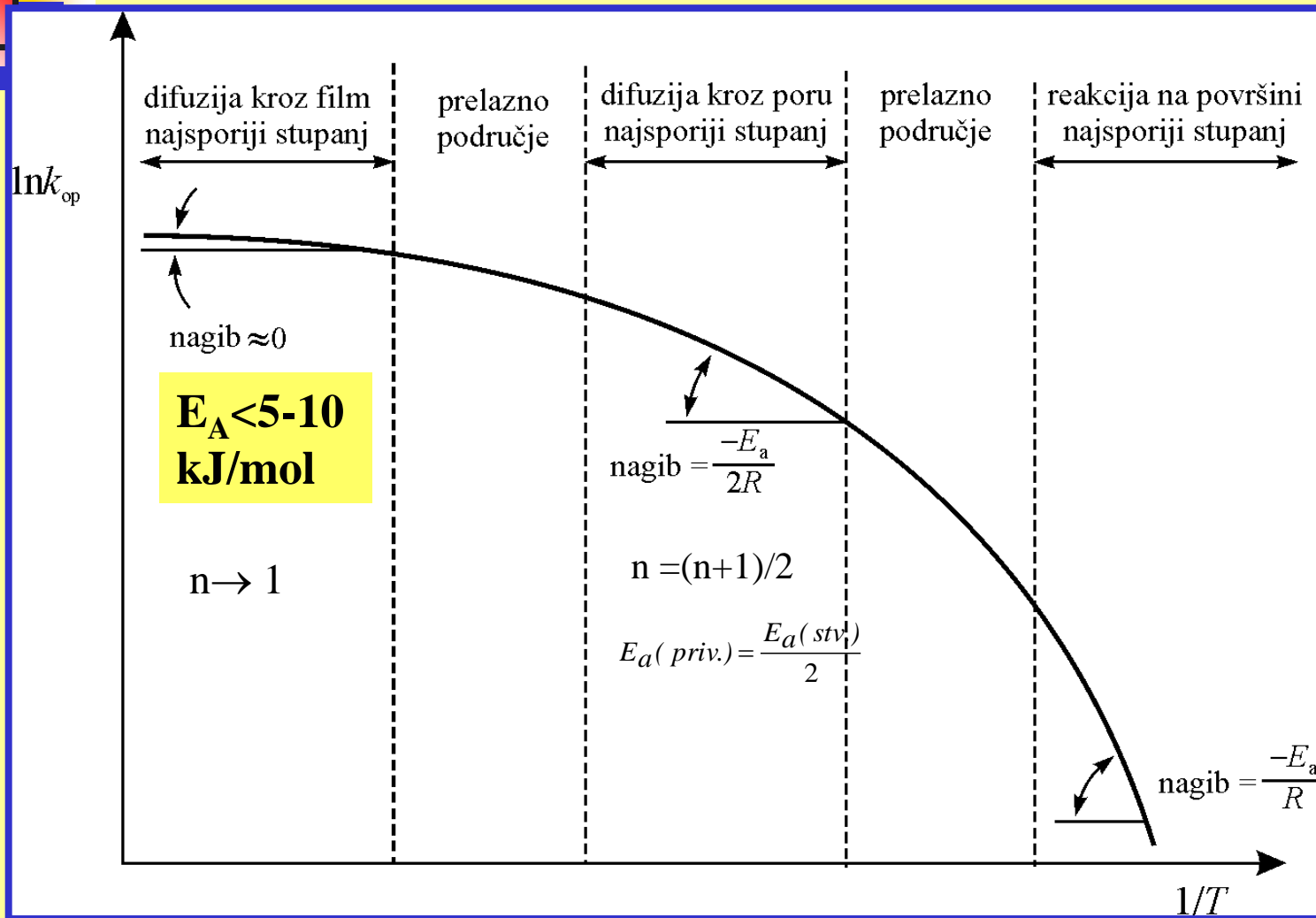
- a) stvarna brzina kemijske reakcije pokazuje eksponencijalnu zavisnost o T (Arrhenius)
- b) fizički procesi prijenosa tvari – manje izražena zavisnost o T

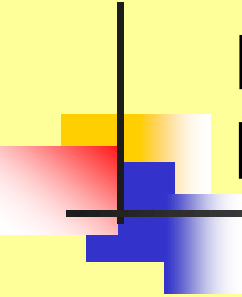
Općenito:

$D_e \sim T^{3/2}$ (ako dominira molekularna difuzija)

odnosno $\sim T^{1/2}$ (ako dominira Knudsenova difuzija)

k_f (ili k_m) $\sim T^{3/2}$





Promjena reda reakcije, n s prijelazom iz kinetičkog u difuzijsko područje

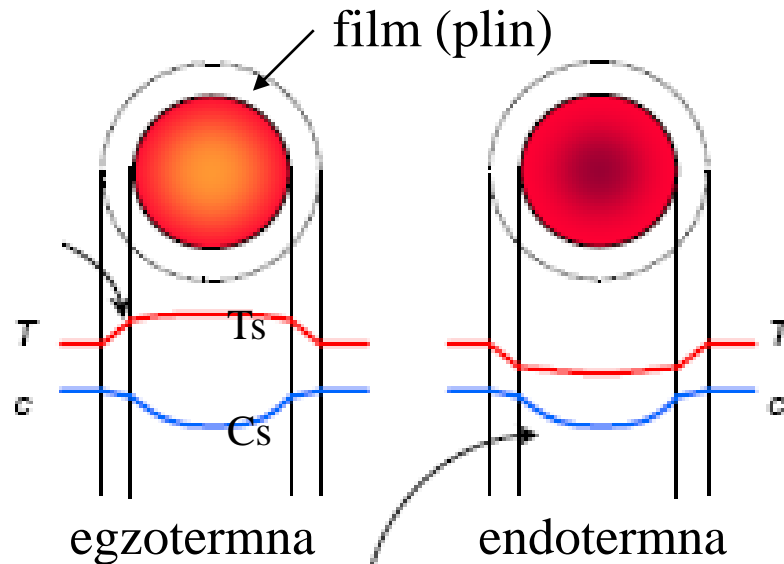
- **opaženi red reakcije, n u uvjetima kad unutarfazna difuzija dominira** → vrijednosti:
 $(n+1)/2$; gdje je n - stvarni red reakcije (kinet. područje)
- **u uvjetima kad međufazna difuzija dominira opaženi red reakcije, $n \rightarrow 1$** (prema Fickovom zakonu difuzija je proporcionalna koncentracijskom gradijentu, tj. prvog je reda)

Utjecaj prijenosa tvari i topline

- Prijenos tvari i topline
 - Međufazni prijenos
 - Unutarfazni prijenos
- Značajka djelotvornosti
- Pojednostavljenja
 - Oblik katalizatora, kinetika, promjena volumena
- Mjerljive veličine
 - Kriteriji - razlikovanje procesa prijenosa-eksperiment

Temperaturni i koncentracijski gradijenti u zrnju katalizatora - *reaktor s nepokretnim slojem katalizatora*

najveći T-gradijent u graničnom sloju



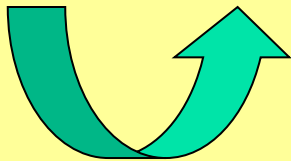
najveći C-gradijent unutar zrna

značajka djelotvornosti

Ukupna značajka djelotvornosti

značajka djelotvornosti
s obzirom na unutarfaznu difuziju, η_i

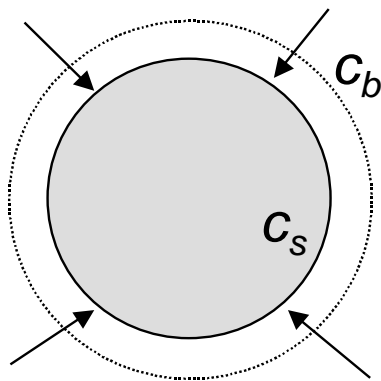
$$\eta = \frac{\text{brzina na površini}}{\text{brzina u masi fluida}} \frac{\text{opažena brzina}}{\text{brzina na površini}} = \eta_e \eta_i$$



značajka djelotvornosti
s obzirom na međufaznu difuziju, η_e

*brzine su izražene po jedinici
volumena zrna katalizatora*

Izotermni uvjeti – međufazni prijenos tvari



prijenos tvari do zrna = brzina reakcije u zrnju

$$A_p \cdot k_f (c_b - c_s) = V_p \cdot r_v \quad / : V_p$$

$$r_v = r_w \rho_p$$

Fluks tvari (mol/ m² s)

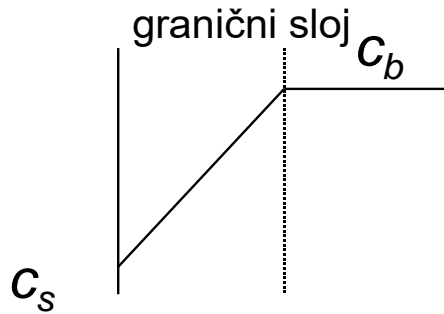
Brzina reakcije po volumenu (mol/ m_p³ s)

$$r_{v,obs} = r_v(c_s) = a' k_f (c_b - c_s)$$

$$a' = \frac{A_p}{V_p}$$

$$\frac{m^2}{m^3}$$

spec. površ. kat.



nema otpora prijenosu ako je:

$$c_s \approx c_b$$

Kada?

Kako odrediti c_s?

Međufazni prijenos tvari

- ireverzibilna reakcija 1. reda

$$r_v(c_s) = k_v c_s = a' k_f (c_b - c_s)$$

$$c_s = \frac{a' k_f}{(k_v + a' k_f)} c_b = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_v}{a' k_f}\right)} c_b$$

$$r_{v, \text{opaž.}} = k_v c_s = k_v \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{k_v}{a' k_f}\right)} c_b \right) = \eta k_v c_b$$

$$\eta = \frac{c_s}{c_b}$$

vrijedi za ireverz. reakciju
1. reda !

Izotermni uvjeti - međufazni prijenos tvari

Djelotvornost katalizatora:

$$\eta_e = \frac{\text{opažena brzina}}{\text{brzina u masi fluida}} = \frac{k_f (c_b - c_s) \cdot A_p}{r_v(c_b, T_b) \cdot V_p}$$

mjerodavna veličina:

$$Ca = \frac{r_{v, \text{opaž.}}}{a' k_f c_b} = \frac{a' k_f (c_b - c_s)}{a' k_f c_b} = \frac{(c_b - c_s)}{c_b} = 1 - \frac{c_s}{c_b}$$

ireverz. reakc. I. reda

za reakciju n-tog reda:

$$r_v = k_v C^n$$

Kriterij:

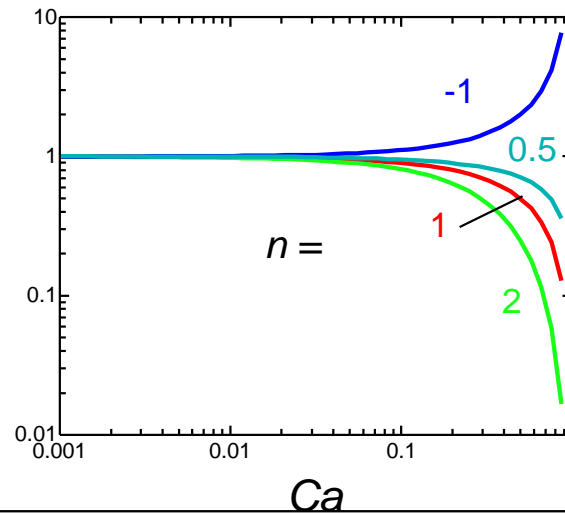
$$\eta_e = (1 - Ca)^n = 1 \pm 0.05$$

$$Ca < \frac{0.05}{|n|}$$

- pozitivni red reakcije i endotermna reakcija
+ neg. red reakcije i egzotermna reakcija

brzina je max. kad je $c_s=0$

η_e

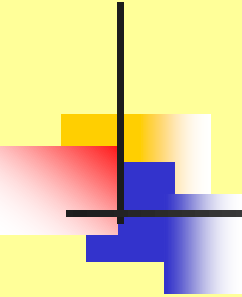


Carberry-eva značajka

za reakciju 1.reda:

$$\eta_e = (1 - Ca)$$

kriteriji se temelje na eksperimentalno mjerljivim veličinama!
potrebno je poznavati kinetiku reakcije!



Napomena: analogno izrazu za međufazni prijenos tvari moguće je izvesti odgovarajući izraz za međufazni prijenos topline

$$h \cdot a (T_s - T_b) = r_v (-\Delta H_r)$$

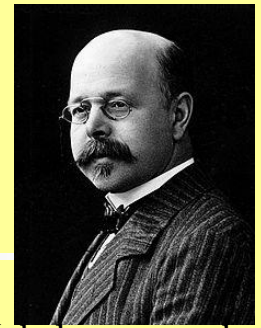
h - koeficijent međufaznog prijenosa topline

$$\frac{T_s - T_b}{T_b} = \frac{k_f c_b (-\Delta H_r)}{h T_b} \frac{c_b - c_s}{c_b} = \beta_e Ca$$

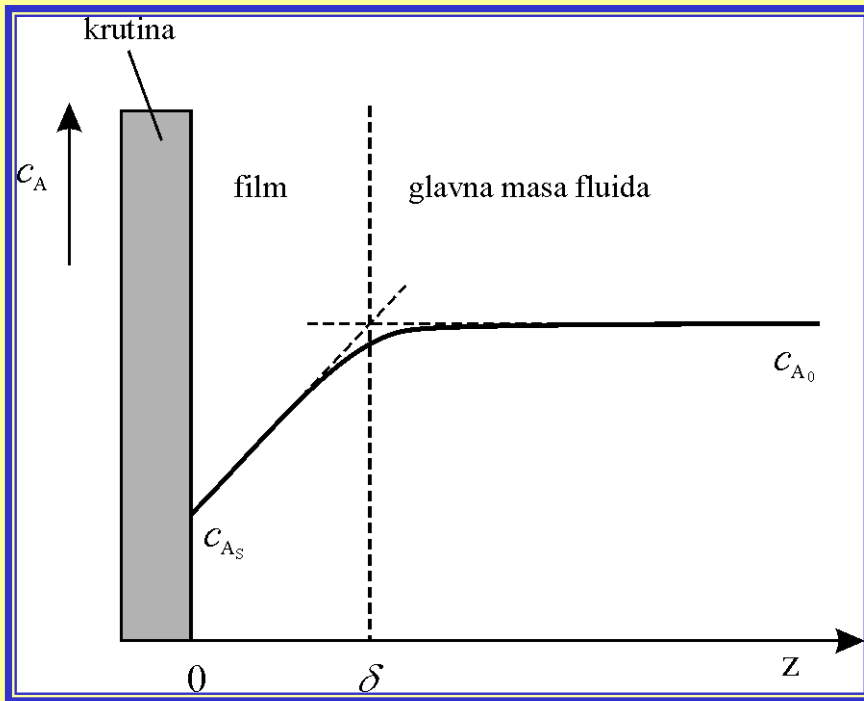
β_e - Praterova značajka -
maksimalna razlika T u
graničnom sloju/filmu

više o tome- kasnije!

Teorija graničnog sloja - Whitman, Nernst



Walther Nernst, Nobelova nagrada za kemiju, 1920.



$$N_A = k_f a' (c_b - c_s)$$

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

δ - debljina graničnog sloja/filma
 D_{AB} - koef. molekul. dif.

Brzina međufazne difuzije ovisi o:

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

Izračunavanje k_f na temelju mjerljivih veličina primjenom odgovarajućih korelacija

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

Sh- Sherwoodova značajka

$$Sh = f(Re, Sc)$$

D_{AB} – koeficijent molekularne difuzije

d_p – promjer zrna katalizatora

$$Sh = a Re^b Sc^c$$

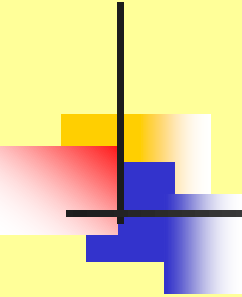
$$Re = \frac{d_p u \rho_f}{\mu_f}$$

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

Napomena: Analogno- korelacija za h (koeficijent međufaznog prijenosa topline, $J m^{-2} s^{-1} K^{-1}$) s Nu značajkom:

$$Nu = a' Re^b Pr^c; \quad Nu = h d_p / K; \quad Pr = c_p \mu / K$$

K - toplinska vodljivost fluida, $J m^{-1} s^{-1} K^{-1}$



- Chilton i Colburn:

$$j_D = \text{Sh}/\text{Re} \text{ Sc}^{1/3} \quad \rightarrow k_f$$

$$j_H = \text{Nu}/\text{Re} \text{ Pr}^{1/3} \quad \rightarrow h$$

Prijenos tvari	Prijenos topline	Područje vrijednosti
<p>Katalitički sloj</p> $Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}}$ $Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{AB}}$	$Nu = \frac{hd_p}{\lambda_f}$ $Pr = \frac{\mu_f C_p}{\lambda_f}$	$Re_p = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f}$
<p>Plinovi</p> $Sh = \frac{0,357}{\varepsilon} Re_p^{0,641} Sc^{1/3}$ $Sh \approx 0,07 Re_p$	$Nu = \frac{0,428}{\varepsilon} Re_p^{0,641} Pr^{1/3}$ $Nu \approx 0,07 Re_p$	$3 < Re_p < 2000$ $0,1 < Re_p < 10$
<p>Kapljevine</p> $Sh = \frac{0,250}{\varepsilon} Re_p^{0,69} Sc^{1/3}$ $Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re_p^{1/3} Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{0,300}{\varepsilon} Re_p^{0,69} Pr^{1/3}$ $Nu = \frac{1,31}{\varepsilon} Re_p^{1/3} Pr^{1/3}$	$55 < Re_p < 1500$ $0,0016 < Re_p < 55$
<p>Monoliti</p> $Sh = Nu_\infty \left(1 + B_1 Re Sc \frac{d_h}{L}\right)^{0,45}$ $Nu = Nu_\infty \left(1 + B_1 Re Pr \frac{d_h}{L}\right)^{0,45}$	$Nu_\infty = 2,976 \text{ (kvadar)}$ $3,657 \text{ (kugla)}$ $3,660 \text{ (heksagonal)}$ $B_1 = 0,095 \text{ (katal. monolit)}$	$Re = \frac{\rho_f u d_H}{\mu_f}$ $d_h = \frac{\sqrt{\varepsilon_M \delta_w}}{1 - \sqrt{\varepsilon_M}} = \frac{4 A_{ch}}{O_{ch}}$

Opažanja na temelju provedenih eksp. istraživanja

$$r_{\text{opaž.}} = a' k_f c_b \propto \frac{u^{1-n} c_b}{d_p^{1+n}}$$

Budući da je:

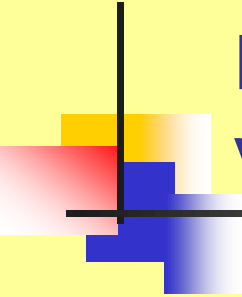
$$\frac{k_f}{u} \propto \frac{1}{\text{Re}_p^n} = \left(\frac{\mu}{\rho u d_p} \right)^n$$

$$k_f \propto \left(\frac{u^{1-n}}{d_p^n} \right)$$

$$a' \propto \frac{1}{d_p}$$

0,35-0,7

- zavisnost o u , d_p
- reakcija 1.reda
- $E_a = 0$



Numeričko izračunavanje k_f primjenom višedimenzijskih heterogenih modela

Npr. Uzimajući u obzir pretpostavke:

- stacionarni i izotermni uvjeti
- idealno strujanje fluida
- neznatan pad tlaka u reaktoru
- zanemariva aksijalna difuzija u plinskoj i krutoj fazi

moguće je predložiti sljedeći heterogeni model:

Numeričko izračunavanje k_f primjenom višedimenzijskih heterogenih modela

- Bilanca tvari u fluidu:

$$u \frac{\partial C_{A,b}}{\partial z} = k_f a (C_{A,b} - C_{A,s})$$

- Bilanca tvari u krutoj fazi:

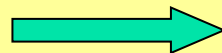
$$D_e \left(\frac{\partial^2 C_{A,s}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{A,s}}{\partial r} \right) - r_{A,s} = 0$$

Rubni uvjeti:

$$C_{A,s} = C_{A,b} = C_{A,0} \quad z=0$$

$$r_{A,s} = f(C_{A,s})$$

$$D_e \frac{\partial C_{A,s}}{\partial r} = -k_f (C_{A,b} - C_{A,s})$$

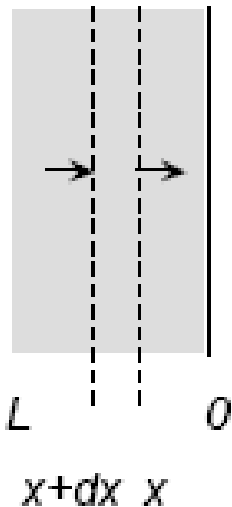


$$k_f(z) = \frac{D_e (\partial C_{A,s} / \partial r)}{C_{A,s} - C_{A,b}}$$

$$\frac{\partial C_{A,s}}{\partial r} = 0$$

Unutarfazni prijenos tvari– izotermni uvjeti

ploča



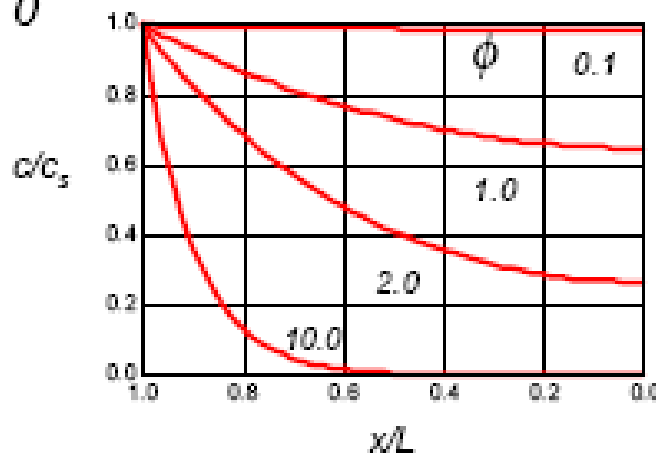
Bilanca tvari, stacionarno stanje, difuzija i reakcija

Ireverzibil. reakc. 1.reda:
$$D_e \frac{d^2 c}{dx^2} - k_v c = 0$$

rubni uvjeti:

$$x = L \quad c = c_s$$

$$x = 0 \quad \frac{dc}{dx} = 0$$



$$c = c_s \frac{\cosh(\phi x / L)}{\cosh(\phi)}$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}}$$

koncentracijski profil- značajka djelotvornosti

Hiperbolne funkcije

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{1}{\coth(x)}$$

$$\sinh'(x) = \cosh(x)$$

$$\cosh'(x) = \sinh(x)$$

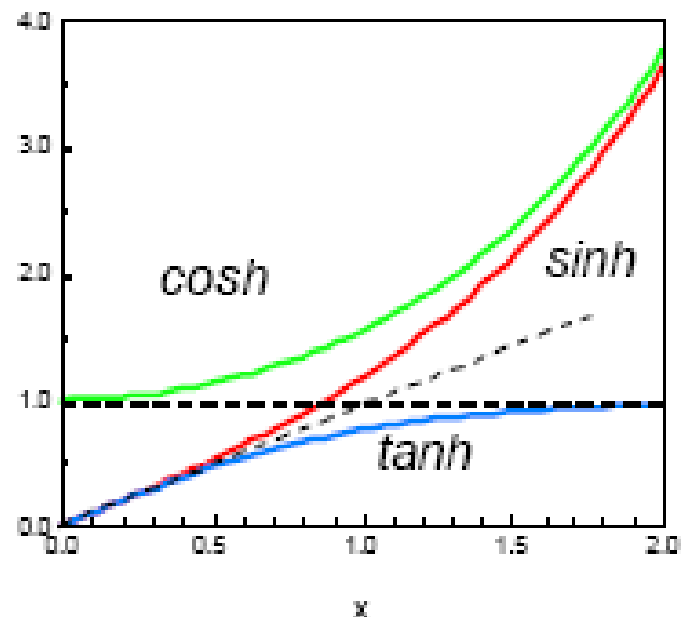
$$x < 0.3$$

$$\sinh(x) \approx \tanh(x) \approx x$$

$$\cosh(x) \approx 1 + x^2/2 \approx 1$$

$$x > 3$$

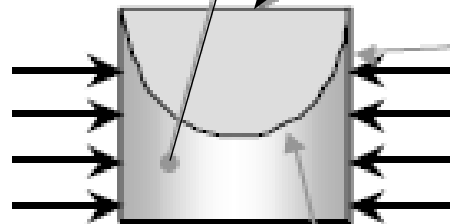
$$\tanh(x) \approx 1$$



Unutarfazni prijenos tvari– izotermni uvjeti

$$\eta_i = \frac{\text{opažena brzina}}{\text{brzina na površini kat.}} = \frac{\int_0^{V_p} r_v(c, T) dV}{r_v(c_s, T_s) \cdot V_p} = \frac{D_e \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=L} \cdot A_p}{r_v(c_s, T_s) \cdot V_p}$$

ploča



profil brzine

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

geometrija
ploča

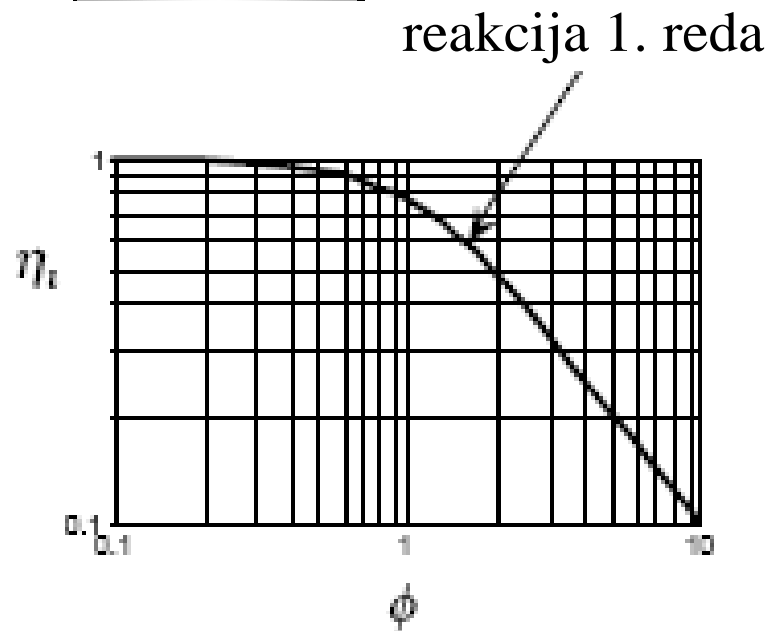
Unutarfazni prijenos tvari– izotermni uvjeti

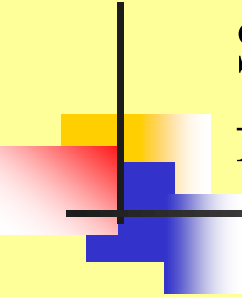
$$\eta_1 = \frac{\tanh \phi}{\phi}$$

granični slučajevi:

$$\phi \rightarrow 0 \quad \eta_1 \rightarrow 1$$

$$\phi \rightarrow \infty \quad \eta_1 \rightarrow \frac{1}{\phi}$$





Što je potrebno znati da bi se procijenio utjecaj fizičkih procesa prijenosa?

- Koeficijent međufaznog prijenosa tvari, k_f
- Djelotvorni koeficijent difuzije, D_e
- Kinetiku reakcije *druge kinetike?*
- Morfologiju zrna: veličina, oblik, a' , L *druge geometrije?*

Djelotvorni koeficijent difuzije u poroznu krutinu

dio pora dostupan za difuziju, ε_p

zakrivljenost pora, τ_p

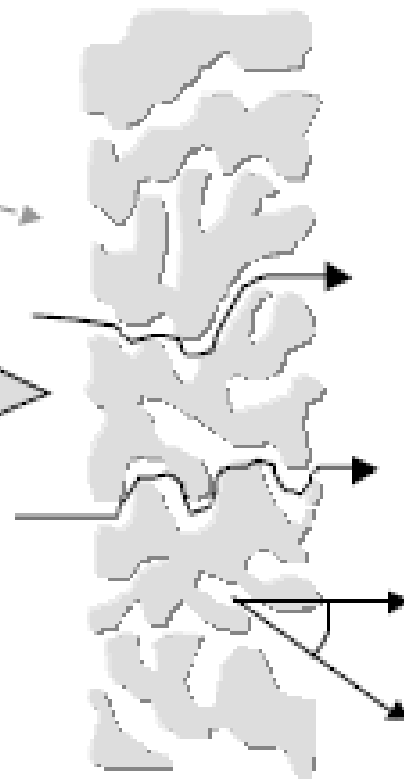
smjer fluksa

gradijent komponente u smjeru fluksa

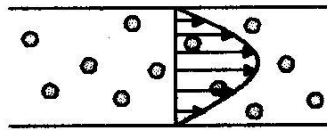
gradijent dc/dx

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D$$

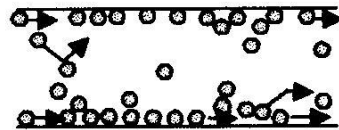
0.05-0.2



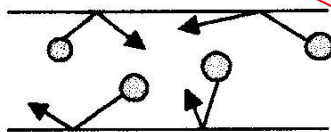
MEHANIZMI PRIJENOSA U PORE



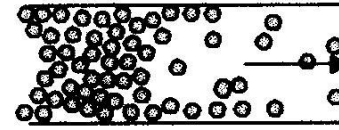
viskozno strujanje



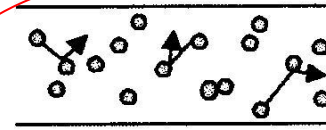
površinska difuzija



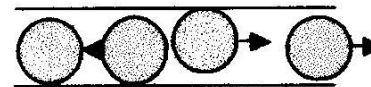
Knudsenova difuzija



kapilarna kondenzacija



molekularna difuzija



aktivirana difuzija (zeoliti)

Difuzivnost u porozni medij

Vrste difuzije

- Molekularna difuzija
- Knudsenova difuzija
- Površinska difuzija
- Difuzija u kapljevini

velike pore, D_{AB}

male pore, D_K

na površini adsorbirane faze

pore srednje veličine:

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

Molekularna difuzija

$$D_{AB} \propto p_T^{-1} T^{1.75}$$

⇒ različite zavisnosti

Knudsenova difuzija

$$D_{K_i} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

r_p – promjer pora katalizatora (cm)
 M_i – molekularna masa (g/mol)

Difuzivnost u porozni medij

- **Wheelerova relacija** (izvedena na temelju statističke termodinamike):

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

- Najčešće se koristi relacija:

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

Bosanquet

$D_{AB} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (plinovi)

$D_K \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

Koeficijent molekularne difuzije, D_{AB}

za binarnu plinsku smjesu

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

Chapman -Ensky

σ_{AB} - Lennard-Jonesov parametar

$\Omega_{D,AB} = kT/\varepsilon_{AB}$ - kolizijski integral

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

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

Statterfield i Bird

- empirijski izrazi i tablice s podacima_

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

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

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

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



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

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



Difuzija u kapljevini

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Psi_B M_B)^{0.5} T}{\mu V_A} \quad (\text{cm}^2 / \text{s})$$

V_A - molarni volumen komponente A (cm^3/mol)

μ - viskoznost otopine (cPoise)

Ψ_B – faktor asocijacije otapala B:

= 2.6 za vodu

= 1.9 za metanol

= 1.5 za etanol

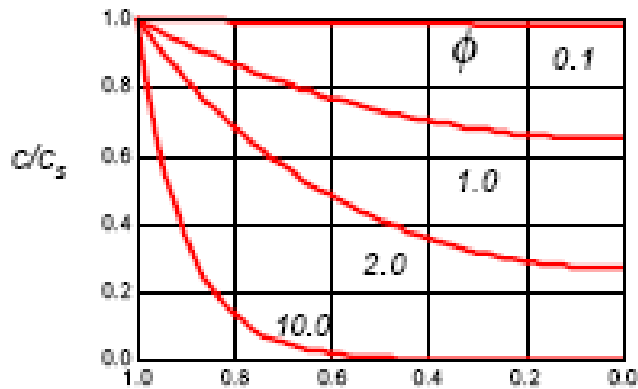
= 1 za benzen, heptan, eter, itd.

M_B – molarna masa otapala B (g/mol)

T – temperatura (K)

Značajka djelotvornosti- pojednostavljena (geometrija, kinetika)

ireverz. reakc.
1.reda



Thielov modul:

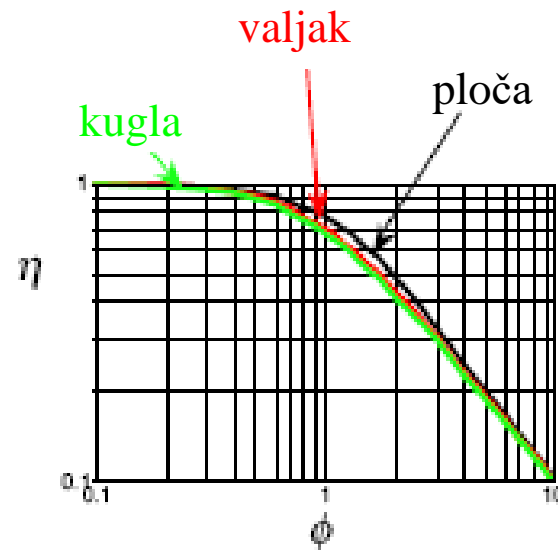
$$\phi = L \sqrt{\frac{k_v}{D_{eff}}}$$

$$L = \frac{V_p}{A_p} = \frac{1}{a'}$$

V_p - volumen zrna katalizatora
 A_p - vanjska površina zrna

značajka djelotvornosti $\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$

ploča



Opći ili generalizirani Thielov modul - pojednostavljenja (geometrija, kinetika)

Izotermni uvjeti, unutarfazna difuzija

geometrija $L = \frac{V_p}{A_p} = \frac{1}{a'}$

kinetika $\phi \rightarrow 0 \quad \eta \rightarrow 1$
 $\phi \rightarrow \infty \quad \eta \rightarrow \frac{1}{\phi}$

$$\phi_G = L \cdot \frac{r_v(c_s)}{\sqrt{2 \cdot \int_{c_m}^{c_s} D_e(c) r_v(c) dc}}$$

dobra aproksimacija: $\eta = \frac{\tanh \phi_G}{\phi_G}$

ploča $L = L$

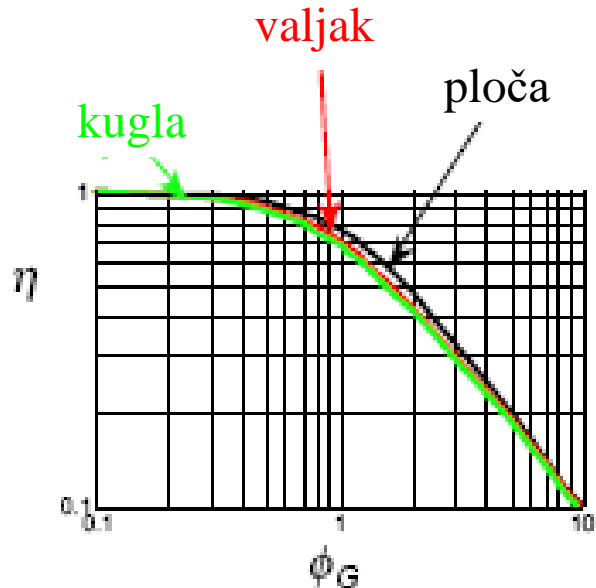
valjak $L = \frac{R}{2}$

kugla $L = \frac{R}{3}$

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

$$\eta_i = \frac{I_1(2\phi)}{2\phi I_0(2\phi)}$$

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



Generalizirani Thielov modul

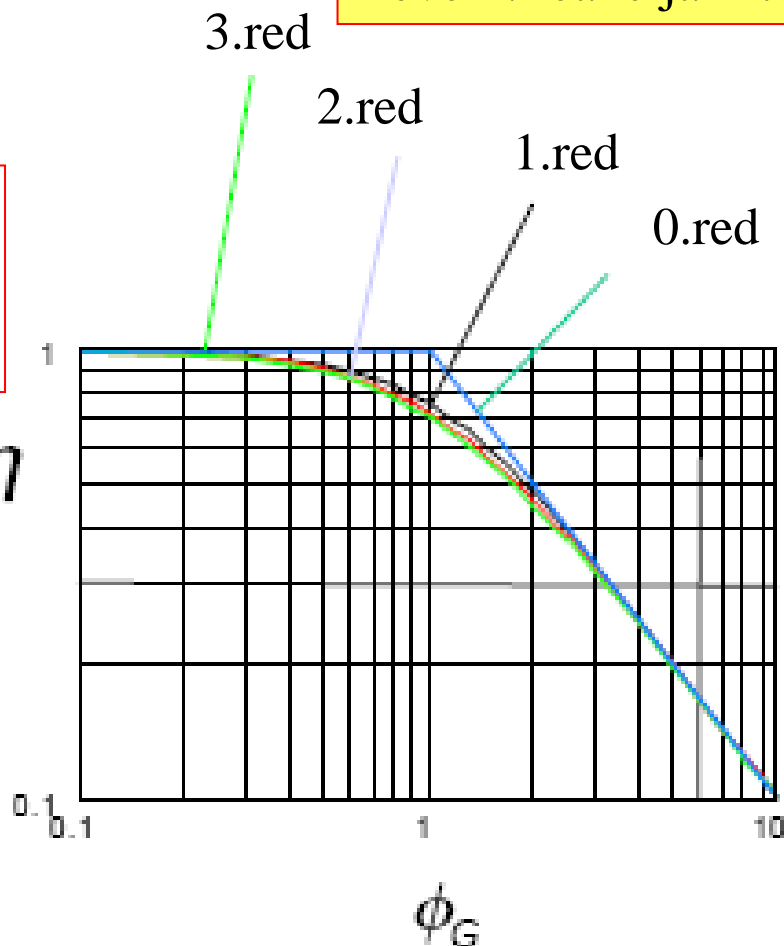
ireverz. reakcija n-tog reda

Generalizirani modul

$$\phi_G = L \sqrt{\frac{k_v}{D_e} \left(\frac{n+1}{2}\right) C_s^{n-1}}$$

$$L = \frac{V_p}{A_p}$$

η





Reakcijska područja

- kemijska reakcija
određuje brzinu

- unutarfazna difuzija
određuje brzinu

- međufazna difuzija
određuje brzinu

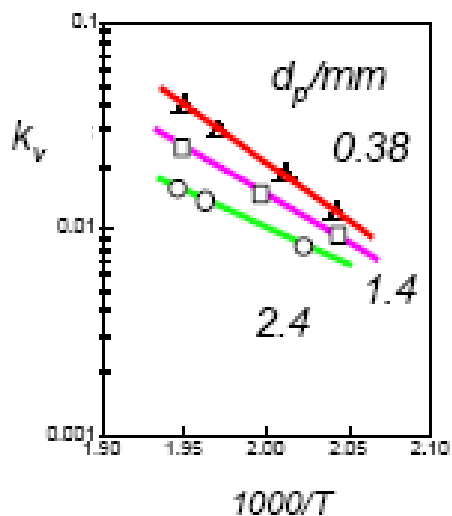
$$r_v^{obs} = r_v(C_b)$$

$$r_v^{obs} = \eta_i \cdot r_v(C_b) \Rightarrow \frac{r_v(C_b)}{\phi}$$

$$r_v^{obs} = \eta_e r_v(C_b) \Rightarrow a' k_f C_b$$

Kako odrediti u kojem se reakcijskom području nalazimo?

Reakcijska područja



utjecaj promjera zrna

granični slučaj: 'maskirana kinetika'

energija aktivacije uz dif. = E_a stvarna kinet./2

$$r_{obs} = \eta \cdot r_{chem} = \frac{r_{chem}}{\phi} \propto \frac{1}{L} \sqrt{k_v D_e C_s^{n+1}}$$

opaženi red reakc.: $(n+1)/2$

zavisno o veličini zrna

unutarfazni prijenos limitira ukupnu brzinu

Sažetak zavisnosti opažene brzine reakcije u slučaju kad procesi prijenosa određuju ukupnu brzinu

■ Unutarfazni prijenos tvari:

$$r_{\text{opaž.}} = \frac{r_{\text{stv.}}}{\phi} \propto \frac{1}{L} \sqrt{k_v D_e c_i^{n+1}}$$

zavisnost o: $1/L$, red reakcije $(n+1)/2$, $E_a(\text{dif.})=E_a(\text{kin.})/2$

■ Međufazni prijenos tvari:

$$r_{\text{opaž.}} = a' k_f c_b \propto \frac{1}{L} \frac{u^{1-m}}{L^m} c_b$$

zavisnost o: L , protok, reakcija 1. reda, $E_a(\text{opaž.})=0$



Prijenos topline

- Međufazni
- Unutarfazni

Toplina koja se oslobađa (ili apsorbira) pri reakcijama koje se provode velikim brzinama ne može biti dovoljno brzo odvedena/dovedena da zrno ostane na istoj temperaturi kao i fluid koji ga okružuje, tj. brzina dolazi pod utjecaj neizotermnih uvjeta

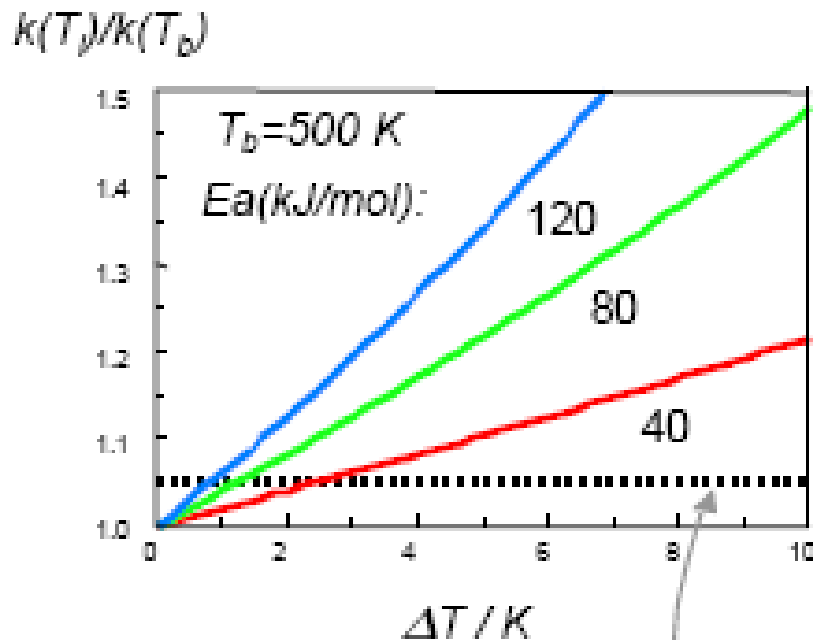
⇒ *pojava temperaturnih gradijenata u filmu odn. u zrnu katalizatora*

ΔT u zrnu i filmu = f (koef. prijenosa topline, konstante brzine reakcije, reakcijske entalpije)

Utjecaj porasta temperature

utjecaj na konstantu brzine reakcije?

$$\frac{k(T_i)}{k(T_b)} = \exp\left[-\frac{E_a}{RT} \cdot \left(\frac{T_b}{T_i} - 1\right)\right] = \exp\left[\gamma_b \left(\frac{\Delta T}{T_b + \Delta T}\right)\right]$$



nekoliko stupnjeva
može biti kritično!

γ_b - Arrhenusova značajka-
bezdim. odnos stvarne E_A i T_b

$$\gamma_b = \frac{E_A}{RT_b}$$

kriterij 0.05

Međufazni prijenos – neizotermni uvjeti

prijenos tvari: $r_{\text{opaž.}} = a' k_f (c_b - c_s)$

prijenos topline: $(-\Delta H) r_{\text{opaž.}} = -a' h (T_b - T_s)$

$$\frac{T_b - T_s}{T_b} = \frac{(-\Delta H) \cdot k_f \cdot c_b (c_b - c_s)}{h \cdot T_b \cdot c_b}$$

- u lab. uvjetima:

$$k_f = 0,1 - 10 \text{ m/s};$$

$$h = 100 - 1000 \text{ J/Ks m}^2$$

T i c povezani parametrom β_e

β_e - Praterov broj/ Praterova značajka = maks. porast T u filmu u odnosu na T_b (ili omjer maks. brzine nastajanja topline i brzine prijenosa topline)

značajka djelotvornosti =?

$$\frac{T_s}{T_b} = 1 + \beta_e Ca$$
$$\beta_e = \frac{(-\Delta H) k_f c_b}{h T_b} = \frac{(\Delta T)_{\text{max}}}{T_b}$$

$$Ca = 1 - \left(\frac{c_s}{c_b} \right)$$

Praterova značajka, β_e

endotermna reakcija: $T_s < T_b$, a $r_{\text{opaž.}} < r_b$

egzotermna reakcija: $T_s > T_b$, a $r_{\text{opaž.}} > r_b$ (zbog porasta T) ili $r_{\text{opaž.}} < r_b$ (zbog smanjenja konc. reaktanta)

Međufazni prijenos – neizotermni uvjeti

$$\eta_e = f(Ca, \gamma, \beta_e)$$

n-ti red reakcije:

$$\eta_e = \frac{r_{\text{opaž}}}{r(C_b, T_b)} = \left(\frac{C_s}{C_b}\right)^n \cdot \frac{k(T_s)}{k(T_b)}$$

$$\frac{k(T_s)}{k(T_b)} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_b}\right)\right] = \exp\left[-\gamma\left(\frac{1}{1+\beta_e Ca} - 1\right)\right]$$

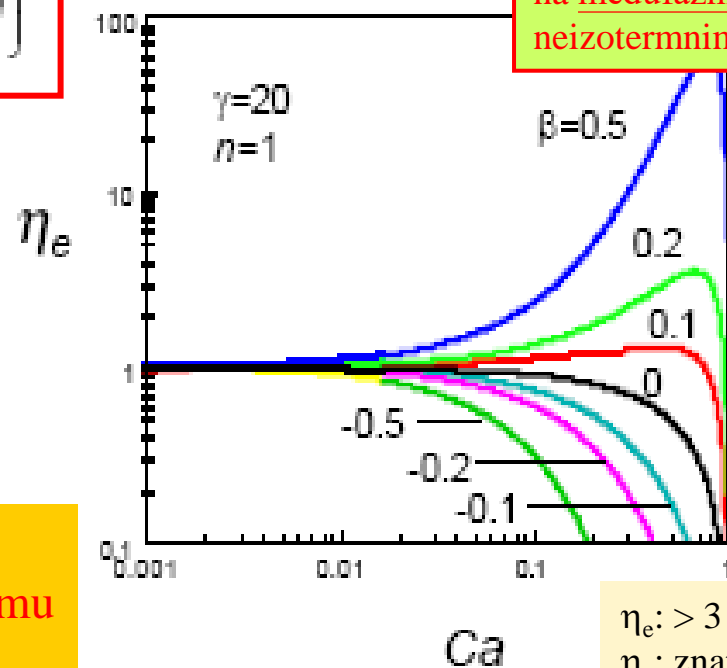
$$\eta_e = (1 - Ca)^n \exp\left\{-\gamma\left(\frac{1}{1 + \beta_e Ca} - 1\right)\right\}$$

$$Ca = 1 - \frac{C_s}{C_b} \Rightarrow \frac{C_s}{C_b} = 1 - Ca$$

koncentracijski gradijenti

γ - izražava osjetljivost reakcije na ΔT
 β_e - izražava maks. ΔT u gran. sloju/filmu
 Ca - izražava pad konc. u gran. sloju

γ - Arrheniusova značajka
 β_e - Praterova značajka s obzirom na međufazni prijenos u neizotermnim uvjetima



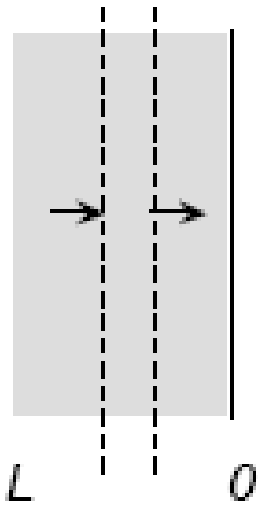
$\eta_e \gg 1$

međufazni prijenos u neizotermnim uvjetima

$\eta_e > 3$ (pl. faza)
 η_e : znatno manje (kapljevina)

Unutarfazni prijenos - neizotermni uvjeti

ploča



$x+dx$ x

Bilanca tvari i topline, stacionarno stanje

prosječna vodljivost
0.1-1 J/m.K.s

$$D_0 \frac{d^2c}{dx^2} \rightarrow r_v$$

$$\lambda_0 \frac{d^2T}{dx^2} \rightarrow -c_0(-\Delta H)$$

rubni uvjeti:

$$x = L \quad c = c_s \quad T = T_s$$

$$x = 0 \quad \frac{dc}{dx} = 0 \quad \frac{dT}{dx}$$

$$D_0 \frac{d^2c}{dx^2} = -\frac{\lambda_0}{(-\Delta H)} \frac{d^2T}{dx^2} \rightarrow T - T_s = \frac{D_0(-\Delta H)}{\lambda_0} (c_0 - c)$$

Praterov broj

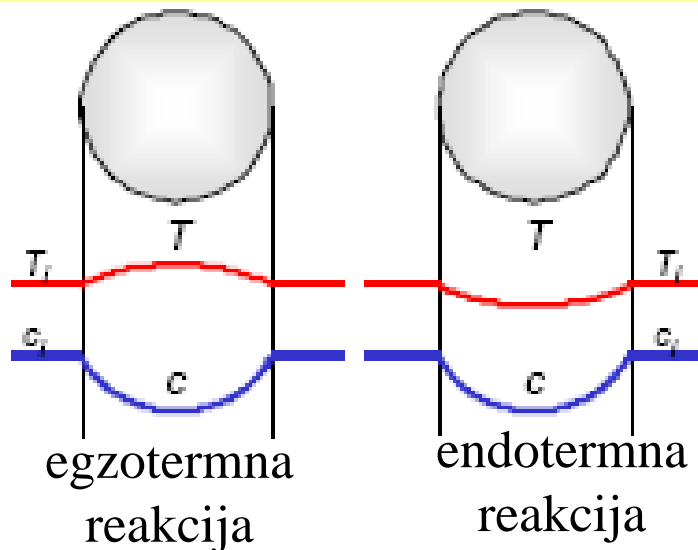
$$\frac{(\Delta T)_{max}}{T_s} = \beta_i = \frac{D_0(-\Delta H)c_s}{\lambda_0 T_s}$$

temp. i konc. profili su slični!

β_i – izražava maks. ΔT u zrnu katalizatora/površina (ili omjer brzine nastajanja topline i brzine provođenja topline) \Rightarrow Praterova značajka s obzirom na unutarfazni prijenos u neizotermnim uvjetima

Unutarfazni prijenos - neizotermni uvjeti

temp. i konc. gradijenti u zrnu i oko zrna katalizatora



profili

slični profili c i T

određeno Praterovim brojem

$$\beta_1 = \frac{D_e(-\Delta H)c_s}{\lambda_e T_s}$$

uobičajene vrijednosti:

β_1 : 0-0,3 (egzotermne

reakcije) \Rightarrow unutarfazni temperaturni gradijenti mogu se u većini slučajeva zanemariti

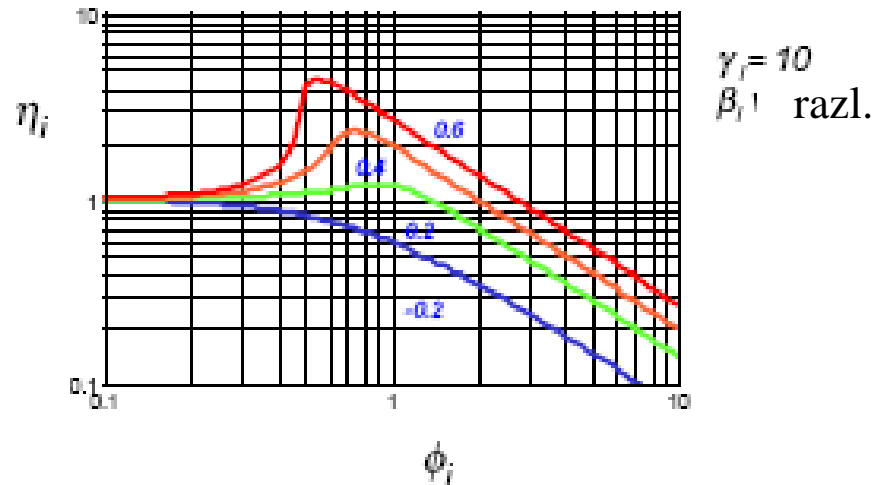
Unutarfazni prijenos - neizotermni uvjeti $\eta_i = f(\phi, \gamma, \beta_i)$

značajka djelotvornosti

n-ti red:
$$\frac{d^2 c^*}{dx^{*2}} = \left(\frac{2}{n+1}\right) \phi_i^2 c^{*n} \exp\left\{-\frac{\gamma_i \beta_i (c^* - 1)}{1 - \beta_i (c^* - 1)}\right\}$$

moguće samo numeričko rješenje:

- a) ako je β_i negativna, reakcija je endotermna, a značajka djelotvornosti je niža nego u izotermnim uvjetima
- b) ako je β_i jednaka nuli, reakcija je izotermna, za taj slučaj η_i je neovisna o vrijednosti γ
- c) ako je β_i pozitivna, reakcija je egzotermna, a značajka djelotvornosti η_i je veća nego u izotermnim uvjetima
- d) ako je β_i pozitivna i velika, značajka djelotvornosti η_i može poprimiti različite vrijednosti



značajka djelotvornosti $\gg 1$
moguće histereze

Kriteriji - eksperimentalna potvrda

Kriterij:

$$\frac{r_{v, \text{opaž.}}}{r_{v, \text{stv.}}} = 1 \pm 0,05$$

5 % odstupanja

- pozitivni red reakcije i
endotermna reakcija;
+ neg. red reakcije i
egzotermna reakcija

Međufazni prijenos:

$$Ca = \frac{r_{v, \text{opaž.}}}{a' k_f c_b} < \frac{0,05}{n}$$

$$a' = \frac{A_p}{V_p}$$

koeficijent međ. prijenosa tvari

opažena brzina

red reakcije

Difuzija određuje brzinu reakcije?

Kinetika reakcije nepoznata \Rightarrow značajka djelotvornosti ne može se izračunati

Weisz-Prater kriterij:

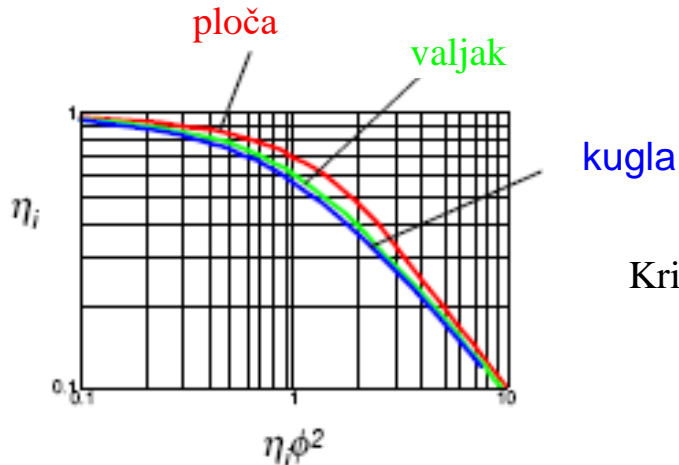
$$\Phi = \eta_i \phi^2 = \frac{\text{opažena brzina}}{\text{'brzina difuzije'}} = \frac{L^2 r_{\text{opaž.}}}{D_e c_s} \left(\frac{n+1}{2} \right)$$

*n-ti red
reakcije*

Weisz-Praterova značajka

$$\Phi < 0,15$$

$$L = \frac{V_p}{S_p}$$



(n-ti red
reakcije)

Kriterij:

$$\eta_i \phi^2 = \frac{r_{v, \text{opaž.}} L^2}{D_e c_s} \left(\frac{n+1}{2} \right) < 0,15$$

Oprez pri upotrebi kriterija, jer se brojčane vrijednosti pojedinih parametara zasnivaju na aproksimacijama; opće pravilo je da brojčana vrijednosti kriterija koji se koristi bude znatno ispod ili iznad granične vrijednosti!

Usporedba kriterija - prijenos tvari

Kriterij:

$$\eta = 1 \pm 0,05$$

Unutarfazni prijenos:

$$\Phi = \eta \phi^2 < 0,15$$

$$\eta_i \phi_G^2 = \frac{r_{v,opaž.} L^2}{D_e c_s} \left(\frac{n+1}{2} \right)$$

Međufazni prijenos:

$$Ca < \frac{0.05}{n}$$

$$Ca = \frac{r_{v,opaž.}}{a' k_f c_b}$$

Weisz-Praterova značajka:

$$\Phi \approx \frac{Bi_m}{s} Ca$$

$Bi_m > 10$; $s = 1,2,3$ (geometrija)

Weisz Praterov kriterij mnogo je teže ispuniti od Ca kriterija!

Kada će biti izražen utjecaj temperature?

Kriterij 5 %

Međufazni prijenos:

$$|\beta_e| \gamma_b Ca < 0.05$$

Unutarfazni prijenos:

$$\frac{|\beta_i| \gamma_s (\eta_i \phi^2)}{2} < 0.05$$

$$\gamma_b = \frac{E_a}{RT_b}$$

10-20

ili

$$|\beta_i| \gamma_s (\eta_i \phi^2) < 0,1$$

Weisz-Prater

T-kriterij za međufazni prijenos je strožiji od kriterija za unutarfazni prijenos

Praterova značajka

$$\beta_e = \frac{(-\Delta H) K_r C_b}{h T_b}$$

$\frac{\beta_e}{\beta_i}$	10-10 ⁴	plin- krutina
	10 ⁻⁴ -0.1	kaplj. - krutina

$$\beta_i = \frac{D_e (-\Delta H) C_s}{\lambda_e T_s}$$

0-0.3 (egzotermna reakc.)

Sumarno o kriterijima u zrnju katalizatora

Kriterij: $\eta = 1 \pm 0.05$

Prijenos tvari:

Carberry

međufazni $Ca < \frac{0.05}{\eta}$

$$Ca = \frac{r_{v,obs}}{a' k_f c_b} = \frac{c_b - c_s}{c_b}$$

unutarfazni $\Phi = \eta \phi^2 < 0.15$

$$\eta \phi^2 = \frac{r_{v,obs} \cdot L^2}{D_{eff} \cdot c_s} \left(\frac{\eta+1}{2} \right)$$

Prijenos topline:

Weisz-Prater

međufazni $|\beta_e| \gamma_b Ca < 0.05$

$$\beta_e = \frac{(-\Delta H) k_f c_b}{h T_b} = \frac{(\Delta T_{ex})_{max}}{T_b}$$

unutarfazni $|\beta_i| \gamma_i (\eta \phi^2) < 0.1$

$$\beta_i = \frac{D_e (-\Delta H) c_s}{\lambda_b T_s} = \frac{(\Delta T_{in})_{max}}{T_s}$$

Praterove značajke

Ostale relacije - bezdimenzijske grupe

Dahmköhler:

$$Da = \frac{r_v(c_b, T_b)}{a'k_f c_b}$$

brzina kemijske reakcije u masi fluida

maksimalna brzina međufaznog prijenosa tvari

Carberry:

$$Ca = \frac{r_{\text{opaž.}}}{a'k_f c_b} = \eta_e Da = \frac{Da}{1 + Da} \quad \left(= 1 - \eta_e^{\frac{1}{n}}\right)$$

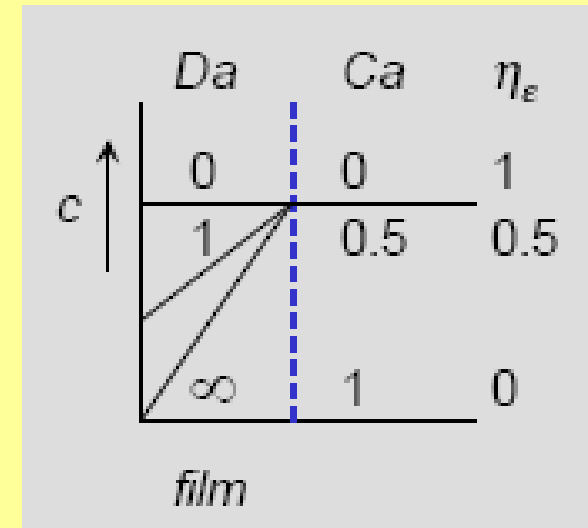
$$Ca \rightarrow Da \rightarrow \eta_e$$

$Da \rightarrow 0$ međ. difuzija je vrlo brza i $\eta \rightarrow 1$

$Da \rightarrow \infty$ međ. difuzija je vrlo spora i $\eta \rightarrow 0$, uk. brzina reakcije određena je brzinom međ. dif.

$Ca \rightarrow 0$ reakcija se provodi u kin. području (uk. brzina = pravoj brzini kem. reakc.)

$Ca \rightarrow 1$ reakcija se provodi u dif. području (međ. dif. određuje uk. brzinu)



Koncentracijski gradijent u graničnom sloju (filmu) za različite vrijednosti Da

Kombinirani unutarfazni i međufazni prijenos tvari - izotermni uvjeti, 1.red

Bi_m fizičko značenje

$$Bi_h = \frac{hd_p}{\lambda_e}$$

iz rubnih uvjeta:

$$\left. \frac{dc^*}{dx^*} \right|_{x^*=1} = Bi_m(1-c^*)$$

$$\Rightarrow Bi_m = \frac{k_r d_p}{D_e} \propto \frac{\text{brzina prijenosa tvari}}{\text{brzina difuzije}}$$

$$\Rightarrow Bi_m = \frac{\left. \frac{dc^*}{dx^*} \right|_{x^*=1}}{(1-c^*)} \propto \frac{\text{konc. gradijent na površ.}}{\text{konc. gradijent u filmu}}$$

granični slučajevi:

Bi_m	↗	velik	$\eta \rightarrow \frac{\tanh \phi}{\phi}$
	↘	malen	$\eta \rightarrow \frac{Bi_m}{\phi^2} = \frac{1}{Da}$

unutarfazna difuzija je
limitirajući stupanj

međufazna difuzija je
limitirajući stupanj

općenito:

$$Bi_m > 10 \text{ (20-100)}$$

unutarfazna difuzija
je limitirajući stupanj

Kombinirani unutarfazni i međufazni prijenos - neizotermni uvjeti, 1.red

Najveći T-gradijent?

unutarfazni:
$$T - T_s = \frac{D_e(-\Delta H_r)}{\lambda_e}(c_s - c)$$

međufazni:
$$T_s - T_b = \frac{k_f(-\Delta H_r)}{h}(c_b - c_s)$$

za $x=0$ $C=0$ najveći T-gradijent:

$$\frac{(\Delta T)_e}{(\Delta T)_i} = \frac{Bi_m}{Bi_h} \left(\frac{Ca}{1 - Ca} \right)$$

$$\frac{Bi_m}{Bi_h} = \frac{\beta_e}{\beta_i}$$

velik (plin-krutina)

10^{-1} - 10^4 plin-krutina

malen (kapljevina-krutina)

10^{-4} - 0.1 kapljevina-krutina

Kombinirani unutarfazni i međufazni prijenos tvari - neizotermni uvjeti, 1.red

(L ili d_p - karakteristična dimenzija zrna)

$$Bi_m = \frac{k_f L}{D_e}$$

Biotova značajka za prijenos tvari

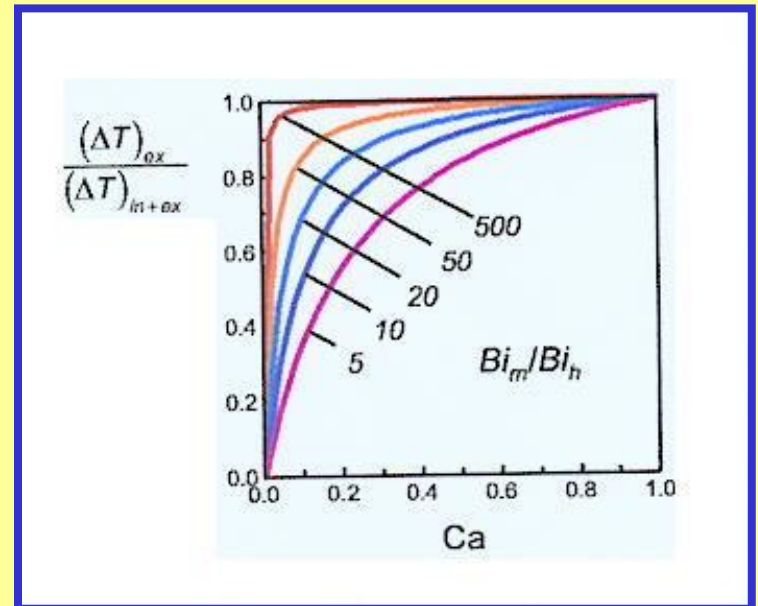
$$Bi_h = \frac{h_f L}{\lambda_e}$$

Biotova značajka za prijenos topline

$$\frac{(\Delta T)_e}{(\Delta T)_i}$$

velik (plin-krutina)

mali (kapljevina-krutina)



Sumarno - otpor prijenosu tvari u zrnju katalizatora

$$\eta = 1 \pm 0.05$$

Weisz-Praterov kriterij:

unutarfazni:

$$\Phi = \eta_i \phi^2 < 0.15$$

$$\eta_i \phi^2 \approx \frac{r_{v,obs} \cdot L^2}{D_{eff} \cdot c_b} \cdot \left(\frac{n+1}{2} \right) < 0.15$$

međufazni:

$$Ca < \frac{0.05}{n}$$

$$Ca = \frac{r_{v,obs}}{a' k_f c_b}$$

također vrijedi:

$$\Phi = \frac{Bi_m}{s} \cdot Ca$$

$$Bi_m = \frac{k_f \cdot d_p}{D_e}$$

$$Bi_m > \sim 10$$

$$s = 1, 2, 3 \text{ (geometrija)}$$

za primjenu kriterija nužno je poznavanje odgovarajućih koeficijenata prijenosa (primjenom korelacija \Rightarrow oprez korelacije za k_f i h manje su pouzdane kod malih Re ; za izračunavanje D_{AB} i D_k potrebno poznavanje r_p, ε, τ)



Sumarno - otpor prijenosu topline u zrnu katalizatora

$$\eta = 1 \pm 0.05$$

$$\eta_e = (1 - Ca)^n \exp \left\{ -\gamma_b \left(\frac{1}{1 + \beta_e Ca} - 1 \right) \right\}$$

međufazni: $\gamma_b |\beta_e| Ca < 0.05$

unutarfazni: $\gamma_s |\beta_i| (\eta_i \phi^2) < 0.1$

Kriterij za T-gradijente u kat. sloju (reaktorski gradijenti)

\Rightarrow kritičniji je T grad. u rad. smjeru od T grad. u aksijalnom smjeru

Slično kao za T-gradijent u zrnu:

Mearsovi kriteriji

odnos brzine generiranja topline i brzine kondukcije topline

$$\frac{E_a}{RT_w} \cdot \left| \frac{r_{v,opaž} \cdot (-\Delta H_r) \cdot r_t^2}{\lambda_{b,prosj.} \cdot T_w} \right| \cdot \left(\frac{1}{8} + \frac{1}{Bi_{h,w}} \cdot \frac{r_p}{r_t} \right) < 0.05$$

$$Bi_{h,w} = \frac{h_w \cdot d_p}{\lambda_{b,prosj.}}$$

Biotova značajka za prijenos topline na stijenci $\sim 0,8-10$
 \Rightarrow utjecaj stijenske ne može se zanemariti

prosječna vodljivost sloja
(J/s m²K)

relat. doprinos radial. kondukcije i prijenosa topline na stijenci

bezdimenz. E_a u odnosu na T_w

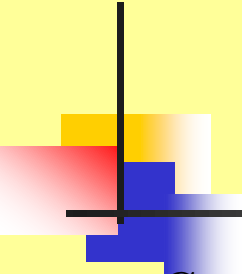
$$r_{v,opaž.} = r_{v,opaž} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - b)$$

Usporedba:

$$\left| \frac{\gamma_s \cdot \beta_i \cdot \eta_i \phi^2}{2} \right| < 0.05$$

brzina $r_{v,opaž.}$ odnosi se na cijeli volumen kat. sloja
b - udjel inerta
 r_t - radius reaktora
 r_p - radius zrna katalizatora

$$\left| \left(\frac{E_a}{R \cdot T_s} \right) \cdot \left(\frac{(-\Delta H_r) \cdot D_e \cdot c_s}{\lambda_{p,prosj.} \cdot T_s} \right) \cdot \left(\frac{r_{v,opaž.} \cdot L^2}{D_e \cdot c_s} \right) \right| \left(\frac{1}{2} \right) < 0.05$$

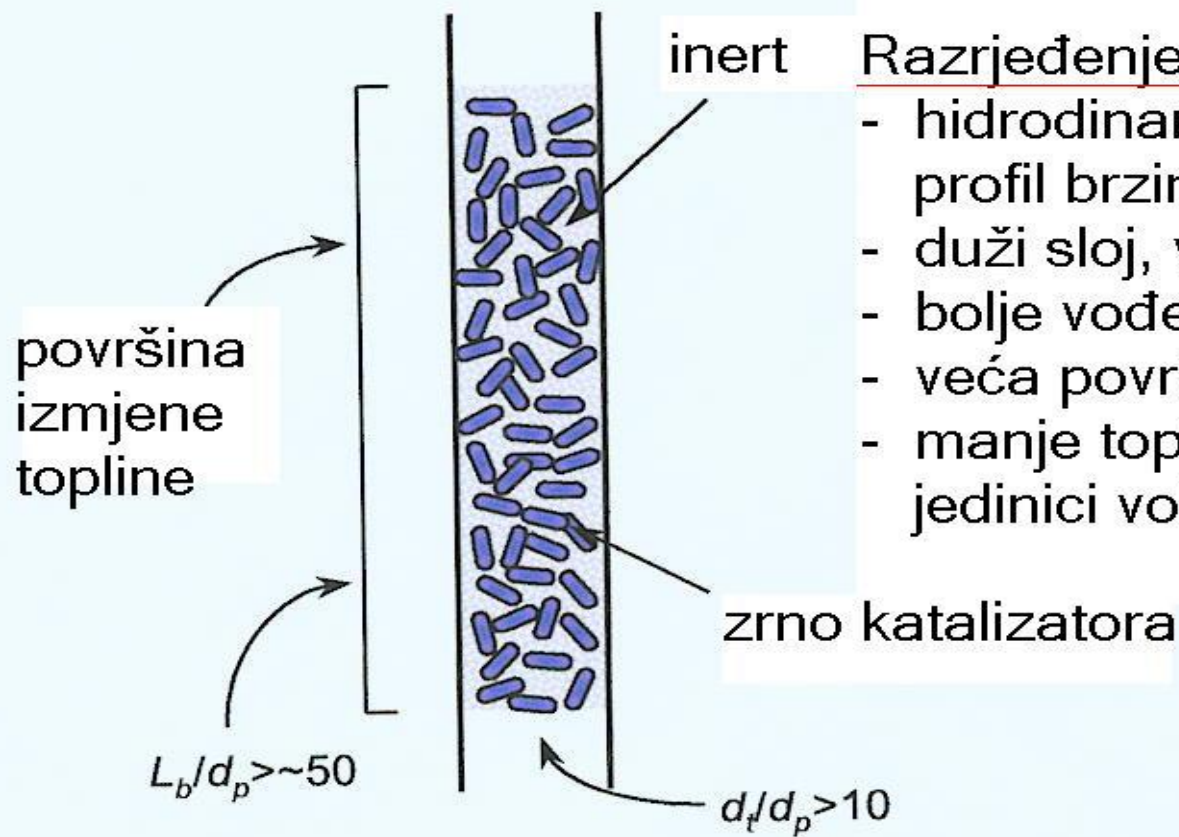
- 
- **Gradijenti u kat. sloju** će se uglavnom pojaviti kod kat. reakcija u pl. fazi zbog malog topl. kapaciteta plinova ($\sim 1-5 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kod 1 bar)
 - Rješenje je **razrjeđenje sloja inertnim materijalom dobrog topl. kapaciteta** (npr. SiC-dobar vodič topline, $\lambda=40 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$) pri čemu dolazi do sljedećeg:
 - poboljšava se kondukcija topline u sloju
 - nastajanje topline se proširuje na veći volumen kat. sloja
 - povećava se površina izmjene topline sa stijenkom reaktora

Oprez prilikom razjeđivanja kat. sloja \Rightarrow nejednolika raspodjela katalizatora u sloju inerta, pojava kanaliziranja u sloju, porast pada tlaka u sloju i sl.!

Redoslijed važnosti gradijenata pri provođenju reakcije u CR:

grad $T_{\text{kat. sloj}}$ > grad $T_{\text{međufazni}}$ > grad $C_{\text{unutarfazni}}$ > grad $T_{\text{unutarfazni}}$ > grad $C_{\text{međufazni}}$

Porast temperature u kat. sloju – što učiniti?



Razrjeđenje sloja (npr. SiC):

- hidrodinamika (moćenje zrna, profil brzina)
- duži sloj, veći L/d
- bolje vođenje topline
- veća površina izmjene topline
- manje topline razvijene po jedinici volumena katalizatora

Razrjeđenje sloja katalizatora s inertom

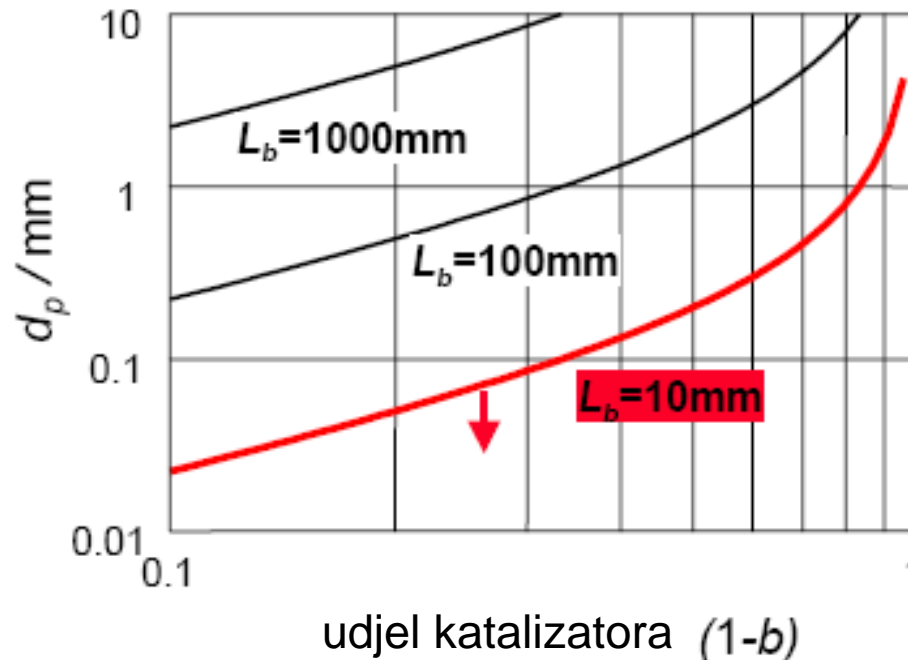
Preveliko razrijeđenje sloja- pojava kanaliziranja (bypassing)?

Van den Bleek – kriterij za razrjeđivanje:

nehomogena raspodjela

$$\frac{2.5 b d_p}{(1-b) L_b} < 0.05$$

b – udjel inerta
 d_p – promjer zrna
 L_b – visina razr. sloja



Maksimalno dozvoljen promjer zrna kao funkcija udjela katalizatora (1-b) u razrjeđenom sloju

razrjeđenje ne smije biti > 5-10 puta

Gradijenti u sustavu plin – kapljevina – krutina suspenzijski reaktor

