

PRIJENOS TVARI I BRZINA KATALITIČKE REAKCIJE

akad.god. 2016./17.

Ukupna brzina reakcije u heterogenom sustavu može biti određena brzinama triju procesa

- Međufazna difuzija
- Kemijska reakcija
- Unutarfazna difuzija

Međufazna difuzija i kemijska reakcija – slijedni procesi

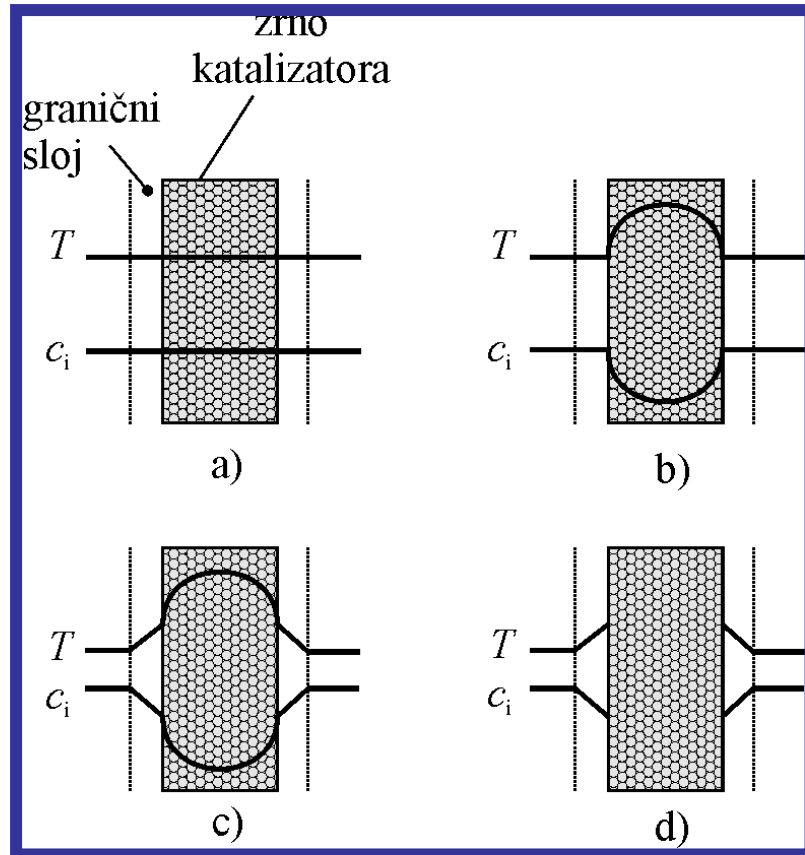
Kemijska reakcija i unutarfazna difuzija – istovremeni (usporedni) procesi

Međufazni i unutarfazni prijenos tvari – slijedni procesi

Stacionarni koncentracijski i temperaturni profili oko i/ili unutar poroznog zrna katalizatora pri provođenju egzotermne heterogeno-katalitičke reakcije zbog utjecaja prijenosa tvari i topline na ukupnu brzinu reakcije

sustav fluid -krutina

makrokinetika \neq mikrokinetika

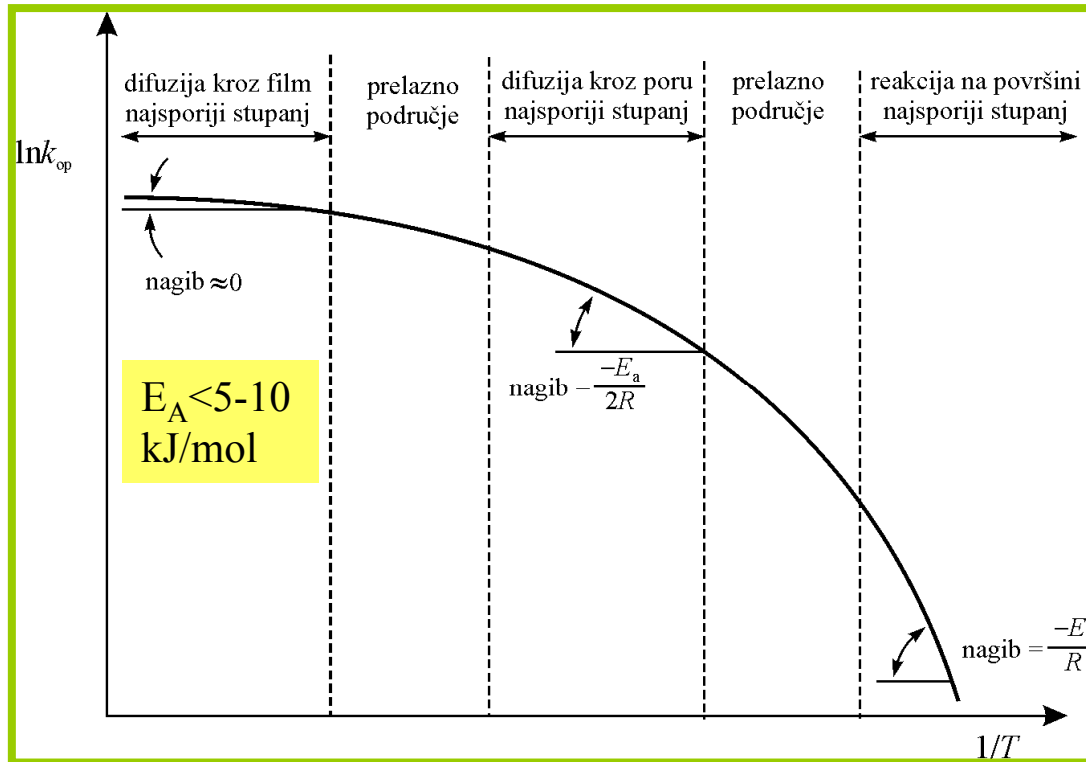


- a) bez utjecaja prijenosa;
- b) utjecaj unutarfaznog prijenosa;
- c) utjecaj međufaznog i unutarfaznog prijenosa;
- d) utjecaj međufaznog prijenosa

znatno složenija situacija u sustavima plin-tekućina-krutina!

Utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije i fizičke procese

prijenosa tvari



- stvarna brzina kemijske reakcije pokazuje eksponencijalnu zavisnost o T (Arrhenius)
- fizički procesi prijenosa tvari pokazuju manje izraženu zavisnost o T

S promjenom temperature reakcije moguć je prijelaz iz jednog reakcijskog područja u drugo \Rightarrow promjena mehanizma reakcije!

- Ako je kemijska reakcija na površini najsporiji proces, ukupna brzina je tada najvećim dijelom uvjetovana brzinom stvarne kem. reakcije. Tada je:

$$r_{A_u} = r_A^s a_k(t)$$

r_A^s -brzina kemijske reakcije na vanjskoj površini katalizatora

- U svim drugim slučajevima, kad su brzine fizičkih procesa prijenosa (međufaznog i unutarfaznog) usporedljive s brzinom kemijske reakcije, ukupna brzina reakcije je rezultanta brzina svih procesa.

- U stacionarnom stanju uvijek vrijedi:

brzina međufaznog prijenosa
do vanjske površine katalizatora

$$r_{Au} = k_g a (C_{A_0} - C_A^s) = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{r_{Au}}{r_A^s} dL$$

ukupna brzina računa se
kao srednja brzina po čitavoj
čestici katalizatora

a – specifična površina prijenosa (površina po jediničnom volumenu), m^2/m^3

- Utjecaj pojedinog procesa na ukupnu brzinu može se **ocijeniti različitim značajkama djelotvornosti**

$$r_{Au} = \eta^k r_A^k = \eta^u r_A^s$$

$$r_A^s = \eta^m r_A^k$$

$$\eta^k = \frac{r_{Au}}{r_A^k}$$

kinetička
značajka
djelotvornosti

$$\eta^u = \frac{r_{Au}}{r_A^s}$$

unutarfazna
značajka
djelotvornosti

$$\eta^m = \frac{r_A^s}{r_A^k}$$

međufazna
značajka
djelotvornosti

r_{Au} - ukupna (opažena) brzina

r_A^s - brzina na vanjskoj
(geometr.) površini

r_A^k - brzina uz konc. tvari u fluidu

- samo u slučaju **kad je brzina unutarfazne difuzije >> brzine kemijske reakcije** \Rightarrow brzina reakcije na vanjskoj površini bit će jednaka brzini u unutrašnjosti čestice
- U graničnom slučaju **kad je brzina reakcije na površini >> od brzine prijenosa tvari do vanjske (geom.) površine** \Rightarrow ukupna brzina se svodi na brzinu međufazne difuzije, jer je tada površinska koncentracija jednaka nuli, tj. $C_A^s=0$.

$$r_{Au} = k_g a C_{Af}$$

- Veza između pojedinih značajki djelotvornosti lako se nalazi iz njihovih definicijskih izraza.

U stacionarnom stanju uvijek vrijedi relacija:

$$r_{A_u} = r_A^f \eta_k$$

Lako se može dokazati da vrijedi:

$$\eta_m \eta_u = \frac{\cancel{r_A^s} r_{A_u}}{r_A^f \cancel{r_A^s}} = \frac{r_{A_u}}{r_A^f} = \eta_k$$

$$\eta_k = \eta_m \eta_u$$

$$r_{A_u} = r_A^f \eta_m \eta_u$$

Unutarfazna difuzija – proces prijenosa kroz poroznu krutinu (ali i prijenos otopljenog plina u kapljevitoj fazi)

- **Poroznost katalizatora** je bitna značajka za povećanje prave, unutrašnje površine, a time i brzine reakcije.
- Kemijska reakcija i difuzija u pore su istovremeni (paralelni) procesi
- U stacionarnom radu, u pori katalizatora brzina površinske reakcije jednaka je brzini unutarfazne difuzije, pa zavisno od geometrije zrna vrijedi:

za zrno oblika kvadra:

$$r_{Au} = D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2}$$

1. Fickov zakon
brzina difuzije proporc.
gradijentu koncentracije

D_e - koeficijent djelotvorne difuzije

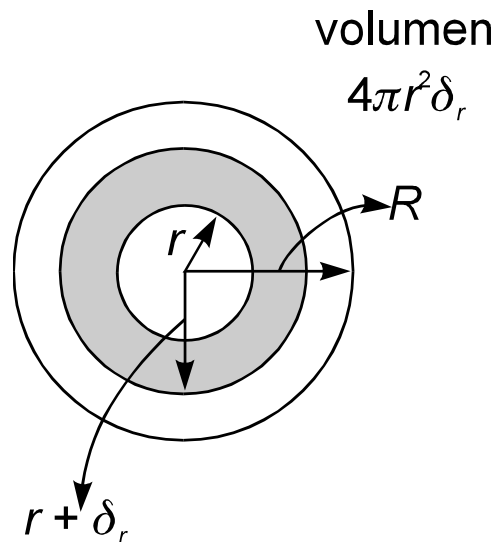
(uzima u obzir sve oblike unutarfaznog prijenosa)

za kuglasto zrno:

$$r_{Au} = D_e \left[\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right]$$

- Oblik i veličina zrna katalizatora za vrijeme reakcije se ne mijenjaju.
- Osnovne jednađbe mogu se **analitički** riješiti samo u pojedinim slučajevima jednostavne kinetike i uz poznate rubne uvjete.

Npr. za slučaj reakcije prvog reda i za kuglasto zrno:



$$-D_e \left[\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right] = k C_A$$

- Prevođenje u bezdimenzijski oblik uz uvođenje supstitucija

$$c = \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

$$\rho = \frac{r}{R}$$

dobiva se:

$$\frac{d^2 c}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dc}{d\rho} = c \frac{R^2 k}{D_e}$$

$$\frac{R^2 k}{D_e} \quad \text{- bezdimenzijska grupa} = \phi^2$$

$$\phi = R \sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

analitičko rješenje (oblik kugle):

$$C_A = C_{A_0} \frac{\sinh(\phi)\rho}{\rho \sinh(\phi)}$$

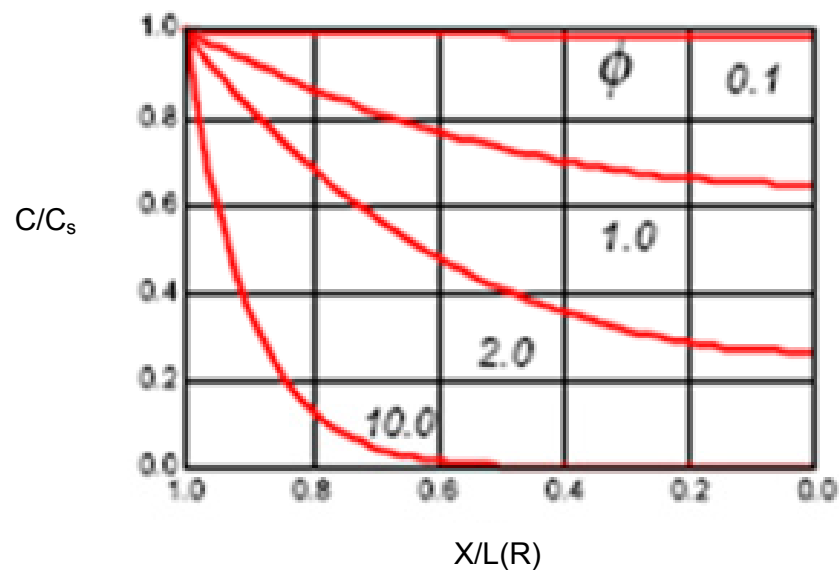
**- Thielov modul (značajka)
za reakciju prvog reda
(za reakciju n-tog reda u
brojniku uz k dolazi C_A^{n-1})**

izotermni uvjeti!

- analitičko rješenje vrijedi uz rubne uvjete:

$$\rho = 0, \frac{dc}{d\rho} = 0$$

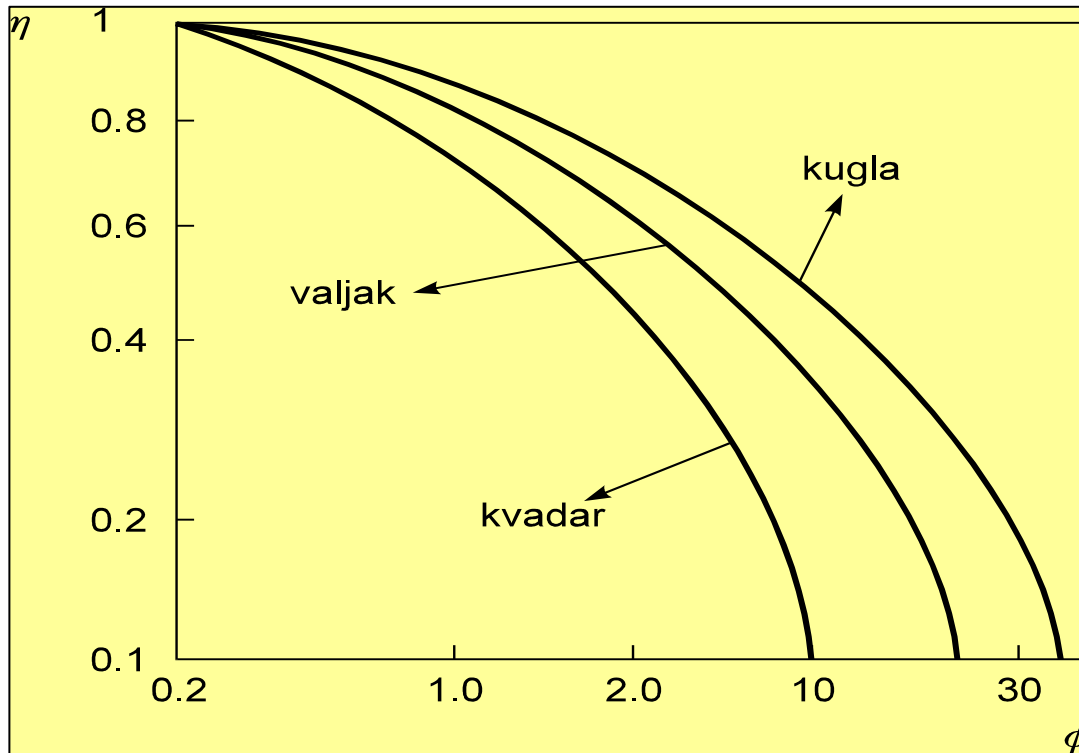
$$\rho = 1, C = 1$$



Koncentracijski profili u zrnu katalizatora za različite vrijednosti Thieleove značajke za izotermnu ireverzibilnu reakciju prvog reda

- Značajka djelotvornosti zavisi samo o bezdimenzijskoj grupi, Thieleovom modulu, a geometrija zrna ima manje izražen utjecaj.

- **Oblik zavisnosti ovisi o geometriji zrna i kinetičkom modelu**



- kad $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$
ne postoji usporenje reakcije difuzijom u pore

- kad $\phi \rightarrow \infty$,
 $\eta \rightarrow 1/\phi$ kvadar
 $\eta \rightarrow 2/\phi$ valjak
 $\eta \rightarrow 3/\phi$ kugla

a) Zavisnost značajke djelotvornosti o Thieleovom modulu i geometriji zrna \Rightarrow slična zavisnost za sve geometrije (ako je $\phi > 2$).

U tom slučaju može se koristiti izraz koji se odnosi na zrno katalizatora oblika ploče:

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

- Opći modul (Aris) - za sve geometrije zrna

$$\phi = \frac{V_p}{A_s} \sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

V_p - geometrijski volumen čestice katalizatora
 A_s - površina kroz koju difundiraju reaktanti

karakteristična dimenzija (omjer volumena
i vanjske površine zrna katalizatora)

- a) za kuglu: $R/3$,
- b) za valjak: $R/2$,
- c) za kvadar: L

b) Moguće je povećanje uvođenjem tzv. povećanog modula i značajke djelotvornosti (bilo koja geometrija zrna katalizatora, bilo koji kinetički model)

- Opća Thielova značajka (za $n > -1$):

$$\phi_p = \frac{V_p}{A_s} \sqrt{\frac{(n+1)kC_A^{n-1}}{2D_e}}$$

- slična zavisnost $\eta - \phi_p$ za različite vrijednosti reda reakcije n , osim za $n = 0$, ako je $\phi_p > 2$!

- Značajka djelotvornosti obično se izračunava eksperimentalno
- Promjena iznosa energije aktiviranja (E_a) s porastom temperature, kao i promjena reda reakcije (n) ukazuju na prisutnost otpora unutarfaznom difuzijom – **“maskiranje kinetičkih parametara”**

Međufazni prijenos tvari

- Uvijek prethodi kemijskoj reakciji
- Može biti ostvaren jedino procesom difuzije
- Više teorija, npr. **teorija graničnog sloja (Whitman i Nernst):**
koncentracija reaktanta koji se prenosi iz mase fluida do površine druge faze najviše se mijenja u neposrednoj blizini te površine, dok je jednolika u masi fluida \Rightarrow postoji koncentracijski gradijent u tankom sloju (filmu) fluida; pretpostavlja se brzo postizanje ravnotežnog stanja \Rightarrow proces prijenosa je stacionaran

Difuzija = molekularni prijenos tvari uzrokovan koncentracijskim gradijentom, a pritom se tvar prenosi **samo u smjeru okomitom na površinu krute (ili kapljevite) faze**

Fickov zakon koji zanemaruje konvektivni prijenos

Međufazni prijenos tvari

- Koeficijent međufaznog prijenosa tvari, k_g (ili k_f):

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

Čimbenici koji utječu na brzinu prijenosa:

- Priroda tvari koja se prenosi
- Priroda medija kroz koji se tvar prenosi
- Temperatura sustava
- Hidrodinamika, odn. debljina graničnog sloja fluida i način prijenosa kroz taj sloj

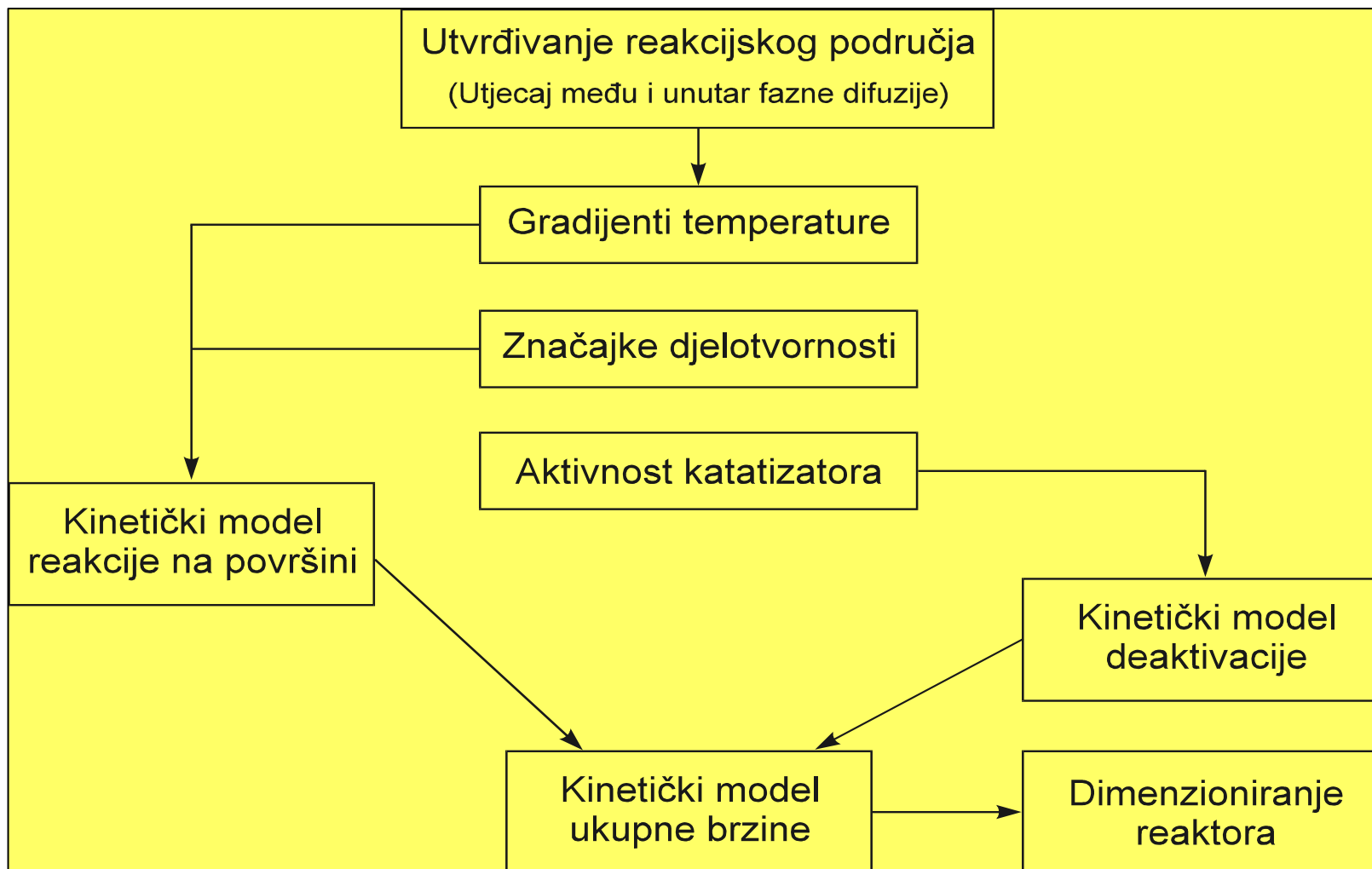
$$Sh = \frac{k_g d}{D_{AB}} \Rightarrow k_g$$

$$Sh = f(Re, Sc)$$

EKSPERIMENTALNE METODE

- Osim **kinetičkog** modela **ukupne** reakcije potrebno je znati i model **katalitičke reakcije na površini**
- Treba naći utjecaj **među- i unutarfazne difuzije**, određivanjem **reakcijskog područja**
- Eksperimentalna istraživanja kinetike katalitičke reakcije su složena:
 - Procjena utjecaja međufazne i unutarfazne difuzije i utvrđivanje reakcijskog područja,
 - Izbor kinetičkog modela katalitičke reakcije na površini katalizatora,
 - Izbor kinetičkog modela ukupne brzine,
 - Procjena utjecaja gradijenata temperature koji nastaju između fluida i površine katalizatora ili u samom zrnju katalizatora,
 - Izbor kinetičkog modela deaktivacije katalizatora.

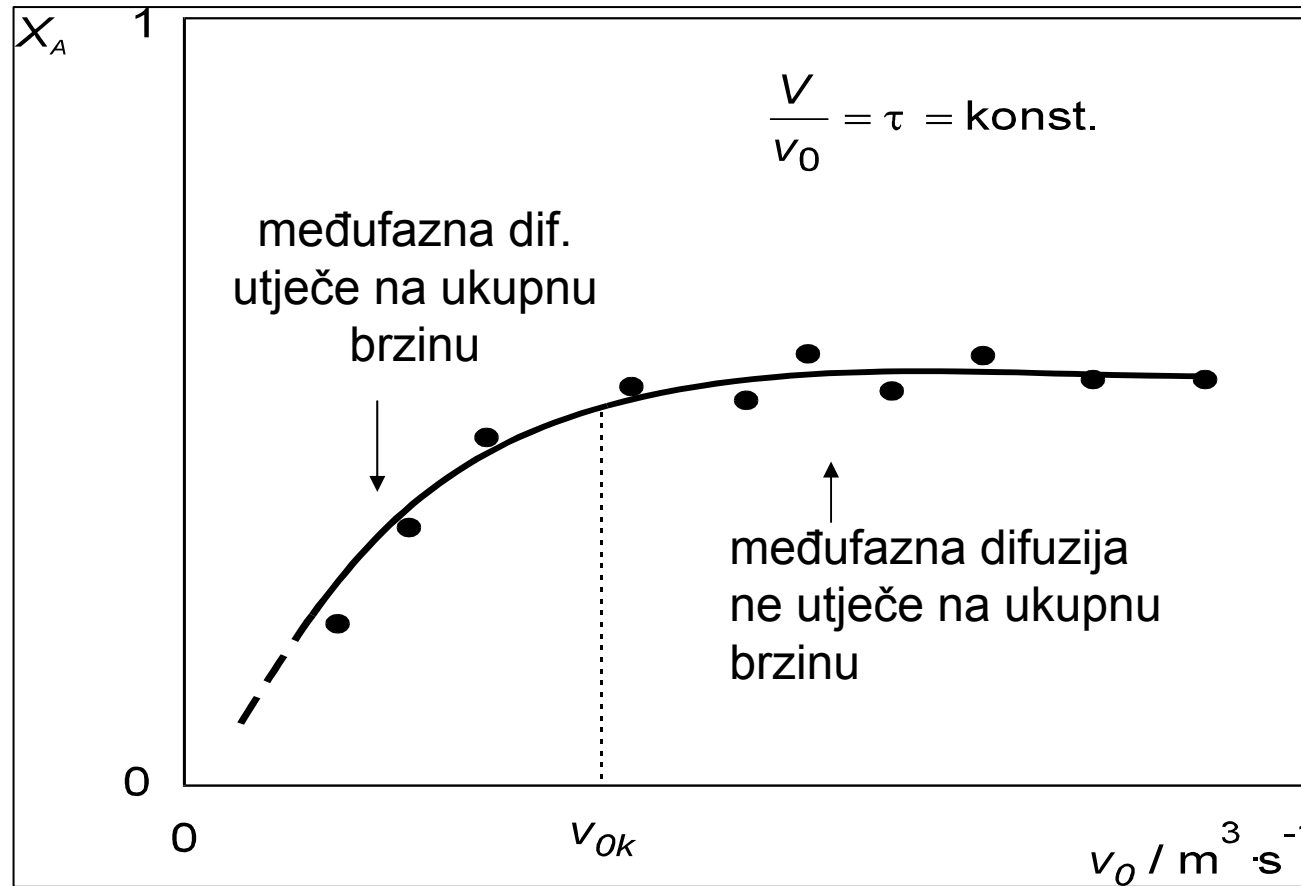
Shema kinetičkih istraživanja katalitičkih reakcija uz krute katalizatore



Utvrđivanje reakcijskog područja

- Za laboratorijski reaktor, uz zadane uvjete reakcije, treba provjeriti da li se mjerenja izvode u **kinetičkom području**, području **međufazne difuzije** ili području **unutarfazne difuzije**
 - brzina međufaznog prijenosa tvari mijenjat će se promjenom difuzijskog puta, odnosno hidrodinamikom u graničnom sloju,
 - promjena relativne brzine strujanja fluida oko čestice katalizatora,
 - kotlasti i PKR reaktor: promjena brzine miješanja
 - cijevni reaktor: promjena brzine strujanja kroz sloj čestica katalizatora

Procjena utjecaja međufazne difuzije u CR



- utjecaj međufazne difuzije mnogo je značajniji u reakcijama s kapljevitim reaktantima (koeficijenti difuzije za kapljevine su za otprilike 10^3 do 10^4 manji od odgovarajućih u plinskoj fazi)

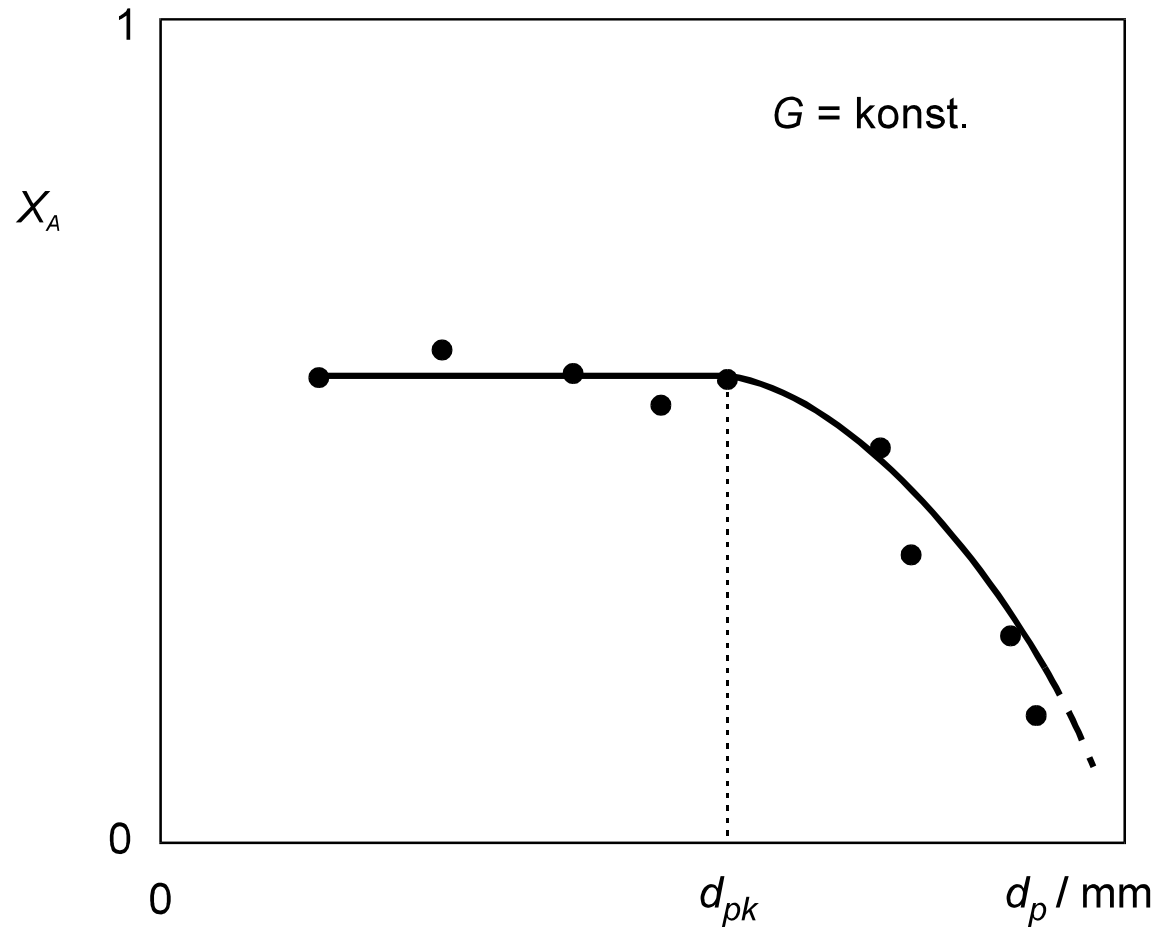
Primjer sustava u kojem je ukupna brzina katalitičke reakcije uvjetovana brzinom međufazne difuzije:

- razne oksidacije organskih i anorganskih plinova (npr. oksidacija amonijaka kisikom iz zraka na platinskoj mrežici)

Procjena utjecaja unutarfazne difuzije

- utjecaj unutarfazne difuzije se vidi iz iznosa unutarfazne značajke djelotvornosti,
- eksperimentalno se ta značajka određuje iz omjera opažene (ukupne) brzine i brzine na površini katalizatora,
- uz sve druge iste reakcijske parametre brzina difuzije će zavisiti o dužini difuzijskog puta, odnosno o promjeru zrna katalizatora

Provjera utjecaja unutarfazne difuzije



- Kod reakcija " n "-tog reda s povišenjem temperature uz iste ostale reakcijske uvjete opaža se **smanjenje energije aktivacije** , odnosno dolazi do promjene reda reakcije, što također ukazuje na utjecaj unutarfazne difuzije (vidi u knjizi).

Kinetički model katalitičke reakcije na površini

- bitni zahtjev: odsutnost **među- i unutarfaznog otpora** prijenosu tvari u eksperimentalnom reaktoru, tj. $\eta_m = \eta_u = 1$
- ukupna brzina koja se dobije eksperimentom treba biti ujedno i brzina reakcije na površini

$$r_{A_u} = k_g a (C_{A_0} - C_{A_s}) = r_A^s \eta_u$$

Treba biti:

k_g - konstanta međufaznog prijenosa tvari

$$\eta_u = 1 \quad \text{i} \quad C_{A_0} = C_{A_s}$$

pa je tada:

$$r_{A_u} = r_A^s$$

- mnogobrojne izvedbe i različiti tipovi eksperimentalnih reaktora

Osnovne značajke:

- kemijska reakcija treba biti spora u usporedbi s brzinama prijenosa
- proces treba voditi izotermno,
- u reaktoru se moraju postići uvjeti idealnog strujanja (cijevni) ili idealnog miješanja (kotlasti i PKR),
- izvedba reaktora treba biti što jednostavnija

Kako se postižu izotermni uvjeti u sloju katalizatora?

- odgovarajućom izvedbom kat. sloja, npr. razrjeđenjem čestica katalizatora s inernim materijalom iste geometrije, odnosno veličine čestica ili razrjeđenjem ulaznih reaktanata inertnom komponentom čime se kod izrazito egzotermnih reakcija postiže oslobađanje manje količine topline po jediničnom volumenu

Kod cijevnih reaktora: dvije osnovne izvedbe - *integralni* reaktor i *diferencijalni* reaktor

Integralni reaktor:

- Osnovna značajka: veličine stanja mijenjaju se po dužini reaktora,
- idealno strujanje i izotermni rad,
- brzina reakcije se mora izračunati iz bilance

$$r_{A_u} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau}$$

- rezultati eksperimenata obrađuju se integralnom ili diferencijalnim metodama analize

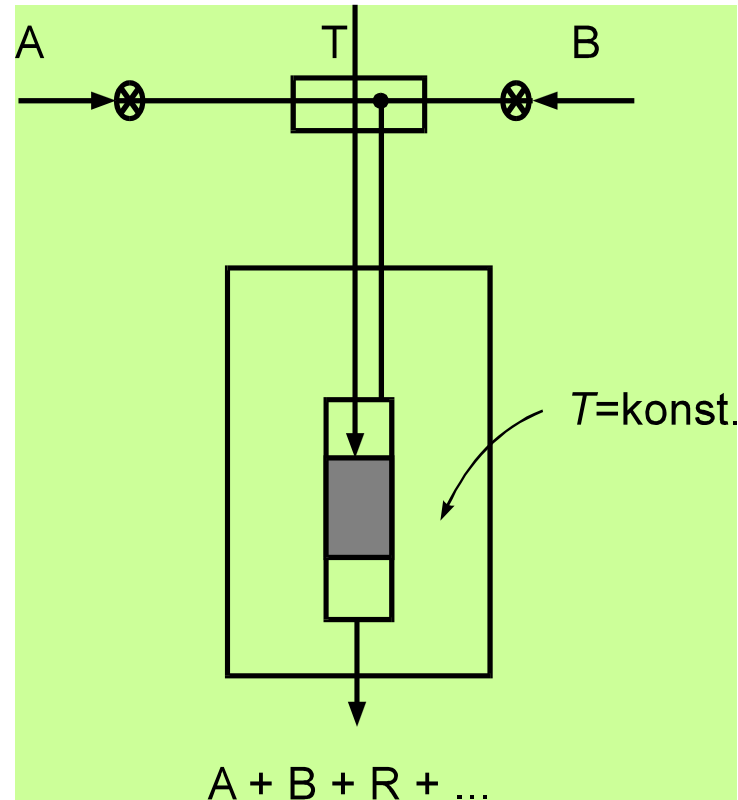
Diferencijalni reaktor:

- Osnovna značajka: sastav na ulazu malo se razlikuje od sastava reakcijske smjese na izlazu iz reaktora, konverzije po prolazu su malene,
- brzina reakcije ima stalnu vrijednost u sloju katalizatora:

$$r_{A_u} = \frac{\Delta X_A}{\Delta \tau} C_{A_0} = \frac{X_{A_0} - X_A}{\tau}$$

- prema tome, iz jednog eksperimenta dobiva se neposredno brojučana vrijednost brzine reakcije,
- **malene konverzije po prolazu postižu se obično malenom količinom katalizatora ili većom volumnom brzinom strujanja reakcijske smjese**

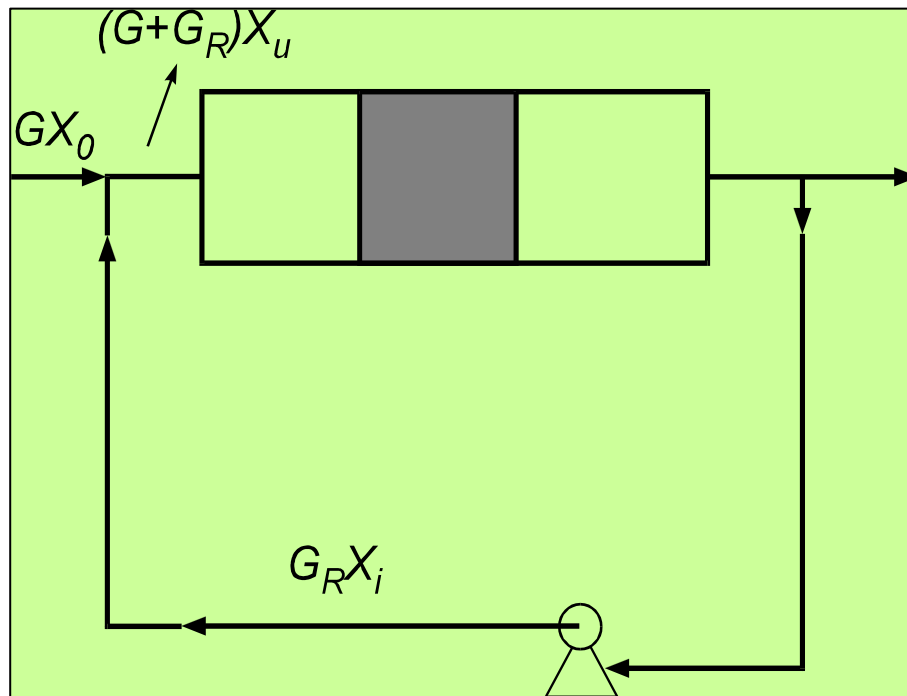
Eksperimentalni diferencijalni reaktor



- **Mora se osigurati preciznost i točnost analize sastava reakcijske smjese.** Taj zahtjev često puta ograničava upotrebu diferencijalnog reaktora!

Diferencijalni reaktor s recirkulacijom

- postižu se malene konverzije po prolazu, ali gledano u cjelini, sustav je identičan PKR reaktoru



Bilanca reaktanta na ulazu:

$$GX_0 + G_R x_i = x_u (G + G_R)$$

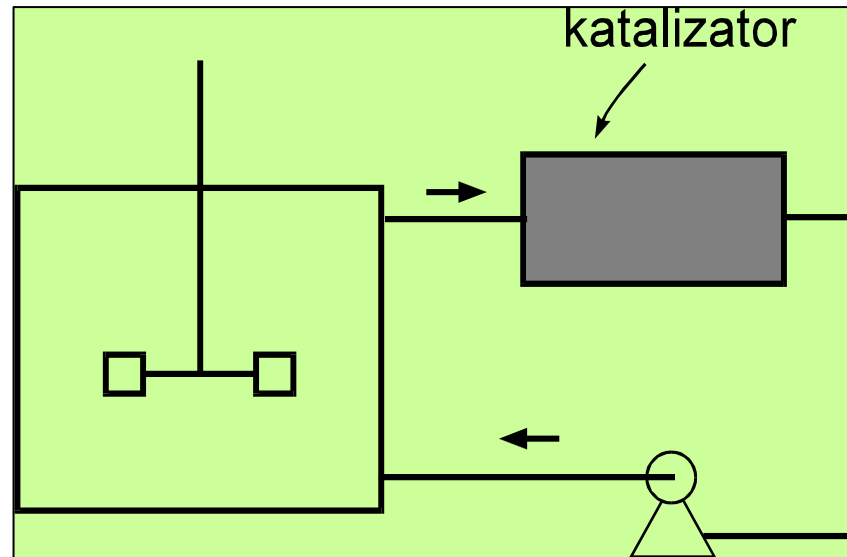
$$x_u = \frac{G}{G + G_R} x_0 + \frac{G_R}{G + G_R} x_i$$

G_R - omjer recirkulacije

S povećanjem G_R ulazna konverzija postaje sve bliža izlaznoj, tj. $x_u \rightarrow x_i$

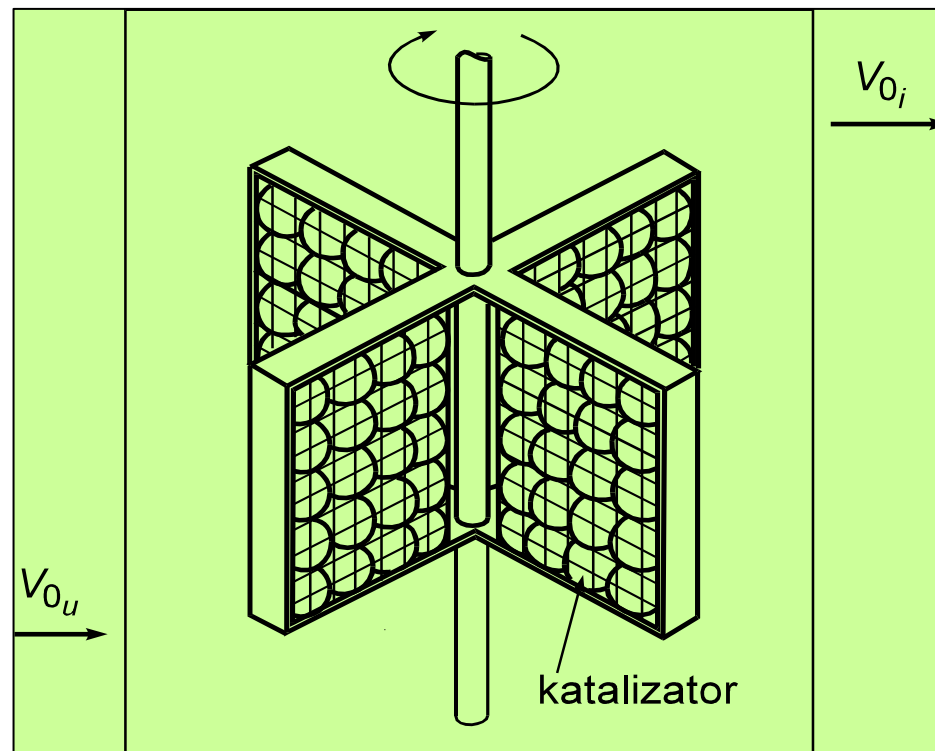
- ***Kotlasti reaktori*** pogodni su isključivo za kapljevite sustave uz krute katalizatore,
- čestice katalizatora moraju biti vrlo malog promjera (suspenzijski reaktor),
- ***Kotlasti reaktor s recirkulacijom***: prednost diferencijalnog cijevnog reaktora i način rada kotlastog reaktora.

Kotlasti reaktor s recirkulacijom



- Primjenu ovog reaktora, koji se obično koristi za tekuće sustave ograničavaju problemi vezani uz izvedbu odgovarajuće crpke za recirkulaciju!

- **PKR reaktori** se često koriste, ima ih vrlo različitih, uključujući i specifične izvedbe - **reaktori s košaricama** (Carberry i Tajbl)



PKR reaktor s košaricama

Tumačenje rezultata

- Izbor modela i procjena parametara (planiranje eksperimenata!):
- koriste se uobičajene metode analize (integralna, diferencijalna i ID algoritam)
 - određivanje značajke djelotvornosti, η_u
 - razlike u temperaturi
- najveći otpor prijenosu topline nalazi se u graničnom sloju plina oko površine (katalizator – plinoviti reaktanti)
- u sustavu kruti katalizator – kapljeviti reaktanti, situacija obrnuta – otpor prijenosu topline je veći kroz zrno katalizatora od onog kroz granični sloj kapljevine
- Općenito, za slučaj kapljevutih reaktanata, nalaze se manja odstupanja od izoternosti čestice katalizatora, nego u slučaju plinovutih reaktanata.

Procjena utjecaja unutarfazne difuzije i izračunavanje značajke djelotvornosti prema Weisz - Praterovom kriteriju

- uz pretpostavku da je vrijednosti $\phi < 1/3$, η je vrlo blizu jedinice (odnosno ne postoji utjecaj difuzije u pore) za reakciju prvog reda i kuglastu česticu slijedi:

$$R \sqrt{\frac{k}{D_e}} < 1$$

$$R^2 \frac{k}{D_e} = R^2 \frac{r_{A_u}}{C_{A_s} D_e} < 1$$

Weisz - Praterovi kriteriji

Mears (1971):

$$\frac{R^2 r_{A_u}}{C_A^s D_e} < \frac{0.75}{n}$$

Mearsov kriterij

n - red reakcije, koja vrijedi za $\eta_u \geq 0.95$ i izotermnu česticu

Razlike u temperaturi

- rješavanjem bilančnih jednažbi za reagirajuću tvar i toplinu u čestici odgovarajućeg oblika

$$\beta_G = \frac{(-\Delta H_r) D_e C_A^s}{\lambda_e T}$$

Praterova značajka

$$\left. \begin{aligned} Ca &= \frac{L r_{Au}}{k_g C_A} = \frac{\phi_G}{Sh} \\ \phi_G &= \frac{L^2 r_A^s}{D_e C_A} = Sh \left(1 - \frac{C_A^s}{C_A} \right) \end{aligned} \right\}$$

Carberryeva značajka

$$\frac{(-\Delta H_r) r_A^s \frac{R}{3}}{h T_0} < 0.05 \frac{R_g T_0}{E_a}$$

Mearsov kriterij

(kriterij kojim se provjerava moguća temperaturna razlika na osnovi odstupanja brzine od 5% uz temperaturu fluida)

h - koeficijent prijenosa topline