

1. Izračunavanje D_e

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 $\varepsilon=40\%$ i gustoća $1,4$ g/cm³. Koef. molekularne difuzije iznosi $D_{AB}=0,052$ cm²/s, a faktor zakrivljenosti pora $\tau=4$.

$$T = 660 \text{ K}$$

$$P = 30 \text{ atm}$$

$$\varepsilon = 0,4$$

$$\rho_p = 1,4 \text{ kg/cm}^3$$

$$S = 180 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$D_{AB} = 0,052 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\tau = 4$$

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

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

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

$$V_p = \frac{\varepsilon}{\rho_p} = \frac{0,4}{1,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,285 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$D_K = 9700 \cdot 3,167 \text{ cm} \cdot \sqrt{\frac{660 \text{ K}}{84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 8,61 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

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

$$D_e = \frac{D_C \cdot \varepsilon}{\tau} = \frac{7,38 \cdot 10^{-3} \cdot 0,40}{4} = 7,38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

2. Izračunavanje D_e

Procijeniti djelotvorni koeficijent difuzije metana u zraku pri 500 K i tlaku od 150 kPa u zrnu katalizatora poroznosti $0,4$ i gustoće 1400 kg/m³ te specifične (BET) površine od 180000 m²/kg. Koeficijent molekularne difuzije iznosi $4,4 \cdot 10^{-5}$ m²/s.

$$\begin{aligned}
T &= 500 \text{ K} \\
P &= 150 \text{ kPa} \\
\varepsilon &= 0,4 \\
\rho_p &= 1400 \text{ kg/m}^3 \\
S_{\text{BET}} &= 180000 \text{ m}^2/\text{kg} \\
D_{\text{AB}} &= 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \\
\tau &= 4
\end{aligned}$$

$$D_e = \frac{\varepsilon D}{\tau}$$

$$D = \left(\frac{1}{D_{\text{AB}}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1}$$

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

$$\bar{r}_p = \frac{d_p}{2} = \frac{1}{2} \frac{4\varepsilon}{S_{\text{BET}} \rho_p} = \frac{2\varepsilon}{S_{\text{BET}} \rho_p} = \frac{2 \cdot 0,4}{180000 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} 1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$D_k = 9,7 \cdot 10^3 \bar{r}_p \sqrt{\frac{T}{M}} = 9,7 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-9} \text{ m} \sqrt{\frac{500 \text{ K}}{16 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}} = 1,63 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D = \left(\frac{1}{D_{\text{AB}}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{4,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}} + \frac{1}{1,63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} \right)^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_e = \frac{\varepsilon D}{\tau} = \frac{0,4 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}}{4} = 1,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Napomena: Obratiti pažnju da je $D_{\text{AB}} \sim T^{3/2}$ (ili $1,5$) (*Chapman-Ensky*) ili $\sim T^{1,75}$ (*Fuller*) te $D_{\text{AB}} \sim p^{-1}$, 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.

3. Procjena kombiniranog koeficijenta difuzije kumena u katalizatoru za kreiranje

Kumen (izopropilbenzen) često se koristi kao moderna komponenta za izučavanje reakcija kreiranja te za određivanje relativne aktivnosti katalizatora.



Reakcija se provodi na $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao katalizatoru u temperaturnom području od 300-600°C. Nema sporednih produkata tijekom reakcije. Potrebno je izračunati kombinirani koeficijent difuzije i djelotvorni koeficijent difuzije kumena u smjesi benzena i kumena pri tlaku od 1 atm i temperaturi 510°C unutar porozne strukture katalizatora.

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

$$\varepsilon_p = 0,51$$

$$d_{p,e} = 0,43 \text{ cm}$$

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

$$\tau = 3$$

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

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

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

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

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

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

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

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

4. 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.

5. Određivanje vanjske specifične površine katalizatora po jedinici volumena katalitičkog sloja

Katalitički sloj sastoji se od valjkastih zrna katalizatora dimenzija 3,2 mm x 3,2 mm. Gustoća zrna iznosi $900 \text{ kg}/\text{m}^3$. Ukupna gustoća katalitičkog sloja iznosi $600 \text{ kg}/\text{m}^3$. Izračunati vanjsku specifičnu površine katalizatora po jedinici volumena katalitičkog sloja, a_m .

$$d_p = 3,2 \text{ mm}$$

$$L_p = 3,2 \text{ mm}$$

$$\rho_p = 900 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$\rho_{\text{kat. sloja}} = 600 \text{ kg}/\text{m}^3$$

Vanjska površina jednog zrna katalizatora:

$$a_p = 2 \frac{d_p^2 \pi}{4} + d_p \pi L_p = 4,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

Masa jednog zrna katalizatora (= produkt gustoće i volumena jednog zrna):

$$m_p = \rho_p V_p = \rho_p \frac{d_p^2 \pi}{4} L_p = 2,316 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

Specifična površina po jedinici mase katalizatora:

$$\frac{a_p}{m_p} = \frac{4,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2}{2,316 \cdot 10^{-5} \text{ kg}} = 2,08 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$$

S obzirom da je ukupna masa pora u katalitičkom sloju beznačajna u odnosu na masu katalizatora u sloju, gustoća katalitičkog sloja predstavlja masu katalizatora po jedinici volumena katalitičkog sloja. Zbog toga se množenjem specifične površine po jedinici mase katalizatora s gustoćom katalitičkog sloja dobiva specifična površine katalizatora po jedinici volumena katalitičkog sloja, a_m

$$a_m = 2,08 \text{ m}^2 / \text{kg} \cdot 600 \text{ kg} / \text{m}^3 = 1250 \text{ m}^{-1}$$

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

Hidriranje etilena provodi se pri tlaku od 1 atm 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

Određiti 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: -100+150 mesh-a

$$d_p = 1,27 \text{ cm}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$p = 1 \text{ atm}$$

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

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

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

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

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

$$c_{AS} = ?$$

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

molarni udio etilena 0,17

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

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

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

Thielova značajka:

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

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

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

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

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

7. Izračunavanje Praterove i Arrheniusove značajke

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

$$\Delta H = 167 \text{ kJ/mol (endotermna reakcija, } \Delta H > 0)$$

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

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

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

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

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 zrna iznosi $0,5^\circ\text{C}$ (to će biti slučaj ako ne postoji značajno difuzijsko ograničenje uk. brzine reakcije).

Arrheniusova značajka:

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

8. Nastavak prethodnog zadatka

Vezano uz prethodni zadatak provjeriti je li ispunjen sljedeći kriterij:

$$\phi_s |\beta| < \frac{1}{\gamma}$$
$$\phi_s = \frac{d_p^2 \cdot r_{Aop}}{D_e \cdot c_{AS}}$$

$$D_e = 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$r_{Aop} = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \cdot \text{cm}^3$$

$$c_{AS} = 0,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$d_p = 0,088 \text{ cm}$$

$$81 \cdot 0,00055 < \frac{1}{22}$$

$$0,04 < 0,05$$

Kriterij je djelomično ispunjen.

9. Određivanje Praterove značajke

Dehidriranje cikloheksana provodi se na Pt/Al₂O₃ katalizatoru pri tlaku $p=2,5$ MPa i $T=450$ °C. Veliki suvišak kisika koristi se da bi se spriječilo koksiranje katalizatora, tj. radi se pri omjeru vodika i ugljikovodika od 4:1. Izračunati β_i i objasniti dobivene rezultate.

Zadani su sljedeći podaci:

$$\Delta H = 220 \text{ kJ/mol}$$

$$D_e = 16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\lambda_e = 0,22 \text{ W/mK (za CH)}$$

$$T = 450^\circ\text{C} = 723 \text{ K}$$

$$\beta_i = \frac{c_s (-\Delta H) D_e}{\lambda T_s} = \frac{\left(\frac{1}{22400} \cdot \frac{273}{723} \cdot \frac{2,5}{0,5} \right) (-220 \cdot 10^3) (16 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^2}{0,22 \cdot 723} = -0,18$$

$$\beta_i = \frac{\Delta T_{\max}}{T_s} \Rightarrow \Delta T_{\max} = 723 \cdot (-0,18) = 130 \text{ }^\circ\text{C}$$

Reakcija je jako endotermna. U uvjetima velikog difuzijskog ograničenja temperatura u centru zrna katalizatora će biti za 130 °C niža od one na površini katalizatora.

7. Unutarfazna difuzija

Hidriranje nezasićenog ugljikovodika u kapljevitaj fazi katalizirano je poroznim katalizatorom čije su čestice polumjera $3 \cdot 10^{-3}$ m. Reakcija je približno prvog reda s obzirom na limitirajući reaktant (vodik). Određena je brzina reakcije koja iznosi 10^{-3} kmol/m³_{kat}·s. Na temelju podataka o ravnoteži kapljevina-para, topljivost H₂ u ugljikovodiku iznosi 10^{-2} kmol/m³ pri tlaku od 101,33 kPa. Uz pretpostavku da se plin ponaša kao idealan, može se pretpostaviti da je topljivost vodika proporcionalna tlaku vodika iznad kapljevite faze. Nađeno je da djelotvorni koeficijent difuzije iznosi $2 \cdot 10^{-9}$ m²/s i da ne zavisi o koncentraciji komponenata smjese. Prema navedenim podacima izračunati tlak pri kojem treba provoditi reakciju hidriranja da bi se spriječio utjecaj unutarfazne difuzije.

$$r_{Aop.} = 10^{-3} \text{ kmol/m}_{\text{kat}}^3 \cdot \text{s}$$

$$c_{H_2} = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$$

$$p = 101,33 \text{ kPa}$$

$$D_e = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$d_p = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Weizs-Praterovov kriterij:

$$\frac{r_{Aop.} \cdot L^2}{D_e \cdot c_b} \left(\frac{n+1}{2} \right) < 0,15$$

za n=1

$$\frac{r_{Aop.} \cdot L^2}{D_e \cdot c_b} < 0,15$$

$$\Rightarrow c_b > \frac{r_{Aop.} \cdot L^2}{D_e \cdot 0,15}$$

$$L = \frac{R}{3} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ m} / 2}{3} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$c_b > \frac{10^{-3} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}) \cdot 0,5^2 \cdot (10^{-3})^2 \text{ m}^2}{2 \cdot 10^{-9} \cdot 0,15 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}}$$

$$c_b > 0,833 \text{ kmol/m}^3$$

$$H = \frac{p_{H_2}}{c_{H_2}} = \frac{101,33 \text{ kPa}}{10^{-2} \text{ kmol/m}^3} = 10133 \text{ kPa m}^3/\text{kmol}$$

$$p_{H_2} = H \cdot c_b = 10133 \text{ kPa m}^3/\text{kmol} \cdot 0,833 \text{ kmol/m}^3 = 8440,79 \text{ kPa}$$

8. Za reakciju $A \rightarrow 3R$ zadani su sljedeći podaci:

$$D_e = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\lambda_e = 1,162 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/m K s}$$

$$h = 0,1161 \text{ kJ/m}^2 \text{ K s}$$

$$(-\Delta H_r) = 83,68 \text{ kJ}$$

$$n_A = 1$$

$$r_{A,op.} = 5,56 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_{kat.}^3 \cdot \text{s}} \cdot c_{A,g}$$

$$d_p = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$y_{A,0} = 0,5$$

$$p = 810,64 \text{ Pa}$$

$$T = 973 \text{ K}$$

Pretpostavlja se da se reakcija provodi u uvjetima velike zavisnosti ukupne brzine reakcije o brzini unutarfazne difuzije. Također se pretpostavlja da se reakcija provodi u neizotermnim uvjetima rada. Provjeriti postoji li otpor prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom te na koji način neizotermni uvjeti utječu na temperaturne gradijente u zrnju katalizatora odnosno u graničnom sloju (filmu).

a) **Kriterij za unutarfazni prijenos tvari**

Ako je unutarfazni prijenos tvari limitirajući stupanj, značajka djelotvornosti će biti mala

($\eta = \frac{1}{\phi} < 1$), a Thielova značajka će poprimiti veliku vrijednost ($\phi > 1$). U tom slučaju vrijedi:

$$\frac{r_{A,op.} \cdot L^2}{D_e \cdot c_{A,g}} > 1$$

$$r_{A,op.} = 5,56 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_{kat.}^3 \cdot \text{s}} \cdot c_{A,g}$$

$$L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{d_p^3 \pi}{6}}{\frac{d_p^2 \pi}{4}} = \frac{d_p}{6}$$

$$\frac{5,56 \cdot c_{A,g} \cdot \left(\frac{d_p}{6}\right)^2}{D_e \cdot c_{A,g}} = \frac{5,56 \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2}{6^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-9}} = 556 > 1$$

Potvrđena je velika zavisnost brzine reakcije o brzini unutarfazne difuzije.

b) Temperaturna razlika u zrnu katalizatora (unutarfazna difuzija)

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

Zbog izraženijeg otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom slijedi:

$$c_{A,g} = c_{A,s} \text{ i } c_{A,centar\ zrna} = 0$$

$$c_{A,0} = \frac{p_{A,0}}{RT} = \frac{y_{A,0} \cdot P}{RT} = \frac{0,5 \cdot 810,64 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J/molK} \cdot 973 \text{ K}} = 0,05 \text{ kmol/m}^3$$

$$\Delta T_{zrna} = \frac{2,5 \cdot 10^{-9} \cdot 0,05 \cdot 10^3 \cdot 83,680}{1,162 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ K}$$

Ovo je maksimalna temperaturna razlika u zrnu katalizatora, jer je u reaktoru uvijek $c_{A,g} \leq c_{A,0}$. Može se zaključiti da je temperatura svakog zrna katalizatora homogena (ujednačena) te da je ista na površini zrna, kao i u njegovom centru.

c) Temperaturna razlika u plinu (međufazna difuzija)

$$\Delta T_f = T_{s,zrna} - T_{plina} = \frac{k_f (-\Delta H_r) (c_b - c_s)}{h} = \frac{r_{A,op} \cdot (-\Delta H_r) \cdot L}{h}$$

$$\Delta T_f = \frac{5,56 \cdot 0,05 \cdot 83680 (3 \cdot 10^{-3} / 6)}{0,1161} = 100 \text{ K}$$

Ovo je maksimalna temperaturna razlika kada je $c_{A,g} = c_{A,0}$, što odgovara koncentraciji reaktanta A na ulazu u reaktor.

Primjeri zadataka za samostalno rješavanje

1. Binarna plinska smjesa prolazi linearnom brzinom od 0,1 m/s kroz sloj katalizatora koji se sastoji od zrnaca u obliku kugle dimenzija 5 mm. Gustoća plinske smjese iznosi 1 kg/m^3 , viskoznost $3 \cdot 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$, a koeficijent difuzije iznosi $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Procijeniti vrijednost Sh značajke i koeficijenta prijenosa tvari između plinske struje i katalitičkog sloja primjenom korelacije:

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

pri čemu a za oblik kugle vrijednosti parametara iznose $a=1,9$; $b=1/2$ i $c=1/3$.

2. Razgradnja hidrazina provodi se u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem Ir- Al_2O_3 katalizatora. Reakcijska smjesa koja se sastoji od 2 % hidrazina i 98 % helija prolazi kroz sloj cilindričnih zrna katalizatora promjera 0,25 cm i dužine 0,5 cm linearnom brzinom strujanja plinske smjese od 15 m/s pri temperaturi od 750 K. Kinematička viskoznost helija na toj temperaturi iznosi $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Pretpostavlja se da je reakcija razgradnje hidrazina ograničena međufaznim prijenosom tvari. Ako dužina katalitičkog sloja iznosi 0,05 m izračunati očekivanu vrijednost konverzije. Pretpostaviti izotermne uvjete rada.

Zadani su sljedeći podaci:

promjer zrna, $d_p = 0,25 \text{ cm} = 0,0025 \text{ m}$

dužina zrna katalizatora, $L_p = 0,5 \text{ cm} = 0,005 \text{ m}$

linearna brzina strujanja, $u = 15 \text{ m/s}$

poroznost katalitičkog sloja, $\varepsilon = 30 \% = 0,3$

koef. molekul. dif., D_{AB} (pri 298 K) = $0,69 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

radna temperatura, $T = 750 \text{ K}$

dužina kat. sloja, $L = 0,05 \text{ m}$

kinematička viskoznost helija, $\nu = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Za cilindrično zrno katalizatora vanjska specifična površina zrna može se izračunati pomoću izraza:

$$A = \pi d_{p,e} L_p + 2\pi \left(\frac{d_{p,e}^2}{4} \right)$$

Za nesferična zrna katalizatora ekvivalentni promjer zrna, $d_{p,e}$ koji se koristi pri izračunavanju Re i Sh značajki može se izračunati na sljedeći način:

$$d_{p,e} = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{\pi d_p L_p + 2\pi \left(\frac{d_p^2}{4} \right)}{\pi}}$$

gdje je A - vanjska specifična površina zrna katalizatora

Konverzija X_A računa se pomoću izraza:

$$X_A = 1 - e^{-(k_m a_m / u)L}$$

u – linearna brzina strujanja plinske smjese, m/s

k_m – koef. međufaznog prijenosa tvari, m/s

a_m – površina međufaznog prijenosa, m²/m³

L – dužina kat. sloja, m

Specifična površina međufaznog prijenosa, a_m :

$$a_m = 6 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_{p,e}} \right)$$

k_m – izračunati pomoću korelacija za J_D :

$$\varepsilon J_D = \frac{0,765}{\text{Re}^{0,82}} + \frac{0,365}{\text{Re}^{0,386}} \Rightarrow J_D$$

$\text{Sh} = \text{Sc}^{1/3} \cdot \text{Re} \cdot J_D \Rightarrow k_m$ (prilikom računanja uzeti u obzir D_{AB} pri zadanoj temperaturi), tj.

$$D_{AB}(T_2) = D_{AB}(T_1) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,75}$$

3. Katalitičko kreiranje plinskog ulja provodi se na $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru. Endotermna toplina reakcije mijenja se sa stupnjem reakcije zbog sekundarnog procesa, međutim njezin maksimalni iznos je 160 kJ/mol. Pretpostavlja se da toplinska vodljivost $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ iznosi 0,43 W/m·K. Djelotvorni koeficijent difuzije iznosi $4,5 \cdot 10^{-4}$ cm²/s. Temperatura na ulazu u katalitički sloj iznosi 600°C. Izračunati: a) Praterovu značajku, b) maksimalnu razliku temperature između površine zrna i njegove unutrašnjosti i c) Arrheniusovu značajku. Komentirati dobivene rezultate.

Napomena: koncentraciju reaktanta na površini katalizatora izračunati pomoću izraza:

$$c_s = \frac{1}{22,4} \frac{273}{T} \quad (\text{mol/dm}^3)$$