



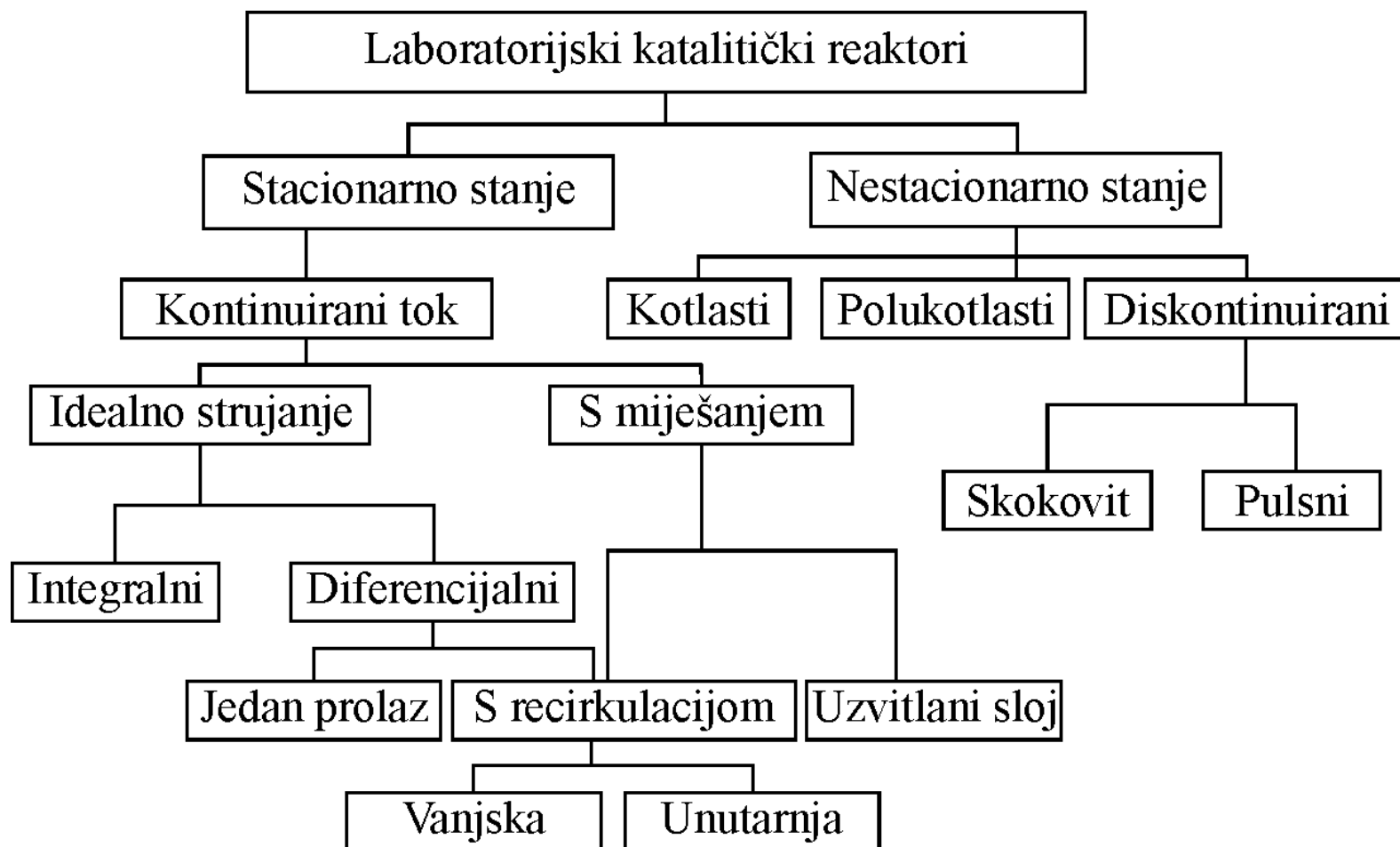
FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije






EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA BRZINE REAKCIJE

KATALIZA I KATALIZATORI



Eksperimentalni reaktori koji se koriste za određivanje stvarne brzine katalitičke reakcije (brzina reakcije na površini katalizatora) trebaju ispuniti slijedeće zahtjeve:

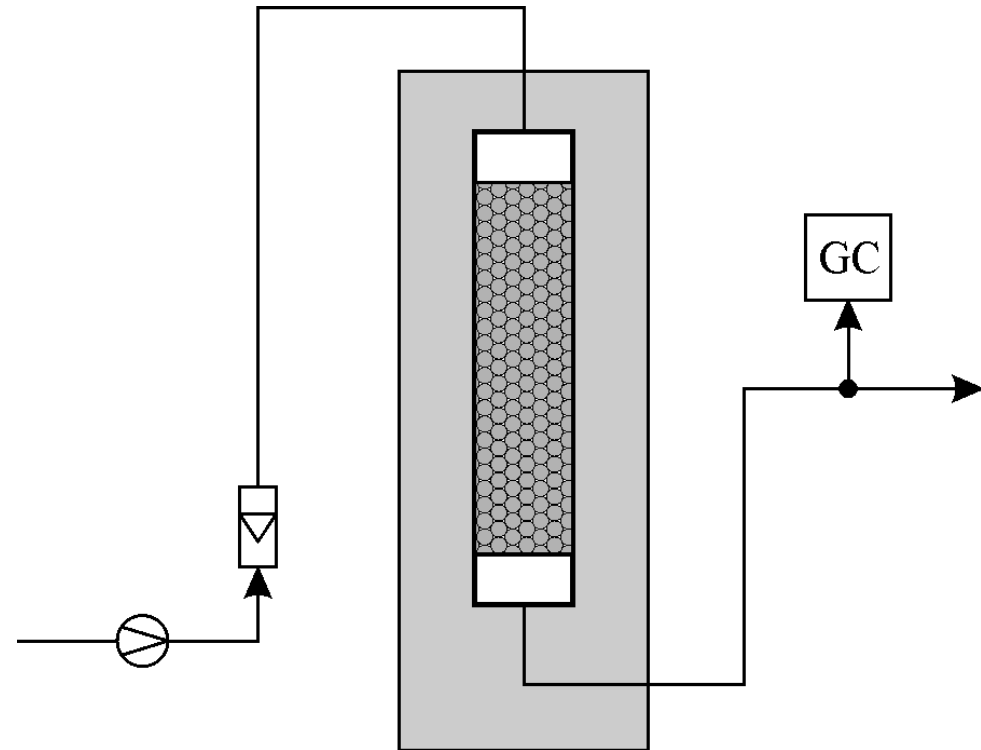
-  **Dobar kontakt između reaktanata i katalizatora**
-  **Nepostojanje međufaznih i unutarfaznih koncentracijskih i temperaturnih gradijenata**
-  **Jednostavan matematički opis reaktora (idealni reaktori)**

Integralni reaktor

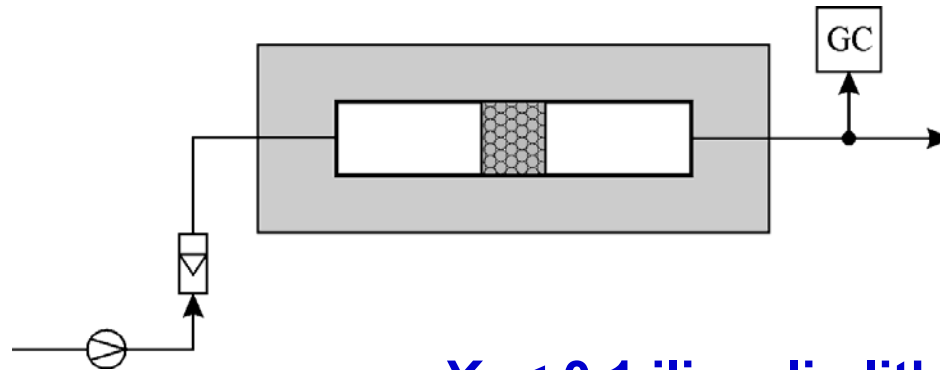
- konc. reaktanta i r_A mijenjaju se po dužini reaktora
- samo za najjednostavnije sustave se može odrediti kinetički izraz iz matematičkog modela reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

diferencijalna ili integralna metoda analize



Diferencijalni reaktor



$X_A < 0,1$ ili mali plitki reaktori

- za spore reakcije reaktor može biti i velik
- za reakcije nultog reda mogu dozvoliti i značajne promjene koncentracije.

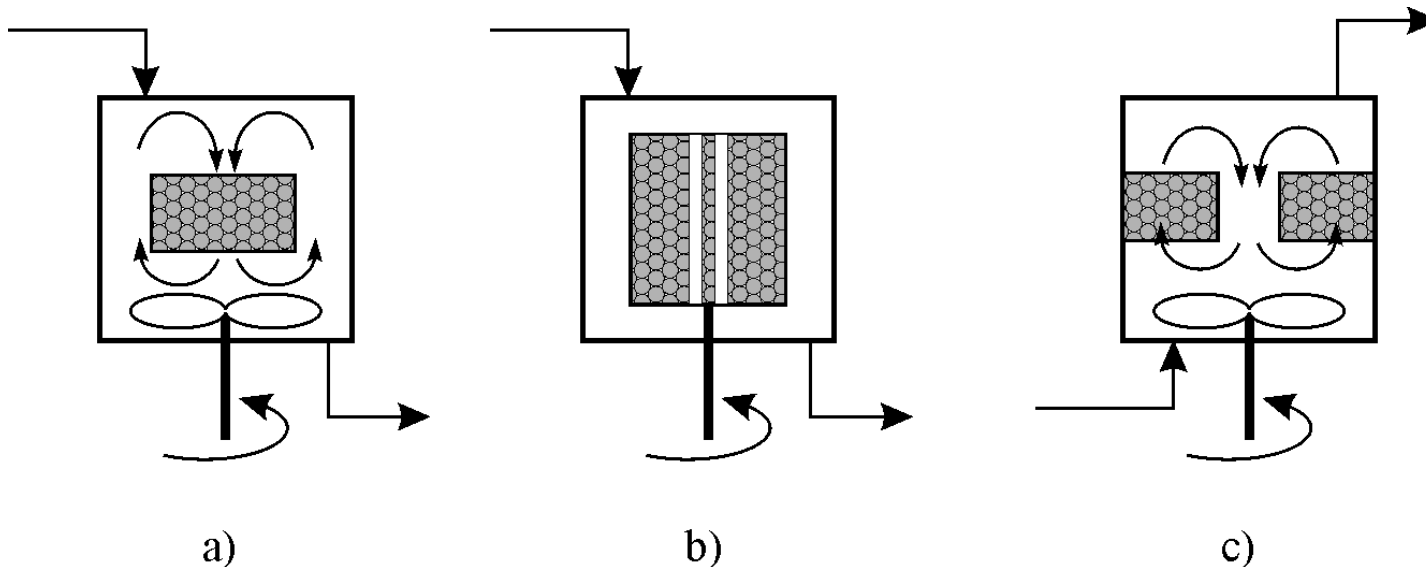
$$\tau' = \frac{m}{F_{A0}} = \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,izl}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{(-r_A)_{sred.}} \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,iz}} dX_A = \frac{X_{A,iz} - X_{A,uz}}{(-r_A)_{sred.}}$$



$$(-r_A)_{sred.} = \frac{F_{A0} (X_{A,iz} - X_{A,ul})}{m} = \frac{F_{A,ul} - F_{A,iz}}{m}$$

Protočni kotlasti reaktor

grupa bezgradijentnih reaktora



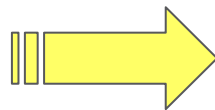
Različite izvedbe PKR reaktora

a) **Perlmutterov tip,**

b) **Carberryev tip**

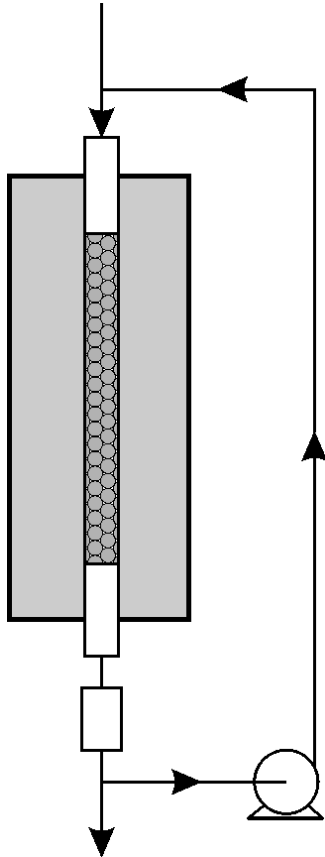
c) **Bertyev tip**

$$\tau' = \frac{m}{F_{A0}} = \frac{X_{A,iz}}{r_{A,iz}}$$



$$r_{A,iz} = \frac{F_{A0} X_{A,iz}}{m}$$

Reaktor s povratnim tokom (recirkulacijom)



- veliki O_R (10 - 25) \Rightarrow sustav istovjetan PKR reaktoru
- mali $O_R \Rightarrow$ provjera kinetičkog izraza svodi se na integriranje izvedbene jednadžbe reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{A0}} = (O_R + 1) \int_{(O_R / O_R + 1)X_A}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$$

Uspoređujući reaktore koji se koriste za kinetička istraživanja može se zaključiti da

- **pojava temperaturnih razlika u integralnom reaktoru** (unatoč grijanja ili hlađenja uzduž reakcijskog puta) može u potpunosti obezvrijediti kinetička mjerenja; u tom pogledu najpogodniji je **PKR reaktor s košaricom, tj. Carberryev tip PKR reaktora**
- s obzirom da **diferencijalni reaktor i PKR reaktor** daju izravno brzinu reakcije pogodniji su **za analizu kompleksnih sustava**, od integralnog reaktora
- **za male konverzije** koje se postižu **u diferencijalnom reaktoru** potrebna su **precizna mjerenja sastava fluida** za razliku od ostalih tipova reaktora



- u ovisnosti o veličini omjera recirkulacije, reaktor s recirkulacijom može imati loše osobine integralnog reaktora (malo OR) ili dobre osobine PKR reaktora (veliko OR); da bi se eventualni toplinski efekti sveli na najmanju mjeru, bolje je katalizator raspodijeliti duž cijelog cirkulacijskog toka, nego ga koncentrirati na jednom mjestu, kao što je to slučaj kod kotlastog reaktora s recirkulacijom kod kojeg je katalizator smješten izvan reaktora
- kod ispitivanja utjecaja prijenosa tvari i topline, integralni reaktor najbolje oponaša rad industrijskog reaktora, jer mu je najbliži; s druge strane, reaktor s recirkulacijom i PKR reaktor su pogodniji za ispitivanje graničnih efekata prijenosa tvari i topline, izbjegavanja režima kod kojih takvi utjecaji dolaze do izražaja, te za proučavanje kinetike reakcija neometanih fenomenima prijenosa
- zbog lakoće kojom se interpretiraju rezultati dobiveni u PKR reaktoru, isti je najpodesniji za proučavanje kinetike heterogeno-katalitičkih reakcija.



FKIT MCMXIX



Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu utjecaja prijenosa tvari i topline na $r_{A, uk}$

- kod svih se kriterija pretpostavlja da je površinska reakcija najsporiji proces, odnosno da je brzina reakcije određena u kinetičkom području, ako je zadovoljen izraz

$$\frac{\text{brzina}_{\text{opažena}}}{\text{brzina}_{\text{idealna}}} = 1 \pm 0,05$$

- međufazni i/ili unutarfazni otpori prijenosu tvari i/ili topline ne utječu na ukupnu brzinu reakcije, ako razlika između opažene i idealne brzine nije veća od 5%.



Međufazni gradijenti

koeficijente prijenosa tvari i topline mogu se izračunati pomoću različitih korelacija koje ih povezuju s bezdimenzijskim značajkama koje karakteriziraju hidrodinamičke uvjete u reaktoru

Prijenos tvari	Prijenos topline	Područje primjenljivosti
<u>Nepokretni sloj katalizatora</u>		
$Sh = \frac{k_f d_K}{D_{if}}$	$Nu = \frac{h d_K}{\lambda_f}$	$Re = \frac{\rho_f u d_K}{\mu_f}$
$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{if}}$	$Pr = \frac{\mu_f c_{pf}}{\lambda_f}$	
<u>Plin</u>		
$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon_b} Re^{0,641} Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{0,428}{\varepsilon_b} Re^{0,641} Pr^{1/3}$	$3 \triangleleft Re \triangleleft 2000$
$Sh \approx 0,07 Re$	$Nu \approx 0,07 Re$	$0,1 \triangleleft Re \triangleleft 10$
<u>Kapljevina</u>		
$Sh = \frac{0,250}{\varepsilon_b} Re^{0,69} Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{0,300}{\varepsilon_b} Re^{0,69} Pr^{1/3}$	$55 \triangleleft Re \triangleleft 1500$
$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_b} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{1,31}{\varepsilon_b} Re^{1/3} Pr^{1/3}$	$0,0016 \triangleleft Re \triangleleft 55$

vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari (za plinove) kreću se od 0,1 do 10 m s⁻¹, a koeficijenta prijenosa topline od 100 do 1000 J s⁻¹ K⁻¹ m⁻²

Korelacija pomoću koje se može izračunati **koeficijent prijenosa tvari u suspenzijskom kotlastom reaktoru**

$$Sh = 2 + 0,4 Re^{1/4} Sc^{1/3}$$

$$Re = \frac{N_p d_m^5 N_o^3 d_K^4 \rho_f^3}{\mu_f^3 V_1}$$

N_p - bezd. značajka snage miješanja (obično iznosi 5)

Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu međufaznih gradijenata

Eksperimentalni kriteriji - izraz za brzinu reakcije nije poznat

1. Međufazni prijenos tvari

$$(T = \text{konst.}, n = 1)$$

$$\frac{\eta k_{\text{op}}}{k_g a} < 0,1$$

2. Međufazni prijenos tvari

$$(T = \text{konst.}, n \neq 1)$$

$$\frac{d_K r_{A,\text{op}}}{k_g c_{A0}} \triangleleft \frac{0,15}{n}$$

3. Međufazni prijenos topline

$$(c_A = \text{konst.}, n = 1)$$

$$Da = \frac{d_K (-\Delta H) r_{A,\text{op}}}{h T_0} \triangleleft 0,15 \frac{RT_0}{E_a}$$

Teorijski kriteriji - izraz za brzinu reakcije je poznat

1. Međufazni prijenos tvari

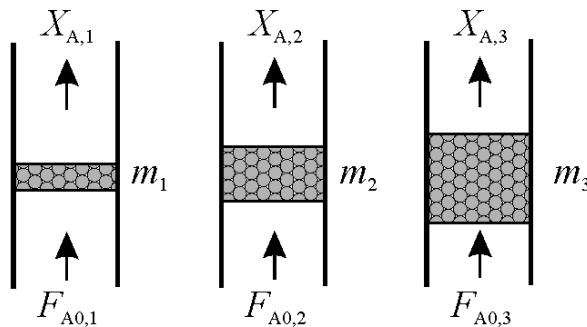
$$(T = \text{konst.})$$

$$\frac{d_K r_{A,\text{op}}}{k_g} \frac{\left| \frac{dr(c_A)}{dc_A} \right|_{c_A=c_{A0}}}{r_A(c_A)} \triangleleft 0,15$$

Uz upotrebu kriterija preporuča se i eksperimentalna provjera utjecaja međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije

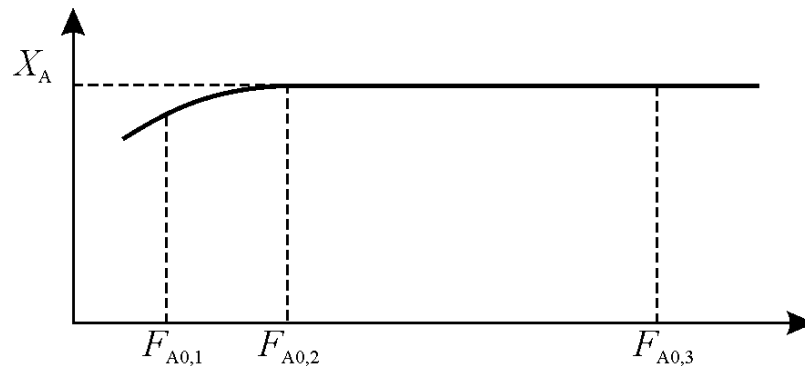
Cijevni reaktor

$$\tau' = m/F_{A0} = \text{konst.}$$



Kotlasti reaktor

ovisnost X_A o broju okretaja mješalice



Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu unutarfaznih gradijenata

Eksperimentalni kriteriji - izraz za brzinu reakcije nije poznat

Unutarfazni prijenos tvari

($T = \text{konst.}, n = 1$)

$$\frac{d_K^2 r_{A, \text{op}}}{D_e c_{A, s}} < 0,1$$

Unutarfazni prijenos tvari

($T = \text{konst.}$)

$$\frac{d_K^2 r_{A, \text{op}}}{D_e c_{A, s}} \begin{cases} < 6 & \text{za } n = 0 \\ < 0,6 & \text{za } n = 1 \\ < 0,3 & \text{za } n = 2 \end{cases}$$

Unutarfazni prijenos topline

($c_A = \text{konst.}$)

$$\frac{d_K^2 (-\Delta H) r_{A, \text{op}}}{\lambda_e T_s} < \frac{RT_s}{E_a}$$

Unutarfazni prijenos tvari i topline

($n \neq 0$)

$$\frac{d_K^2 r_{A, \text{op}}}{D_e c_{A, s}} < \left| \frac{1}{n - \lambda \beta} \right|$$

Teorijski kriteriji - izraz za brzinu reakcije je poznat

Unutarfazni prijenos tvari

($T = \text{konst.}$)

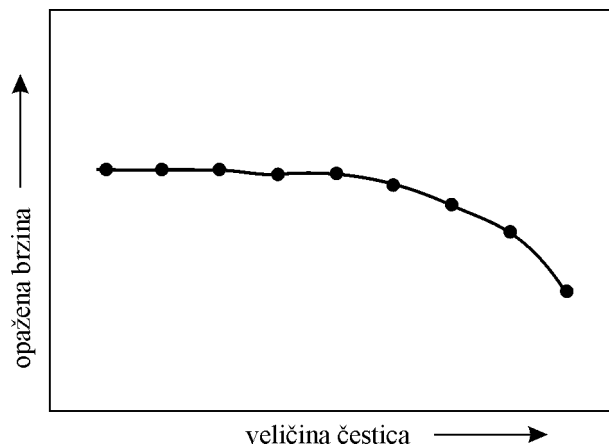
$$\frac{d_K r_{A, \text{op}}}{D_e} \frac{\left| dr(c_A) / dc_A \right|_{c_A = c_{A, s}}}{r_A(c_{A, s})} < 1$$

- za dvije različite veličine zrna katalizatora pri zanemarivom otporu difuziji u pore vrijedi

$$\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} = \frac{\eta_{u,1}}{\eta_{u,2}} = \frac{d_{K,1}}{d_{K,2}} = 1 \quad \Rightarrow \quad r_A \text{ neovisna o veličini zrna}$$

- veliki otpor unutarfaznom prijenosu tvari

$$\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} = \frac{\eta_{u,1}}{\eta_{u,2}} = \frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{d_{K,2}}{d_{K,1}} \quad \Rightarrow \quad r_A \text{ obrnuto proporcionalna veličini zrna}$$





FKITMCMXIX



Reaktorski gradijenti

- integralni reaktor - odstupanje od idealnog strujanja dolazi do izražaja ako nisu zadovoljeni sljedeći zahtjevi koji vrijede za $Re > 10$

$$\frac{d_R}{d_K} \triangleright 10$$

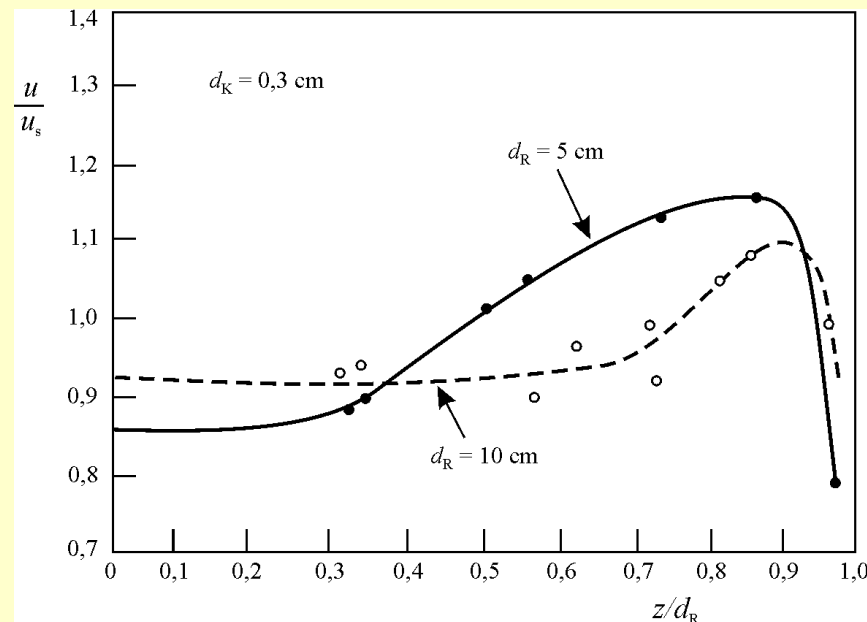


dolazi do radialne raspodjele protoka

$$\frac{L_K}{d_K} \triangleright 50$$



dolazi do aksijalne disperzije tvari kao posljedice molekularne difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja fluida





F

Mearsov kriterij

$$\frac{L_K}{d_K} > \frac{20n}{Pe_a} \ln X_A$$

-minimalna dužina kat. sloja potrebna da se izbjegne utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju X_A

Problem izotermnog rada integralnog reaktora (egz. reakc.)

$$\left| \frac{E_a}{R T_w} \frac{r_{A,op} (1 - \varepsilon_b)(1 - b)(-\Delta H) d_R^2}{\lambda_{b,e} T_w} \right| \left(\frac{1}{8} + \frac{1}{Bi_{h,w}} \frac{d_K}{d_R} \right) \triangleleft 0,05$$

Razrjeđenje kat. sloja inertnim materijalom, npr. s SiC ($\lambda=40 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)!

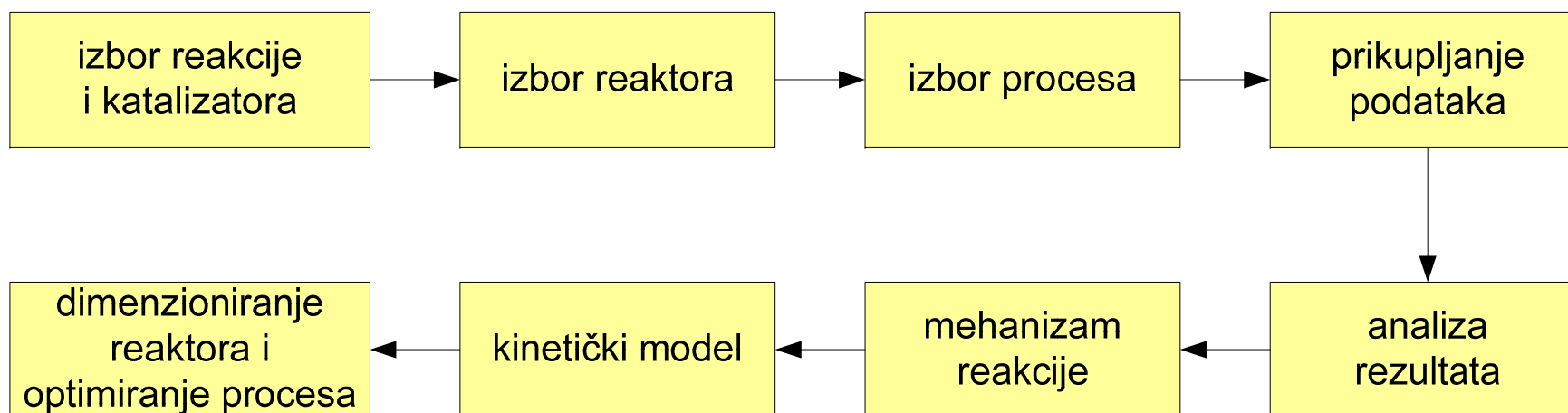
redosljed važnosti različitih gradijenta pri provođenju reakcije u eksperimentalnom cijevnom reaktoru

$$\text{grad}(T)_{\text{kat.sloj}} > \text{grad}(T)_{\text{međufazni}} > \text{grad}(c)_{\text{unutarfazni}} > \text{grad}(T)_{\text{unutarfazni}} > \text{grad}(c)_{\text{međufazni}}$$

Razrjeđenjem kat. sloja inertnim materijalom postiže se:

- poboljšana toplinska vodljivost kat. sloja
- nastajanje topline u većem volumenu (manji gradijenti)
- poveća se površina izmjene topline sa stijenkom reaktora

Stupnjevi pri prikupljanju i analizi kinetičkih podataka





FKIT MCMXIX



Analiza rezultata dobivenih u laboratorijskom reaktoru

- određivanje aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti
- određivanje utjecaja procesnih varijabli (T , p_i , c_i i sl.) na brzinu reakcije
- utjecaj homogene reakcije i provjera deaktivacije katalizatora
- procjena utjecaja međufazne i unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije
- određivanje kinetičkog modela