

# kemijsko inženjerstvo – osvježimo naše znanje

Uređuje: Dinko Sinčić

## Eksperimentalne metode ispitivanja katalizatora

KUI – 16/2006.

Prispjelo 28. listopada 2005.

Prihvaćeno 12. svibnja 2006.

S. Zrnčević

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska

Katalizatori su sastavni dio većine industrijskih reaktora koji se koriste u kemijskoj, petrokemijskoj i srodnim industrijama. Osim što ubrzavaju reakcije između tvari koje bi inače reagirale vrlo sporo, maksimiraju nastajanje željenog i minimiziraju nastajanje neželjenog produkta, omogućavaju bolju kontrolu procesa, provedbu procesa pri nižoj temperaturi i/ili tlaku, smanjujući tako utrošak energije, sirovina i nastajanje otpada. Njihova funkcionalna svojstva ne utječu samo na odvijanje kemijske reakcije u reaktoru, već i na procese koji prethode i slijede samoj reakciji. Stoga je izvedba katalizatora ključna za razvoj novih kao i za unapređenje postojećih katalitičkih procesa.

Prvi korak u inženjerstvu novo pripremljenih katalizatora je određivanje stupnja koji određuje brzinu reakcije. Zbog složenosti reakcijskog puta te interakcije kemijske reakcije i fizičkih procesa prijenosa u radu se posebice razmatraju kriteriji za procjenu utjecaja pojedinih procesa na ukupnu brzinu reakcije. Također je dan kratki pregled osnovnih tipova eksperimentalnih reaktora u kojima se istražuje i određuje brzina katalitičke reakcije.

Ključne riječi: *Laboratorijski katalitički reaktori, ispitivanje katalizatora, eksperimentalna provjera i kriteriji ispitivanja fizičkih procesa prijenosa*

### Uvod

S obzirom na zahtjeve koji se postavljaju za industrijske katalizatore (aktivnost, selektivnost, stabilnost, postojanost na otrove, reproducibilnost ponašanja itd.) postoje brojne eksperimentalne metode za njihovo testiranje. Međutim, u praksi postoji neznatan broj metoda koje se mogu smatrati standardnima, a ako ih se može tako nazvati, onda se one uglavnom odnose na određivanje sastava katalizatora<sup>1,2</sup> (fazna i kemijska analiza), mehaničkih značajki<sup>3</sup> (tvrdoća, otpornost na habanje i sl.) te morfoloških značajki katalizatora<sup>4</sup> (oblik, veličina, nasipna gustoća i sl.).

Određivanje *katalitičkih značajki* katalizatora, tj. *aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti*, najsloženiji je korak u razvoju katalizatora. Za tu svrhu ispitivanja ne postoje standardizirani uređaji, već samo osnovni principi i metode. Odabrana metoda mora omogućiti dobivanje niza podataka o brzini reakcije (mjera za aktivnost katalizatora) i selektivnosti katalizatora u ovisnosti o radnim uvjetima (temperaturi, tlaku, sastavu reakcijske smjese), utjecaju fizičkih procesa prijenosa tvari i energije na brzinu reakcije, stabilnosti katalizatora, otpornosti na trovanje, mogućnosti regeneracije i dr., a dobiveni podaci primjenjuje se kako za razvoj novog ili unapređenje postojećeg katalizatora tako i za razvoj i optimiranje katalitičkih procesa.<sup>5</sup>

### Eksperimentalni reaktori

Eksperimentalni reaktori<sup>5-11</sup> pogodni za ovu svrhu istraživanja mnogobrojni su, različitih tipova i konstrukcijskih izvedbi, a izbor reaktora ovisit će od razine informacija koje želimo dobiti. S obzirom na vremensku ovisnost parametara, reaktori se mogu podijeliti na *stacionarne* i *nestacionarne*. Najjednostavniji i najčešće korišten je cijevni reaktor s nepokretnim slojem katalizatora koji može biti *diferencijalni* i *integralni*. Recirkuliranjem izlaznog toka, cijevni reaktor postaje identičan *protočnom kotlastom reaktoru* (PKR), a recirkuliranje reakcijske smjese može se provoditi unutar ili izvan reaktora.<sup>7</sup> Bez uvođenja i izvođenja reakcijske smjese reaktor je *kotlasti* u kojem se sastav reakcijske smjese vremenom mijenja (nestacionarni rad). Za kinetička ispitivanja mogu se rabiti i reaktori s pokretnim slojem katalizatora. U *suspencijskom kotlastom reaktoru* katalizator se održava u suspenziji mehaničkim miješanjem, dok je u *reaktoru s fluidiziranim slojem* katalizator suspendiran u struji plina.

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

- dobar kontakt između reaktanata i katalizatora,
- nepostojanje međufaznih i unutarfaznih koncentracijskih i temperaturnih gradijenta,
- jednostavan matematički opis reaktora (idealni reaktori).

Općenito to znači upotrebu izotermnih reaktora u kojima se moraju postići uvjeti idealnog miješanja (kotlasti ili protočni kotlasti reaktor) ili idealnog strujanja (cijevni reaktor). Kemijska reakcija mora biti najsporiji proces, tako da se proces vodi u kinetičkom području, tj. kod uvjeta koji vladaju na vanjskoj površini katalizatora. U cijevnim reaktorima potrebno je postići dobru raspodjelu reaktanata kroz katalitički sloj, odnosno treba izbjeći kanaliziranje te zaobilazanje (eng. bypass) pojedinih dijelova katalitičkog sloja.

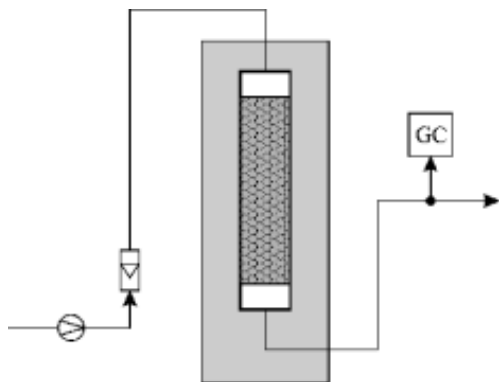
Od cijevnih reaktora s nepokretnim slojem katalizatora bit će spomenute dvije osnovne izvedbe reaktora i to, integralni i diferencijalni reaktor.

## Integralni reaktor

Integralni reaktor (slika 1) osnovni je cijevni reaktor s uobičajenim značajkama. Drugim riječima koncentracija reaktanta i brzina reakcije mijenjaju se po duljini reaktora. Stoga se u takvom reaktoru samo za najjednostavnije sustave može odrediti kinetički izraz iz matematičkog modela reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (1)$$

Ovisno od složenosti pretpostavljenog kinetičkog izraza rezultati se obrađuju *diferencijalnom* ili *integralnom metodom analize*.



Slika 1 – Integralni cijevni reaktor

Fig. 1 – Integral flow reactor

Jedan od problema pri radu s integralnim reaktorom je odstupanje od idealnog strujanja, do kojeg može doći zbog loše raspodjele reaktanata po poprečnom presjeku reaktora, gradijenta brzine protoka, aksijalne disperzije tvari kao posljedice molekulske difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja te radijalne disperzije tvari. Također treba napomenuti da je kod integralnog reaktora moguć problem izotermnog rada reaktora, posebice kod jako egzotermnih reakcija. Pri tom je temperaturni gradijent u radijalnom smjeru mnogo kritičniji od temperaturnog gradijenta u aksijalnom smjeru. Odstupanje od izoternosti moguće je izbjeći razrjeđivanjem katalitičkog sloja inertnim materijalom. Pri tom treba biti vrlo oprezan, jer preveliko razrjeđenje može dovesti do nejednolike raspodjele katalizatora u sloju inerta te zaobilazanja katalizatora od strane reaktanata.

### Primjer 1.

#### Određivanje brzine reakcije iz podataka dobivenih u integralnom reaktoru

Katalitička reakcija  $A \rightarrow 4R$  izučavana je u idealnom cijevnom reaktoru rabeći različite količine katalizatora. Volumna brzina čistog reaktanta A pri tlaku od 3,2 bara i temperaturi od 117 °C iznosila je 20 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Tijekom pokusa praćena je koncentracija reaktanta A u izlaznoj struji iz reaktora. Dobiveni podaci dani su u tablici 1

Tablica 1

Pokus Experiment	1	2	3	4	5
m/kg	0,020	0,040	0,080	0,120	0,160
$c_{A, iz}/\text{mol dm}^{-3}$	0,074	0,060	0,44	0,35	0,029

Da bismo izračunali konverziju za sve pokuse na osnovi čistog reaktanta A pri 3,2 bara i 117 °C, moramo prvo izračunati početnu koncentraciju,  $c_{A_0}$  i molni protok tvari  $F_{A_0}$

$$c_{A_0} = \frac{p_{A_0}}{RT} = \frac{3,2 \text{ bar}}{0,08314 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

i

$$F_{A_0} = c_{A_0} \cdot v = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 20 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} = 2 \text{ mol h}^{-1}$$

Zbog promjene gustoće reakcijske smjese tijekom reakcije, koncentracija i konverzija povezani su sljedećim izrazima

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

ili

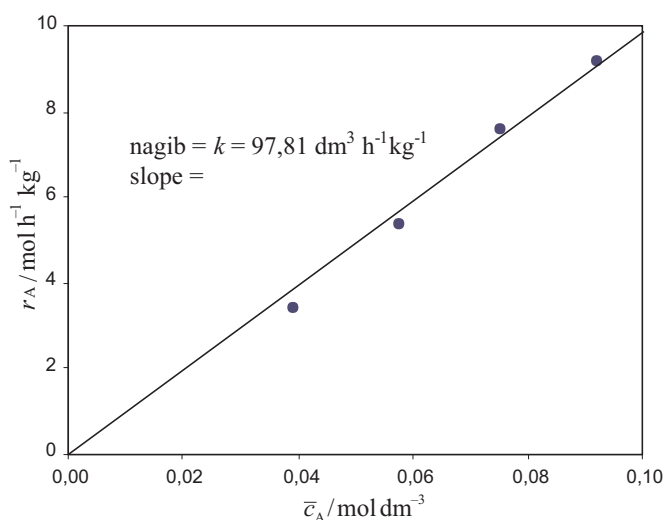
$$X_A = \frac{1 - c_A/c_{A_0}}{1 + \varepsilon_A (c_A/c_{A_0})}$$

Za reakciju u plinskoj fazi sa stehiometrijom  $A \rightarrow 4R$ , značajka proširenja je,  $\varepsilon_A = 4 - 1/1 = 3$ , budući da smo za osnovu računa odabrali čisti reaktant A. Tablica 2 prikazuje detalje proračuna.

Tablica 2

$\frac{c_{A, ul}}{c_{A_0}}$	$\frac{c_{A, iz}}{c_{A_0}}$	$\frac{c_{A, ul}}{c_{A_0}}$ mol dm <sup>-3</sup>	$X_{A, ul}$	$X_{A, iz}$	$\Delta X_A$	$r_A \frac{\Delta X_A}{m/F_{A_0}}$ , mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
1	0,84	0,092	0	0,0455	0,0455	9,2
0,8	0,70	0,075	0,0588	0,0968	0,0380	7,6
0,6	0,55	0,0575	0,1429	0,1698	0,0269	5,4
0,4	0,38	0,039	0,2727	0,2897	0,0170	3,4

Crtajući ovisnost  $r_A/c_A$  (slika A), dobiva se pravac koji prolazi kroz ishodište, što ukazuje da se radi o reakciji I. reda, a iz nagiba pravca izračuna se konstanta brzine katalitičke reakcije koja iznosi 97,81 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>.



Slika A – Postupak za ispitivanje kinetičkog izraza tipa  $r_A = k f(c_A)$

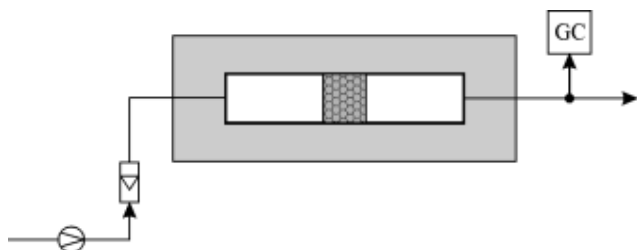
Fig. A – Test of the kinetic expression of type  $r_A = k f(c_A)$

Sa slike A nalazimo da je brzina katalitičke reakcije dana sljedećim kinetičkim izrazom

$$r_A = \frac{1}{m} \frac{dn_A}{dt} = 97,81 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \cdot c_A \text{ mol dm}^{-3}$$

## Diferencijalni reaktor

Diferencijalni cijevni reaktor prikazan na slici 2 ubraja se u grupu *bezgradijentnih* reaktora. Ovisno o očekivanoj aktivnosti katalizatora, na početku rada se odredi masa katalizatora. Tijekom mjerenja u sustavu se ulazna koncentracija i temperatura održavaju konstantnima. Radni se parametri biraju tako da je razlika između ulazne i izlazne koncentracije reaktanta što manja, odnosno da je brzina reakcije ista u svakoj točki reaktora. S obzirom da je brzina reakcije ovisna o koncentraciji, ovaj zahtjev je obično zadovoljen samo za male konverzije,  $X_A < 0,1$  ili male plitke reaktore. No ne mora uvijek biti tako.



Slika 2 – Standardna izvedba diferencijalnoga cijevnog reaktora

Fig. 2 – Standard design of differential flow reactor

Primjerice, za spore reakcije reaktor može biti i veliki, dok se za reakcije nultog reda mogu dopustiti osjetne promjene koncentracije. U oba slučaja brzina reakcije je konstantna u svim točkama reaktora. Za svaki eksperiment u cijevnom diferencijalnom reaktoru iz matematičkog modela reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{A_0}} = \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,iz}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{-r_A} \int_{X_{A,ul}}^{X_{A,iz}} dX_A = \frac{X_{A,iz} - X_{A,ul}}{-r_A} \quad (2)$$

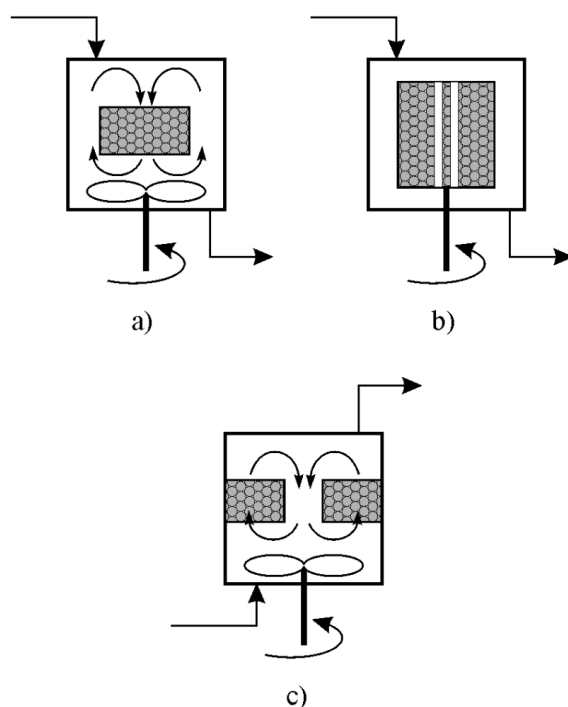
može se izračunati srednja brzina reakcije  $-r_A$ .

$$-r_A = \frac{F_{A_0} (X_{A,iz} - X_{A,ul})}{m} = \frac{F_{A,ul} - F_{A,iz}}{m} \quad (3)$$

Prema tome, svaki eksperiment daje vrijednost za brzinu katalitičke reakcije pri srednjoj koncentraciji u reaktoru. Niz takvih eksperimenata daje skup podataka brzina reakcije-koncentracija. Primjenom diferencijalne metode analize iz njih se može naći izraz za brzinu reakcije.

## Protočni kotlasti reaktor

PKR-reaktori se ubrajaju u grupu bezgradijentnih reaktora i često se primjenjuje u kinetičkim istraživanjima heterogeno-katalitičkih reakcija. Kao što se vidi na slici 3, postoje različite izvedbe PKR zbog zahtjeva koje nameće pojedini reakcijski sustav.<sup>6, 9-11</sup>



Slika 3 – Različite izvedbe PKR-reaktora a) Perlmutterov, b) Bertyev, c) Carberryev tip reaktora<sup>6, 9-11</sup>

Fig. 3 – Different design of PKR reactors a) Perlmutter, b) Berty, c) Carberry types of reactors<sup>6, 9-11</sup>

Bezgradijentnost reaktora postiže se ili intenzivnim rotiranjem košarice s katalizatorom (slika 3 b) ili potiskivanjem reakcijske smjese kroz nepokretni sloj katalizatora pomoću propelera s velikom brzinom vrtnje (slika 3a i c). PKR-reaktor pogodan je za istraživanja zbog jednostavne obrade rezultata. Iz matematičkog modela reaktora

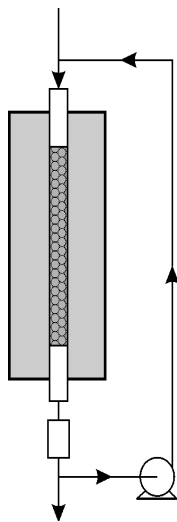
$$\tau' = \frac{m}{F_{A_0}} = \frac{X_{A,iz}}{r_{A,iz}} \quad (4)$$

brzina reakcije dobiva se izravno iz mjerenja

$$r_{A,iz} = \frac{F_{A_0} X_{A,iz}}{m} \quad (5)$$

### Reaktor s povratnim tokom (recirkulacijom)

Kod reakcija u plinskoj fazi idealno se miješanje može postići u reaktoru s recirkulacijom (slika 4). Koncentracija se mjeri na izlazu iz reaktora ili u povratnom toku ( $c_{A,iz} = c_{A,OR}$ ).



Slika 4 – Cijevni reaktor s povratnim tokom (recirkulacijom)

Fig. 4 – Flow reactor with recirculation

Kod velikih omjera recirkulacije,<sup>7</sup>  $O_R = 10-25$ , sustav je istovjetan PKR-reaktoru, pa se brzina reakcije može izračunati pomoću izraza (5). Međutim, za male recirkulacije provjera kinetičkog izraza svodi se na integriranje izvedbene jednadžbe reaktora

$$\tau' = \frac{m}{F_{A_0}} = (O_R + 1) \int_{(O_R/O_R+1)X_A}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6)$$

u kojoj se brzina reakcije zamijeni odgovarajućim kinetičkim izrazom.

Uspoređujući reaktore koji se rabe za kinetička istraživanja, može se zaključiti sljedeće:

- pojava temperaturnih razlika u integralnom reaktoru (unatoč grijanja ili hlađenja uzduž reakcijskog puta) može u potpunosti obezvrijediti kinetička mjerenja. U tom pogledu je najpogodniji 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 loša svojstva integralnog reaktora (malo  $O_R$ ) ili dobra svojstva PKR-reaktora (veliko  $O_R$ ). Da bi

se eventualni toplinski učinci 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 najslabiji. 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 najprikladniji za proučavanje kinetike heterogeno-katalitičkih reakcija.

### Kriteriji i eksperimentalne metode za procjenu utjecaja prijenosa tvari i topline na ukupnu brzinu reakcije

Bitan zahtjev koji mora ispuniti eksperimentalni reaktor u kome se određuje kinetički model reakcije na površini katalizatora je nepostojeći međufazni i unutarfazni otpor prijenosu tvari i topline. To znači da ukupna brzina reakcije koja se dobiva eksperimentom treba ujedno biti brzina reakcije na površini katalizatora.

Tumačenje eksperimentalnih rezultata postaje iznimno teško kada na brzinu procesa utječe više različitih otpora. Stoga se u literaturi navode brojni kriteriji (eksperimentalni i teorijski) te eksperimentalne metode pomoću kojih se može procijeniti da li međufazni i/ili unutarfazni i/ili reaktorski gradijenti utječu na ukupnu brzinu katalitičke reakcije. Eksperimentalni kriteriji koriste se u najranijoj fazi kinetičkih istraživanja kada nije poznat izraz za brzinu reakcije, kao niti vrijednosti kinetičkih parametara. Ti kriteriji sadrže samo opaženu brzinu reakcije (eng. observed) te neke fizičke značajke katalizatora i reakcijske smjese. Za korištenje teorijskih kriterija potrebno je poznavati odgovarajući kinetički izraz i eventualno izmjerenu vrijednost brzine reakcije. Ti kriteriji se upotrebljavaju u onom slučaju ako želimo provjeriti da li će promjenom procesnih uvjeta međufazni i/ili unutarfazni otpori prijenosu tvari i/ili topline utjecati na brzinu reakcije.

Kod svih se kriterija pretpostavlja da je površinska reakcija najsporiji proces, odnosno da je brzina reakcije određena u kinetičkom području ako je udovoljen izraz (7)

$$\frac{\text{brzina}_{\text{opažena}}}{\text{brzina}_{\text{idealna}}} = 1 \pm 0,05 \quad (7)$$

Drugim riječima 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 %.

Međutim, pri uporabi kriterija treba biti vrlo oprezan, posebice ako se brojčane vrijednosti pojedinih parametara u kriteriju zasnivaju na aproksimaciji. Primjerice, zna se da su korelacije koje se rabe za izračunavanje  $h$  i  $k_g$  manje pouzdane kod malih vrijednosti Reynoldsove značajke. Nadalje je poznato da je za izračunavanje djelotvornog koeficijenta difuzije uz molekularnu i Knudsenovu difuziju

potrebno poznavati i poroznost katalizatora te faktor zakrivljenja pora (eng. tortuosity factor). Stoga je opće pravilo da se odluka da li se reakcija zbiva u kinetičkom ili difuzijskom području donosi jedino u onom slučaju kada je brojčana vrijednost desne strane kriterija koji se primjenjuje, znatno iznad ili ispod granične vrijednosti (vidi tablicu 2 i 3).

## Međufazni gradijenti

Da bi se procijenio utjecaj međufaznog otpora prijenosu tvari i topline na brzinu katalitičke reakcije, potrebno je poznavati odgovarajuće koeficijente prijenosa. Oni se mogu izračunati iz različitih korelacija koje ih povezuju s bezdimenzijskim značajkama, koje karakteriziraju hidrodinamičke uvjete u reaktoru.

### Izračunavanje koeficijenata prijenosa tvari i topline

U tablici 1 prikazane su korelacije koje se najčešće rabe za izračunavanje koeficijenata prijenosa tvari i topline kada se reakcija u plinovitoj ili kapljevitoj fazi provodi u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora.<sup>7</sup>

U tim sustavima vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari (za plinove) kreću se od 0,1 do 10 m s<sup>-1</sup>, a koeficijenata prijenosa topline od 100 do 1000 J s<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>.

Tablica 1 – Korelacije za izračunavanje koeficijenata prijenosa tvari i topline u cijevnom reaktoru<sup>7</sup>

Table 1 – Correlations to calculate mass and heat transfer coefficient in packed beds<sup>7</sup>

Prijenos tvari Mass transfer	Prijenos topline Heat transfer	Područje primjenljivosti Range of validity
---------------------------------	-----------------------------------	---

#### Nepokretni sloj katalizatora Packed bed

$$Sh = \frac{k_f d_K}{D_{if}} \quad Nu = \frac{h d_K}{\lambda_f} \quad Re = \frac{\rho_f u d_K}{\mu_f}$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{if}} \quad Pr = \frac{\mu_f c_{p,f}}{\lambda_f}$$

#### Plin Gass

$$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon_b} \cdot Re^{0,641} \cdot Sc^{1/3} \quad Nu = \frac{0,428}{\varepsilon_b} \cdot Re^{0,641} \cdot Pr^{1/3} \quad 3 < Re < 2000$$

$$Sh \approx 0,07 Re \quad Nu \approx 0,07 Re \quad 0,1 < Re < 10$$

#### Kapljevina Liquids

$$Sh = \frac{0,250}{\varepsilon_b} \cdot Re^{0,69} \cdot Sc^{1/3} \quad Nu = \frac{0,300}{\varepsilon_b} \cdot Re^{0,69} \cdot Pr^{1/3} \quad 55 < Re < 1500$$

Prijenos tvari Mass transfer	Prijenos topline Heat transfer	Područje primjenljivosti Range of validity
$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_b} \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$	$Nu = \frac{1,31}{\varepsilon_b} \cdot Re^{1/3} \cdot Pr^{1/3}$	0,0016 < Re < 55

Jedna od korelacija pomoću koje se može izračunati koeficijent prijenosa tvari pri provođenju reakcije u suspenzijskom kotlastom reaktoru dana je sljedećim izrazom.<sup>16</sup>

$$Sh = 2 + 0,4 Re^{1/4} Sc^{1/3} \quad (8)$$

s time da se značajke  $Sh$  i  $Sc$  mogu odrediti pomoću izraza prikazanih u tablici 1, a značajka  $Re$  pomoću sljedećeg izraza

$$Re = \frac{N_p d_m^5 n_v^3 d_K^4 \rho_f^3}{\mu_f^3 V_L} \quad (9)$$

U izrazu (9)  $N_p$  je značajka snage miješanja, koja za laboratorijske suspenzijske reaktore obično iznosi 5. Tipična vrijednost koeficijenta prijenosa tvari za ovaj laboratorijski sustav je  $1 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>, što je obično dovoljno da se izbjegne negativan utjecaj međufaznog otpora prijenosu tvari na brzinu katalitičke reakcije.

Koeficijent prijenosa topline može se izračunati i iz koeficijenta prijenosa tvari pomoću Chilton-Colburnove analogije<sup>13</sup> koja se također naziva analogija  $j$  faktora. Općenito su  $j$  faktori definirani sljedećim izrazima

$$j_D = Sh Re^{-1} Sc^{-1/3} \quad (10)$$

$$j_H = Nu Re^{-1} Pr^{-1/3} \quad (11)$$

koji također sadrže bezdimenzijske značajke. U slučaju idealne Chilton-Colburnove analogije oba faktora su jednaka  $j_D = j_H$ , pa se koeficijent prijenosa topline,  $h$  može izračunati pomoću izraza (12)

$$h = \rho_f c_{p,f} \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} k_g \quad (12)$$

Vrijednosti koeficijenta prijenosa topline kreću su oko 10<sup>4</sup> J s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>. Potrebno je napomenuti da pri provođenju reakcije u suspenzijskom kotlastom reaktoru međufazni otpor prijenosu topline rijetko utječe na brzinu reakcije. Ako se u suspenzijski reaktor uvodi jedan ili više reaktanata u plinskoj fazi, u obzir se mora uzeti i prijenos reaktanata iz plinske u kapljevitu fazu, a odgovarajući koeficijenti prijenosa mogu se također odrediti pomoću različitih korelacija.<sup>14</sup>

### Kriteriji i eksperimentalne metode

U tablici 2 navedeni su eksperimentalni i teorijski kriteriji za procjenu utjecaja međufaznih gradijenta na osnovi odstupanja brzine reakcije od 5 % s obzirom na brzinu koja bi se dobila pri uvjetima koji vladaju u glavnoj masi fluida. Eksperimentalni kriteriji vrijede samo za nepovratne reakcije jed-

nostavne kinetike koje se zbivaju na zrnu katalizatora u obliku kugle. Kada se reakcija provodi na zrnu katalizatora druge geometrije, tada je potrebno polumjer zrna  $r_K$  zamijeniti omjerom obujam zrna – vanjska površina zrna, odnosno  $V_K/A_K$ .

Tablica 2 – Kriteriji za procjenu utjecaja međufaznih gradijenta

Table 2 – Diagnostic criteria for the absence of interphase transport effects

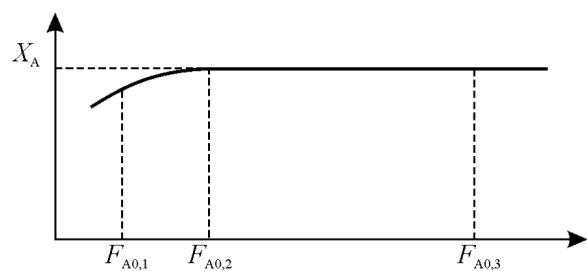
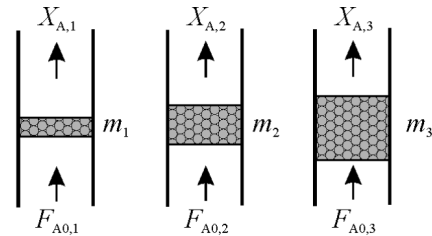
Eksperimentalni kriteriji Experimental criteria	
1. Međufazni prijenos tvari <sup>15</sup> Interphase mass transfer ( $T = \text{konst.}, n = 1$ )	
$\frac{\eta k_{\text{op}}}{k_g a} < 0,1$	(13)
2. Međufazni prijenos tvari <sup>16</sup> Interphase mass transfer ( $T = \text{konst.}, n \neq 1$ )	
$\frac{r_K r_{A,\text{op}}}{k_g c_{A_0}} < \frac{0,15}{n}$	(14)
3. Međufazni prijenos topline <sup>17</sup> Interphase heat transfer ( $c_A = \text{konst.}, n = 1$ )	
$Da = \frac{r_K (-\Delta H) r_{A,\text{op}}}{h T_0} < 0,15 \frac{RT_0}{E_a}$	(15)
Teorijski kriterij Theoretical criteria	
1. Međufazni prijenostvari <sup>18</sup> Interphase mass transfer ( $T = \text{konst.}$ )	
$\frac{r_K r_{A,\text{op}}}{k_g} \frac{ dr(c_A)/dc_A _{c_A=c_{A_0}}}{r_A(c_A)} < 0,15$	(16)

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

Kako se brzina međufaznog prijenosa tvari mijenja s promjenom duljine difuzijskog puta koji ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u reaktoru, potrebno je provesti niz eksperimenata u kojima se prati ovisnost brzine reakcije (ili konverzije) o brzini strujanja oko zrna katalizatora uz iste ostale uvjete reakcije.

Ako se eksperimenti izvode u cijevnom reaktoru, utjecaj međufazne difuzije moguće je ispitati istodobno promjenom molnog protoka i mase katalizatora uz konstantno težinsko vrijeme (eng. weight-time) tako da njihov odnos bude konstantan  $\tau' = m/F_{A_0} = \text{konst.}$ , kako je prikazano na slici 5.

U slučaju da otpor prijenosu tvari kroz film ne utječe na ukupnu brzinu katalitičke reakcije, uz različite protoke dobit će se iste konverzije. Ispod kritičnog protoka, konverzija počinje opadati, što je znak da brzina međufazne difuzije postaje manja od brzine površinske reakcije, pa kao sporiji stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije.



Slika 5 – Provjera utjecaja međufazne difuzije u cijevnom reaktoru

Fig. 5 – Experimental tests to verify the absence of external mass transfer effect in flow reactor

Ako se reakcija provodi u kotlastom ili PKR reaktoru, utjecaj međufazne difuzije moguće je ispitati promjenom brzine okretaja miješalice, a u reaktoru s recirkulacijom promjenom brzine recirkulacije. Ako konverzija ne ovisi o brzini miješanja, odnosno o brzini recirkulacije, ukupna je brzina reakcije određena brzinom reakcije na površini katalizatora. Ispod kritičnog broja okretaja miješalice u kotlastom i PKR reaktoru, odnosno kritične brzine recirkulacije u reaktoru s recirkulacijom, konverzija počinje opadati, što ukazuje na utjecaj međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije.

## Unutarfazni gradijenti

S obzirom da unutrašnjost zrna ima daleko veću površinu od vanjske geometrijske površine, veći dio reakcije odigrava se unutar same čestice. Stoga se reaktanti kreću kroz pore ka unutrašnjosti zrna, a o duljini difuzijskog puta ovisit će djelotvornost katalizatora.

## Kriteriji i eksperimentalne metode

U tablici 3 prikazani su ključni eksperimentalni i teorijski kriteriji koji se rabe za procjenu utjecaja unutarfaznog prijenosa tvari i topline na ukupnu brzinu reakcije.

Treba napomenuti, da navedeni eksperimentalni kriteriji vrijede za nepovratne reakcije jednostavne kinetike, koje se zbivaju na zrnu katalizatora u obliku kugle, kada je  $\eta_u \geq 0,95$ , te kada se utjecaj međufazne difuzije može zanemariti.

T a b l i c a 3 – Kriteriji za procjenu utjecaja unutarfaznih gradijenta

T a b l e 3 – Diagnostic criteria for the absence of intraphase transport effects

Eksperimentalni kriteriji Experimental criteria	
1. Unutarfazni prijenos tvari <sup>19</sup> Intraphase mass transfer ( $T = konst., n = 1$ )	$\frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e c_{A,s}} < 1,0 \quad (17)$
2. Unutarfazni prijenos tvari <sup>20</sup> Intraphase mass transfer ( $T = konst.$ )	$\frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e c_{A,s}} \begin{cases} < 6 & \text{za } n=0 \\ < 0,6 & \text{za } n=1 \\ < 0,3 & \text{za } n=2 \end{cases} \quad (18)$
3. Unutarfazni prijenos tvari <sup>21</sup> Intraphase mass transfer ( $T = konst., n > 0$ )	$\frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e c_{A,s}} < \frac{1}{ n } \quad (19)$
4. Unutarfazni prijenos topline <sup>22</sup> Intraphase heat transfer ( $c_A = konst.$ )	$\frac{d_K^2 (-\Delta H) r_{A,op}}{\lambda_e T_s} < \frac{RT_s}{E_a} \quad (20)$
5. Unutarfazni prijenos tvari i topline <sup>23</sup> Intraphase mass and heat transfer ( $n \neq 0$ )	$\frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e c_{A,s}} < \left  \frac{1}{n - \lambda \beta} \right  \quad (21)$
6. Unutarfazni prijenos tvari i topline <sup>16</sup> Intraphase mass and heat transfer ( $n \approx \gamma \beta$ )	$\frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e c_{A,s}} < 13 \quad (22)$
7. Unutarfazni prijenos tvari i topline <sup>24</sup> Intraphase mass and heat transfer	$\frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e c_{A,s}} e^{(\gamma \beta / 1 + \beta)} < 1 \quad (23)$
Teorijski kriterij Theoretical criteria	
1. Unutarfazni prijenos tvari <sup>21</sup> Intraphase mass transfer ( $T = konst.$ )	$\frac{r_K r_{A,op}}{D_e} \frac{dr(c_A)/dc_A _{c_A=c_{A,s}}}{r_A(c_{A,s})} < 1 \quad (24)$

**Primjer 2.****Određivanje tlaka kod kojeg treba provoditi hidriranje da na ukupnu brzinu procesa ne utječe otpor prijenosu tvari u pore katalizatora**

Hidriranje nezasićenih ugljikovodika u kapljevitom fazi provodi se na zrnu katalizatora promjera  $d_K = 3 \cdot 10^{-3}$  m. Reakcija je približno prvog reda u odnosu na limitirajući reaktant – vodik. Određena je brzina reakcije koja iznosi  $r_{H_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  kmol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Kod tlaka od 101,33 kPa topljivost vodika u ugljikovodiku iznosi  $c_{H_2} = 1 \cdot 10^{-2}$  kmol dm<sup>-3</sup>. Pretpostavljajući da se plin ponaša kao idealan, može se predvidjeti da je topljivost proporcionalna tlaku vodika iznad kapljevite faze. Određeno je da je djelotvorni koeficijent difuzije reaktanta  $D_e = 2 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> i da praktički ne ovisi o koncentraciji pojedinih komponenata smjese budući se radi o kapljevitom sustavu. Prema navedenim podacima treba izračunati tlak pri kojem treba provoditi reakciju hidriranja da bi se spriječio utjecaj otpora prijenosu tvari kroz pore katalizatora.

**Rješenje**

Ukoliko je otpor prijenosu tvari kroz pore katalizatora zanemarivo malen, mora biti udovoljena korelacija prikazana izrazom (17) u tablici 3. U tom je slučaju koncentracija reaktanta oko zrna katalizatora ista kao na vanjskoj površini zrna (nema otpora prijenosu tvari kroz film), tj.

$$c_{Ag} > \frac{r_K^2 r_{A,op}}{D_e}$$

Uvrštavanjem brojčanih vrijednosti u gornji izraz dobiva se koncentracija reaktanta u plinskoj fazi

$$c_{Ag} > \frac{(1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 (1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})}{2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 0,113 \text{ kmol dm}^{-3}$$

Kako je prema ravnotežnim podacima plin-kapljevina konstanta topljivosti vodika

$$H = \frac{p_{H_2}}{c_{H_2}} = \frac{101,33 \text{ kPa}}{1 \cdot 10^{-2} \text{ kmol dm}^{-3}} = 10133 \text{ kPa dm}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

to je tlak pri kojem treba provoditi hidriranje ugljikovodika bez utjecaja otpora prijenosu tvari na brzinu reakcije

$$p_{H_2} = 10133 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \cdot 0,113 \text{ kmol m}^{-3} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ kPa.}$$

**Primjer 3.****Ispitivanje utjecaja unutarfaznog otpora prijenosu tvari i topline na brzinu reakcije**

Katalitičko kreiranje plinskog ulja izučavano je u cijevnom reaktoru s fiksnim slojem katalizatora SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, čiji promjer je iznosio 0,088 cm, a toplinska vodljivost 0,22 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Reakcija je provedena pri 630 °C i atmosferskom tlaku. Srednja molekulska masa reaktanta bila je  $M_R = 255$ , a produkata  $M_P = 70$ . Konverzija je iznosila  $X_A = 25\%$ , a brzina reakcije  $3,86 \cdot 10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Djelotvorni koefici-

jent difuzije određen Wicke-Kallenbachovom metodom bio je  $D_e = 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , a energija aktivacije i reakcijska entalpija iznosile su  $E_a = 167 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $\Delta H = 220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pretpostavljeno je da se temperatura i koncentracija reaktanta unutar zrna katalizatora razlikuje od istih na vanjskoj površini katalizatora.

### Rješenje

Rabeći kriterij dan izrazom (23) u tablici 3, moguće je provjeriti navedene pretpostavke. Na osnovi podataka potrebno je izračunati prosječnu koncentraciju reaktanata.

Iz jednog mola plinskog ulja nastaje  $255/70 = 3,64$  mola produkta.

Iz ulaznih 100 molova kod 25 % konverzije ostaje 75 molova plinskog ulja i  $25 \cdot 3,64 = 91$  mol produkta, što ukupno iznosi 166 molova. Sada se može izračunati prosječna koncentracija reaktanta na vanjskoj površini zrna katalizatora

$$c_{A,s} = \frac{1}{22400} \left( \frac{273}{903} \right) \left( \frac{75}{166} \right) = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

Budući da se radi o neizotermnom zrnu katalizatora potrebno je izračunati dvije nove bezdimenzijske značajke, Praterovu i Arrheniusovu.

$$\beta = \frac{c_{A,s}(-\Delta H)D_e}{\lambda_e T_s} \quad \text{i} \quad \gamma = \frac{E_a}{RT_s}$$

koje iznose

$$\beta = \frac{(6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3})(-2,2 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1})(6,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})}{(2,2 \cdot 10^{-3} \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1})903 \text{ K}} = -0,00041$$

i

$$\gamma = \frac{167 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})903 \text{ K}} = 22,26$$

Uvrštavajući izračunate vrijednosti u izraz (23)

$$\frac{(0,08 \text{ cm})^2 (3,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1})}{(6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})(6 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3})} e^{9,13 \cdot 10^{-3} / 1,00041} = 310$$

Kako je desna strana kriterija mnogo veća od jedinice, može se zaključiti da je ranije navedena pretpostavka o utjecaju otpora prijenosu tvari i topline na ukupnu brzinu procesa ispravna.

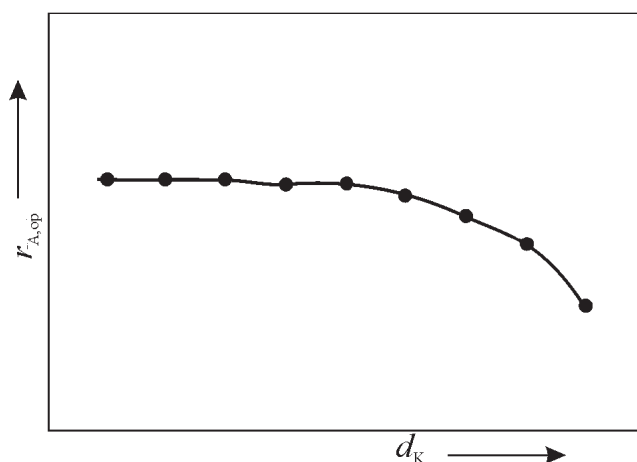
Drugi pristup kojim se ocjenjuje utjecaj difuzije unutar zrna katalizatora je eksperimentalno određivanje značajke djelotvornosti, mjerenjem opažene brzine reakcije te brzine reakcije bez utjecaja unutarfazne difuzije. U slučaju da se otpor difuziji u pore može zanemariti, značajka djelotvornosti je jednaka jedinici. Prema tome za dvije različite veličine zrna katalizatora pri zanemarivom otporu difuziji u pore vrijedi

$$\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} = \frac{\eta_1}{\eta_{u,2}} = \frac{d_{K,1}}{d_{K,2}} = 1 \quad (25)$$

Slijedi da je brzina reakcije neovisna o veličini zrna katalizatora. U slučaju velikog otpora unutarfaznom prijenosu tvari značajka djelotvornosti obrnuto je proporcionalna Thieleovoj značajki, pa za dvije različite veličine zrna katalizatora vrijedi

$$\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} = \frac{\eta_{u,1}}{\eta_{u,2}} = \frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{d_{K,2}}{d_{K,1}} \quad (26)$$

Dakle, brzina reakcije se mijenja obrnuto proporcionalno s veličinom zrna katalizatora.



Slika 6 – Eksperimentalna provjera utjecaja unutarfazne difuzije

Fig. 6 – Experimental test to verify the influence of intraphase diffusion

Možemo zaključiti da uz sve ostale iste reakcijske parametre, brzina reakcije neće ovisiti o veličini zrna katalizatora ako se reakcija provodi u kinetičkom području. U difuzijskom području brzina reakcije će opadati s povećanjem zrna katalizatora budući da je brzina difuzije stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije (slika 6).

### Primjer 4.

#### Određivanje stupnja koji određuje brzinu reakcije

Na osnovi podataka dobivenih u protočnom kotlastom reaktoru (tablica 1) treba izvesti zaključak o najsprijem stupnju koji određuje ukupnu brzinu procesa. Pretpostavlja se da je temperatura unutar zrna katalizatora konstantna i jednaka temperaturi okolnog plina.

Tablica 1

Pokus Exp.	$v, \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$	$T/\text{k}$	$10^2 c_{A,u}/\text{mol dm}^{-3}$	$10^2 c_{A,i}/\text{mol dm}^{-3}$	m/g	$d_K/\text{mm}$	$n_v/\text{min}^{-1}$
1	0,5	617	5	1	10	0,5	200
2	0,2	617	4	1	6	2	400
3	0,8	645	2	1	4	2	400
4	0,9	645	3	1	9	2	200



## Rješenje

Prema navedenim podacima iz matematičkog modela PKR reaktora (4) izraz za brzinu procesa je dan sljedećim izrazom

$$r_A = \frac{v (C_{A,ul} - C_{A,iz})}{m}$$

a vrijednosti za  $r_A$  dane su u tablici 2.

Tablica 2

Pokus Exp.	$10^3 \cdot r_A / \text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$	$d_K / \text{mm}$	$n_r / \text{min}^{-1}$	$T / \text{K}$
1	$\frac{0,5 \cdot (5 - 1) \cdot 10^{-2}}{10} = 2$	0,5	200	617
2	$\frac{0,2 \cdot (4 - 1) \cdot 10^{-2}}{6} = 1$	2	400	617
3	$\frac{0,8 \cdot (2 - 1) \cdot 10^{-2}}{4} = 2$	2	400	645
4	$\frac{0,9 \cdot (3 - 1) \cdot 10^{-2}}{9} = 2$	2	200	645

Iz rezultata pokusa 3 i 4 slijedi da je za zrna katalizatora iste veličine, ukoliko se proces provodi pri različitoj brzini vrtnje miješala ( $T = \text{konst.}$ ) brzina procesa ista. Na osnovi toga može se sa sigurnošću reći da otpor prijenosu tvari kroz film oko zrna katalizatora ne utječe na brzinu procesa, već samo brzina reakcije na površini katalizatora ili unutarfazni prijenos tvari.

Iz rezultata pokusa 1 i 2, brzina reakcije je dva puta manja ako je promjer zrna katalizatora dva puta veći, tj. brzina reakcije je obrnuto proporcionalna veličini zrna katalizatora te se prema zavisnosti prikazanoj izrazom (26) može zaključiti da brzinu procesa određuje prijenos tvari kroz pore katalizatora.

## Reaktorski gradijenti

Kao što je ranije spomenuto, jedan od problema pri radu s integralnim reaktorom je odstupanje od idealnog strujanja koje posebice dolazi do izražaja ako nisu zadovoljeni sljedeći zahtjevi koji vrijede za  $Re > 10$

$$\frac{d_R}{d_K} > 10 \quad (27)$$

$$\frac{L_K}{d_K} > 50 \quad (28)$$

gdje su  $d_R$  i  $L_K$  unutarnji promjer reaktora i duljina katalitičkog sloja, a  $d_K$  promjer zrna katalizatora.

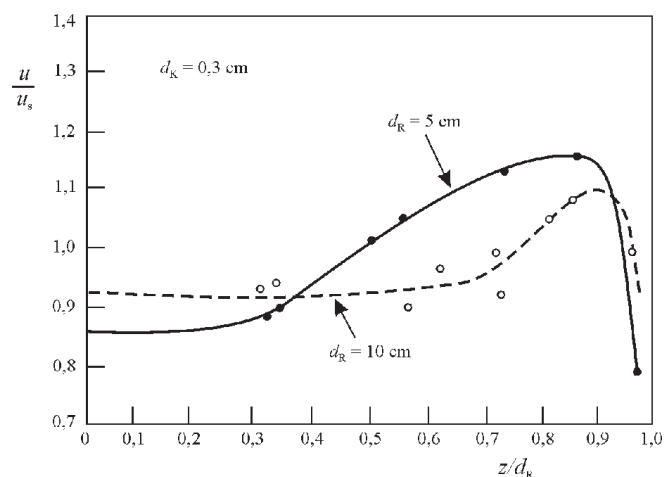
Drugim riječima, ako nije ispunjen zahtjev dan izrazom (27), doći će do radijalne raspodjele protoka u aksijalnom smjeru zbog nejednolike poroznosti katalitičkog sloja kao

posljedice učinka stijenke reaktora. Poroznost katalitičkog sloja do dva zrna katalizatora uz stijenku reaktora vrlo je mala ( $\varepsilon_K = 0,23$ ) i konstantna, a zatim se naglo povećava uz stijenku reaktora. Iz tog razloga i brzina protjecanja fluida na udaljenosti od stijenke reaktora koja je jednaka promjeru zrna katalizatora može biti 100 do 1000 puta veća od brzine u centru katalitičkog sloja. Na slici 7 može se vidjeti da je radijalna raspodjela protoka u aksijalnom smjeru mnogo jednoličnija kod većeg omjera  $d_R/d_K$ .

U slučaju da nije ispunjen zahtjev dan izrazom (28), doći će do aksijalne disperzije tvari kao posljedice molekulske difuzije, turbulencije i konvektivnog miješanja fluida. D. E. Mears<sup>17</sup> navodi sljedeći kriterij

$$\frac{L_K}{d_K} > \frac{20n}{Pe_a} \ln X_A \quad (29)$$

pomoću kojeg se može procijeniti minimalna duljina katalitičkog sloja, da se izbjegne utjecaj aksijalne disperzije tvari na konverziju,  $X_A$ . U izrazu (29)  $n$  je red reakcije, a  $Pe_a$  Pecletova značajka temeljena na duljini katalitičkog sloja.



Slika 7 – Profil linearne brzine plinske faze u aksijalnom smjeru u ovisnosti o  $d_R/d_K$

Fig. 7 – Linear velocity profile of gas phase in axial direction depending on  $d_R/d_K$

Također treba napomenuti da je kod integralnog reaktora moguć problem izotermnog rada, posebice kod veoma egzotermnih reakcija. Pri tom je temperaturni gradijent u radijalnom smjeru mnogo kritičniji od temperaturnog gradijenta u aksijalnom smjeru. Da se ograniči utjecaj ovog otpora do 5 % na opaženu brzinu reakcije treba udovoljiti sljedeći kriterij<sup>17</sup>

$$\left| \frac{E_a}{R T_w} \frac{r_{A,op} (1 - \varepsilon_b) (1 - b) (-\Delta H) d_R^2}{\lambda_{b,e} T_w} \right| \left( \frac{1}{8} + \frac{1}{Bi_{h,w}} \frac{d_K}{d_R} \right) < 0,05 \quad (30)$$

u kojem je  $Bi_{h,w}$  Biotova toplinska značajka dana sljedećim izrazom

$$Bi_{h,w} = \frac{h_w d_K}{\lambda_{b,e}} \quad (31)$$

Temperaturni gradijenti u katalitičkom sloju posebice dolaze do izražaja kod reakcija u plinskoj fazi zbog malog toplinskog kapaciteta plinova koji kod jednog bara iznose od 1 do 5 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Razrjeđenje katalitičkog sloja inertnim materijalom može donekle ublažiti negativan utjecaj temperaturnih gradijenta. Ako je inert dobar vodič topline, kao što je primjerice SiC ( $\lambda = 40 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), moguće je postići nekoliko pozitivnih učinaka

- poboljšana je toplinska vodljivost katalitičkog sloja,
- stvaranje topline je u većem obujmu sloja,
- povećava se površina izmjene topline sa stijenkom reaktora.

Prilikom razrjeđivanja katalitičkog sloja inertom treba biti oprezan jer preveliko razrjeđenje može dovesti do nejednolike raspodjele katalizatora u sloju inerta te zaobilaznje katalizatora od strane reaktanata. Da se to izbjegne, van den Bleek sa suradnicima<sup>26</sup> predlaže sljedeći kriterij koji treba udovoljiti

$$\frac{2,5 b d_K}{(1-b) L_K} = \frac{2,5 b d_K}{L_{K0}} < 0,05 \quad (32)$$

u kojem je  $b$  udjel inertnog materijala, a  $L_K$  i  $L_{K0}$  duljina razrijeđenog i nerazrijeđenog katalitičkog sloja. Općenito, katalizator ne treba razrijediti inertom više od 5 do 10 puta.

Na kraju redoslijed važnosti različitih gradijenta pri provođenju reakcije u eksperimentalnom cijevnom reaktoru je

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

## Popis simbola

### List of symbols

- $a$  – vanjska površina zrna katalizatora, m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>  
– external surface area of catalyst pelet, m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>
- $b$  – udio inertnog materijala u sloju katalizatora, kg  
– fraction inert in catalyst bed, kg
- $Bi_h$  – Biotova značajka topline  $\left( = \frac{h d_K}{\lambda_f} \right)$   
– Biot number of heat  $\left( = \frac{h d_K}{\lambda_f} \right)$
- $c_A, c_B$  – koncentracija tvari A, B, mol dm<sup>-3</sup>  
– concentration of A, B, mol dm<sup>-3</sup>
- $c_p$  – maseni toplinski kapacitet, J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
– mass heat capacity, J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
- $d_K$  – promjer zrna katalizatora, m  
– catalyst particle diameter, m
- $d_m$  – promjer miješala, m  
– diameter of stirrer, m
- $d_R$  – promjer reaktora, m  
– diameter of reactor, m
- $D_e$  – djelotvorni (efektivni) koeficijent difuzije, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>  
– effective diffusion coefficient, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>
- $E_a$  – energija aktivacije, kJ mol<sup>-1</sup>  
– activation energy, kJ mol<sup>-1</sup>
- $F_A, F_B$  – molni protoci tvari A, B, mol s<sup>-1</sup>  
– molar flow rate of A, B, mol s<sup>-1</sup>

- $h$  – koeficijent prijenosa topline, kJ s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>  
– heat transfer coefficient, kJ s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>
- $h_w$  – koeficijent prijenosa topline uz stijenu reaktora, kJ s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>  
– heat transfer coefficient near reactor wall, kJ s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>
- $\Delta H_r$  – reakcijska entalpija (toplina reakcije), kJ mol<sup>-1</sup>  
– heat of reaction, kJ mol<sup>-1</sup>
- $j_D$  – j-faktor za prijenos tvari  
– j-factor for mass transfer
- $j_H$  – j-faktor za prijenos topline  
– j-factor for heat transfer
- $k$  – konstanta brzine reakcije, dimenzija ovisi o stehiometriji reakcije  
– reaction rate constant, dimension dependent on reaction stoichiometry
- $k_g$  – koeficijent prijenosa tvari, m s<sup>-1</sup>  
– mass transfer coefficient, m s<sup>-1</sup>
- $L_K$  – duljina katalitičkog sloja, m  
– catalyst bed length, m
- $m$  – masa katalizatora, kg  
– catalyst mass, kg
- $n$  – red reakcije  
– order of reaction
- $n_v$  – brzina vrtnje miješala, s<sup>-1</sup>  
– stirrer speed, s<sup>-1</sup>
- $Nu$  – Nusseltova značajka  $\left( = \frac{h d_p}{\lambda_f} \right)$   
– Nusselt number  $\left( = \frac{h d_p}{\lambda_f} \right)$
- $O_R$  – omjer recirkulacije  
– recycle ratio
- $Pr$  – Prandtlova značajka  $\left( = \frac{c_{p,f} \mu_f}{\lambda_f} \right)$   
– Prandtl number  $\left( = \frac{c_{p,f} \mu_f}{\lambda_f} \right)$
- $r_A$  – brzina reakcije, mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>  
– reaction rate, mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>
- $r_K$  – polumjer zrna katalizatora, m  
– catalyst particle radius, m
- $R$  – opća plinska konstanta, 8,314 kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ili 0,08314 m<sup>3</sup> bar kmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>  
– universal gas constant, 8,314 kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ili 0,08314 m<sup>3</sup> bar kmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>
- $Re$  – Reynoldsova značajka  $\left( = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f} \right)$   
– Reynolds number  $\left( = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f} \right)$
- $S_K$  – vanjska površina zrna katalizatora, m<sup>2</sup>  
– external surface area of catalyst particle, m<sup>2</sup>
- $Sh$  – Sherwoodova značajka  $\left( = \frac{k_{g,f} d_p}{D} \right)$   
– Sherwood number  $\left( = \frac{k_{g,f} d_p}{D} \right)$
- $Sc$  – Schmidtova značajka  $\left( = \frac{\mu_f}{\rho_f D} \right)$   
– Schmidt number  $\left( = \frac{\mu_f}{\rho_f D} \right)$

$t$	– vrijeme, s – time, s
$T$	– temperatura, K – temperature, K
$T_w$	– temperatura stjenke reaktora, K – temperature of reactor wall, K
$u$	– linearna brzina, $\text{m s}^{-1}$ – linear velocity, $\text{m s}^{-1}$
$v$	– volumna brzina, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ – volumetric flow rate, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$V_K$	– volumen zrna katalizatora, $\text{m}^3$ – volume of catalyst, $\text{m}^3$
$V_L$	– volumen kapljevine u reaktoru, $\text{m}^3$ – liquid volume in reactor, $\text{m}^3$
$X_A$	– konverzija reaktanta A – conversion of reactant A

### Grčka slova

$\beta$	– Praterova značajka – Prater number
$\varepsilon$	– poroznost katalizatora – porosity of catalyst
$\varepsilon_b$	– poroznost katalitičkog sloja – porosity of catalyst bed
$\phi$	– Thieleova značajka – Thiele number
$\gamma$	– Arrheniusova značajka – Arrhenius number
$\eta_u$	– unutarfazna značajka djelotvornosti – internal effectiveness factor
$\lambda_e$	– prosječna toplinska vodljivost, $\text{kJ s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ – average thermal conductivity, $\text{kJ s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\mu_f$	– dinamička viskoznost fluida, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ili $\text{m Pa s}$ – dynamic viscosity of fluid, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ or $\text{m Pa s}$
$\rho_f$	– gustoća fluida, $\text{kg m}^{-3}$ – density of fluid, $\text{kg m}^{-3}$
$\tau'$	– težinsko vrijeme, $\text{kg s mol}^{-1}$ – weight time, $\text{kg s mol}^{-1}$

### Indeksi

a	– aksijalni smjer – axial direction
f	– fluid – fluid
g	– u plinskoj fazi – in a gas phase
iz	– izlaz – outlet
o	– ulazno ili početno stanje – entering or initial condition
op	– opaženo – observed
s	– na površini – at surface

ul	– ulaz – inlet
w	– na stjenci reaktora – at reactor wall

### Literatura

#### References

1. K. S. W. Sing, J. Roquerol, Characterization of Solid Catalyst, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Vol. 2, J. Wiley, Weinheim, 1999., str. 427.
2. G. Bergert, Structure and Morphology, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Vol. 2, J. Wiley, Weinheim, 1999., str. 464.
3. J. F. Le Page, Mechanical Properties, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Vol. 2, J. Wiley, Weinheim, 1999., str. 589.
4. J. F. Le Page, Morphological Characteristics, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Vol. 2, J. Wiley, Weinheim, 1999., str. 582.
5. R. J. Berger, E. H. Stitt, G. B. Marin, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Cattech* **5** (2001) 30.
6. F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Kinetics and Transport Processes, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Vol. 3, J. Wiley, Weinheim, 1999., str. 1189.
7. F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Laboratory Reactors, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Vol. 3, J. Wiley, Weinheim, 1999., str. 1359.
8. F. Kapteijn, G. B. Marin, J. A. Moulijn, Catalytic Reaction Engineering, in Catalysis: An Integrated Approach, Eds. R. A. van Santen, P. W. N. M van Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Everill, Elsevier, Amsterdam, 2000., str. 375.
9. F. E. Ford, D. D. Perlmutter, *Chem. Eng. Prog.* **58** (1962) 45.
10. C. O. Bennett, M. B. Cutlip, C. C. Yang, *Chem. Eng. Sci.* **27** (1972) 2255.
11. J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem.* **56** (1964) 39.
12. Y. Sano, N. Yamaguchi, T. Adachi, *J. Chem. Eng. Jpn.* **7** (1974) 255.
13. T. H. Chilton, A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.* **26** (1934) 183.
14. G. Baldi, Hydrodynamics and Gas Liquid Mass Transfer in Stirred Slurry Reactors, in Multiphase Chemical Reactors, Theory, Design, Scale-up, Eds. A. Gianetto, P. L. Silveston, Springer-Verlag, Berlin, 1986, str. 465.
15. J. J. Carberry, *A.I.Ch.E. J.* **7** (1961) 350.
16. D. E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel.* **10** (1971) 541.
17. D. E. Mears, *J. Catal.* **20** (1971) 127.
18. R. R. Hudgins, *Can. J. Chem. Eng.* **50** (1972) 427.
19. P. B. Weisz, C. D. Prater, *Advan. Catal.* **6** (1954) 143.
20. P. B. Weisz, *Z. Phys. Chem.* **11** (1957) 1.
21. R. R. Hudgins, *Chem. Eng. Sci.* **23** (1968) 23, 93.
22. J. B. Anderson, *Chem. Eng. Sci.* **18** (1963) 147.
23. H. Kubota, Y. Yamanaka, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2** (1969) 238.
24. P. B. Weisz, J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.* **17** (1962) 265.
25. K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.* **22** (1967) 525.
26. C. M. van den Bleek, K. van der Wiele, P. J. van den Berg, *Chem. Eng. Sci.* **24** (1969) 681.

## SUMMARY

### Experimental Methods for Catalyst Testing

*S. Zrnčević*

Catalysis plays a critical role in virtually every industry. Often it is the key to making an entirely new technology or breathing new life into otherwise, mature technology. In addition to continued needs for productivity improvements, efficient use of energy and raw materials, minimal impact on the environment, and heightened industrial safety add a new aspect to the importance of catalytic innovation.

In the development of catalysts various stages can be distinguished. This development process covers the whole range from the new idea for a process or catalyst via the catalyst preparation, catalyst screening, establishing reaction networks, kinetic studies, and life tests to scale up on pilot plant level, before a new or modified process is introduced.

The first step in the engineering of a newly discovered catalyst is to quantify the phenomena that govern its performance. These fall into two broad categories: transport phenomena (i. e. heat, mass, and momentum transfer) and reaction kinetics.

The paper presents correlations that describe these phenomena, along with guidance for obtaining, from experimental data, the values for the constants in the correlating equations. Various types of laboratory reactors for catalyst testing, in order to obtain the relevant information with regard to intrinsic activity, selectivity, deactivation, is also described.

*University of Zagreb,  
Faculty of Chemical Engineering  
and Technology, Zagreb, Croatia*

*Received October 28, 2005  
Accepted May 12, 2006*