

1. **Procjena kombiniranog koeficijenta difuzije kumena u katalizatoru za krekiranje**

Kumen (izopropilbenzen) često se koristi kao moderna komponenta za izučavanje reakcija krekiranja te za određivanje relativne aktivnosti katalizatora. Reakcija se odigrava na $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao katalizatoru u temperaturnom području od 300-600 °C. Nema sporednih produkata. Potrebno je izračunati kombinirani koeficijent difuzije i djelotvorni koeficijent difuzije kumena u smjesi benzina i kumena pri tlaku od 1 atm i temperaturi 510 °C unutar pora katalizatora.

$$S_g = 342 \text{ m}^2/\text{kg}$$

$$\varepsilon_p = 0,51$$

$$d_{p(eq)} = 0,43 \text{ cm}$$

$$\rho_p = 1,14 \text{ g/cm}^3$$

$$\tau = 3$$

$$D_{AB} = 0,150 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_k = 9,7 \cdot 10^3 \bar{r}_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$

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

$$V_p = \frac{\varepsilon_p}{\rho_p} = \frac{0,51}{1,14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,447 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\bar{r}_p = \frac{2 \cdot 0,447 \text{ cm}^3/\text{g}}{342 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}} = 2,61 \cdot 10^{-7} = 2,61 \text{ nm} = 26,1 \text{ \AA}$$

$$D_k = 9,7 \cdot 10^3 (2,61 \cdot 10^{-7}) \sqrt{\frac{783}{120,19}} = 6,46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\frac{1}{D_c} = \frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_k} = \frac{1}{0,150} + \frac{1}{(6,46 \cdot 10^{-3})} = 6,19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_e = \frac{D_c \cdot \varepsilon}{\tau} = \frac{(6,19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})(0,51)}{3} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Napomena: Obratiti pažnju da je $D_{AB} \sim T^{3/2}$ (ili 1,5) (*Chapman-Ensky*) ili $\sim T^{1,75}$ (*Fuller*) te $D_{AB} \sim p^{-1}$, dok je $D_k \sim T^{1/2}$ (ili 0,5) (*Knudsen*). Pri nižim tlakovima D_{AB} će biti veći od D_k , pa će difuzija u pore gotovo u potpunosti biti limitirana Knudsenovom difuzijom,

dok će pri višim tlakovima D_{AB} biti istog reda veličine kao i D_K što će dovesti do smanjenja vrijednosti difuzije u pore.

2. Izračunavanje kombiniranog koeficijenta difuzije i djelotvornog koeficijenta difuzije

- a) Izračunati djelotvorni koeficijent difuzije tiofena u vodiku, D_e , pri $T=660$ K i $p=30$ atm za katalizator čija je specifična površina 180 m²/g, poroznost $\varepsilon=40\%$, gustoća $1,4$ g/cm³, faktor zakrivljenosti pora, $\tau=4$ te uz pretpostavku da je dominantni oblik difuzije molekularna difuzija, $D_{AB}=0,052$ cm²/s.
- b) Uz iste podatke izračunati djelotvorni koeficijent difuzije tiofena u vodiku primjenom kombiniranog koeficijenta difuzije (Bosanquet).

$$D_e = \frac{D_{AB} \cdot \varepsilon}{\tau} = \frac{0,052 \cdot 0,40}{4} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

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

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_{BET}} = \frac{2 \cdot 0,285 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}}{180 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot \frac{(10^2 \text{ cm})^2}{(1 \text{ m})^2}} = 3,167 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\frac{1}{D_C} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} = \frac{1}{0,052} + \frac{1}{(8,61 \cdot 10^{-3})} = 7,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

3. Određivanje značajke djelotvornosti za neizotermno zrno katalizatora (egzotermna reakcija)

Hidriranje etilena provodi se pri tlaku od 1atm na miješanom Cu-Mg oksidnom katalizatoru u protočnom tipu reaktora. Tijekom reakcije izmjerena je temperaturna razlika između centra zrna i vanjske površine zrna katalizatora. Reakcijska smjesa sadrži 17% etilena (ostatak reakcijske smjese odnosi se na vodik) da bi se ostvarila mala promjena ukupnog broja molova unutar porozne strukture katalizatora. Thielova značajka izračunava se na sljedeći način:

$$\phi = R \sqrt{\frac{\rho_p r_A}{c_{AS} D_e}}$$

r_A – brzina reakcije po jedinici mase katalizatora za vrlo mala zrna katalizatora

c_{AS} – koncentracija reaktanta po vanjskoj površini zrna katalizatora

Odrediti γ , β , ϕ i značajku djelotvornosti η za kuglasto zrno katalizatora karakterističnih dimenzija 1,27 cm. Komentirati razloge za odstupanje izračunate vrijednosti η za katalizator dimenzija 1,27 cm u odnosu na značajku djelotvornosti, η za fine, male čestice katalizatora.

Zadane su sljedeće vrijednosti:

veličina zrna: $d_p = 1,27 \text{ cm}$

D_e (za etilen u zrnu) = $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$

$\lambda_e = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$ (djelotvorni koeficijent toplinske vodljivosti u zrnu)

$\rho_p = 1,16 \text{ g}/\text{cm}^3$

$V_p = 0,236 \text{ cm}^3/\text{g}$

$S_g = 90 \text{ m}^2/\text{g}$

$\Delta H = -32700 \text{ cal}/\text{mol}$ (egzotermna reakcija)

$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$p = 1 \text{ atm}$

$E_{a,stv} = 17,8 \text{ cal}/\text{mol}$

$r_{A,opaž} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{s g}_{\text{kat.}})$ (kat. u obliku zrna)

$r_{A,stv} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/(\text{s g}_{\text{kat.}})$ (praškasti katalizator)

$$\text{Arrheniusova značajka, } \gamma = \frac{E_a}{R_g T_0} = \frac{17,800}{1,987 \cdot 353} = 25,4$$

$$\text{Prat. značajka, } \beta_i = \frac{(-\Delta H) \cdot D_e \cdot c_{AS}}{\lambda_e T_0}$$

$c_{AS} = ?$

$T = 80^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$

molarni udio etilena 0,17

$$pV = nRT \Rightarrow c_{A0} = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$$

$$\beta_i = \frac{(32700)(3,0 \cdot 10^{-2})}{(3,5 \cdot 10^{-4})(353)} \cdot 5,87 \cdot 10^{-6} = 0,047 \text{ (+ za egzotermnu reakciju, - za endotermnu)}$$

$$\beta_i = 0,047 = \frac{\Delta T_{max}}{80 + 273} \rightarrow \Delta T_{max} = 16,6^\circ\text{C} \text{ (izmjerena vrijednost je bila 14-15 }^\circ\text{C)}$$

Thielova značajka:

$$\phi = R \sqrt{\frac{\rho_p r_A}{c_{AS} D_e}}$$

$$\left[\frac{r_A \cdot \rho_p}{C_{AS}} \right] = \left[\frac{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\text{g}_{\text{kat.}}}{\text{cm}^3}}{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} \right] = [s^{-1}] = k$$

$$\phi = \frac{1,27}{2} \sqrt{\frac{1,16 \cdot 8 \cdot 10^{-7}}{(5,87 \cdot 10^{-6})(3,0 \cdot 10^{-2})}} = 1,46$$

$$\frac{r_{A,\text{opaženo}}}{r_{A,\text{stv.}}} = \eta = \frac{1,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{kat}}}}{8,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{kat}}}} = 2,25$$

Vrijednost značajke djelotvornosti ukazuje na egzotermnost reakcije ($\eta > 1$).

4. Izračunati Praterovu i Arrheniusovu značajku s obzirom na unutarfaznu difuziju ako su zadani sljedeći podaci:

$$\Delta H = 167 \text{ kJ/mol}$$

$$\lambda = 0,36 \text{ W/mK}$$

$$D_e = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$c_s = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$T_s = 630^\circ\text{C} = 903 \text{ K}$$

Fizičko značenje Praterove značajke, odnosno kolika će biti maksimalna temperaturna razlika između površine zrna katalizatora i unutrašnjosti zrna katalizatora? U kojim situacijama se može očekivati takva temperaturna razlika?

Praterova značajka:

$$\beta_i = \frac{c_s (-\Delta H) \cdot D_e}{\lambda T_s} = \frac{1,34 \cdot 10^5 \text{ mol/cm}^3 (-1,67 \cdot 10^3 \text{ J/mol}) \cdot 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 10^2}{0,36 \text{ W/mK} \cdot 903 \text{ K}} = -0,00055$$

$$\beta_i = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{T_s} \rightarrow \Delta T_{\text{max}} = -0,00055 \cdot 903 = -0,5 \text{ K}$$

Maksimalna temperaturna razlika između $T_{\text{površine}}$ čestice i T u unutrašnjosti iznosi 0,5 °C (to će se desiti ukoliko ne postoji jako difuzijsko ograničenje).

Arrheniusova značajka:

$$\gamma_i = \frac{E_a}{RT} = \frac{1,67 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/molK} \cdot 903 \text{ K}} = 22,24$$

5. Određivanje ϕ i η

Oksidacija propana koja se provodi u suvišku zraka opisana je sljedećim izrazom:

$$-r_A = 5,0 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-89,791}{RT}\right) C_{C_3H_8} \left[\text{mol} / \text{m}^3 \text{s} \right]$$

Izračunati značajku djelotvornosti za zrno katalizatora pločastog oblika debljine 30 μm s difuzijom koja se provodi samo sa jedne strane ploče katalizatora. Djelotvorni koeficijent difuzije iznosi $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Površinska koncentracija propana iznosi 0,1 mol%, a ukupni tlak iznosi 1 bar. Provesti proračun u temperaturnom području 500-900 K, uz pretpostavku da D_e ne zavisi o radnim temperaturama.

$$k = 5,0 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-89,791}{RT}\right) \text{s}^{-1} = 5,0 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-10,800}{T}\right) \text{s}^{-1}$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D_e}} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m} \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^9 \exp(-10,800/T) \text{s}^{-1}}{2,0 \cdot 10^{-7} (\text{m}^2 / \text{s})}} = 4743 \exp\left(\frac{-5400}{T}\right)$$

| $T(\text{K})$ | ϕ | η |
|---------------|--------|--------|
| 500 | 0,097 | 0,997 |
| 600 | 0,585 | 0,900 |
| 700 | 2,117 | 0,459 |
| 800 | 5,554 | 0,180 |
| 900 | 11,760 | 0,085 |

Zaključak: vidljivo je da s porastom temperature raste Thielova značajka, dok se istovremeno značajka djelotvornosti značajno smanjuje.