

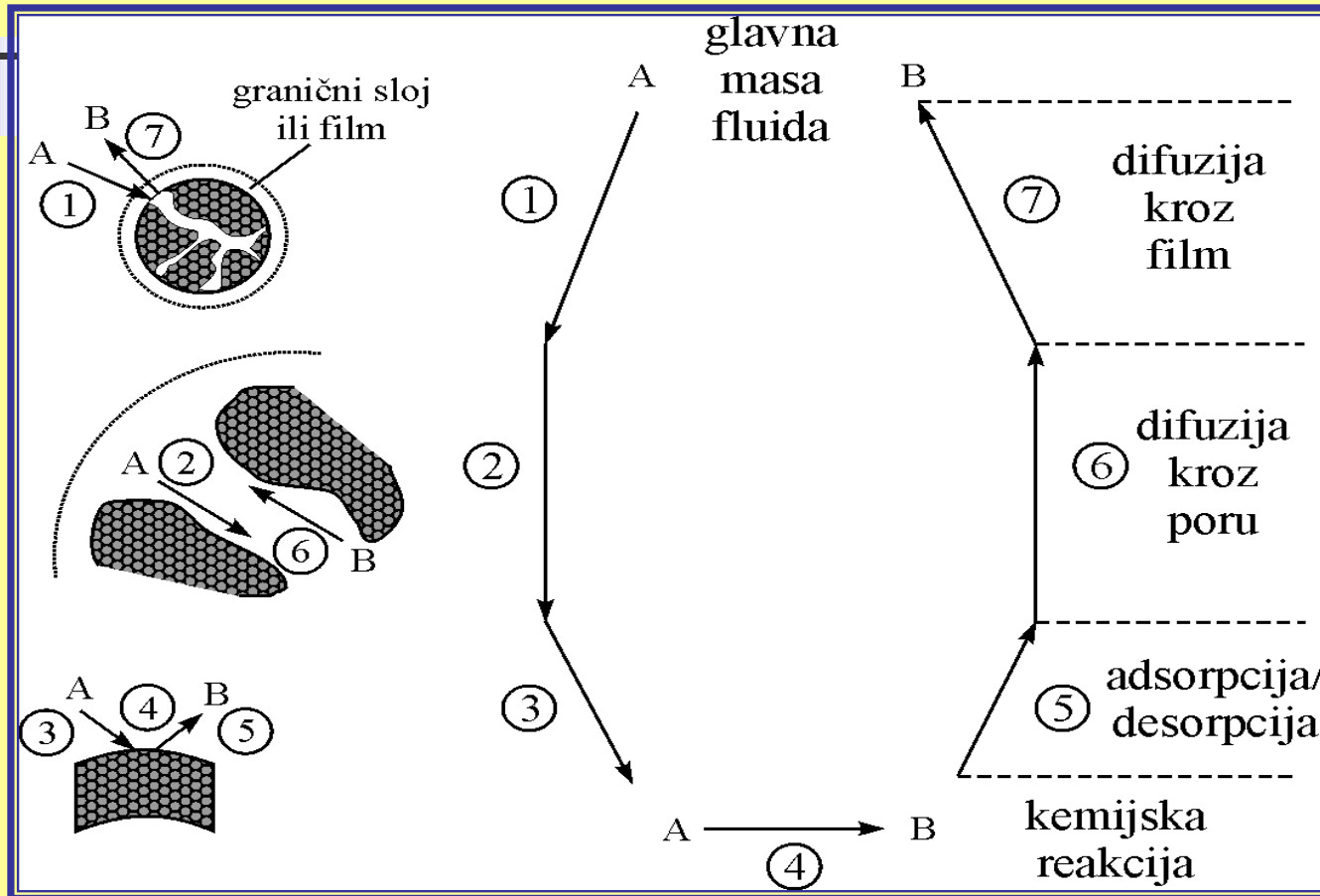


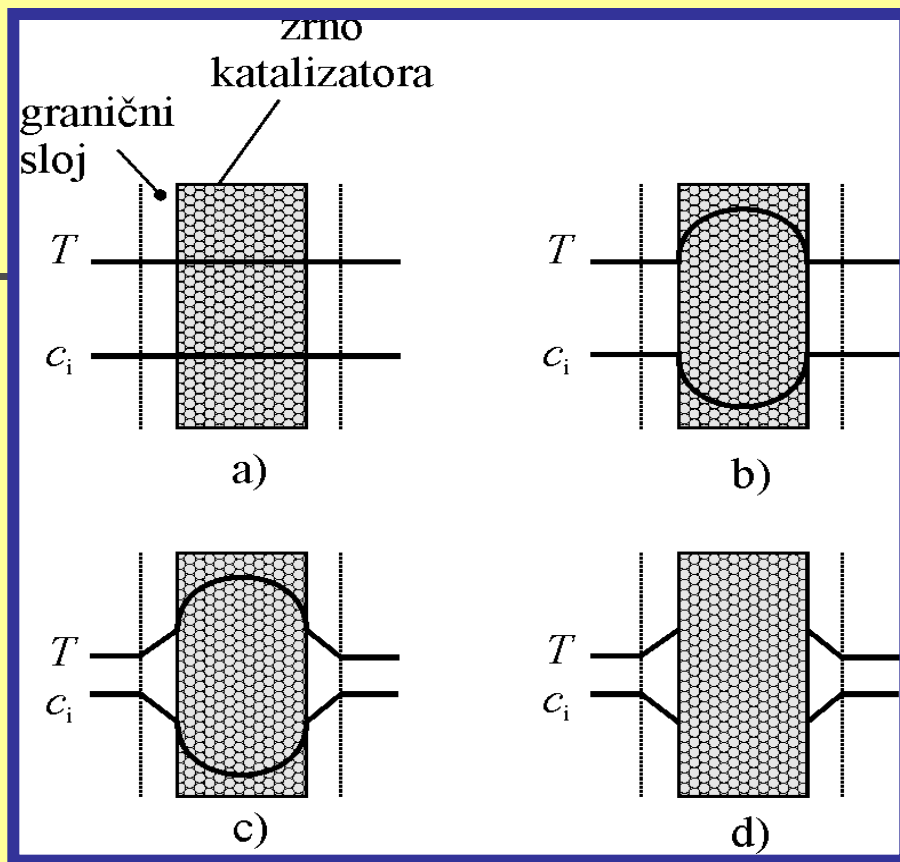
---

## **Brzina heterogeno-katalitičkih reakcija**

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

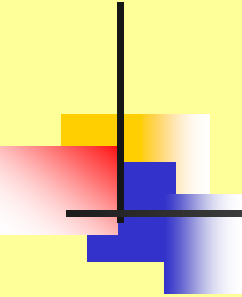
# Istovremeni prijenos tvari i topline i kemijska reakcija





**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 zrnu katalizatora*
  - kao posljedica toga *opažena brzina će se razlikovati od stvarne brzine kemijske pretvorbe u uvjetima koji vladaju u masi fluida*



## Utjecaj temperature

---

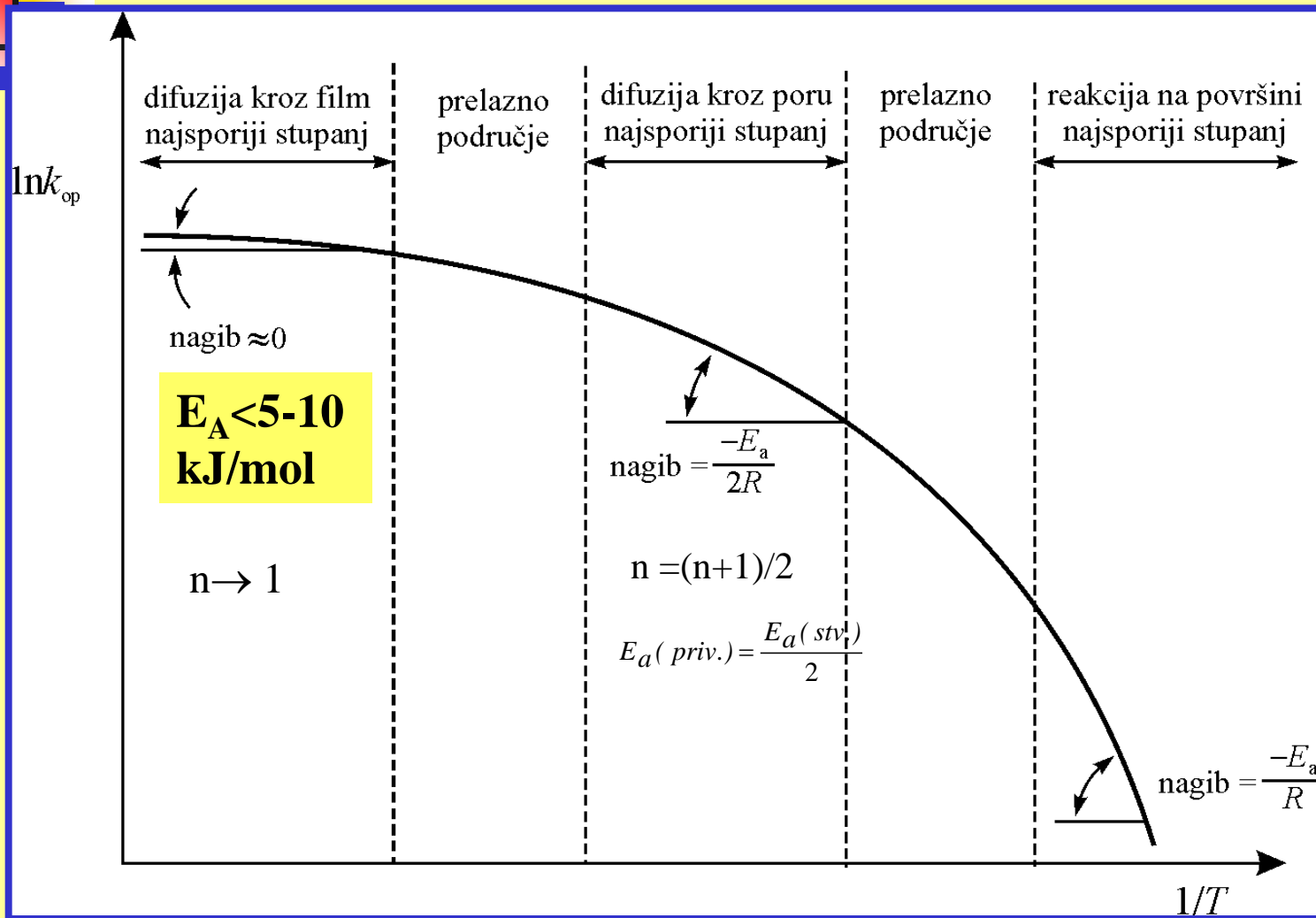
- a) stvarna brzina kemijske reakcije pokazuje eksponencijalnu zavisnost o T (Arrhenius)
- b) fizički procesi prijenosa tvari – manje izražena zavisnost o T

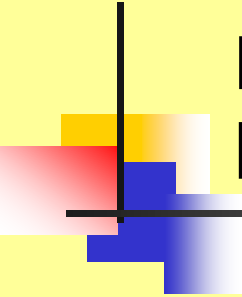
### ***Općenito:***

$D_e \sim T^{3/2}$  (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)

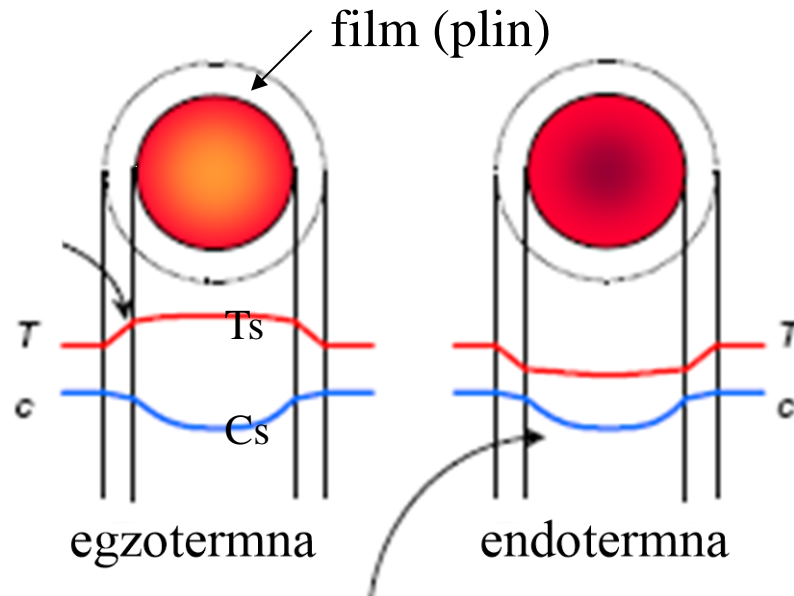
# Utjecaj prijenosa tvari i topline

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



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

najveći T-gradijent u graničnom sloju



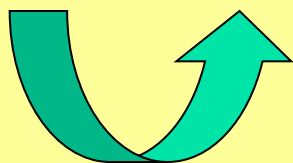
najveći C-gradijent unutar zrna

**značajka djelotvornosti**

# Ukupna značajka djelotvornosti

značajka djelotvornosti  
s obzirom na unutarfaznu difuziju,  $\eta_i$

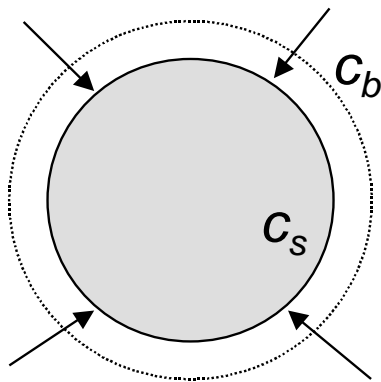
$$\eta = \frac{\text{brzina na površini}}{\text{brzina u masi fluida}} \frac{\text{opažena brzina}}{\text{brzina na površini}} = \eta_e \eta_i$$



značajka djelotvornosti  
s obzirom na međufaznu difuziju,  $\eta_e$

*brzine su izražene po jedinici  
volumena zrna katalizatora*

# Izotermni uvjeti – međufazni prijenos tvari



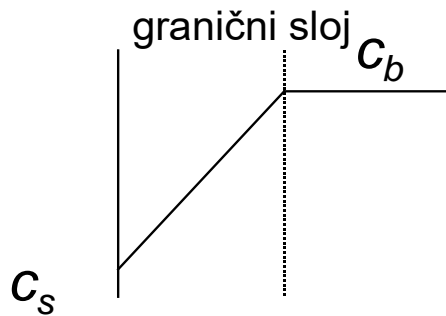
prijenos tvari do zrna = brzina reakcije u zrnju

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

$$r_v = r_w \rho_p$$

Fluks tvari (mol/ m<sup>2</sup> s )

Brzina reakcije po volumenu (mol/ m<sub>p</sub><sup>3</sup> s )



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

$$a' = \frac{A_p}{V_p} \quad \frac{m^2}{m^3}$$

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:

$$r_v = k_v C^n$$

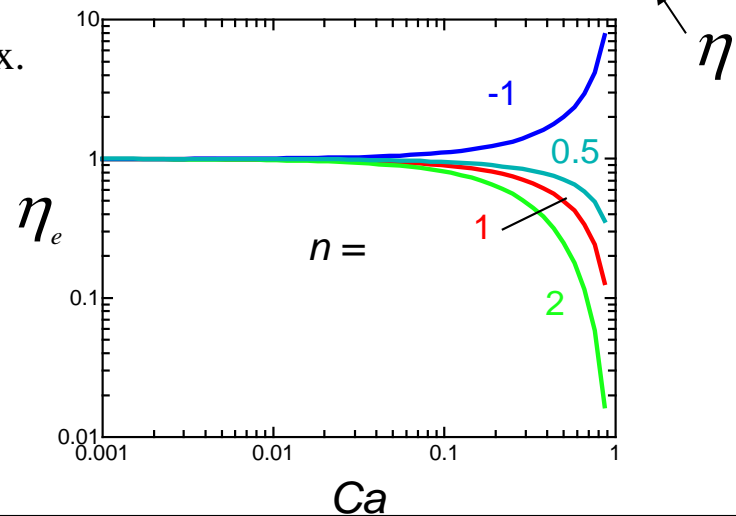
Kriterij:

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

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

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

brzina je max. kad je  $c_s=0$

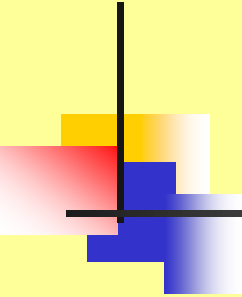


**Carberry-eva značajka**

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

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

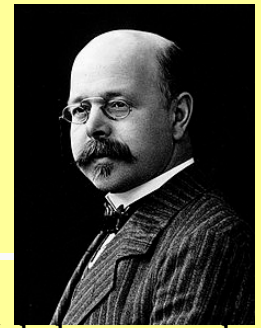
$h$  - koeficijent međufaznog prijenosa topline

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

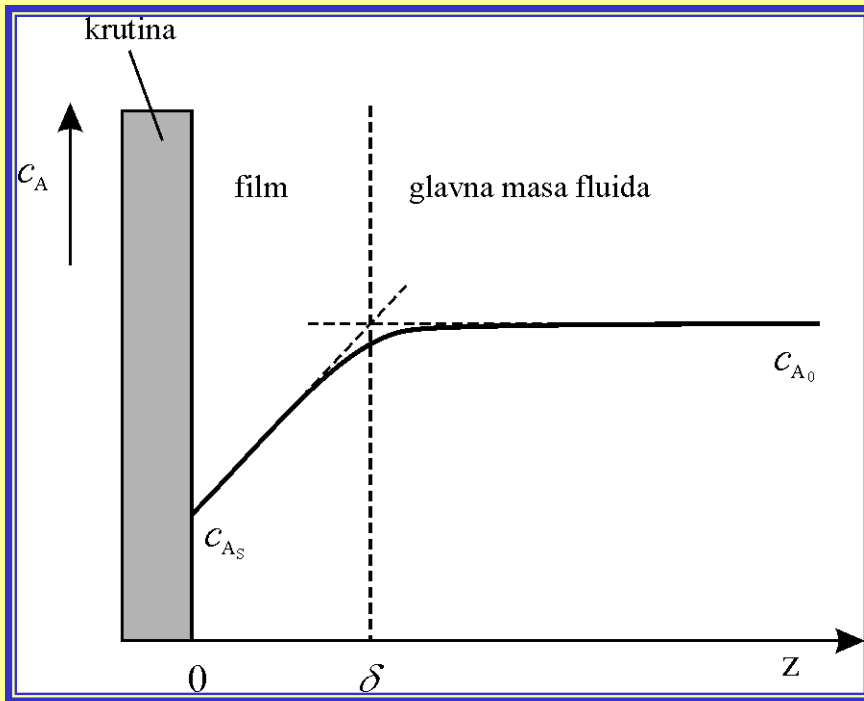
**$\beta_e$**  - Praterova značajka -  
maksimalna razlika  $T$  u  
graničnom sloju/filmu

*više o tome- kasnije!*

# Teorija graničnog sloja - Whitman, Nernst



Walther Nernst, Nobelova nagrada za kemiju, 1920.



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

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

$\delta$ - 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><b>Katalitički sloj</b></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><b>Plinovi</b></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><b>Kapljevine</b></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><b>Monoliti</b></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:

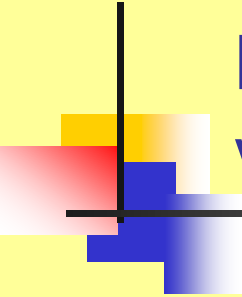
$$\frac{k_f}{u} \propto \frac{1}{\text{Re}_p^n} = \left( \frac{\mu}{\rho u d_p} \right)^n$$

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

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

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:

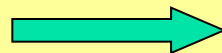
$$D_e \left( \frac{\partial^2 C_{A,s}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{A,s}}{\partial r} \right) - r_{A,s} = 0$$

*Rubni uvjeti:*

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

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

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

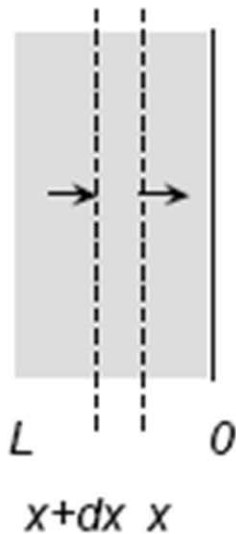


$$k_f ( z ) = \frac{D_e ( \partial C_{A,s} / \partial r )}{C_{A,s} - C_{A,b}}$$

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

# Unutarfazni prijenos tvari– izotermni uvjeti

ploča



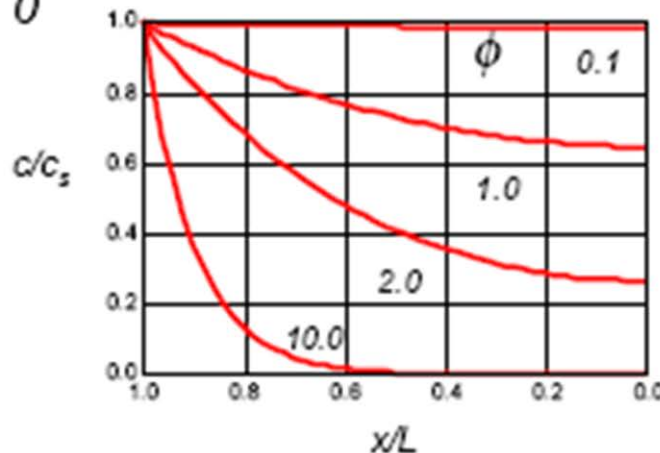
Bilanca tvari, stacionarno stanje, difuzija i reakcija

Ireverzib. 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

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

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

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

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

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

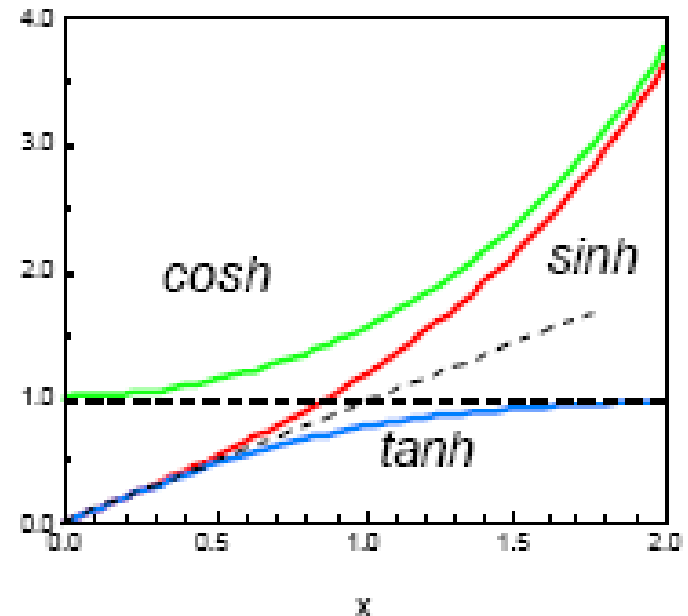
$$x < 0.3$$

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

$$\cosh(x) \approx 1 + \frac{x^2}{2} \approx 1$$

$$x > 3$$

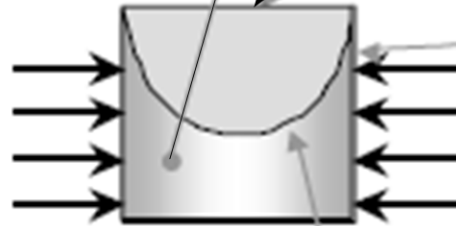
$$\tanh(x) \approx 1$$



# Unutarfazni prijenos tvari– izotermni uvjeti

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

ploča



profil brzine

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

geometrija  
ploča



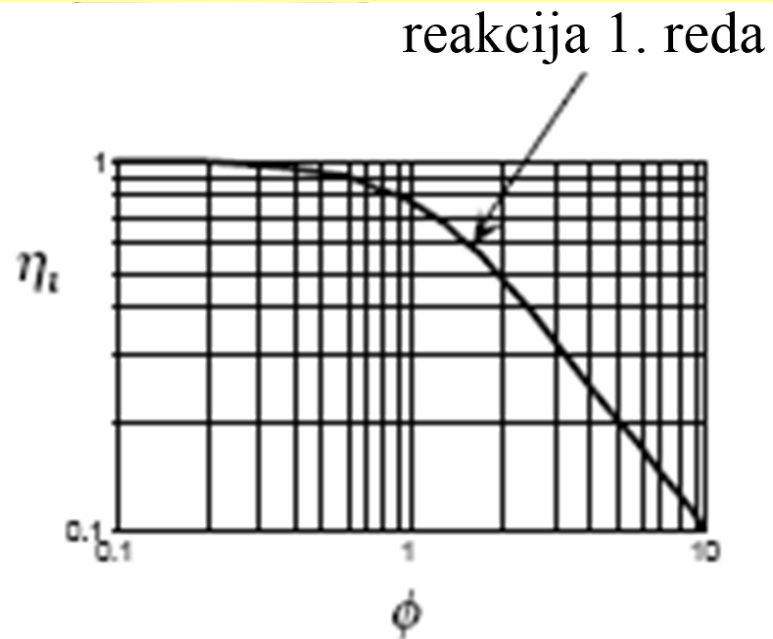
# Unutarfazni prijenos tvari– izotermni uvjeti


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

granični slučajevi:

$$\phi \rightarrow 0 \quad \eta_i \rightarrow 1$$

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





# 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,  $\epsilon_p$

zakrivljenost pora,  $\tau_p$

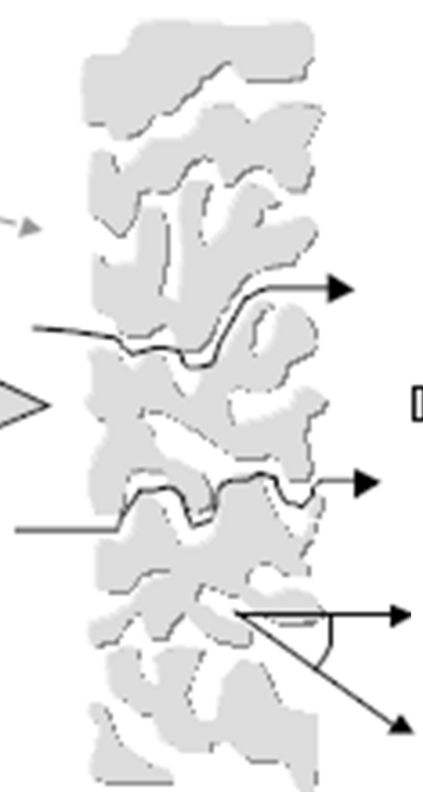
smjer fluksa

gradijent komponente u smjeru fluksa

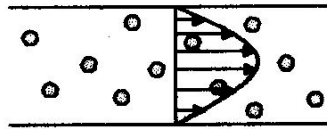
gradijent  $dc/dx$

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

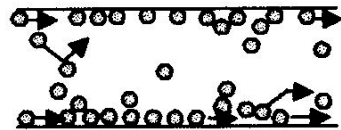
0.05-0.2



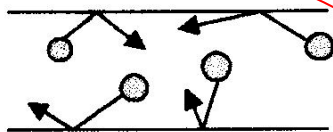
# MEHANIZMI PRIJENOSA U PORE



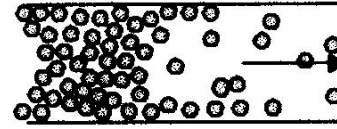
viskozno strujanje



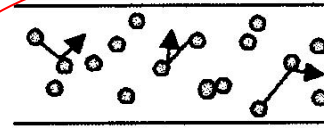
površinska difuzija



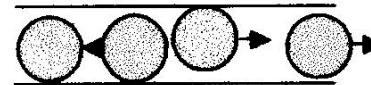
Knudsenova difuzija



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:

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

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

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

# 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

$\sigma_{AB}$  - 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

$$D_{AB} = \frac{8,210^{-12}}{\mu v_A^{1/3}} \left[ 1 + \left( \frac{3v_B}{v_A} \right)^{2/3} \right]$$

$\mu$  - dinamička viskoznost kapljevine

## Wilke i Chang - $D_{AB}$ za razrijeđene otopine

$$D_{AB} = 7,410^{-8} \frac{(\chi M)^{1/2} T}{\mu v^{0,6}}$$

$\chi$  parametar koji uzima u obzir molekularnu asocijaciju neke tvari u otapalu



# Difuzija u kapljevini

---

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Psi_B M_B)^{0.5} T}{\mu \widetilde{V}_A^{0.6}} \quad (\text{cm}^2 / \text{s})$$

$\widetilde{V}_A$  - molarni volumen komponente A ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$\mu$  - viskoznost otopine (cPoise)

$\Psi_B$  – faktor asocijacije otapala B:

= 2.6 za vodu

= 1.9 za metanol

= 1.5 za etanol

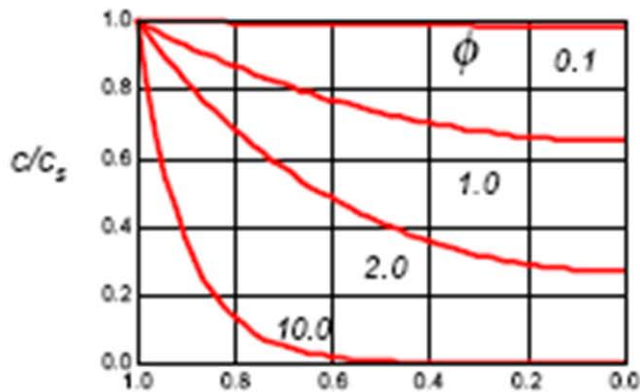
= 1 za benzen, heptan, eter, itd.

$M_B$  – molarna masa otapala B ( $\text{g}/\text{mol}$ )

T – temperatura (K)

# Značajka djelotvornosti- pojednostavljena (geometrija, kinetika)

ireverz. reakc.  
1.reda



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

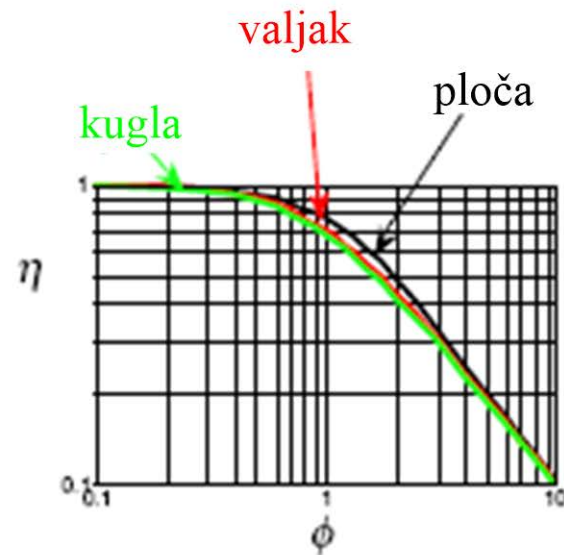
ploča

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



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

Izotermni uvjeti, unutarfazna difuzija

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

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

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

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

ploča  $L = L$

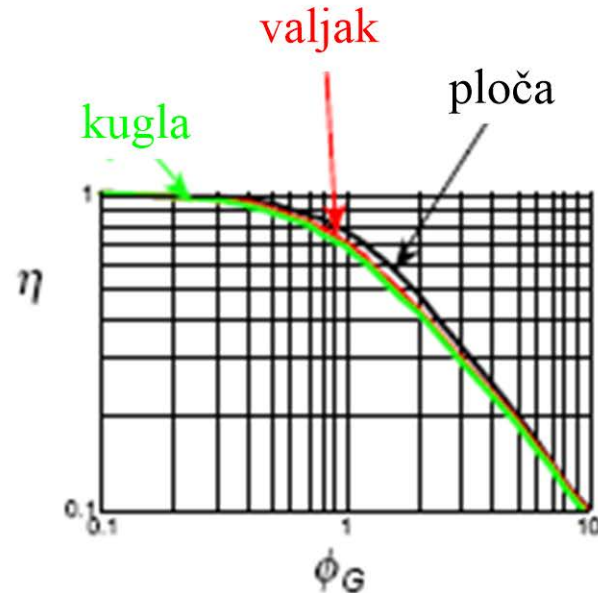
valjak  $L = \frac{R}{2}$

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

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

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

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



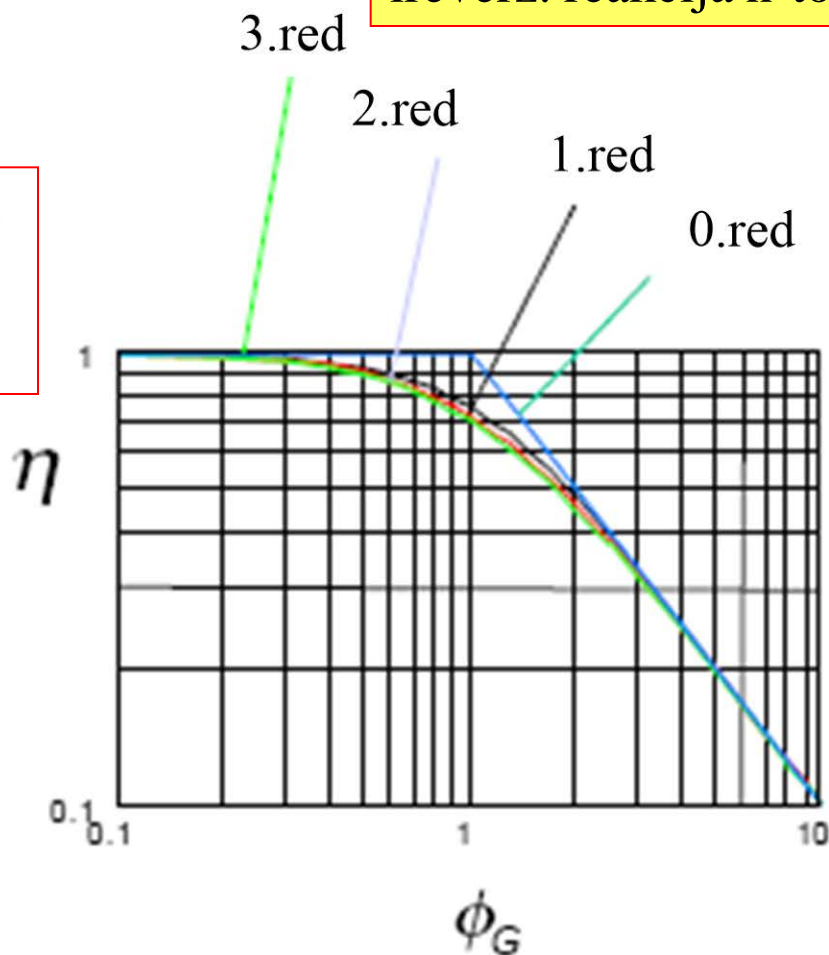
# Generalizirani Thielov modul

ireverz. reakcija n-tog reda

Generalizirani modul

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

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





# Reakcijska područja

---

- kemijska reakcija  
određuje brzinu

- unutarfazna difuzija  
određuje brzinu

- međufazna difuzija  
određuje brzinu

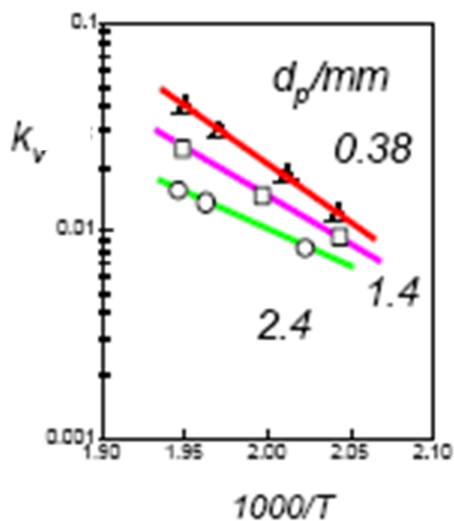
$$r_v^{obs} = r_v(c_b)$$

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

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

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

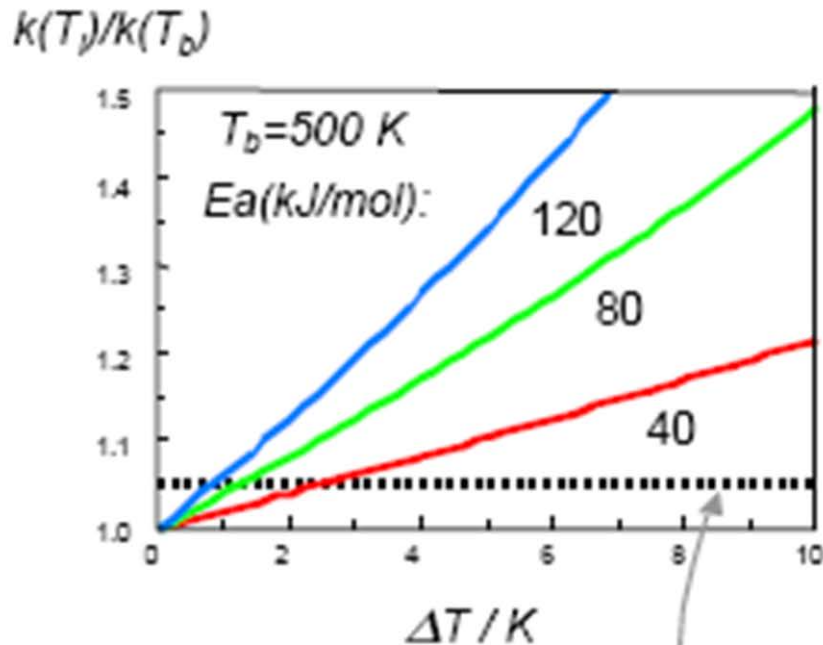
⇒ *pojava temperaturnih gradijenata u filmu odn. u zrnu katalizatora*

$\Delta T$  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!

$\gamma_b$ - 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:

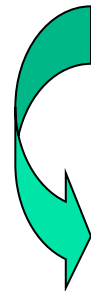
$$k_f = 0,1 - 10 \text{ m/s};$$

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

T i c povezani parametrom  $\beta_e$

**$\beta_e$ - 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,  $\beta_e$**

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:

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

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

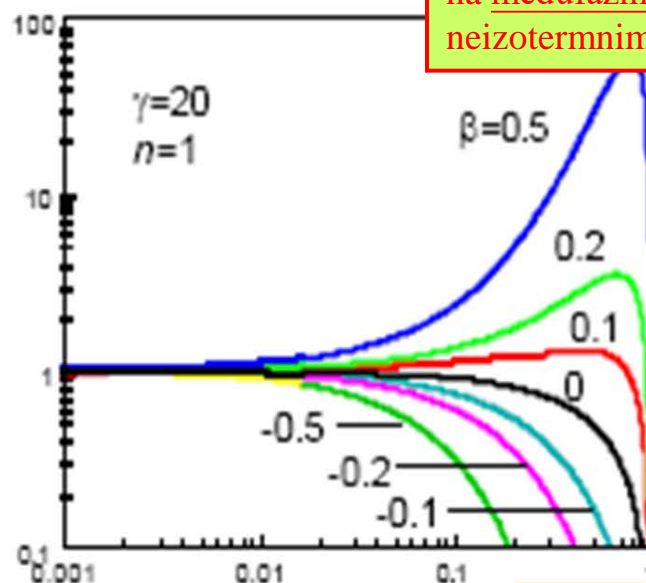
$$\eta_e = (1 - Ca)^n \exp\left\{-\gamma\left(\frac{1}{1+\beta_e Ca} - 1\right)\right\}$$

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

koncentracijski gradijenti

$\gamma$  - izražava osjetljivost reakcije na  $\Delta T$   
 $\beta_e$  - izražava maks.  $\Delta T$  u gran. sloju/filmu  
 $Ca$  - izražava pad konc. u gran. sloju

$\eta_e$



$\gamma$  - Arrheniusova značajka  
 $\beta_e$  - Praterova značajka s obzirom na međufazni prijenos u neizotermnim uvjetima

$$\eta_e \gg 1$$

međufazni prijenos u neizotermnim uvjetima

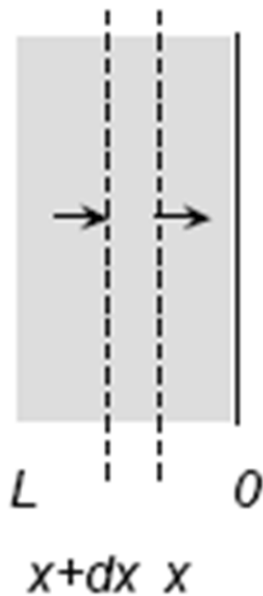
$\eta_e > 3$  (pl. faza)

$\eta_e$ : znatno manje (kapljevina)

$Ca$

# Unutarfazni prijenos - neizotermni uvjeti

ploča



Bilanca tvari i topline, stacionarno stanje

prosječna vodljivost  
0.1-1 J/m.K.s

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

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

rubni uvjeti:

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

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

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

Praterov broj

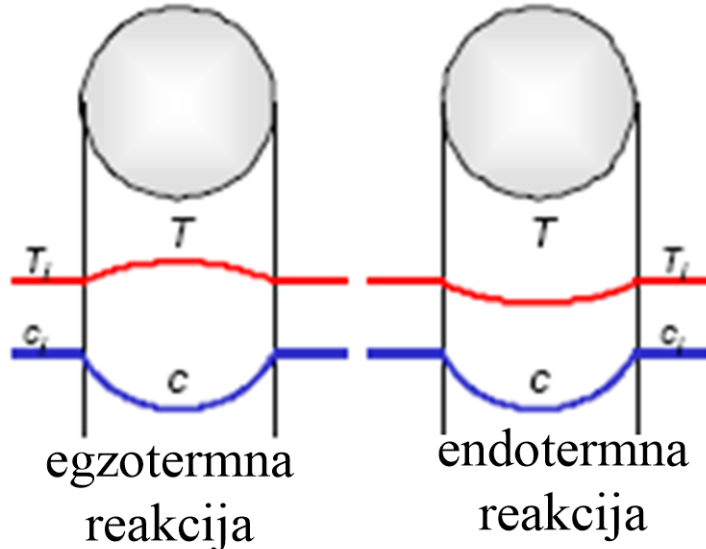
$$\frac{(\Delta T)_{max}}{T_s} = \beta_1 = \frac{D_0(-\Delta H)c_s}{\lambda_0 T_s}$$

temp. i konc. profili su slični!

$\beta_1$  – izražava maks.  $\Delta T$  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:  
 $\beta_1$ : 0-0,3 (egzotermne

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

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

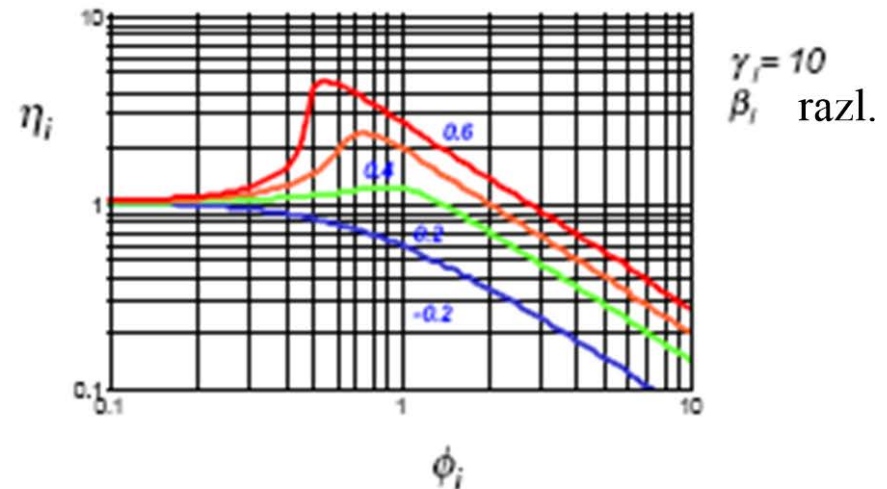
značajka djelotvornosti

n-ti red:

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

moгуće samo numeričko  
rješenje:

- ako je  $\beta_i$  negativna, reakcija je endotermna, a značajka djelotvornosti je niža nego u izotermnim uvjetima
- ako je  $\beta_i$  jednaka nuli, reakcija je izotermna, za taj slučaj  $\eta_i$  je neovisna o vrijednosti  $\gamma$
- ako je  $\beta_i$  pozitivna, reakcija je egzotermna, a značajka djelotvornosti  $\eta_i$  je veća nego u izotermnim uvjetima
- ako je  $\beta_i$  pozitivna i velika, značajka djelotvornosti  $\eta_i$  može poprimiti različite vrijednosti



značajka djelotvornosti  $\gg 1$   
moгуće 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

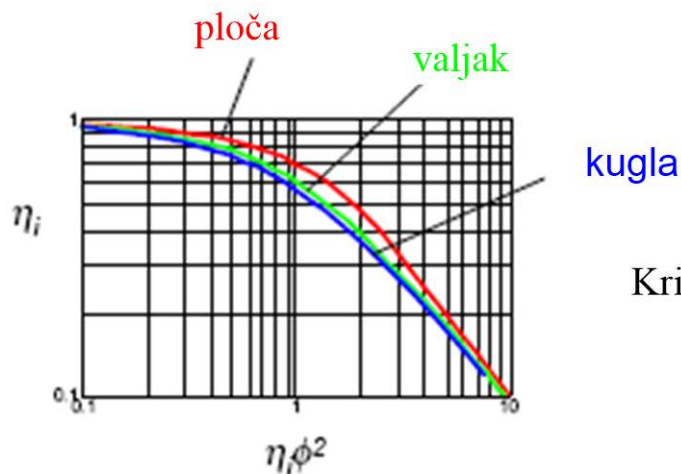
**Weisz-Prater kriterij:**

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

*n-ti red  
reakcije*

**Weisz-Praterova značajka**

$$\Phi < 0,15$$



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

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

*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 %

## Praterova značajka

Međufazni prijenos:

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

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

Unutarfazni prijenos:

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

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

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

10-20

ili

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

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

0-0.3 (egzotermna reakc.)

Weisz-Prater

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

# Sumarno o kriterijima u zrnju katalizatora

Kriterij:  $\eta = 1 \pm 0.05$

Prijenos tvari:

Carberry

međufazni  $Ca < \frac{0.05}{n}$

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

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

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

Prijenos topline:

Weisz-Prater

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

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

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

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

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:

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

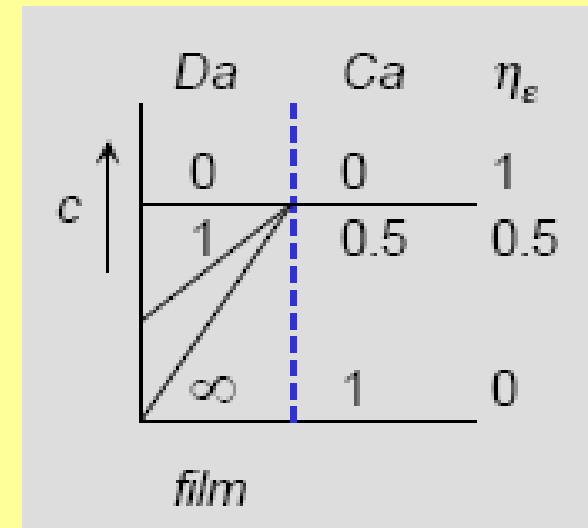
$$Ca \rightarrow Da \rightarrow \eta_e$$

$Da \rightarrow 0$  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:

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

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

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

granični slučajevi:

$Bi_m$ 

 $\nearrow$  velik  
 $\searrow$  malen
 

 $\eta \rightarrow \frac{\tanh \phi}{\phi}$   
 $\eta \rightarrow \frac{Bi_m}{\phi^2} = \frac{1}{Da}$

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)

$10^{-4}$  -  $10^4$  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

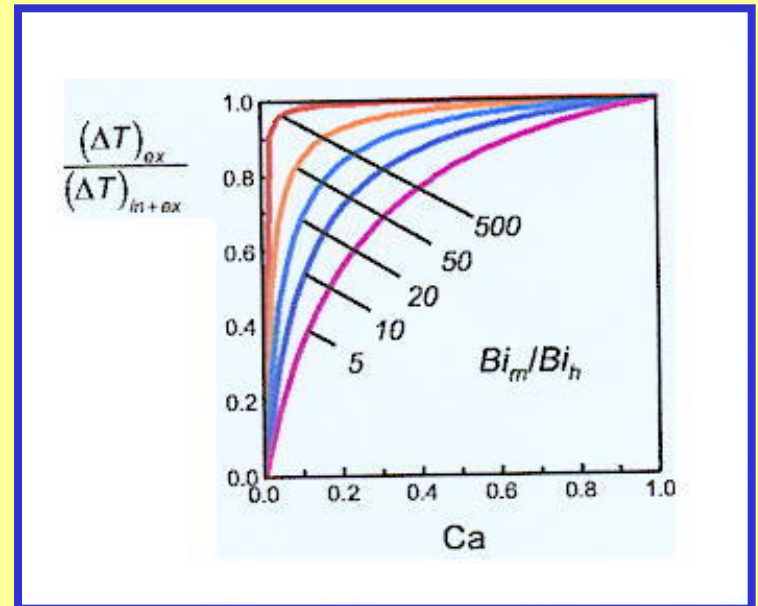
$$Bi_h = \frac{h_f L}{\lambda_e}$$

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:

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

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

$Bi_m > \sim 10$   
 $s = 1, 2, 3$  (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  $r_p, \varepsilon, \tau$ )



# 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 m<sup>2</sup>K)

*relat. doprinos radijal. kondukcije i prijenosa topline na stijenci*

*bezdimenz.  $E_a$  u odnosu na  $T_w$*

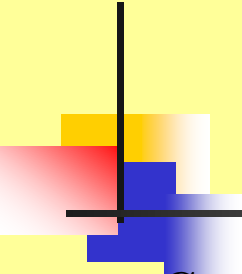
$$r_{v,opaž.} = r_{v,opaž} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - b)$$

### 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

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

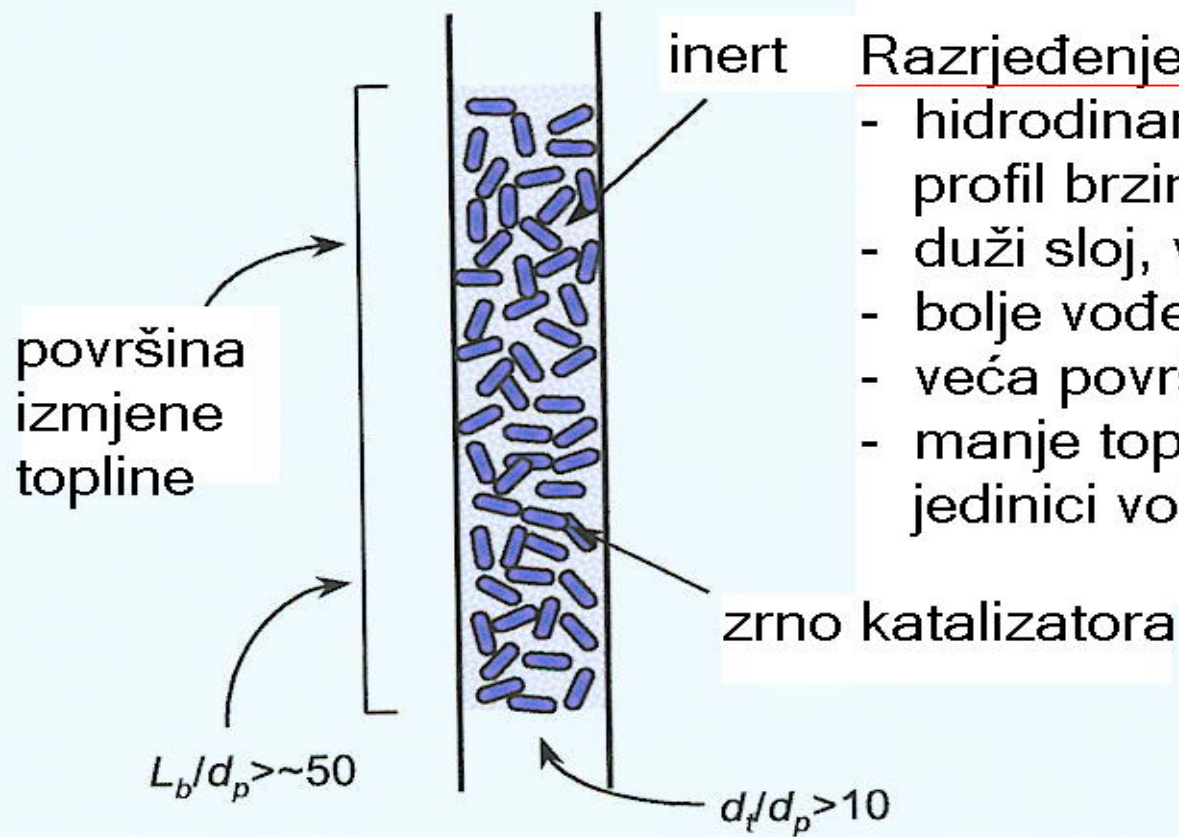
- 
- **Gradijenti u kat. sloju** će se uglavnom pojaviti kod kat. reakcija u pl. fazi zbog malog topl. kapaciteta plinova ( $\sim 1-5 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  kod 1 bar)
  - Rješenje je **razrjeđenje sloja inertnim materijalom dobrog topl. kapaciteta** (npr. SiC-dobar vodič topline,  $\lambda=40 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) 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*

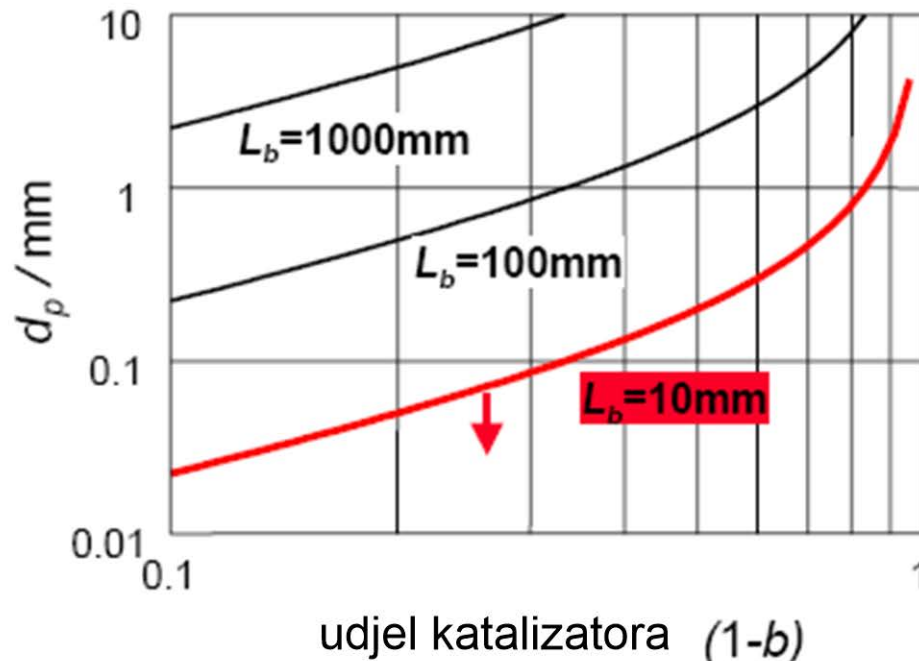
# Preveliko razrijeđenje sloja- pojava kanaliziranja (bypassing)?

**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 suspencijski reaktor

