



FKITMCMXIX

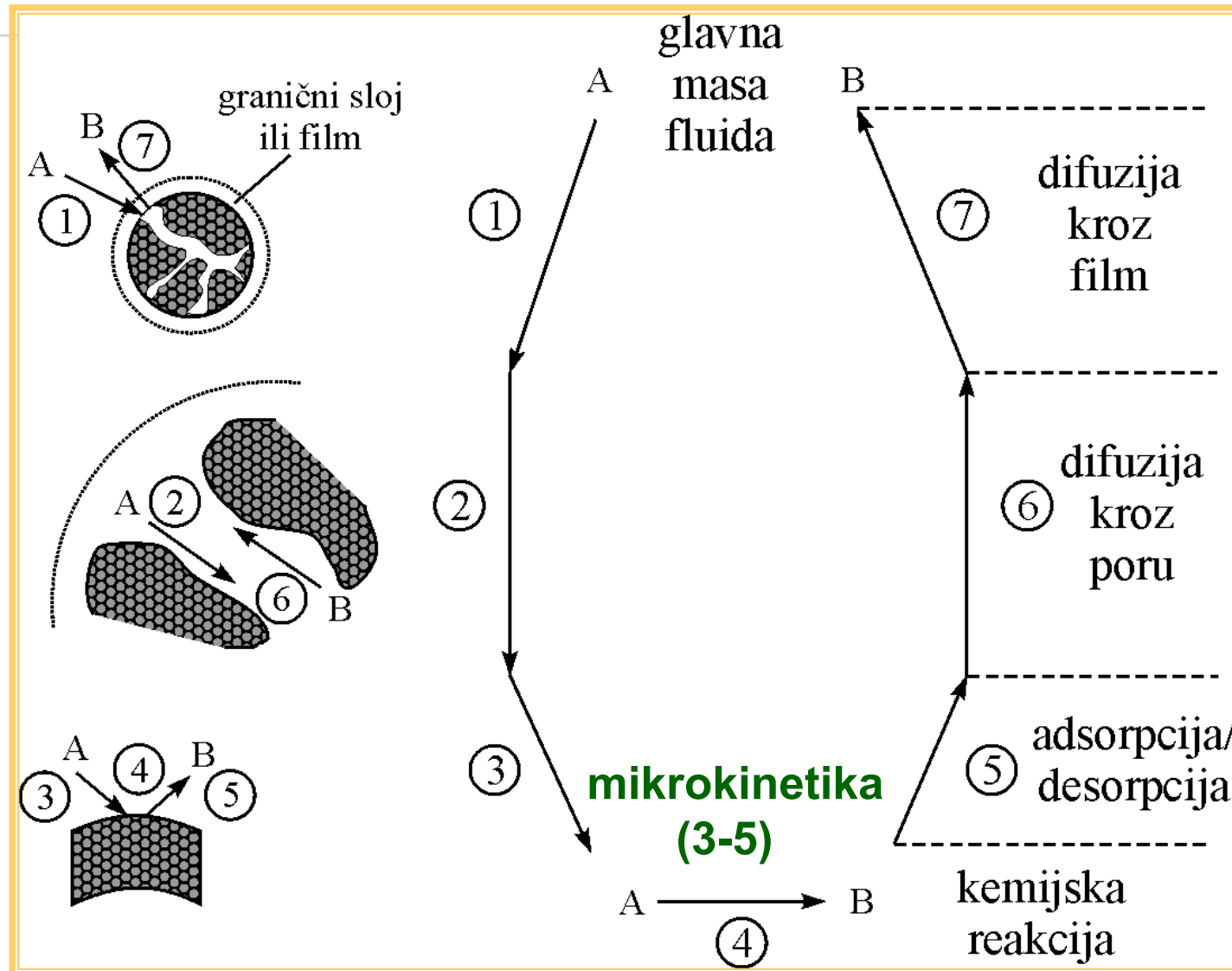
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



UKUPNA BRZINA HETEROGENO - KATALITIČKIH REAKCIJA

KATALIZA I KATALIZATORI

makrokinetika (1-7)



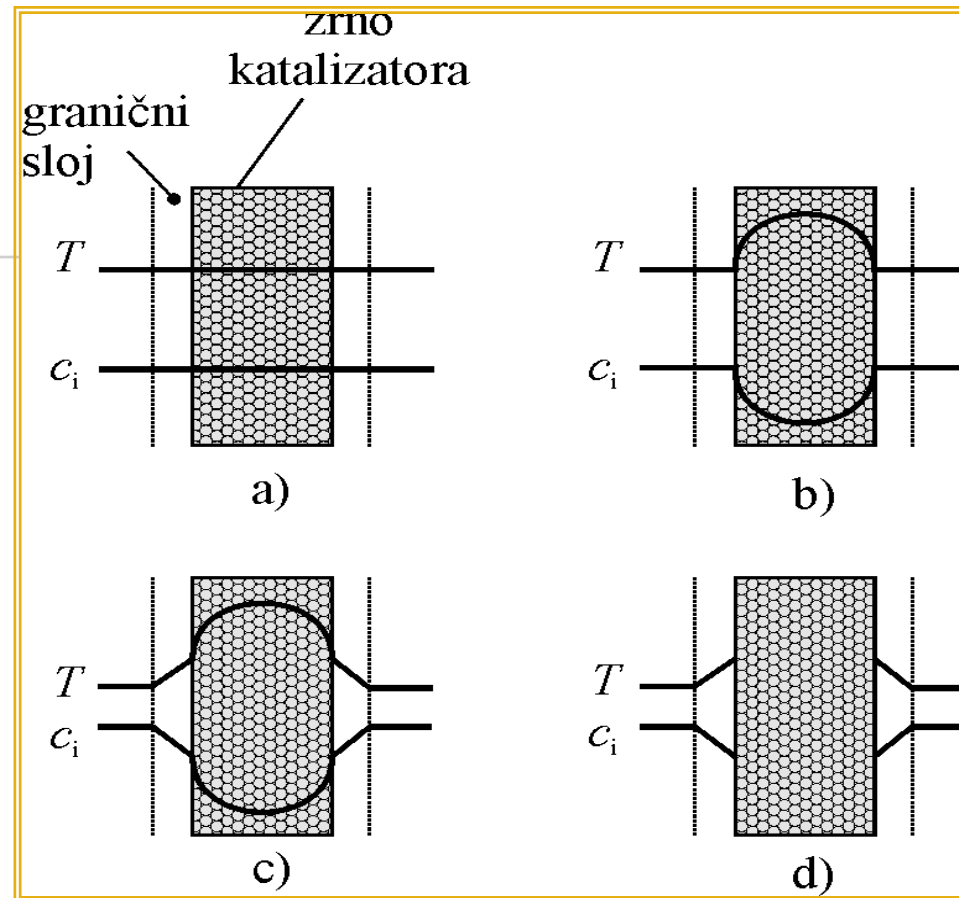


Ukupna brzina reakcije - zbroj svih brzina fizičkih procesa prijenosa i brzine površinske reakcije

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

Najsporiji stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije

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



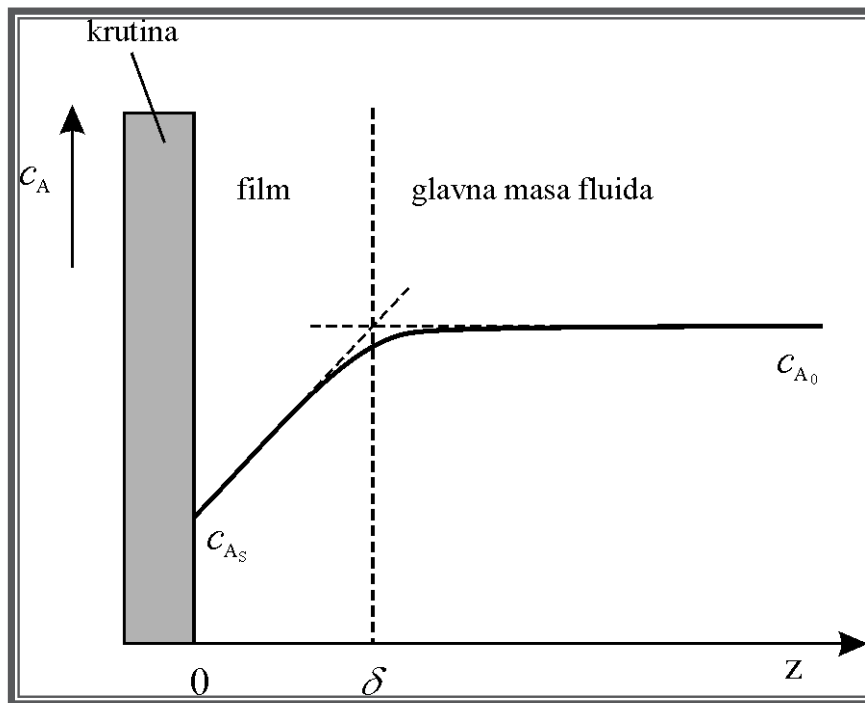
zrno
katalizatora

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

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

Otpor difuziji kroz granični sloj/film ili otpor međufaznoj difuziji

Teorija graničnog sloja – Whitman, Nernst



Prijenos tvari međufaznom difuzijom

Molni fluks tvari A

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

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

Brzina međ. difuzije ovisi o:

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

U stacionarnom stanju

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

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

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

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

$$r_A = k c_{As} \longrightarrow c_{As} = \frac{C_{A0}}{1 + \frac{k}{k_g a}} = \frac{C_{A0}}{1 + D_a}$$

Chapman i Enski

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

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

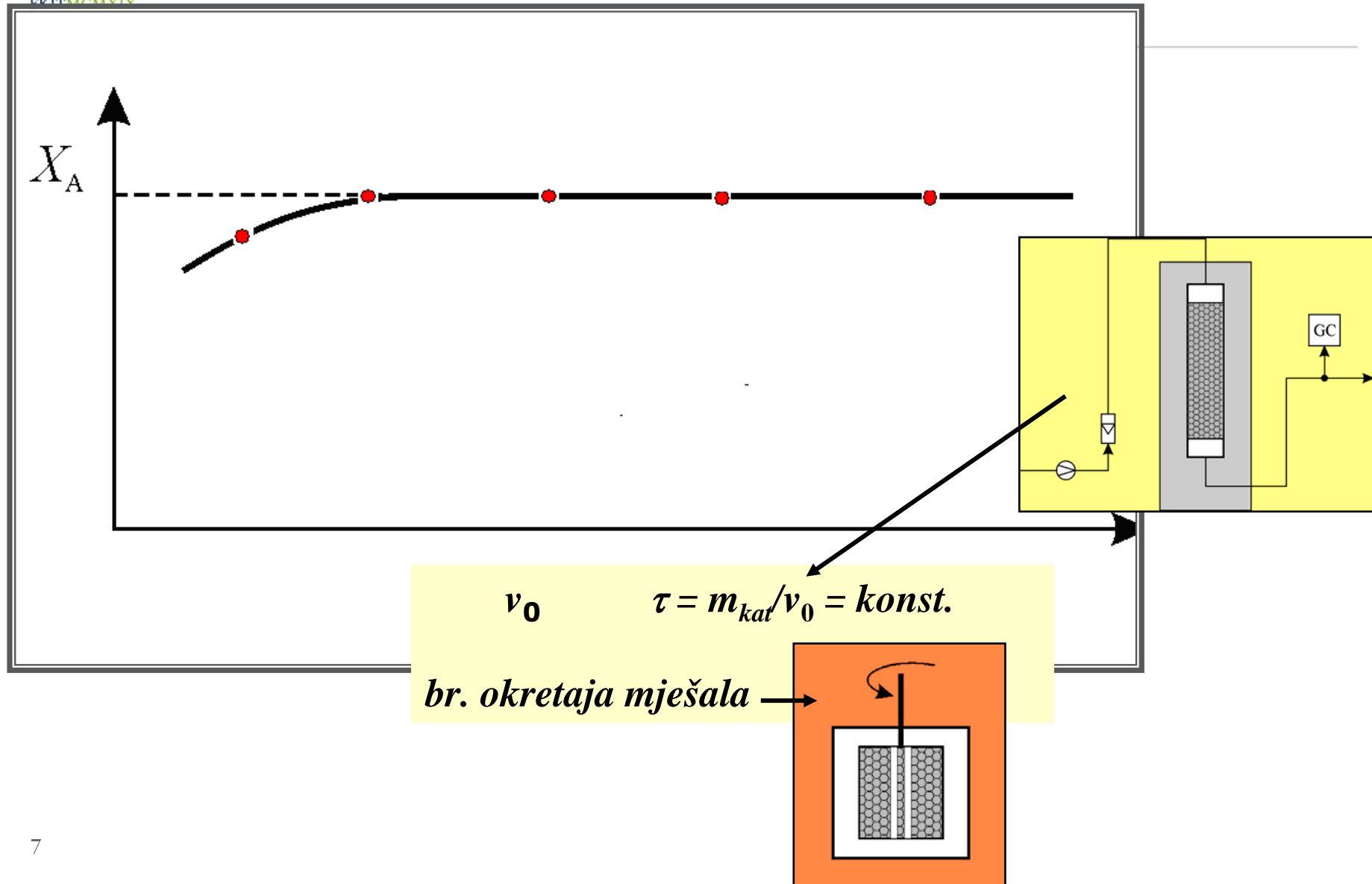
$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A \sigma_B)$$

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

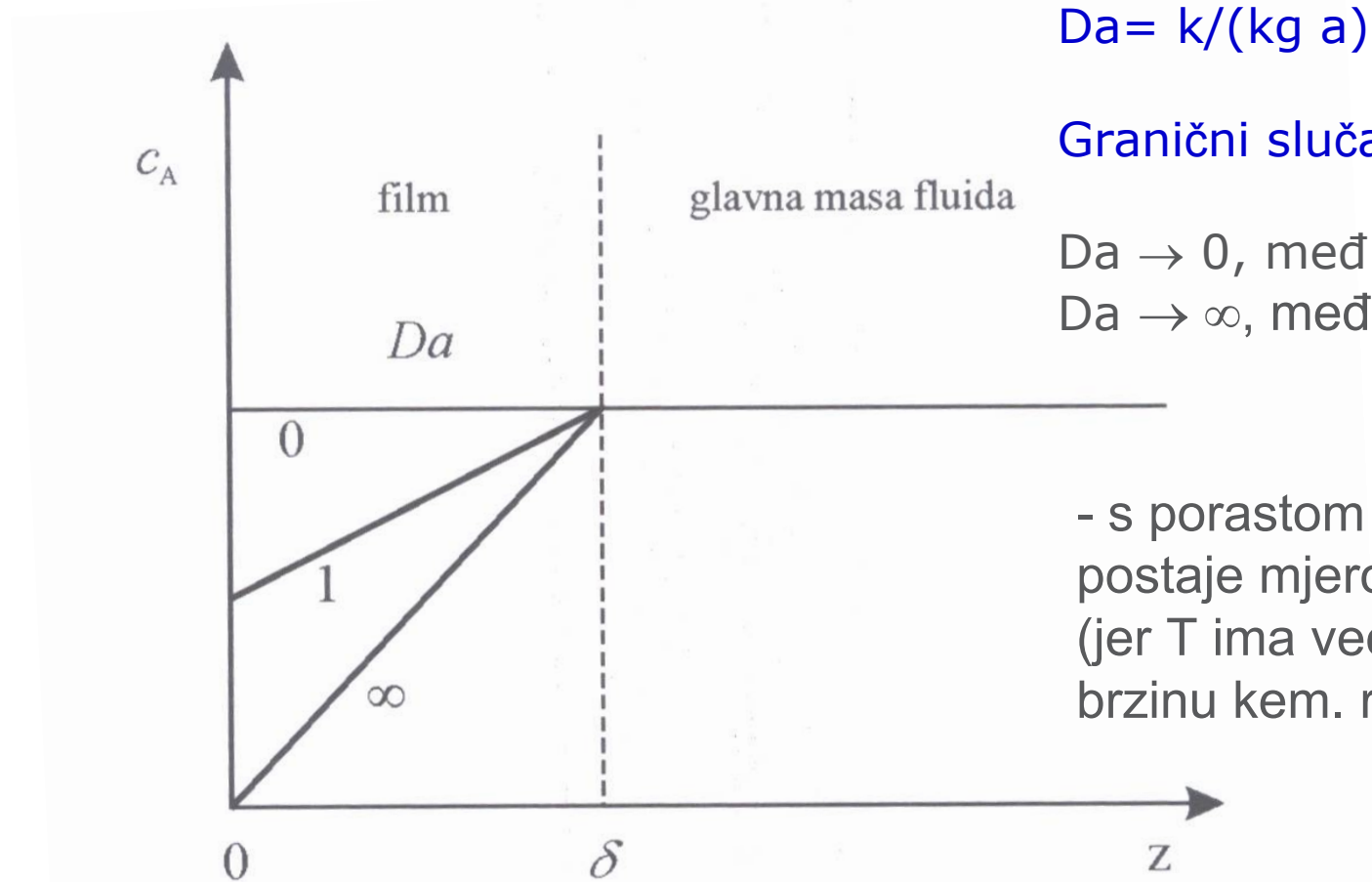
D_a - Damköhlerova značajka



Provjera utjecaja međufazne difuzije u cijevnom i šaržnom reaktoru



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



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

Granični slučajevi:

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

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

Koncentracijski profili u graničnom sloju za različite vrijednosti Da

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

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

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

za reakciju 1. reda:

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

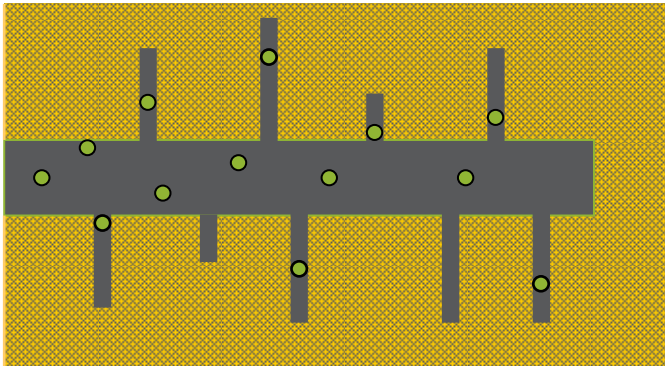
$$Ca = \frac{r_{A,op.}}{ak_g c_{A,g}} = \eta_m Da = \frac{c_{A,g} - c_{A,s}}{c_{A,g}}$$

Ca - Carberryeva značajka – omjer opažene brzine reakcije i maksimalne međufazne brzine prijenosa tvari ($C_{A_s} = 0$)

Ca mala \Rightarrow reakcija se provodi u kinetičkom području

Ca \rightarrow 1 \Rightarrow reakcija se provodi u difuzijskom području (području međ. dif.)

Otpor difuziji kroz poru ili otpor unutarfaznoj difuziji



Polidisperzni katalizator

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

Einsteinova jednažba

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

D_e - djelotvorni koef. difuzije

$$N_A = -D_e \frac{dC}{dz}$$

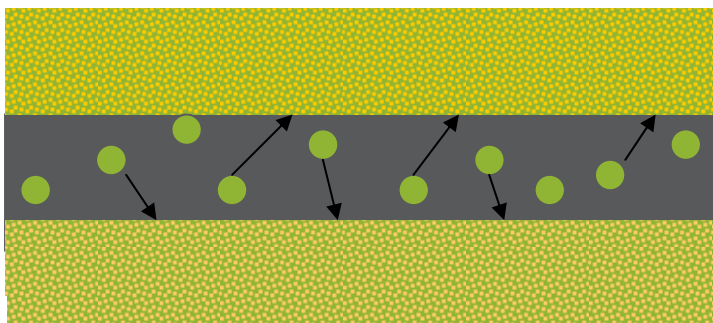
brzina prijenosa tvari

Koeficijent difuzije– broj molova fluida koji u jedinici vremena prođe kroz jediničnu površinu pri jediničnom gradijentu koncentracije. Na sličan način definira se D_e uzimajući u obzir da je zrno katalizatora pseudohomogeno.

Molekule reaktanta difundiraju u poru katalizatora molekularnom ili Knudsenovom difuzijom

Knudsenova difuzija

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



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

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

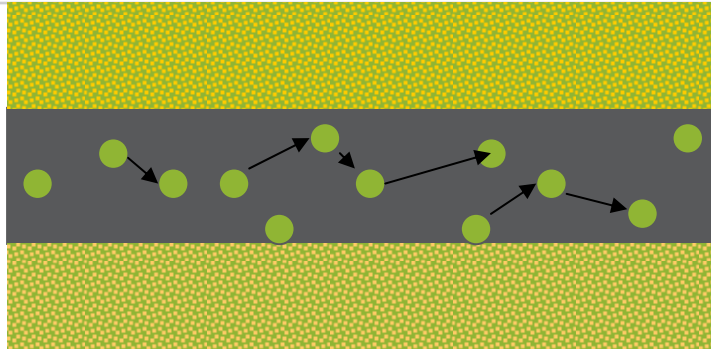
$$D_e = D_K \frac{\varepsilon_p \sigma}{\tau}$$

σ - faktor stegnutosti

τ - faktor zakrivljenosti pora (2-5)

ε_p - površinska poroznost zrna (omjer površ.šupljina i ukup. površine popr.presjeka zrna) (0,3-0,6)

Molekularna difuzija



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

tri slučaja

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

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

Statterfield i Bird



Chapman & Ensky

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 A i B

p - ukupni tlak

C_{A+B} Sutherlandova konstanta

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

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

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

D_{AB} – za plinove u kapljevini

$$D_{AB} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{\mu v_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3 v_B}{v_A} \right)^{2/3} \right]$$

μ - dinamička viskoznost kapljevine

Wilke i Chang - D_{AB} za razrijeđene otopine

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\chi M)^{1/2} T}{\mu v^{0,6}}$$

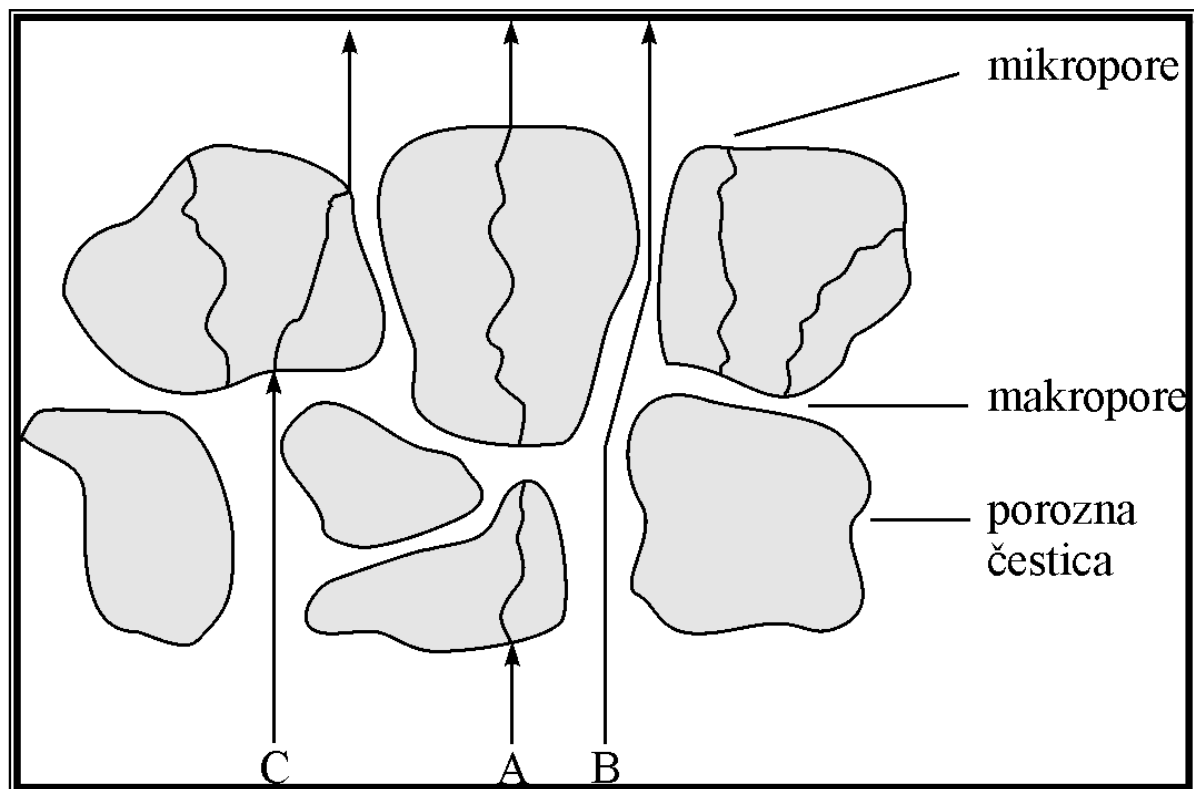
χ parametar koji uzima u obzir molekularnu asocijaciju neke tvari u otapalu

Stokes-Einstein - D_{AB} za velike molekule

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

Wheelerov izraz

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



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

Složena struktura poroznog zrna katalizatora

Thiele, SAD
Zeldowitch, Rusija
Damköhler, Njemačka

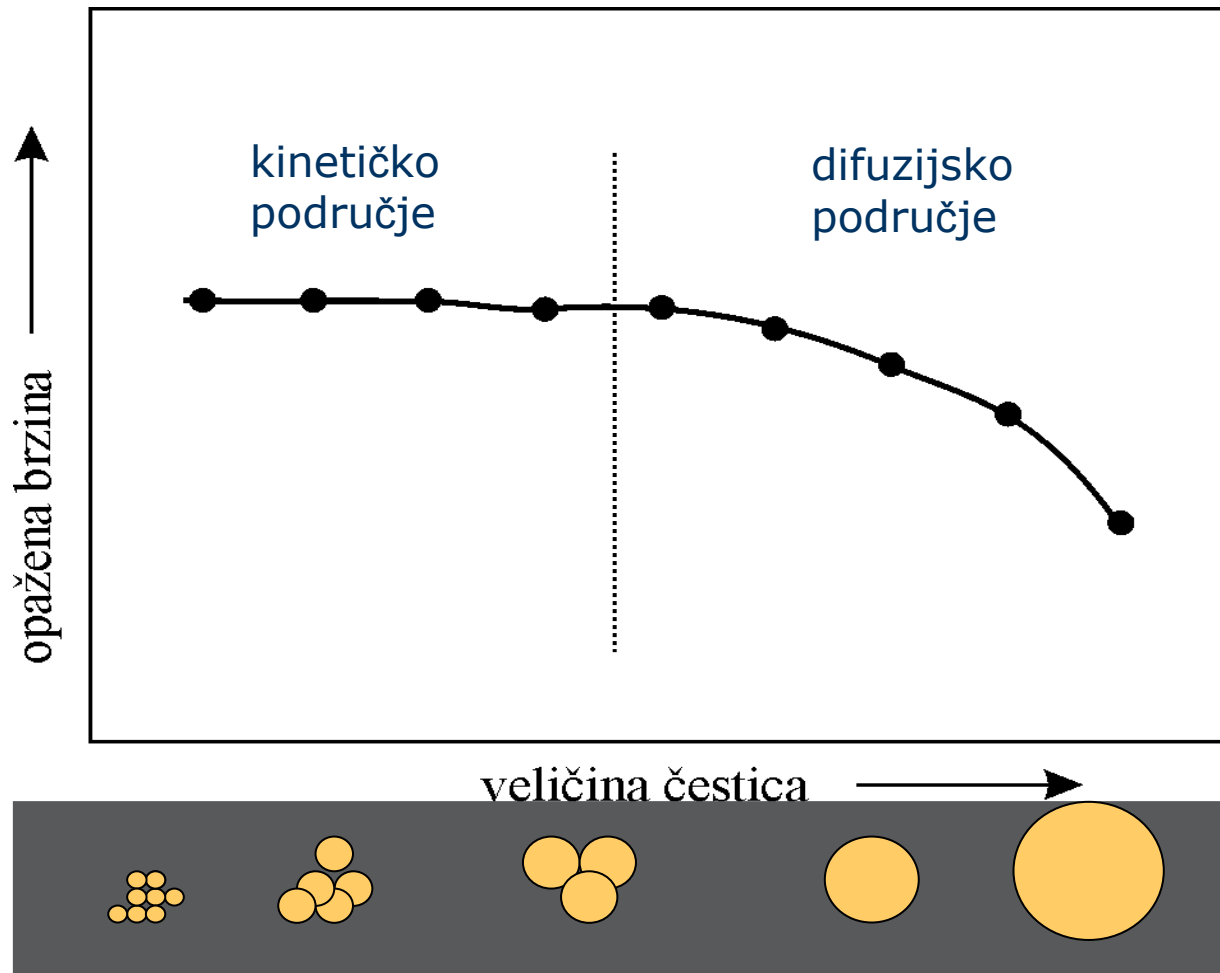
$$\eta_u = \frac{r_{A, \text{sa dif.}}}{r_{A, \text{bez dif.}}} = \frac{\text{opažena brzina reakcije}}{\text{brzina reakcije u kinetičkom području}}$$



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

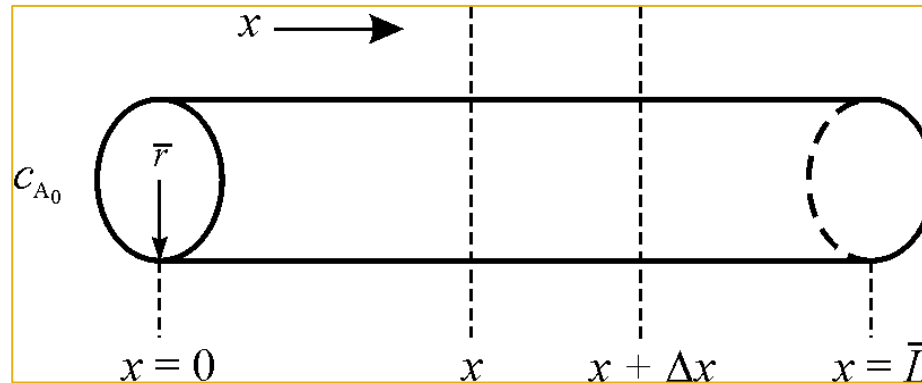
Teorijsko izračunavanje η_u : D_e , k_{kin} , oblik zrna katalizatora

eksperimentalno određivanje



Model idealne pore omeđene plaštem valjka

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



bilanca tvari za elementarni dio pore

ulaz tvari = izlaz tvari + nestajanje tvari uslijed reakcije

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

Preuređenjem

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

nalaženjem granične vrijednosti
kada Δx teži nuli

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

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

*međuzavisnost
konstanti brzina*

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

za poru u obliku valjka

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

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

izraz **A)** u volumnim jedinicama

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

rubni uvjeti

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

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

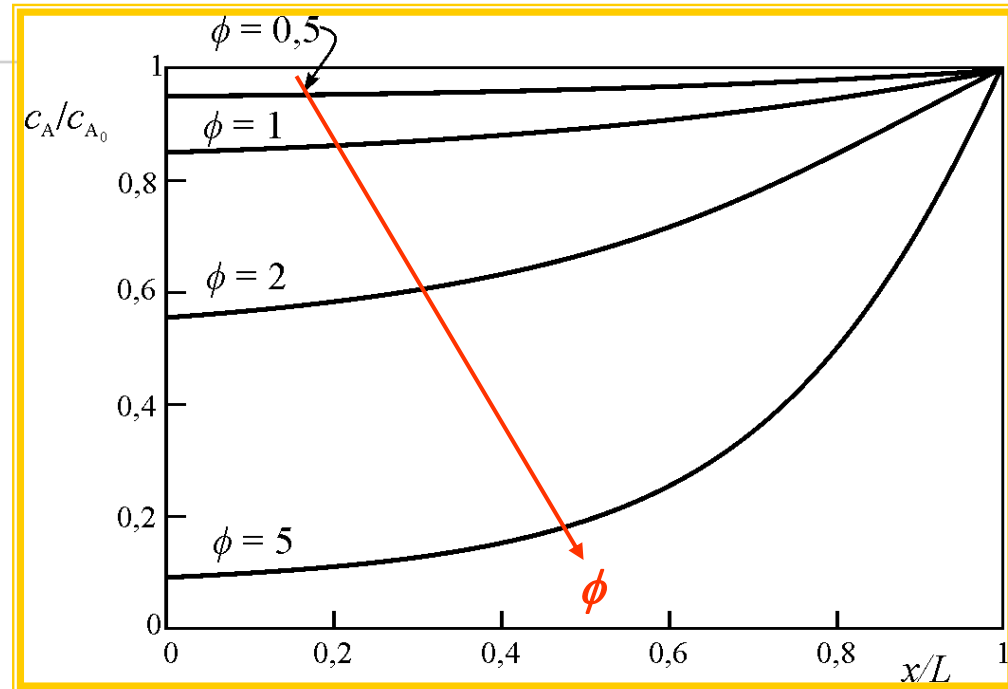
$$c_A = \frac{c_{A0} \cosh \left[\phi \left(1 - \frac{x}{L} \right) \right]}{\cosh \phi}$$

ϕ -Thieleova značajka

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

21

za reakciju 1. reda



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

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

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

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

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

diferenciranjem *po x, kod x=0 dobivamo

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

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

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

$$\frac{1}{\phi^2}$$

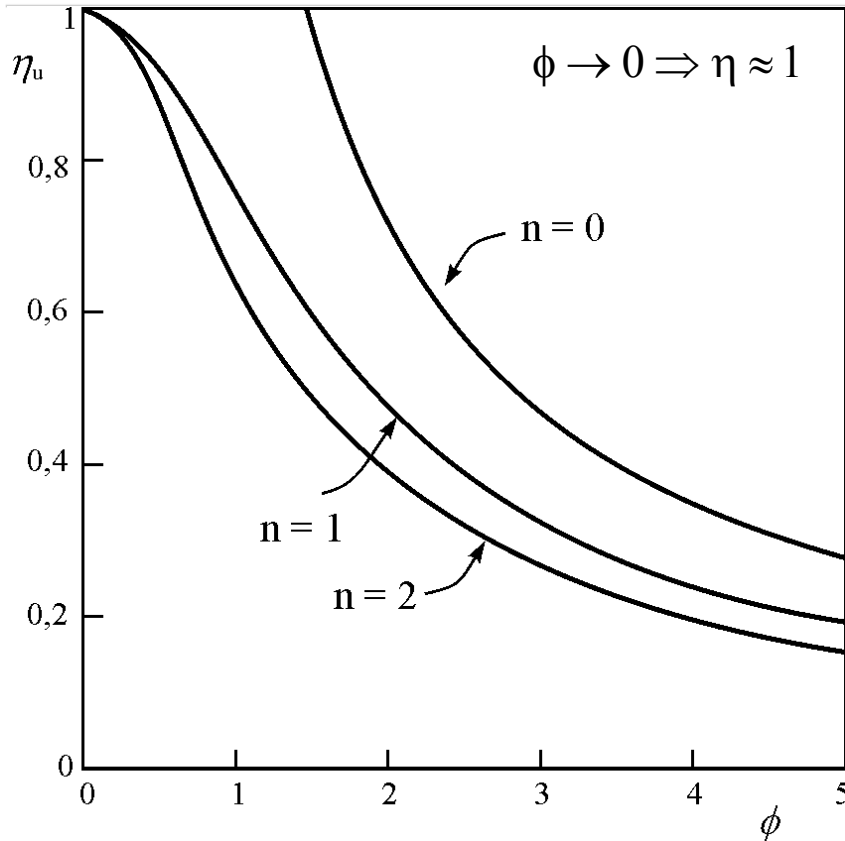
brzina reakcije u poru zadane geometrije



FKIT MCMXIX



Aproksimacija za porozna zrna katalizatora različitih oblika



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

- D (D_{AB} ili D_K) zamijeniti s D_e
- za zrna katalizatora različitih oblika treba koristiti odgovarajuće karakteristične dužine L .

- **ravna pločica bez učinka krajeva:**

$L = \text{polovina širine}$

- **zrno u obliku valjka:**

$L = d_K/2$

- **zrno u obliku kugle:**

$L = d_K/3$

- **zrno nepravilnog oblika:**

$L = \text{volumen zrna/vanjska površina}$

$$\eta_u = \frac{\operatorname{tgh} \phi}{\phi}$$

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

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

za reakcije n-tog reda:
 (otpor dif. u poru velik)

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

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

maskiranje stvarne kinetike: $n \rightarrow (n+1)/2$

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

Maskiranje kinetike

k_{op} -logaritmiranjem i diferenciranjem po temperaturi

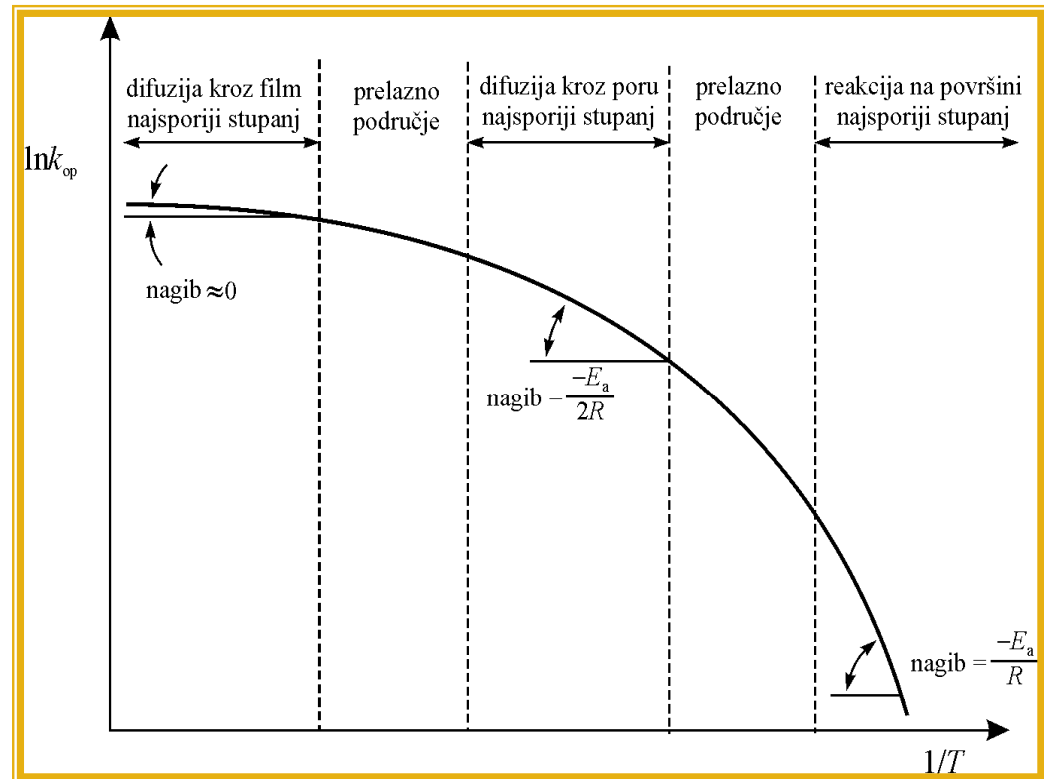
$$\frac{d(\ln k_{op})}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\ln k)}{dT} + \frac{d(\ln D_e)}{dT} \right]$$

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

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

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

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

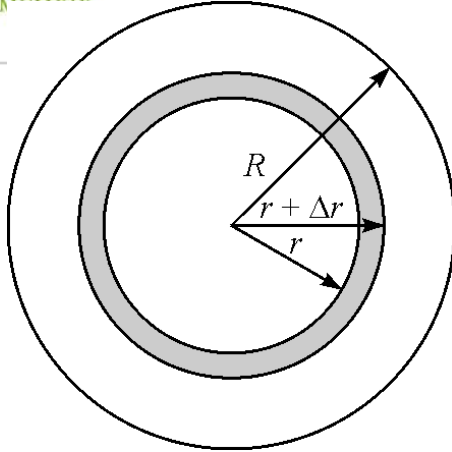




FKIT



• Model idealnog zrna katalizatora omeđenog plohom kugle



A → B

$$r_A = k c_A$$

bilanca tvari za isječak Δr omeđen plohama 4r²π i 4(r+Δr)²π

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

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

rubni uvjeti

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

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

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

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

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

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

- smanjenjem polumjera zrna ili konstante brzine reakcije odn. povećanjem D_e raste η_u
- djelotvorniji je katalizator koji ima najmanji promjer zrna; značajka djelotvornosti jako aktivnog katalizatora će biti mala, a slabo aktivnog velika \Rightarrow skupi katalizatori se pripremaju nanošenjem akt. komp. samo na vanjsku površinu neporoznog nosača
- kod odabira optimalnog odnosa η_u/d_k postoji niz ograničenja \Rightarrow uporaba manjih čestica katalizatora povećala bi η_u , ali bi znatno povećala i pad tlaka kroz kat. sloj

- Opća Thielova značajka za različite geometrije zrna

$$\phi = \frac{V_k}{S_k} \sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

- Opća Thielova značajka za različite geometrije zrna i različite redove reakcija

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

E. E. Petersen, R. Aris i K.B. Bischoff - opća značajka djelotvornosti

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

za bilo koju geometriju zrna,
bilo koju difuzivnost i reakciju

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

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

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

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

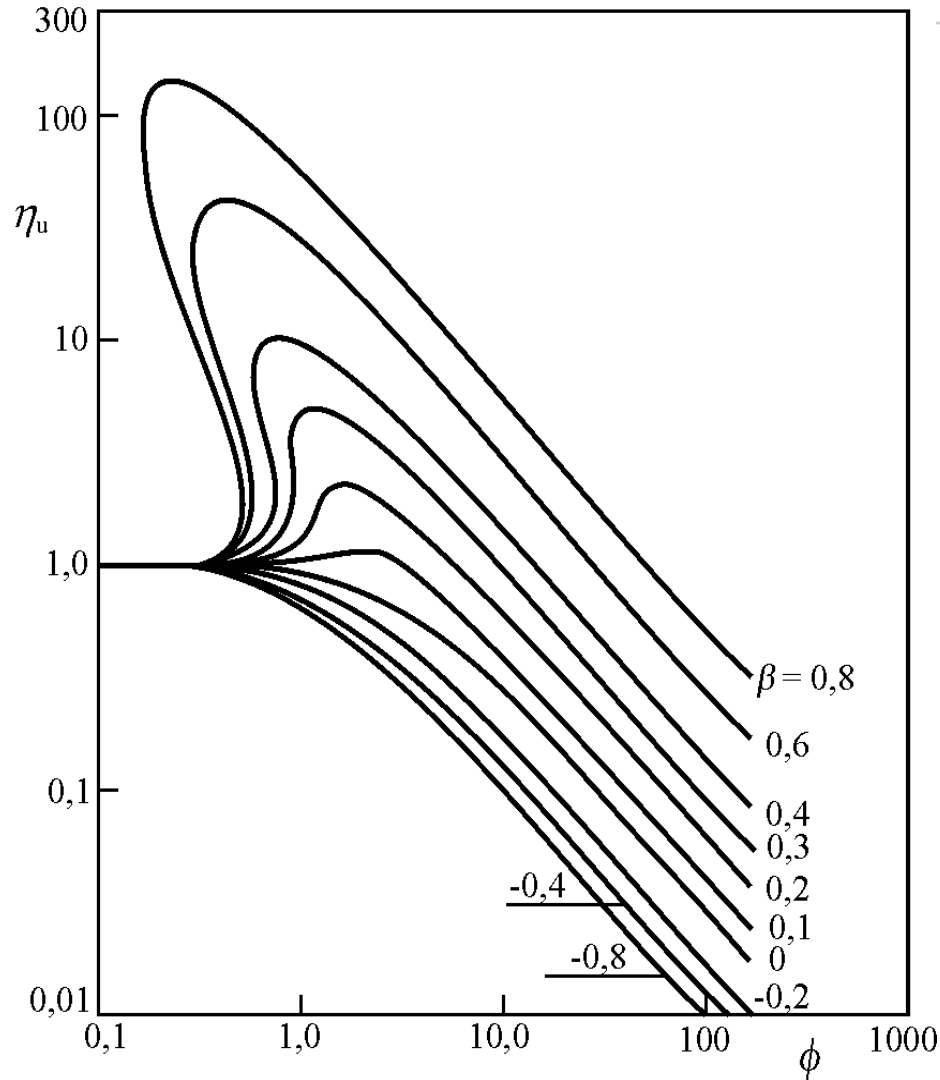


FKIT MCMXIX



Toplinski učinci tijekom procesa

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



Thielova značajka

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

Praterova značajka

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

Arrheniusova značajka

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

omjer stvarne energije aktivacije i temperature u glavnoj masi fluida



FKIT MCMXIX



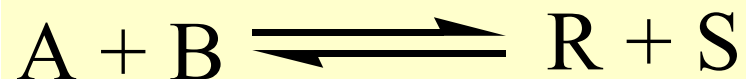
Otpor površinskoj reakciji

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

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

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

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



u prisutnosti
inertne tvari I

Najsporiji stupanj

adsorpcija



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

površinska reakcija

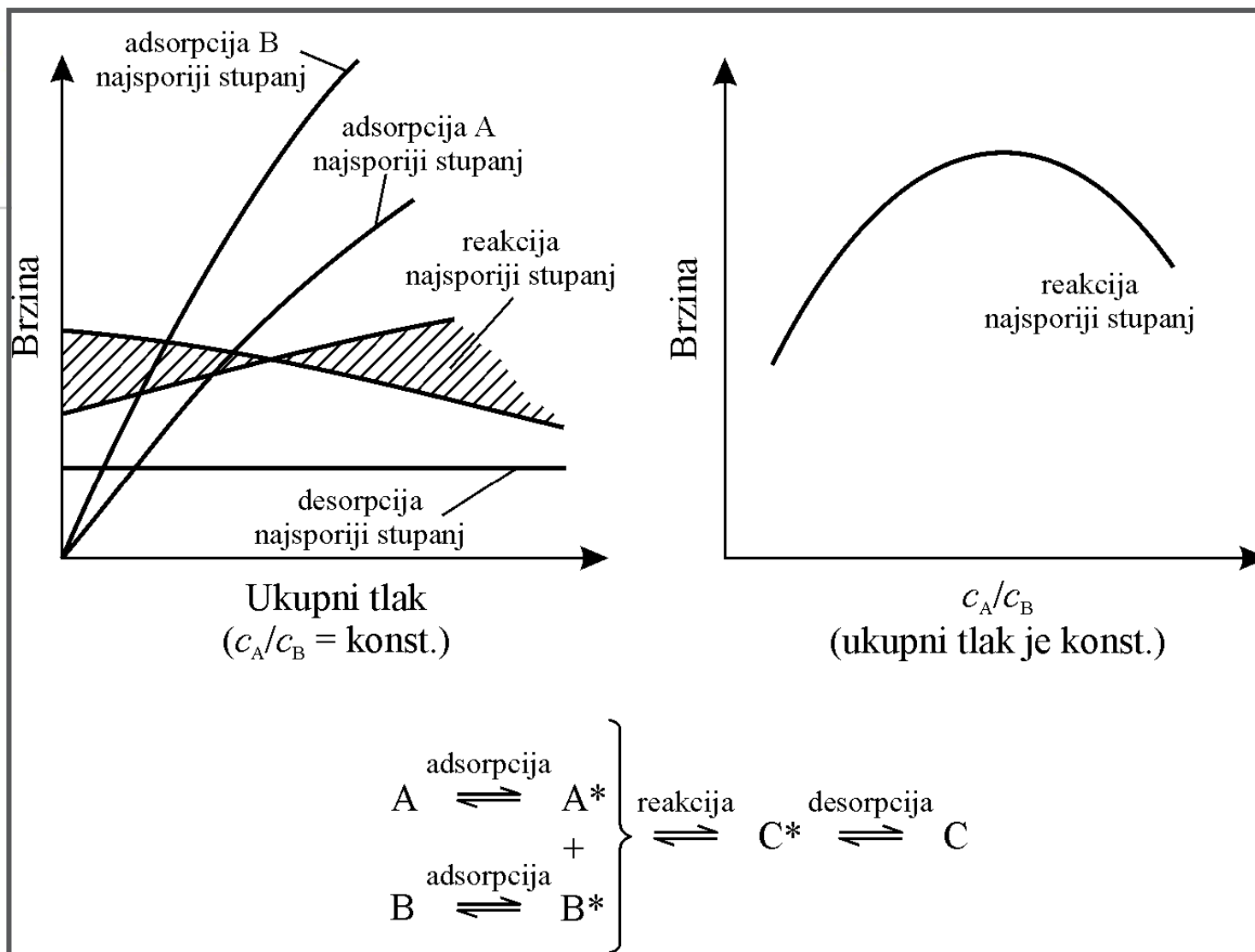


$$r_A = \frac{k(p_A p_B - p_R p_S / K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I)^2}$$

desorpcija



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



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