

- Η **απενεργοποίηση των καταλυτών** προσθέτει ένα ακόμη επίπεδο πολυπλοκότητας στον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων και στον προσδιορισμό του μηχανισμού. Θα πρέπει να γίνουν τροποποιήσεις στον σχεδιασμό των καταλυτικών αντιδραστήρων εξαιτίας της **φθοράς του καταλύτη**.
- Οι αλλαγές αυτές γίνονται συνήθως με την ποσοτικοποίηση της **ενεργότητας του καταλύτη  $\alpha(t)$** . Κατά τη μελέτη αντιδράσεων με απενεργοποιημένους καταλύτες, διαχωρίζουμε τις αντιδράσεις σε δύο κατηγορίες:
  - **Διαχωριζόμενη κινητική:  $-r'_A = \alpha(\text{παρελθόν}) \times -r'_A(\text{καινούργιος καταλύτης})$** 
    - Όταν η κινητική και η ενεργότητα διαχωρίζονται είναι δυνατή η ανεξάρτητη μελέτη της απενεργοποίησης του καταλύτη και της κινητικής της αντίδρασης.
  - **Μη διαχωριζόμενη κινητική:  $-r'_A = -r'_A(\text{παρελθόν, καινούργιος καταλύτης})$** 
    - Όταν η κινητική και η ενεργότητα δεν διαχωρίζονται θεωρείται η ύπαρξη μη ιδανικής καταλυτικής επιφάνειας και η περιγραφή της απενεργοποίησης γίνεται με μηχανισμό αποτελούμενο από αρκετά στοιχειώδη στάδια.

- ❖ Θα μελετήσουμε μόνο τη διαχωριζόμενη κινητική και θα ορίσουμε την **ενεργότητα του καταλύτη** τη χρονική στιγμή  $t$ ,  $\alpha(t)$ , ως τον λόγο του ρυθμού της αντίδρασης με καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε για χρόνο  $t$  προς τον ρυθμό της αντίδρασης με φρέσκο καταλύτη ( $t = 0$ ):

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)}$$

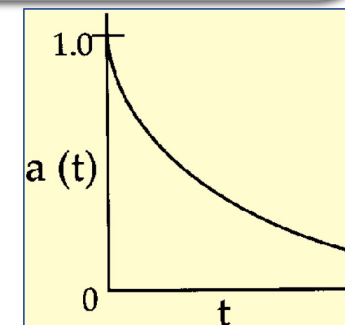
## 5. Απενεργοποίηση Καταλύτη

• Εξαιτίας της **απενεργοποίησης** του καταλύτη, η ενεργότητα του ελαττώνεται με τον χρόνο.

• Ο **ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A** στον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε για χρόνο  $t$  είναι:

$$-r'_A = a(t)k(T) \text{fn}(C_A, C_B, \dots, C_P)$$

όπου:  $a(t)$ : καταλυτική ενεργότητα, εξαρτημένη από τον χρόνο  
 $k(T)$ : κινητική σταθερά αντίδρασης, εξαρτημένη από τη θερμοκρασία  
 $C_i$ : συγκέντρωση αντιδρώντων, προϊόντων ή προσμίξεων



• Ο **ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη  $r_d$**  μπορεί να εκφραστεί με μία ανάλογη κινητική εξίσωση:

$$r_d = - \frac{da}{dt} = p[a(t)]k_d(T)h(C_A, C_B, \dots, C_P)$$

όπου:  $p[a(t)]$ : κάποια έκφραση της ενεργότητας  
 $k_d(T)$ : κινητική σταθερά απενεργοποίησης  
 $h(C_i)$ : εξάρτηση της  $r_d$  από τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών

Η σχέση  $p[a(t)]$  μπορεί να πάρει διάφορες μορφές, ανάλογα με το σύστημα, την αιτία ή τον μηχανισμό απενεργοποίησης:

- Για απενεργοποίηση 1<sup>ης</sup> τάξης:  $p(\alpha) = \alpha$
- Για απενεργοποίηση 2<sup>ης</sup> τάξης:  $p(\alpha) = \alpha^2$

Για τις περιπτώσεις που θα μελετήσουμε  $h = 1$  ή  $h = C_i$ .

## 5. Απενεργοποίηση Καταλύτη

- Μία άλλη (σημαντική) γενική μορφή του **ρυθμού απενεργοποίησης του καταλύτη** (μείωση της ενεργότητας/δραστηκότητας ως προς τον χρόνο) είναι:

$$-\frac{d\alpha(t)}{dt} = k_d \cdot \alpha(t)^n \cdot C_i^m$$

- όπου:
- $k_d$ : κινητική σταθερά απενεργοποίησης εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία
  - $\alpha(t)^n$ : n-οστής τάξης κινητική εξάρτηση του ρυθμού απενεργοποίησης από την παρούσα ενεργότητα
  - $C_i^m$ : m-οστής τάξης κινητική εξάρτηση του ρυθμού απενεργοποίησης από τη συγκέντρωση κάποιου συστατικού, π.χ. του αντιδρώντος, του προϊόντος, του άνθρακα, κάποιας αδρανούς ουσίας που δρα σαν δηλητήριο, κ.ά.

- ❖ Η παραπάνω διαφορική εξίσωση για  $m = 0$  (μηδενικής τάξης ως προς τη συγκέντρωση) γίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του συστατικού που δηλητηριάζει τον καταλύτη και μπορεί να λυθεί αυτόνομα (συνήθως αναλυτικά) και ανεξάρτητα από τη σχεδιαστική εξίσωση.
- ❖ Με γνωστή την τάξη της κινητικής ως προς την ενεργότητα (π.χ. για  $n = 1/2, 1, 2$ , κλπ.) η (αναλυτική) λύση της διαφορικής εξίσωσης θα μας δώσει μία αλγεβρική λύση που περιγράφει την εξάρτηση της ενεργότητας από τον χρόνο:  $\alpha = f(t)$ .
- ❖ Χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\alpha = f(t)$  μπορούμε:
  - Να υπολογίσουμε την ενεργότητα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή  $t$ .
  - Να προσδιορίσουμε τον **χρόνο πλήρους απενεργοποίησης του καταλύτη**, δηλαδή για  $\alpha = 0$ . Σε περιπτώσεις αντιδραστήρων μη μόνιμης κατάστασης, ο χρόνος αυτός θα ισούται με τον **χρόνο λειτουργίας του αντιδραστήρα**. Έτσι, έχουμε ένα τρόπο υπολογισμού του  $t_{\max}$  που θα χρησιμοποιηθεί για την ολοκλήρωση της σχεδιαστικής εξίσωσης, εάν αυτός δεν δίνεται ή δεν μπορεί να υπολογιστεί από αλλού.

## Είδη καταλυτικής απενεργοποίησης: Απενεργοποίηση με πυροσυσσώματωση (θερμική γήρανση)

- Είναι η απώλεια της καταλυτικής ενεργότητας λόγω της **μειούμενης ενεργής επιφάνειας**, αποτέλεσμα της παρατεταμένης χρήσης του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες (συσσώματωση κρυστάλλων, κρυσταλλική ανάπτυξης μετάλλων, αναδιάταξη ή κλείσιμο πόρων, κλπ.).
- Από τους ευρύτερους **νόμους απενεργοποίησης** είναι ο νόμος 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς την υφιστάμενη ενεργότητα:

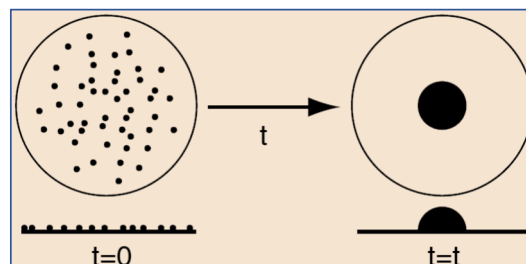
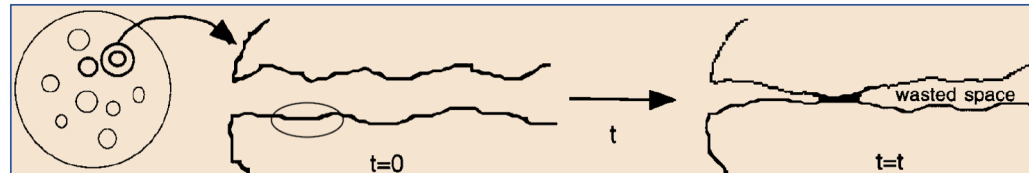
$$r_d = k_d a^2 = - \frac{da}{dt}$$

$$a = \frac{1}{t = 0}$$

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t}$$

- Το **μέγεθος πυροσυσσώματωσης** υπολογίζεται συνήθως ως προς το εμβαδό της ενεργής επιφάνειας:  $S_a = \frac{S_{a0}}{1 + k_d t}$

- Η **σταθερά απενεργοποίησης** με πυροσυσσώματωση ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius:  $k_d = k_d(T_0) \exp \left[ \frac{E_d}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$



Η πυροσυσσώματωση είναι συνήθως αμελητέα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του 40% του σημείου τήξης του στερεού καταλύτη.

- ❖ Για την ανάλυση των αντιδραστήρων θα προσθέσουμε ένα στάδιο στην ανάλυση: **την κινητική εξίσωση της απενεργοποίησης του καταλύτη.**

## Παράδειγμα 10.3

- ❖ Η αντίδραση ισομερίωσης 1<sup>ης</sup> τάξης  $A \rightarrow B$  λαμβάνει χώρα **ισοθερμοκρασιακά** σε **καταλυτικό ασυνεχή** αντιδραστήρα. Ο καταλύτης απενεργοποιείται λόγω **θερμικής διάσπασης**.
- Να εξάγετε μία **εξίσωση** για τη **μετατροπή** συναρτήσει του **χρόνου**.

## Είδη καταλυτικής απενεργοποίησης: Απενεργοποίηση με εναπόθεση άνθρακα ή φράξιμο των πόρων

Είναι συνηθισμένη σε αντιδράσεις υδρογονανθράκων. Προκύπτει από την **απόθεση ανθρακούχου υλικού (κωκ)** στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η **ποσότητα του κωκ** στην επιφάνεια του καταλύτη μετά από χρόνο t υπακούει στην εμπειρική σχέση:

$$C_C = At^n$$

όπου:  $C_C$  η συγκέντρωση του άνθρακα στην επιφάνεια ( $\text{g/m}^2$ ) και  $n$  και  $A$  παράμετροι επίστρωσης (συναρτήσεις του ρυθμού τροφοδοσίας).

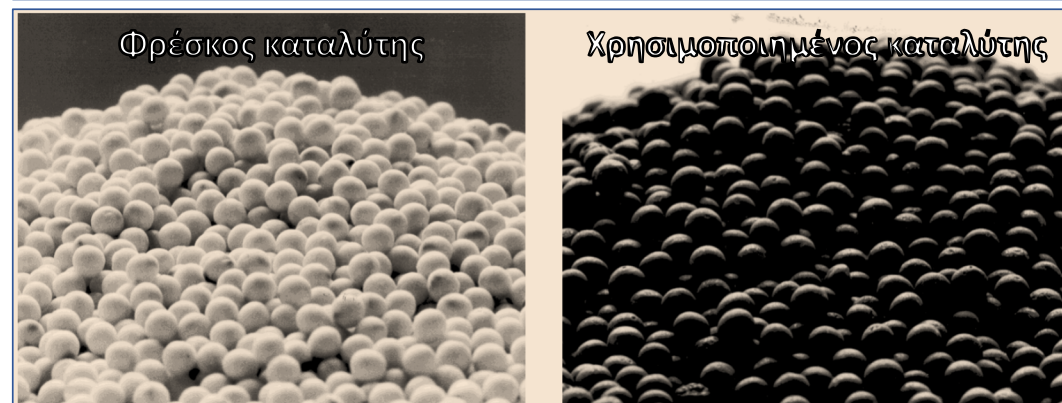
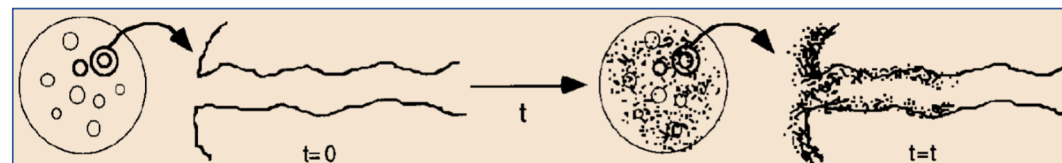
Έχουν παρατηρηθεί διαφορετικές σχέσεις μεταξύ της **ενεργότητας** και της **ποσότητας του κωκ** στην επιφάνεια:

$$a = \frac{1}{k_{Ck} C_C^p + 1}$$

$$a = \frac{1}{k_{Ck} A^p t^{mp} + 1} = \frac{1}{1 + k' t^m}$$

$$a = e^{-\alpha_1 C_C}$$

$$a = \frac{1}{1 + \alpha_2 C_C}$$



Π.χ. για την πυρόλυση του φυσικού αερίου στους 750 °F πάνω από συνθετικό καταλύτη είναι:

$$\% \text{ coke} = 0.47 \sqrt{t(\text{min})} \quad a = \frac{1}{1 + 7.6 t^{1/2}} \quad t(\text{sec})$$

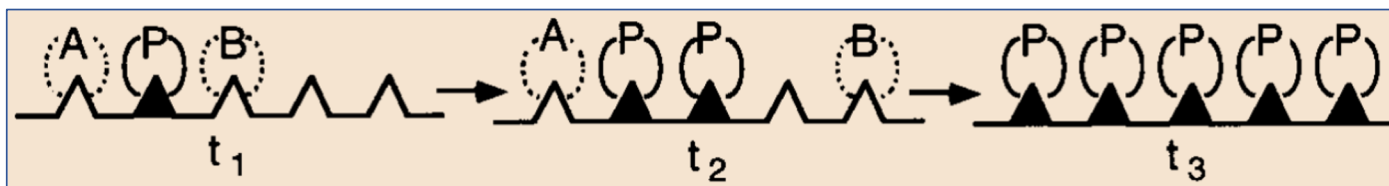
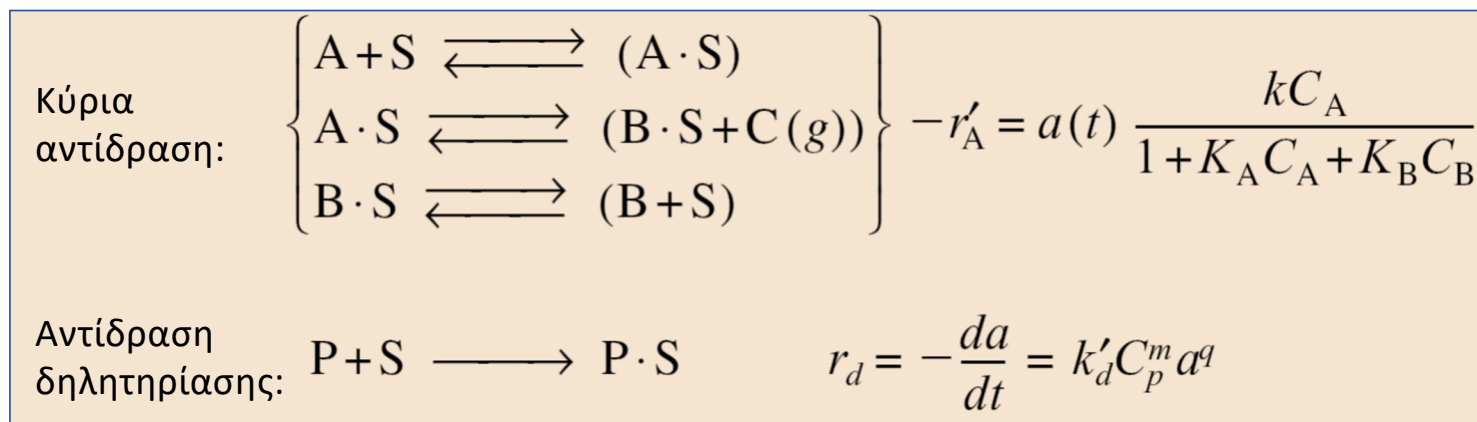
Όταν είναι δυνατό, η εναπόθεση άνθρακα μπορεί να ελαττωθεί σε αυξημένες πιέσεις και με  $\text{H}_2$ . Καταλύτες απενεργοποιημένοι λόγω εναπόθεσης άνθρακα μπορούν να αναγεννηθούν με καύση του C.

## Είδη καταλυτικής απενεργοποίησης: Απενεργοποίηση με δηλητηρίαση

- Γίνεται όταν τα **μόρια-δηλητήρια χημειοροφώνται** μη αντιστρεπτά σε ενεργά κέντρα, ελαττώνοντας τον αριθμό των κέντρων που είναι διαθέσιμα για την κύρια αντίδραση. Το **δηλητηριώδες μόριο P** μπορεί να είναι αντιδρών και/ή προϊόν της κύριας αντίδρασης, ή μπορεί να είναι κάποια πρόσμιξη του ρεύματος τροφοδοσίας.

### Δηλητήριο στην τροφοδοσία

- Στην περίπτωση **πρόσμιξης P** στο ρεύμα τροφοδοσίας, όπως στον παρακάτω μηχανισμό, ο **αριθμός των επιφανειακών κέντρων** θα μεταβάλλονταν με τον χρόνο.



## Είδη καταλυτικής απενεργοποίησης: Απενεργοποίηση με δηλητηρίαση

### Δηλητήριο στην τροφοδοσία (συνέχεια)

- Αν υποθέσουμε ότι ο **ρυθμός μετάβασης** του δηλητηρίου από το αέριο ρεύμα των αντιδρώντων προς τα ενεργά κέντρα είναι ανάλογος του αριθμού των μη δηλητηριασμένων κέντρων:

όπου:  $C_{P.S}$  η συγκέντρωση των δηλητηριασμένων κέντρων,  $C_{t0}$  ο συνολικός αριθμός κέντρων που είναι αρχικά διαθέσιμα και  $C_P$  η συγκέντρωση του δηλητηρίου στην αέρια φάση.

- Ο ρυθμός αυτός ισούται επίσης και με τον **ρυθμό μείωσης των ενεργών κέντρων**  $C_t$ :

- Αν  $f$  είναι το **κλάσμα των δηλητηριασμένων κέντρων** και διαιρέσουμε με  $C_{t0}$ :

- Το **κλάσμα των κέντρων** που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση  $(1 - f)$  είναι ουσιαστικά η **ενεργότητα**  $\alpha(t)$ :

$$r_{P.S} = k_d(C_{t0} - C_{P.S})C_P$$

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{dC_{P.S}}{dt} = r_{P.S} = k_d(C_{t0} - C_{P.S})C_P$$

$$\frac{df}{dt} = k_d(1 - f)C_P$$

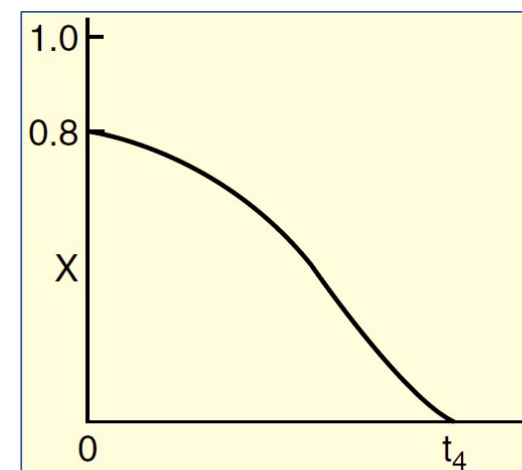
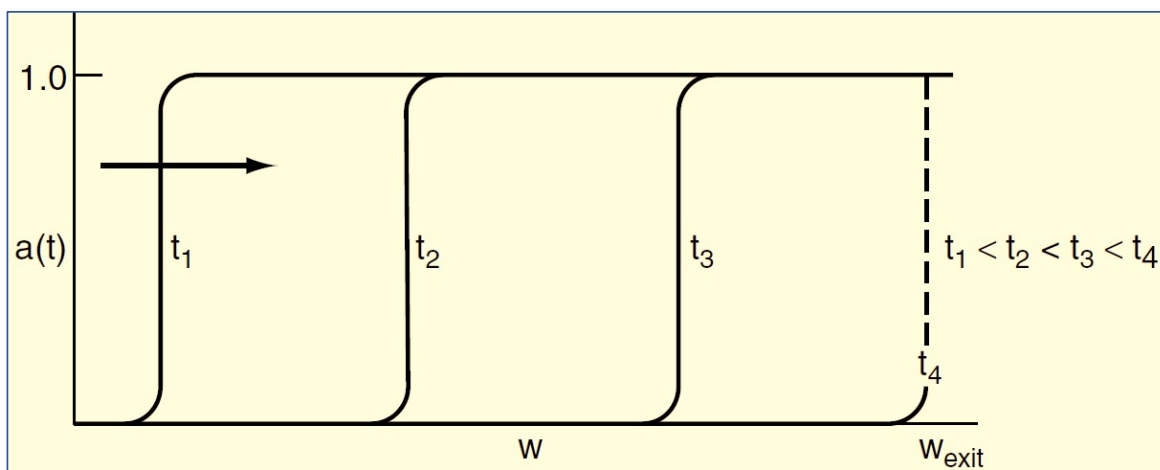
$$-\frac{da}{dt} = a(t)k_dC_P$$



## Είδη καταλυτικής απενεργοποίησης: Απενεργοποίηση με δηλητηρίαση

### Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

- Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης η διαδικασία απενεργοποίησης μπορεί να προχωρήσει μέσω της σταθερής κλίνης σαν **μέτωπο κύματος**.
- Κατά την έναρξη, μόνο τα ενεργά κέντρα που βρίσκονται **κοντά στην είσοδο** του αντιδραστήρα απενεργοποιούνται όσο το δηλητήριο (το οποίο είναι συνήθως παρόν σε ελάχιστες ποσότητες) απομακρύνεται από την αέρια φάση με προσρόφηση. Συνεπώς, τα καταλυτικά κέντρα σε μεγαλύτερη απόσταση στον αντιδραστήρα αρχικά δεν θα επηρεαστούν.
- Ωστόσο, με το πέρασμα του χρόνου, τα κέντρα κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα γίνονται **κορεσμένα** και το δηλητήριο πρέπει να διανύσει μεγαλύτερη απόσταση πριν προσροφηθεί (απομακρυνθεί) από την αέρια φάση και προσκολληθεί σε ένα κέντρο απενεργοποιώντας το.



Είδη καταλυτικής απενεργοποίησης: Απενεργοποίηση με δηλητηρίαση

Δηλητηρίαση είτε από τα αντιδρώντα είτε από τα προϊόντα

- Όταν το κύριο **αντιδρών** δρα επίσης ως δηλητήριο:

	Κύρια αντίδραση:	$A + S \longrightarrow B + S$	$-r'_A = k_A C_A^n$
	Αντίδραση δηλητηρίασης:	$A + S \longrightarrow A \cdot S$	$r_d = k'_d C_A^m a^q$
- Παρόμοιοι νόμοι ταχύτητας μπορούν να γραφούν για την περίπτωση στην οποία το προϊόν B δρα ως δηλητήριο.

Ένα παράδειγμα είναι η αντίδραση μεταξύ CO και H<sub>2</sub> σε καταλύτη ρουθίνιο προς σχηματισμό μεθανίου.

$$-r_{CO} = ka(t)C_{CO}$$

$$-\frac{da}{dt} = r_d = k'_d a(t) C_{CO}$$

- Για **διαχωριζόμενη κινητική απενεργοποίησης 1<sup>ης</sup> τάξης** με δηλητήριο σταθερής συγκέντρωσης C<sub>P0</sub> και χωρίς χωρικές μεταβολές:

$$-\frac{da}{dt} = r_d = k'_d C_{P_0}^n a^n(t) = k_d a^n$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d a$$

$$a = e^{-k_d t}$$

- ❖ Η αντίδραση πυρόλυσης **αέριας** φάσης Gas Oil (g) → Προϊόντα (g) ( $A \rightarrow B + C$ ) πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα **CSTR ρευστοστερεάς κλίνης**.
- ❖ Το ρεύμα τροφοδοσίας αποτελείται από **80%** πολύπλοκους υδρογονάνθρακες και **20%** αδρανή. Το **A** περιέχει θειούχες ενώσεις, οι οποίες **δηλητηριάζουν τον καταλύτη**.
- ❖ Υποθέτουμε ότι η **αντίδραση** πυρόλυσης είναι **1<sup>ης</sup> τάξης** ως προς τη συγκέντρωση του A. Ο **ρυθμός απενεργοποίησης** του καταλύτη είναι **1<sup>ης</sup> τάξης** ως προς την παρούσα ενεργότητα και **1<sup>ης</sup> τάξης** ως προς τη συγκέντρωση του αντιδρώντος.
- Υποθέτοντας ότι η κλίνη μπορεί να προσεγγιστεί ως ένας CSTR, προσδιορίστε τη **συγκέντρωση του αντιδρώντος**, την **ενεργότητα** και τη **μετατροπή** συναρτήσει του χρόνου, μέχρι χρόνο **0,5 hr**.
- ❖ Ο **ογκομετρικός ρυθμός τροφοδοσίας** προς τον αντιδραστήρα είναι **5000 m<sup>3</sup>/hr**. Στον αντιδραστήρα υπάρχουν **50000 kg καταλύτη** και η **φαινόμενη πυκνότητα** της κλίνης είναι **500 kg/m<sup>3</sup>**.
- ❖ Πρόσθετες πληροφορίες:  
 $C_{A0} = 0,8 \text{ mol/dm}^3$                        $k = \rho_B \cdot k' = 45 \text{ hr}^{-1}$   
 $C_{T0} = 1 \text{ mol/dm}^3$                           $k_d = 9 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{hr})$

## Παράδειγμα 10.4 (2/2)

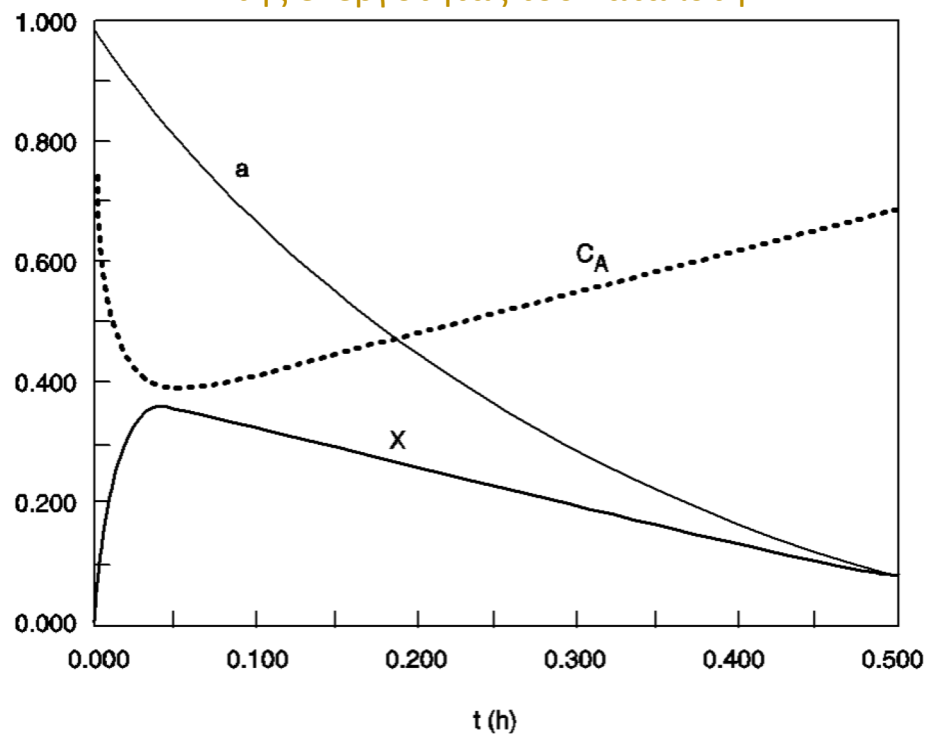
$$[I] \frac{dC_A}{dt} = 40 - \left( \frac{90}{1 + C_A} + 45 \cdot \alpha \right) \cdot C_A$$

$$t = 0 \rightarrow C_A = C_{A0} = 0,8 \text{ mol/m}^3$$

$$[II] \frac{d\alpha}{dt} = -9 \cdot \alpha \cdot C_A$$

$$t = 0 \rightarrow \alpha = 1$$

Δυναμική μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος, του βαθμού μετατροπής και της ενεργότητας του καταλύτη.



## Χειρισμός συστημάτων με απενεργοποιημένους καταλύτες Αργή απενεργοποίηση: Καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου

- Σε αυτά τα συστήματα συνεχούς ροής, στόχος είναι η **μετατροπή** να παραμένει σταθερή. Μία μέθοδος που εφαρμόζεται όταν απενεργοποιείται ο καταλύτης σε **σταθερή ή ρευστοστερεά κλίση** είναι η αύξηση της θερμοκρασίας της τροφοδοσίας.
- Η **αύξηση της θερμοκρασίας** τροφοδοσίας γίνεται με τρόπο ώστε ο **ρυθμός** της αντίδρασης να παραμένει σταθερός με τον χρόνο:

$$-r'_A(t=0, T_0) = -r'_A(t, T) = a(t, T)[-r'_A(t=0, T)]$$

- Για αντίδραση **1<sup>ης</sup> τάξης**:

$$k(T_0)C_A = a(t, T)k(T)C_A$$

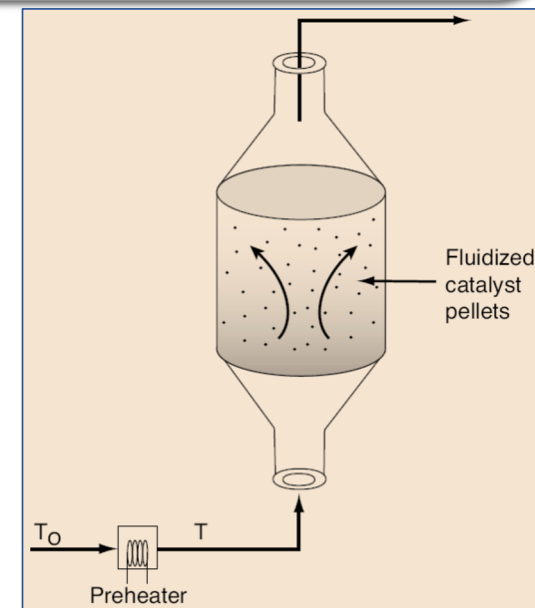
**Παραδοχή**

- Αγνοούμε μεταβολές στη συγκέντρωση, οπότε το γινόμενο της **ενεργότητας**  $a$  και της **σταθεράς**  $k$  παραμένει σταθερό και ισούται με τη σταθερά  $k_0$  τη χρονική στιγμή  $t = 0$  και σε θερμοκρασία  $T_0$ :

$$k(T)a(t, T) = k_0$$

- Χρησιμοποιώντας την **εξίσωση Arrhenius**:

$$k_0 e^{(E_A/R)(1/T_0 - 1/T)} a = k_0$$



Σκοπός είναι να βρούμε πως πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία με τον χρόνο (καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου), ώστε η μετατροπή να παραμείνει σταθερή.

## Χειρισμός συστημάτων με απενεργοποιημένους καταλύτες Αργή απενεργοποίηση: Καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου (συνέχεια)

- Η εξίσωση απενεργοποίησης με τη μορφή Arrhenius:  $-\frac{da}{dt} = k_{d0} e^{(E_d/R)(1/T_0 - 1/T)} a^n$   
όπου:  $k_{d0}$ : σταθερά απενεργοποίησης σε  $T_0$ ,  $\text{sec}^{-1}$   
 $E_A$ : ενέργεια ενεργοποίησης της κύριας αντίδρασης (π.χ.  $A \rightarrow B$ ),  $\text{kJ/mol}$   
 $E_d$ : ενέργεια ενεργοποίησης της απενεργοποίησης του καταλύτη,  $\text{kJ/mol}$

συνέχεια  $k_0 e^{(E_A/R)(1/T_0 - 1/T)} a = k_0$

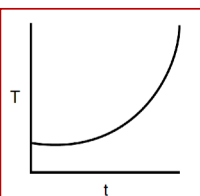
$$\frac{1}{T} = \frac{R}{E_A} \ln a + \frac{1}{T_0}$$

$$-\frac{da}{dt} = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{E_A} \ln a\right) a^n = k_{d0} a^{(n - E_d/E_A)}$$

- Ολοκληρώνοντας για  $a = 1$  σε  $t = 0$  και  $n \neq 1 + E_d/E_A$ :

$$t = \frac{1 - a^{1 - n + E_d/E_A}}{k_{d0} (1 - n + E_d/E_A)}$$

συνέχεια  $k_0 e^{(E_A/R)(1/T_0 - 1/T)} a = k_0$



### Εξίσωση Krishnaswammy-Kittrell

$$t = \frac{1 - \exp\left[\frac{E_A - nE_A + E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]}{k_{d0} (1 - n + E_d/E_A)}$$

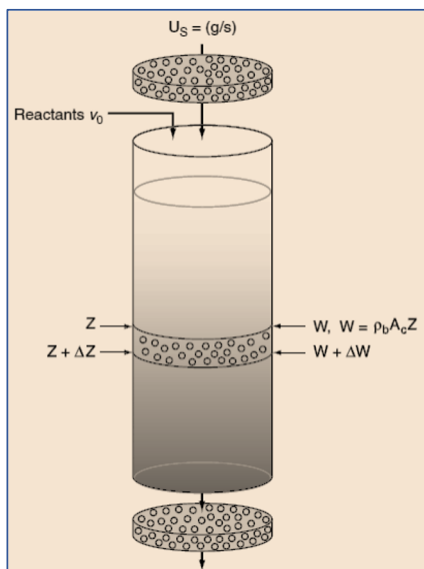
Η εξίσωση δείχνει τον τρόπο αύξησης της θερμοκρασίας του καταλυτικού αντιδραστήρα με τον χρόνο, ώστε ο ρυθμός της αντίδρασης να παραμένει σταθερός.

1<sup>ης</sup> τάξης  
απενεργοποίηση

$$t = \frac{E_A}{k_{d0} E_d} [1 - e^{(E_d/R)(1/T - 1/T_0)}]$$

## Χειρισμός συστημάτων με απενεργοποιημένους καταλύτες Μέτρια απενεργοποίηση: Αντιδραστήρες κινούμενης κλίνης

- Τα συστήματα **σημαντικής (μέτριας και ταχείας) απενεργοποίησης** καταλύτη απαιτούν τη συνεχή αναγέννηση και/ή αντικατάσταση του καταλύτη.
- Αν οι **ταχύτητες** τροφοδοσίας του καταλύτη και των αντιδρώντων δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο, ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε **μόνιμη κατάσταση**.

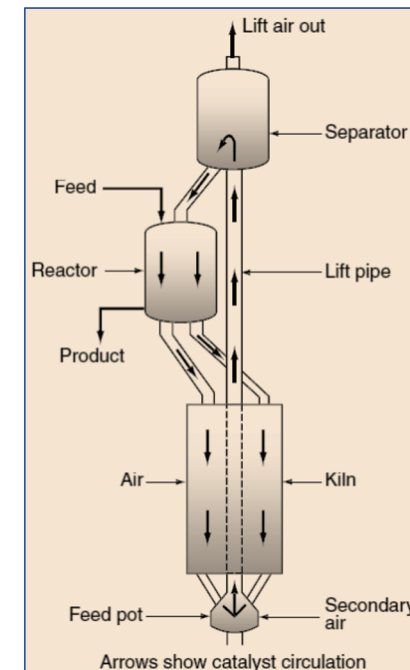


- Το **ισοζύγιο μάζας** για το αντιδρών είναι:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Μοριακή} \\ \text{παροχή} \\ \text{του A} \\ \text{που} \\ \text{εισέρχεται} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Μοριακή} \\ \text{παροχή} \\ \text{του A που} \\ \text{εξέρχεται} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Μοριακή} \\ \text{παροχή του} \\ \text{A που} \\ \text{παράχθηκε} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Συσώρευση} \\ \text{του A στον} \\ \text{αντιδραστήρα} \end{array} \right)$$

$$F_A(W) - F_A(W+\Delta W) + r'_A \Delta W = 0$$

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A$$



**Χειρισμός συστημάτων με απενεργοποιημένους καταλύτες**

**Μέτρια απενεργοποίηση: Αντιδραστήρες κινούμενης κλίνης (συνέχεια)**

• Ο **ρυθμός αντίδρασης** οποιαδήποτε στιγμή  $t$  είναι:  $-r'_A = a(t)[-r'_A(t=0)] = a(t)[k \text{ fn}(C_A, C_B, \dots, C_P)]$

• Η **ενεργότητα** είναι συνάρτηση του χρόνου κατά τον οποίο ο καταλύτης παρέμεινε σε επαφή με το αντιδρών μίγμα. Η **κινητική απενεργοποίησης** είναι:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^n$$

• Πρέπει να συσχετίσουμε τον **χρόνο επαφής** με το **βάρος του καταλύτη**. Θεωρήστε σημείο  $z$  στον αντιδραστήρα, από όπου τα αντιδρώντα έχουν περάσει μέσω του καταλύτη βάρους  $W$ . Επειδή ο καταλύτης μετακινείται μέσω της κλίνης με ρυθμό  $U_s$  (μάζα ανά χρόνο), ο χρόνος  $t$  κατά τον οποίο ο καταλύτης παρέμεινε σε επαφή με τα αντιδρώντα, όταν ο καταλύτης φτάνει στο σημείο  $z$  είναι:

$$t = \frac{W}{U_s} \quad \left| \quad dt = \frac{dW}{U_s} \right.$$

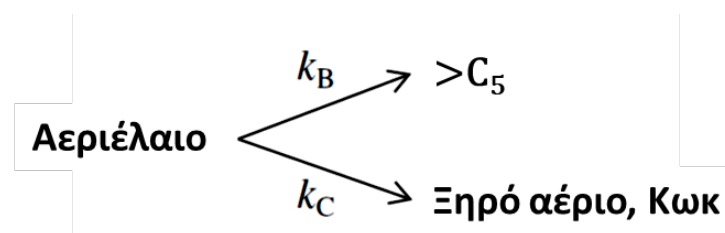
• Η **εξίσωση της ενεργότητας** συνδυάζεται με το **ισοζύγιο μάζας**:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{a[-r'_A(t=0)]}{F_{A0}}$$

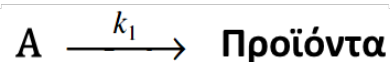
$$-\frac{da}{dW} = \frac{k_d}{U_s} a^n$$



- ❖ Η καταλυτική πυρόλυση μίας τροφοδοσίας **πετρελαϊκού αερίου A** για τον σχηματισμό **ανώτερων υδρογονανθράκων >C<sub>5</sub> (B)** και **ξηρού αερίου/κωκ (C)** πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα **κινούμενης κλίνης**, στους **900 °F**:



- ❖ Η **αντίδραση** μπορεί επίσης να γραφεί ως:



- ❖ Ενώ οι καθαροί υδρογονάνθρακες πυρολύονται ακολουθώντας κινητική **1<sup>ης</sup> τάξης**, ο **συνολικός ρυθμός πυρόλυσης του αεριέλαιου** εκφράζεται επαρκώς από κινητική **2<sup>ης</sup> τάξης**:

$$-r'_A = 600 \frac{(\text{dm})^6}{(\text{kg cat})(\text{mol})(\text{min})} C_A^2$$

- ❖ Η **απενεργοποίηση** του καταλύτη είναι **ανεξάρτητη** της συγκέντρωσης της αέριας φάσης και ακολουθεί κινητική **1<sup>ης</sup> τάξης**, με **σταθερά 0,72 min<sup>-1</sup>**. Το ρεύμα τροφοδοσίας αραιώνεται με άζωτο οπότε οι **μεταβολές του όγκου** μπορούν να αγνοηθούν. Ο αντιδραστήρας περιέχει **22 kg καταλύτη**, ο οποίος κινείται σε όλη την έκταση του αντιδραστήρα με **ρυθμό 10 kg/min**. Το αερίελαιο τροφοδοτείται με **ρυθμό 30 mol/min** και σε **συγκέντρωση 0,075 mol/dm<sup>3</sup>**.

- Προσδιορίστε τη **μετατροπή** που μπορεί να επιτευχθεί στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα.

## Χειρισμός συστημάτων με απενεργοποιημένους καταλύτες Ταχεία απενεργοποίηση: Αντιδραστήρες άμεσης μεταφοράς (SSTR)

- Το **ισοζύγιο μάζας** για το αντιδρών Α είναι:  $F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} + r_A A_C \Delta z = 0$

$$r_A = \rho_B r'_A \quad \frac{dF_A}{dz} = r_A A_C = r'_A \rho_B A_C$$

$$\Delta V = A_C \Delta z$$

- Σε σχέση με τη **μετατροπή** και την ενεργότητα του καταλύτη:

$$\frac{dX}{dz} = \left( \frac{\rho_B A_C}{F_{A0}} \right) [-r'_A(t=0)] a(t)$$

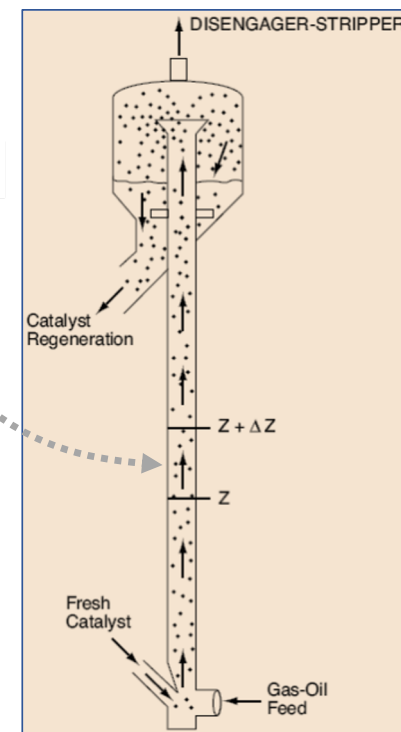
- Για ένα καταλυτικό σωματίδιο που μετακινείται σε όλη την έκταση του αντιδραστήρα με **ταχύτητα**  $U_p$ , το **χρονικό διάστημα** το οποίο το σωματίδιο έχει παραμείνει στον αντιδραστήρα πριν φτάσει σε **ύψος**  $z$  είναι:

$$t = \frac{z}{U_p} \quad a(t) = a(z/U_p)$$

$$\frac{dX}{dz} = \frac{\rho_B A_C [-r'_A(t=0)] a(z/U_p)}{F_{A0}}$$

$$F_{A0} = U_o A_C C_{A0}$$

$$\frac{dX}{dz} = \frac{\rho_B a(z/U_p) [-r'_A(t=0)]}{C_{A0} U_o}$$



- ❖ Η **πυρόλυση** στην **αέρια φάση** ενός μίγματος αερίλαιου πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα άμεσης μεταφοράς (STTR) ύψους 10 m και διαμέτρου 1,5 m. Το μίγμα αποτελείται από κανονικές και διακλαδισμένες παραφίνες ( $C_{12}$ - $C_{40}$ ), ναφθένια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τα οποία θα θεωρηθούν σαν ένα χημικό είδος A. Θα κατατάξουμε τους παραγόμενους πρωτοταγείς υδρογονάνθρακες σε δύο κατηγορίες, **ξηρού αερίου** ( $C$ - $C_4$ ) B και **βενζίνης** ( $C_5$ - $C_{14}$ ) C. Η αντίδραση μπορεί να γραφεί συμβολικά:  $A \rightarrow B + C + K\omega k$

- ❖ Τόσο το B όσο και το C προσροφώνται στην καταλυτική επιφάνεια. Η **κινητική εξίσωση** της αντίδραση σε **φρέσκο καταλύτη** μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$-r'_A = \frac{k'P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$

με  $k' = 0,014 \text{ kmol}/(\text{kg-cat}\cdot\text{sec}\cdot\text{atm})$ ,  $K_A = 0,05 \text{ atm}^{-1}$ ,  $K_B = 0,15 \text{ atm}^{-1}$  και  $K_C = 0,1 \text{ atm}^{-1}$ .

- ❖ Ο **καταλύτης απενεργοποιείται** με την εναπόθεση του  $k\omega k$ , με **κινητική απενεργοποίησης**:  $a = \frac{1}{1 + At^{1/2}}$   
με  $A = 7,6 \text{ sec}^{-1/2}$ .

- ❖ **Καθαρό αερίλαιο** τροφοδοτείται σε **πίεση 12 atm** και **θερμοκρασία 400 °C**. Η **φαινόμενη πυκνότητα** του καταλύτη στον STTR είναι  $80 \text{ kg-cat}/\text{m}^3$ .

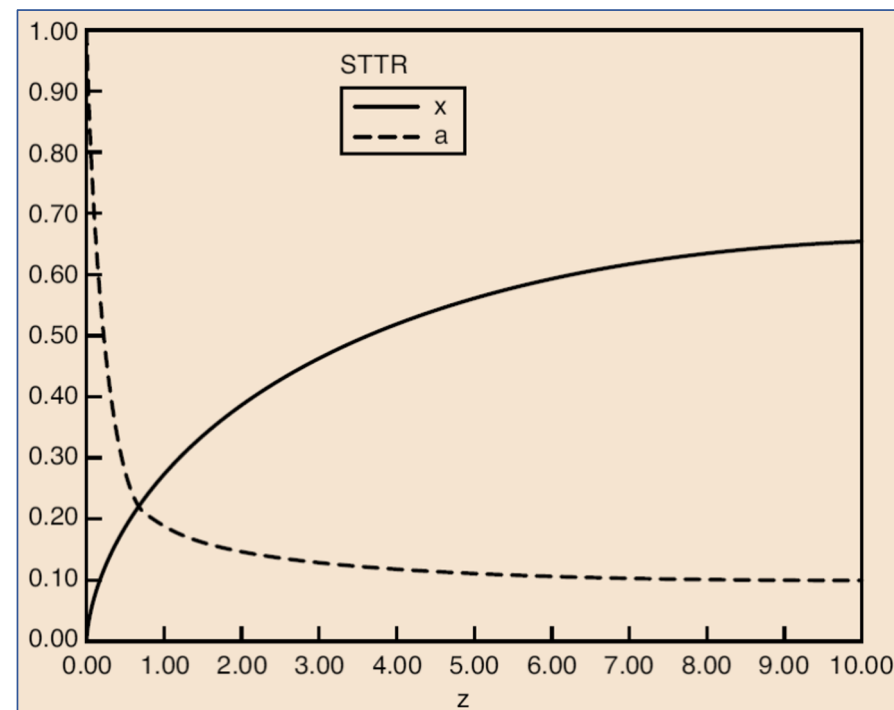
- Απεικονίστε γραφικά την **ενεργότητα του καταλύτη** και τη **μετατροπή** κατά μήκος του αντιδραστήρα για **ταχύτητα τροφοδοσίας**  $U_0 = 2,5 \text{ m}/\text{sec}$ .

## Παράδειγμα 10.6 (2/2)

$$\frac{dX}{dz} = \frac{2,445}{1 + 4,8 \cdot \left(\frac{z}{1+X}\right)^{1/2}} \cdot \frac{(1-X)}{1 + \frac{0,6 \cdot (1-X)}{(1+X)} + \frac{3 \cdot X}{(1+X)}}$$

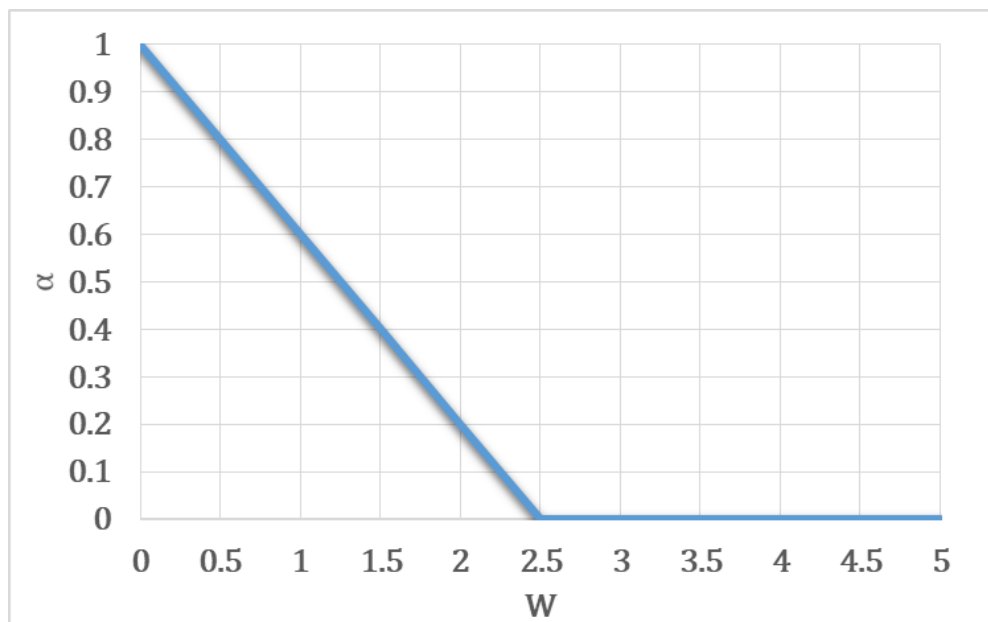
$z = 0 \rightarrow X = 0$

Κατανομή το βαθμού μετατροπής και της ενεργότητας του καταλύτη κατά μήκος του αντιδραστήρα.



- ❖ Η στοιχειώδης μη αντιστρεπτή καταλυτική αντίδραση αέριας φάσης:  $A + B \rightarrow C + D$  πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα κινούμενης κλίνης σε σταθερή θερμοκρασία. Η μέγιστη χωρητικότητα του αντιδραστήρα σε καταλύτη είναι 5 kg. Η τροφοδοσία περιέχει στοιχειομετρικές ποσότητες A και B. Η συγκέντρωση εισόδου του A είναι  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ . Η κινητική απενεργοποίησης του καταλύτη είναι μηδενικής τάξης με  $k_D = 0,2 \text{ sec}^{-1}$ , ενώ  $k = 1 \text{ dm}^6/(\text{mol} \cdot \text{kg} \cdot \text{cat} \cdot \text{sec})$ . Ο ογκομετρικός ρυθμός ροής είναι  $v_0 = 1 \text{ dm}^3/\text{sec}$ .
- (α) Ποια μετατροπή θα επιτευχθεί για ρυθμό τροφοδοσίας καταλύτη  $0,5 \text{ kg/sec}$ ;
- (β) Απεικονίστε γραφικά την ενεργότητα του καταλύτη συναρτήσει του βάρους του, για ρυθμό τροφοδοσίας καταλύτη  $0,5 \text{ kg/sec}$ .
- (γ) Ποια είναι η μέγιστη μετατροπή που μπορεί να επιτευχθεί για άπειρο ρυθμό τροφοδοσίας καταλύτη;
- (δ) Ποιος ρυθμός τροφοδοσίας καταλύτη απαιτείται για την επίτευξη μετατροπής 40%;
- (ε) Σε ποιο ρυθμό τροφοδοσίας καταλύτη η ενεργότητα του θα είναι ακριβώς μηδέν στην έξοδο του αντιδραστήρα;
- (στ) Να απεικονίσετε γραφικά την ενεργότητα του καταλύτη συναρτήσει του βάρους του, για τα ερωτήματα (β), (δ) και (ε).
- (ζ) Λάβετε τώρα υπόψη τα παρακάτω οικονομικά δεδομένα:
- Το προϊόν πωλείται προς  $160 \text{ €/mol}$ .
  - Το κόστος λειτουργίας της κλίνης είναι  $10 \text{ €/kg-cat}$  που εξέρχονται από την κλίνη.
- Ποιος είναι ο ρυθμός τροφοδοσίας καταλύτη που δίνει το μέγιστο κέρδος;
- Σημείωση: Αγνοήστε όλα τα υπόλοιπα κόστη.

Ερώτημα (β)



Ερώτημα (στ)

