

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu
Savska c. 16, 10000 Zagreb

KATALIZA I KATALIZATORI

Skripta za laboratorijske vježbe

Zagreb, 2022.

VJEŽBA 1.

PRIPREMA Cu/13X KATALIZATORA METODOM IONSKE IZMJENE

Proces pripreme katalizatora složen je zadatak kojem prethodi dizajniranje novog tipa katalizatora ili novih oblika već postojećih katalizatora, unaprijed definiranih osobina. Izvedba novog katalizatora obuhvaća sljedeće stupnjeve:

1. Definiranje kemijskog sastava, strukture i teksture koji će biti najpogodniji za zadovoljavanje procesnih uvjeta u kojima će se katalizator koristiti.
2. Odabir metode sinteze katalizatora (uključujući katalitički aktivnu komponentu i nosač katalitički aktivne komponente), metode nanošenja katalitički aktivne komponente na nosač, kao i metode naknadne obrade (npr. toplinska obrada: sušenje i kalciniranje; oblikovanje katalizatora: peletiranje, tabletiranje, granuliranje, ekstrudiranje i sl.; te aktiviranje (npr. redukcija, oksidacija, sulfidiranje i sl. i/ili pasiviranje).

Da bi neki katalizator bio pogodan za industrijsku primjenu mora ispunjavati cijeli niz zahtjeva. Samo neki od zahtjeva kojih se treba pridržavati kod pripreme komercijalnih katalizatora su: aktivnost, selektivnost, stabilnost (koksiranje, trovanje reaktantima, sinteriranje, trovanje nečistoćama), morfologija, zadovoljavajuće mehaničke i toplinske značajke, mogućnost reaktivacije i/ili regeneracije, reproducibilnost, dostupnost informacija o postupku pripreme, prihvatljivi troškovi pripreme i sl.

U većini slučajeva aktivna tvar je preskupa da bi se upotrebljavala čista ili nije pogodna za oblikovanje zrna katalizatora zadovoljavajuće čvrstoće i dovoljno velike specifične površine. U oba slučaja katalitički aktivna komponenta miješa se s odgovarajućim nosačem. Uobičajeni procesi pripreme industrijskih katalizatora uključuju: precipitaciju (koprecipitaciju), impregnaciju, adsorpciju, ionsku izmjenu, metodu sušenja s raspršivanjem (engl. spray-dry), legiranje i izluživanje, ispiranje, filtriranje, sušenje, kalciniranje, oblikovanje i u završnom stupnju aktiviranje (po mogućnosti *in situ*).

Metoda ionske izmjene svrstava se u metode slične impregnaciji, a za njezinu primjenu neophodna je prisutnost strukturnog naboja (kao npr. kod zeolita). Ova metoda ubraja se u kategoriju suvremenih metoda pripreme katalizatora, a važnost joj je sve veće zbog velike primjene zeolitnih katalizatora u brojnim procesima. Zasniva se na zamjeni iona prisutnih u okviru strukture nekog materijala s drugim ionima istog ili sličnog naboja iz odgovarajuće otopine, odnosno s odgovarajućim anionima ili kationima. U katalizi se najčešće zamjenjuju kationi nosača (npr. zeolita) s kationima katalitički aktivne tvari (najčešće odgovarajućim metalnim ionima). Na taj način se aktivna komponenta veže na površini ili unutar već postojeće strukture, čime se osigurava fina raspodjela na razini atoma. Maksimalni stupanj izmjene najčešće je određen ukupnim kapacitetom odgovarajućeg materijala za ionsku izmjenu. U slučajevima kada premalen kapacitet ionske izmjene ne osigurava željenu koncentraciju aktivne komponente na nosaču, ova metoda kombinira se s nekom drugom metodom, poput suhe impregnacije ili se dodatna količina aktivne komponente adsorbira na površini nosača.

Najčešći način provođenja postupka ionske izmjene sastoji se u: a) pripremi otopina ili suspenzija koje sadrže soli metala koji se žele ugraditi u odgovarajući nosač i b) provedbi

samog postupka ionske izmjene (šaržno ili kontinuirano). Na stupanj ionske izmjene utječu sljedeći čimbenici: vrijeme ionske izmjene, temperatura ionske izmjene, pH otopine i/ili suspenzije, koncentracija i kemijska priroda otopine, brzina difuzije ionske vrste u tekućoj fazi, kao i afinitet čvrste tvari prema ionskoj vrsti. Ako otopina sadrži više ionskih vrsta tada je stupanj izmjene jedne ionske vrste određen razlikom afiniteta nosača prema ionima u otopini i razlikom brzine difuzije ionskih vrsta. U tom slučaju se stupanj izmjene može procjenjivati na osnovu konstante ravnoteže ili tabličnih vrijednosti afiniteta prema anionima i kationima.

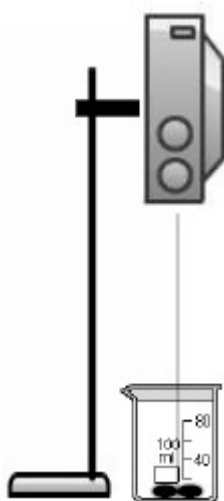
Prilikom pripreme katalizatora metodom ionske izmjene najčešće se koriste alumosilikati, zeoliti, mezoporozni materijali i sl. Zeolitima kao potencijalnim katalizatorima se iskazuje posebna pozornost, jer mogu služiti kao nosači katalitički aktivne komponente, a zbog specifičnih kiselinsko-baznih značajki mogu se primijeniti i kao katalizatori ili višefunkcionalni katalizatori u reakcijama krekiranja, hidrokrekiranja, izomerizacije i sl. Zeoliti su alumosilikati trodimenzionalne mikroporozne kristalne strukture i često se koriste kao adsorbensi i katalizatori. U uglovima njihove strukture nalaze se $[AlO_4]^-$ i $[SiO_4]^-$ tetraedri, a njihova opća kemijska formula je $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$, gdje „n“ označava valenciju metalnog iona „M“. Imaju poroznu strukturu unutar koje se mogu nalaziti različiti kationi, kao što su H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i sl., a njihova uloga je kompenzacija negativnog ionskog naboja koji potječe od negativno nabijenih aluminijevih tetraedara. S obzirom da su spomenuti kationi obično slabo vezani uz osnovnu strukturu, lako se mogu izmijeniti s odgovarajućim ionima iz otopine s kojom su u kontaktu.

Zadatak

Sintetizirati Cu/13X katalizator metodom ionske izmjene te odrediti količinu bakra na zeolitu.

Izvedba mjerenja

Ekperiment se izvodi u aparaturi prikazanoj na slici 1.1.



Slika 1.1. Skica aparature za sintezu Cu/13X katalizatora metodom ionske izmjene.

1. Ionska izmjena

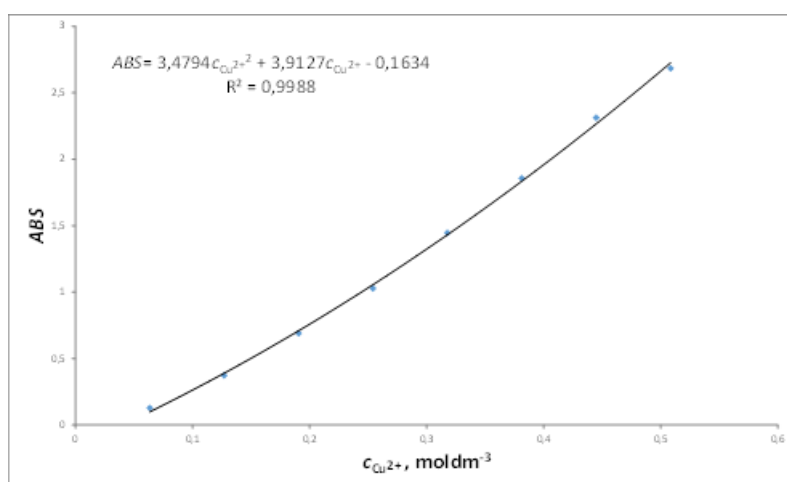
Prije početka rada potrebno je pripremiti 1 L otopine bakrovog (II) acetata monohidrata ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Otopina se priprema odvagom

određene mase praha $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (čistoće 98 %). Točnu odvagu potrebno je izračunati prema zadanoj koncentraciji od 0,05 M.

Reakcija ionske izmjene provodi se u čaši volumena 600 mL pri konstantnom tlaku i temperaturi. 300 mL pripremljene otopine bakrovog (II) acetata monohidrata odvoji se u čašu te pomiješa s poznatom masom 13 X zeolita (3 g). Na miješalu se namjesti broj okretaja miješala od 600 okr/min te se uključe mješalo i štoperica. Nakon 2 sata, miješalo se zaustavlja te se otopina dekantira u drugu čašu, a katalizator filtrira, ispere te stavi na sušenje preko noći (100 °C).

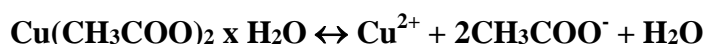
2. Spektrofotometrijsko određivanje bakra

Koncentracije bakra u otopini mogu se pratiti primjenom UV/VIS spektrofotometrije kapljevih uzoraka u UV/VIS području s maksimumom apsorpcije elektromagnetskog zračenja kod valne duljine $\lambda = 270$ nm. Pokazalo se da je koncentracija bakra u otopini direktno proporcionalna apsorpciji otopine pri ispitivanoj valnoj duljini, te je moguće odrediti točnu koncentraciju bakrovih iona u nepoznatom uzorku mjerenjem intenziteta obojenja (apsorbancije) te otopine uz pomoć baždarnog dijagrama koji je izražen sa otopinama poznate koncentracije. Baždarni dijagram predstavlja grafičku ovisnost izmjerene apsorpcije u ovisnosti o zadanim (poznatim) koncentracijama otopina bakrovih iona (Cu^{2+}). Primjer baždarne krivulje nalazi se na slici 1.2.



Slika 1.2. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije bakrovih iona u vodenoj otopini

Koncentracija bakrovih iona u otopini direktno je proporcionalna koncentraciji bakrovog acetata prema:



3. Izrada baždarnog dijagrama

Nakon pripreme otopine 0,05 mol dm⁻³ bakrovog (II) acetata monohidrata, 50 mL otopine izdvoji se za određivanje baždarnog dijagrama. U svaku od 10 odmjernih tikvica od 10 mL odvoji se određeni volumen početne otopine bakrovog (II) acetata monohidrata poznate koncentracije (0,05 mol dm⁻³), i to 0-1,8 mL, pri čemu se pripreme razrjeđenja nadopunom sa vodom do oznake. Zatim se proračunaju koncentracije bakrovih iona u svakom razrjeđenju.

Valna duljina spektrofotometra namjesti se na **270 nm** te se na spektrofotometru u kvrcnoj kivetu odredi apsorbancija bakra za svaku otopinu poznate koncentracije bakrovih iona, što se upisuje u priloženu tablicu 1.1.

C radne otopine CuAc₂ = 0,05 M
V_{raz} = 10 ml

Tablica 1.1. Mjerna tablica za izradu baždarne krivulje

V radne otopine bakrovog acetata koji se pipetira u tikvice 10 ml (ml)	Koncentracija $\gamma(\text{Cu}^{2+})$,	ABSORBANCIJA pri 270 nm
0		
0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
1,0		
1,2		
1,4		
1,6		
1,8		

Grafički prikaz ovisnosti ABSORBANCIJE vs. $\gamma(\text{Cu}^{2+})$ predstavlja baždarnu krivulju koja će se koristiti za određivanje koncentracije bakra u otopinama prije i nakon ionske izmjene.

4. Određivanje koncentracije bakra iz otopine bakrovog (II) acetata monohidrata

Koncentracija bakra na zeolitu 13X nakon ionske izmjene određuje se iz otopine bakrovog (II) acetata monohidrata prije i nakon provedene ionske izmjene. U po 3 odmjerne tikvice od 10 mL odvoji se po 1 mL otopine bakrova (II) acetata monohidrata prije i nakon ionske izmjene, te razrijedi s vodom do oznake.

Pomoću baždarnog dijagrama odredi se koncentracija bakra u nepoznatom uzorku, a iz razlike koncentracija bakrova acetata monohidrata u otopini prije i nakon ionske izmjene odredi se koncentracija bakra na zeolitnom katalizatoru. Iz dobivenih podataka potrebno je zatim izračunati maseni udio bakra na zeolitu.

Tablica 1.2. Mjerna tablica za određivanje koncentracije bakrovih kationa

Radna otopina	ABSORBANCIJA pri 270 nm	Koncentracija $\gamma(\text{Cu}^{2+})$,
Prije ionske izmjene uzorak 1		
Prije ionske izmjene uzorak 2		
Prije ionske izmjene uzorak 3		
		$\gamma_{sr} =$
Poslije ionske izmjene uzorak 1		
Poslije ionske izmjene uzorak 2		
Poslije ionske izmjene uzorak 3		
		$\gamma_{sr} =$

$$w_{\text{Cu,zeolit}} = \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+},sr,prije\ ionske\ izmjene} - \gamma_{\text{Cu}^{2+},sr,nakon\ ionske\ izmjene}}{m_{\text{zeolita u suspenziji}}} * 100$$

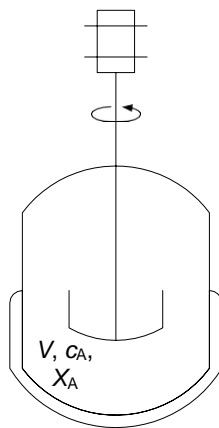
Zadatak prije vježbe:

- 1) Izračunati masu bakrovog (II) acetata monohidrata koji je potrebno otopiti u 1 L vode da bi se dobila željena koncentracija $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.
- 2) Izračunati $\gamma(\text{Cu}^{2+})$ u tablici 1.1. za svaki otpipetirani volumen radne otopine bakrovog acetata.

VJEŽBA 2.

RAZGRADNJA VODIKOVOG PEROKSIDA NA ZEOLITNOM KATALIZATORU

Kotlasti reaktor je konstruktivno izveden u obliku kotla snabdjevenog sa miješalicom, sa otvorima kroz koje se reakcijska smjesa unosi, odnosno iznosi, te plaštem za izmjenu topline, zagrijavanje ili hlađenje (slika 2.1). Osim naziva kotlasti reaktor, rabe se i izrazi "šaržni reaktor" ili prema engleskom izrazu *batch reactor*. Kotlasti reaktor se često koristi u industriji, uglavnom za reakcije u kapljevitofazi, za proizvodnju manjih količina produkata na umjerenim tlakovima i temperaturama.



Slika 2.1. Shematski prikaz kotlastog reaktora

Model idealnog kotlastog reaktora posjeduje sljedeće značajke:

- Sastav reakcijske smjese je u svakoj točki isti – reaktor je homogen. To se odnosi i na heterogene sustave proširujući pojam točke na elementarni (dovoljno mali) volumen. Prema tome, bilance se mogu postaviti za reaktor kao cjelinu, a ne samo za diferencijalni volumen.
- U kotlastom reaktoru sve veličine stanja zavise o vremenu (sastav reakcijske smjese, brzina kemijske reakcije, količina oslobođene/utrošene topline uslijed kemijske reakcije). Kod idealnog kotlastog reaktora jedino se temperatura u reaktoru ne mijenja s vremenom.
- Model "idealnog" kotlastog reaktora sadrži pretpostavku da je volumen reakcijske smjese stalan i nezavisan o vremenu, odnosno da nema promjene gustoće.

Matematički model reaktora čine bilance mase i topline. Bilanca mase za tvar A (reaktant) za cijeli reaktor izražena je jednadžbom:

$$r_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{dc_A}{dt} \quad (2.1)$$

gdje je: r_A – brzina kemijske reakcije, n_A – količina tvari A u reaktoru, c_A – koncentracija tvari A u reaktoru, V – volumen.

Bilanca topline glasi:

$$(-\Delta H_r) V r_A = U A_p (T - T_0) \quad (2.2)$$

gdje je: $(-\Delta H)$ – standardna reakcijska entalpija,

V – volumen

r_A – brzina kemijske reakcije,

U – ukupni koeficijent prijenosa topline,

A_p – ukupna površina izmjene topline,

T, T_0 – temperatura u reaktoru, odnosno temperatura rashladnog medija.

Sustav ovih jednadžbi čini osnovni matematički model idealnog kotlastog reaktora, a one su međusobno vezane preko brzine kemijske reakcije koja je funkcija i množine tvari i temperature. Na osnovi tog modela može se dimenzionirati reaktor, izračunati njegova veličina, odnosno volumen, vrijeme trajanja reakcije ili količinu potrebne topline za izoterman rad.

Funkcijska veza između brzine reakcije i parametara koji određuju tu brzinu općenito se naziva kinetičkim modelom:

$$r_A = f(c_A, T) \quad (2.3)$$

Prema tome za dimenzioniranje reaktora, osim reaktorskog modela potrebno je poznavati i kinetički model reakcije koja se u reaktoru odvija. Općenito, pod pojmom kinetički model misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. Ta se zavisnost može naći na dva načina:

- na temelju pretpostavki o mehanizmu reakcije – *mehanistički kinetički modeli*,
- na osnovi iskustvenih zapažanja – *empirijski ili fenomenološki kinetički modeli*.

Važno je napomenuti da se svaki kinetički model mora testirati s eksperimentalnim podacima raznim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije i optimiranjem, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava određene kriterije točnosti. Eksperiment je dakle osnova kinetičkih istraživanja kroz koja se pronalazi funkcijska zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i određuje brojčana vrijednost konstanti, odnosno parametara kinetičkog modela.

Integralna metoda obrade kinetičkih (eksperimentalnih) podataka za (idealni) kotlasti reaktor sastoji se u slijedećem:

1. U prvom koraku se pretpostavlja empirijski ili mehanistički kinetički model, odnosno funkcija brzine reakcije o reakcijskim parametrima oblika:

$$r_A = k f(c) = k c_A^a c_B^b \dots \quad (2.4)$$

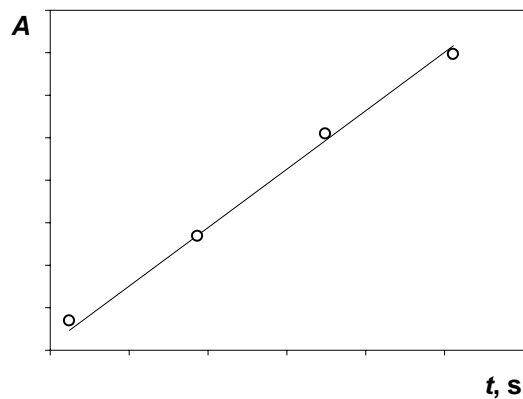
2. Kinetički model se zatim uvrštava u reaktorski model eksperimentalnog reaktora, u ovom slučaju kotlastog reaktora:

$$k f(c) = - \frac{dc_A}{dt} \quad (2.5)$$

3. Dobivena diferencijalna jednačba rješava se analitički. Formalno se rješenje diferencijalne jednačbe može prikazati izrazom:

$$kt = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc}{f(c_A)} \quad (2.6)$$

4. Eksperimentalne vrijednosti, odnosno parovi c_A - t moraju zadovoljavati rješenja tih jednačbi uz neki kriterij točnosti. Slaganje eksperimentalnih rezultata s modelom može se provesti raznim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije. U slučaju linearne zavisnosti (jednostavan kinetički model pojedinačne reakcije, npr. prvog reda) provodi se vrlo jednostavan grafički test na pravac (slika 2.2).



Slika 2.2. Opći grafički test za procjenu parametara integralnom metodom u kotlastom reaktoru

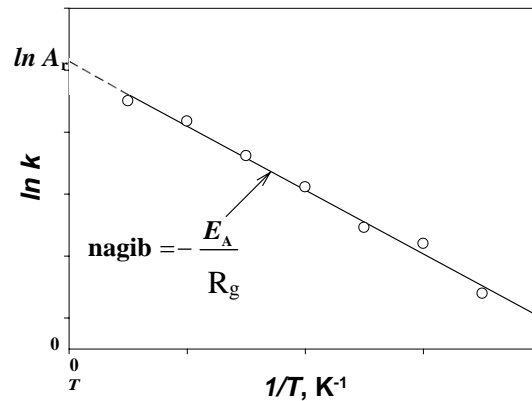
Temperaturna zavisnost specifične brzine reakcije k općenito je dana Arrheniusovim izrazom:

$$k = A_r e^{\frac{E_A}{R_g T}} \quad (2.7)$$

gdje je: E_A – energija aktivacije, kJ/mol
 A_r – Arrheniusova značajka.

Prema ovom izrazu pretpostavlja se da je energija aktiviranja stalna vrijednost u određenom rasponu temperatura što je u realnim sustavima samo djelomično točno. Eksperimentalno se parametri Arrheniusovog izraza određuju izračunavanjem konstante brzine k kod više različitih temperatura. Pogodnim numeričkim metodama dobivaju se optimalne vrijednosti za parametre, a moguće je provesti i jednostavan grafički test na pravac. Ako se logaritmiraju Arrheniusov izraz (2.7) i grafički prikaže ovisnost $\ln k$ o $1/T$, moguće je odrediti E_A i A_r u slučaju da dobivene točke leže na pravcu:

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_A}{R_g T} \quad (2.8)$$



Slika 2.3. Grafički test Arrheniusovog izraza, određivanje E_A i A_T

U heterogenoj katalizi, konverzija reaktanata je vrlo često limitirana međufaznim ili unutarfaznim otporima prijenosu tvari. U slučaju kada je brzina reakcije kontrolirana međufaznim prijenosom tvari najvažniji čimbenik koji utječe na smanjenje ovog otpora je brzina okretaja miješala. Promjenom broja okretaja miješala mijenja se relativna brzina strujanja fluida oko čestice katalizatora, odnosno hidrodinamika u graničnom sloju. ako je međufazna difuzija najsporiji dio procesa, povećanjem broja okretaja miješala može se povećati brzinu reakcije. Ako pak reakcija nije u području međufazne difuzije, promjena broja okretaja miješala neće utjecati na brzinu reakcije.

Ako međufazna difuzija ne utječe na brzinu reakcije, najsporiji proces može biti unutarfazni otpor prijenosu tvari ili kemijska reakcija na površini katalizatora.

Utjecaj unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu procesa eksperimentalno se može utvrditi ispitivanjem utjecaja koncentracije katalitički aktivne tvari ili mase katalizatora na ukupnu brzinu reakcije. Ako se brzina reakcije proporcionalno mijenja s promjenom mase katalizatora, proces se nalazi u kinetičkom području, tj u području u kojem nema otpora prijenosu tvari u pore katalizatora.

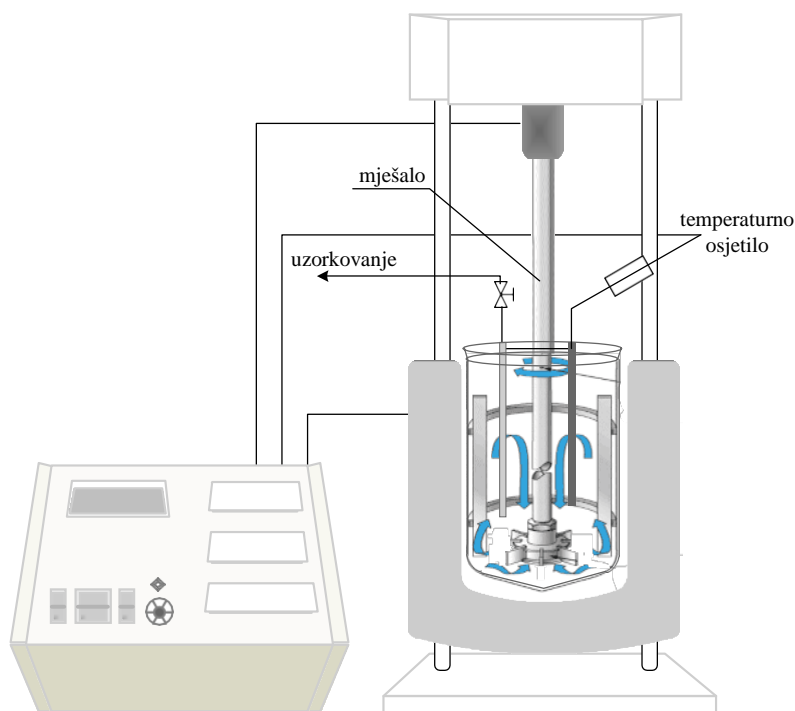
Zadatak

Na osnovi eksperimentalnih mjerenja u kotlastom reaktoru treba provesti kinetičku analizu za reakciju raspada vodikovog peroksida preko zeolitnog katalizatora, te izračunati specifičnu brzinu reakcije na zadanim temperaturama, kao i energiju aktivacije u ispitivanom temperaturnom području.

Izvedba mjerenja

Razgradnja vodikovog peroksida na zeolitnom katalizatoru u vodenoj otopini izučava se u kotlastom reaktoru pri konstantnom tlaku i temperaturi.

Shematski prikaz i slika aparature dani su na slici 2.4.



Slika 2.4. Shematski prikaz katalitičkog reaktora

Reakcija se provodi pri konstantnom tlaku (atmosferski) i temperaturi, te pri konstantnoj brzini miješanja ($N = 500 \text{ o min}^{-1}$). Voda koja sadržava određenu količinu katalizatora ($\gamma_{\text{KAT}}=0,5 (0,75) \text{ g dm}^{-3}$), zagrijava se do radne temperature uz konstantno miješanje kako bi se ostvarila homogenost reakcijske smjese. Nakon postizanja radne temperature, u reakcijsku smjesu se dodaje određena količina vodikovog peroksida ($c_{\text{VP},0}=0,10 \text{ mol dm}^{-3}$), čime reakcija otpočinje. Tijekom 60 minuta reakcije, u određenim vremenskim intervalima uzima se alikvot reakcijske smjese ($0,5 \text{ cm}^3$) u svrhu praćenja preostale koncentracije vodikovog peroksida u otopini. Smanjenje koncentracije vodikovog peroksida analitički se određuje na spektrofotometru amonij-metavanadatnom metodom. Princip analitičke metode sadržan je u činjenici da amonij metavanadat reagira sa vodikovim peroksidom u kiselom mediju stvarajući produkt karakterističnog crveno smeđeg obojenja čiji je intenzitet direktno proporcionalan koncentraciji vodikovog peroksida u uzorku.

Tijekom reakcije prati se i promjena pH vrijednosti otopine na InoLab WTW pH metru opremljenom sa kombiniranom staklenom elektrodom.

Upute za rad

U reaktor se pomoću menzure dodaje 200 cm^3 destilirane vode i odvagana količina katalizatora. Nakon toga, podešava se broj okretaja mešala i željena temperatura reakcije na kupelji za termostatanje u koju se nalazi reaktor. Dok se reakcijska smjesa zagrijava na željenu temperaturu pristupa se pripremi otopina za analitičko određivanje preostale koncentracije vodikovog peroksida u reaktoru prema amonij-metavanadatnoj metodi. U odmjerne tikvice volumena 10 mL otpipetira se 1 mL zakiseljene otopine amonij-metavanadata $c=0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ i 5 mL destilirane vode. Priprema se onaj broj tikvica koliko se očekuje mjernih točaka plus slijepa proba koja sadržava samo 1 mL amonij-metavanadata i destiliranu vodu. Kada se reakcijska smjesa zagrije na radnu temperaturu, u reaktor se dodaje određena količina 30% otopine vodikovog peroksida kako bi se postigla početna

koncentracija H_2O_2 u reaktoru od $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Dodatak vodikovog peroksida inicira početak reakcije, dok se njegova preostala količina u reaktoru određuje spektrofotometrijski uzimanjem alikvota reakcijske smjese u određenim vremenskim intervalima. Uzorak iz reaktora se dodaje u odmjernu tikvicu koja sadrži smjesu amonij-metavanadata i vode, te razrjeđuje do oznake. Tako pripremljena otopina prenosi se u kvarcnu ćeliju za uzorak za spektrofotometrijska određivanja i određuje joj se vrijednost apsorbancije (mjera intenziteta obojenja uzorka) pri $\lambda=450 \text{ nm}$. Kao eksperimentalni podaci bilježe se vrijednosti apsorbancije u ovisnosti o vremenu reakcije. Koncentracija vodikovog peroksida se iz apsorbancije određuje pomoću baždarnog dijagrama, prethodno izrađenog pomoću otopina standarda vodikovog peroksida.

Obrada eksperimentalnih podataka

Zadatak prije vježbe:

1. Izračunati volumen 30% otopine vodikovog peroksida koju je potrebno otpipetirati u reaktor kako bi njegova početna koncentracija u reaktoru bila jednaka $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. ($V_{\text{REAKTORA}} = 200 \text{ cm}^3$, $\rho_{\text{VP}} = 1,11 \text{ kg dm}^{-3}$, $w = 0,30$, $M_{\text{VP}} = 34,01 \text{ g mol}^{-1}$)
2. Izračunati masu katalizatora koju je potrebno odvagati kako bi koncentracija zeolita u reaktoru iznosila $\gamma_{\text{KAT}} = 0,5 (0,75)^* \text{ g dm}^{-3}$. ($V_{\text{REAKTORA}} = 200 \text{ cm}^3$)

*Uvjeti reakcije:

Grupa	$\gamma_{\text{KAT}}, \text{ g dm}^{-3}$	T, K
1	0,5	333
2		338
3		343
4		348
5	0,75	333
6		338
7		343
8		348

Vrijednosti apsorbancije uzorka izmjerene u pojedinim vremenima (**ABS**) i pripadno vrijeme reakcije (**t, min**) unose se u tablicu s eksperimentalnim podacima (tablica 2.1).

Tablica 2.1. Eksperimentalni podaci uz vježbu 2.

$T=333 \text{ K}$ $c_{\text{VP},0}=0,10 \text{ mol dm}^{-3}$			
$t, \text{ min}$	ABS	$c_{\text{VP}}, \text{ mol dm}^{-3}$	$\ln c_{\text{VP},t}/ c_{\text{VP},0}$
0	-	0,10	0
5			
10			
15			
.			
.			
.			
60			

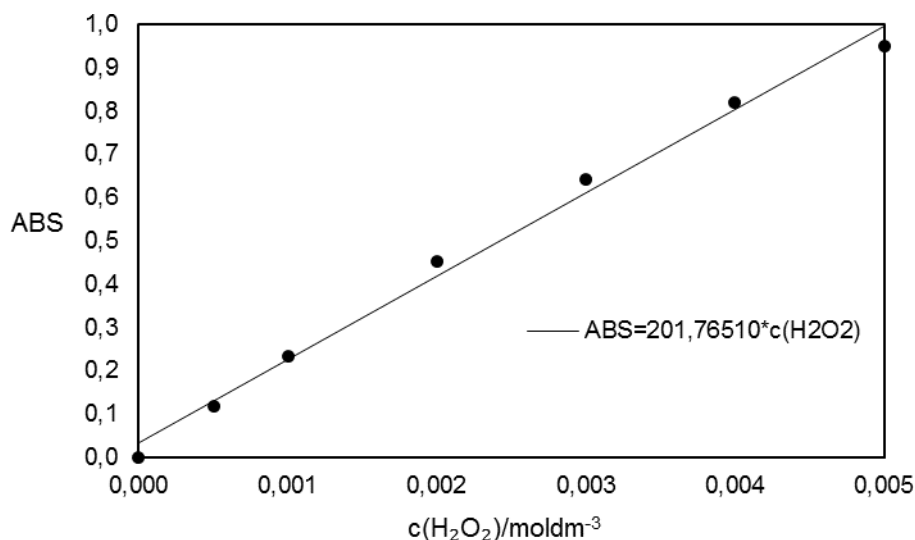
Koncentracija vodikovog peroksida u reaktoru ($c_{VP,R}$, mol dm⁻³) se određuje spektrofotometrijski amonij-metavanadatnom metodom preko apsorbancije dobivene mjerenjem intenziteta obojenja smjese uzorka i kisele otopine amonij-metavanadata. Koncentracija H₂O₂ u razrjeđenju (odmjernim tikvicama) računa se prema baždarnoj krivulji (slika 2.5) iz izraza:

$$c_{VP,R} = \frac{ABS}{201,76510 \text{ moldm}^{-3}} \quad (2.1)$$

dok se koncentracija H₂O₂ u reaktoru računa prema slijedećem izrazu:

$$c_{VP,R} = \frac{c_{VP,raz.} \cdot V_{raz.}}{V_{al}} \quad (2.2)$$

gdje je: $c_{VP,R}$ – koncentracija H₂O₂ u reaktoru,
 $c_{VP,raz.}$ – koncentracija H₂O₂ u razrjeđenju,
 $V_{raz.}$ – volumen razrjeđenja,
 V_{al} – volumen uzorka uzetog iz reaktora.



Slika 2.5. Primjer baždarnog dijagrama za određivanje koncentracije vodikovog peroksida

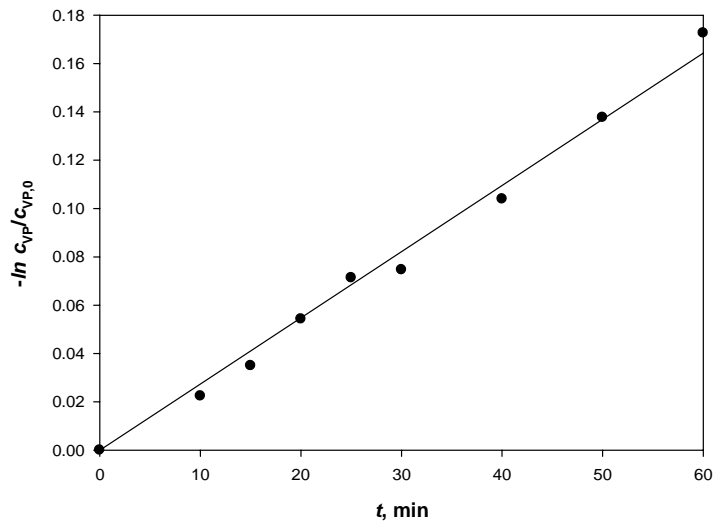
Uvrštavanjem pretpostavljenog izraza za brzinu reakcije raspada vodikovog peroksida na zeolitnom katalizatoru u izvedbenu jednadžbu za kotlasti reaktor:

$$-\frac{dc_{VP}}{dt} = (-r_{VP}) = kc_{VP} \quad (2.3)$$

i njenim integriranjem, dobije se izraz:

$$kt = -\ln \frac{c_{VP}}{c_{VP,0}} \quad (2.4)$$

Specifična brzina k jednaka je nagibu pravca koji se dobije ako se prikaže ovisnost $-\ln c_{VP}/c_{VP,0}$ o t kako je prikazano na slici 2.6.



Slika 2.6. Test za reakciju prvog reda u kotlastom reaktoru

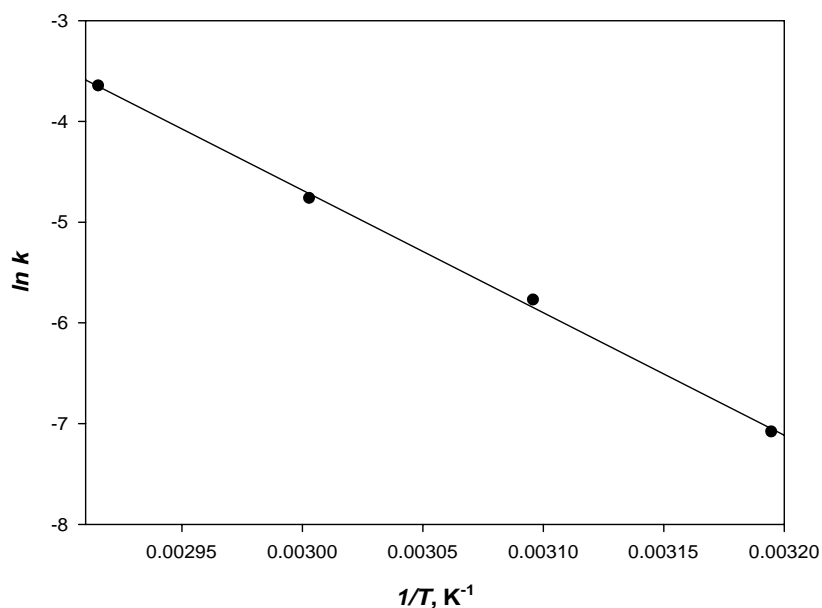
Specifična brzina reakcije k sadrži funkcijsku zavisnost brzine reakcije o temperaturi koja je definirana Arrheniusovim izrazom:

$$k = A_r e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.5)$$

Eksperimentalno se energija aktivacije određuje se izračunavanjem konstante brzine k kod više različitih temperatura jednostavnim grafičkim testom na pravac iz logaritmiranog izraza (2.6)

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_A}{RT} \quad (2.6)$$

Energija aktivacije E_A izračunava se iz nagiba pravca koji se dobije ako se prikaže ovisnost $-\ln k$ o $1/T$ kako je prikazano na slici 2.7.



Slika 2.7. Grafički test Arrheniusovog izraza