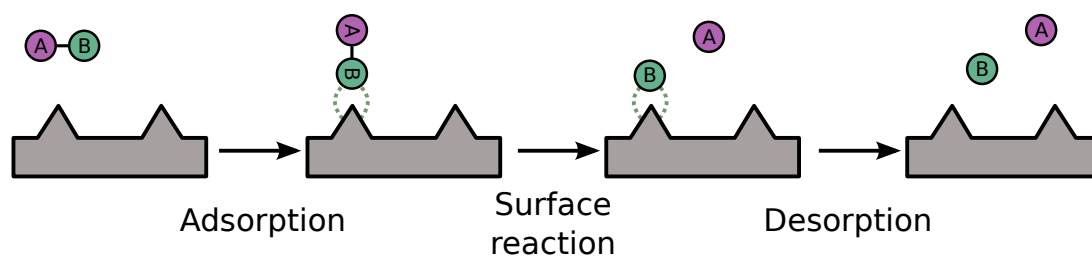


TKP4110 - Kjemisk reaksjonsteknikk

Notater



Kjetil Sonerud

`sonerud@stud.ntnu.no`

Sist endret: 14. mai 2012

Innhold

Triks	2
1 Molbalanser	3
2 Omsetningsgrad og reaktordimensjonering	5
3 Hastighetslover og støkiometri	8
4 Isoterme reaksjonssystem	11
5 Innsamling og analyse av hastighetsdata	13
6 Parallell og seriekoblede reaksjoner	15
7 Ikke-elementære reaksjonssystem	17
8 Stasjonær, ikke-isoterm reaktordesign	22
10 Katalyse og katalytiske reaktorer	26
11 Effekt av ekstern diffusjon på heterogene reaksjoner	32
12 Diffusjon og reaksjon	38

Triks

1. Husk at man bruker $(-r_A)_{\text{exit}}$ for en CSTR - dette kan ha stor betydning, eksempelvis når man skal finne volumet fra et Levenspielplot.
2. Hvilken reaktortype som gir lavest volum avhenger av situasjon - det er ingen generell regel om at CSTR alltid gir lavere volum enn en PFR eller omvendt.
3. Hvis man får oppgitt et hastighetsbestemmende trinn (i heterogen katalyse) kan man anta at alle de andre trinnene rekker å komme til likevekt ettersom $k_{\text{rds}} \gg k_i$. Dermed kan nettoraten for alle de andre trinnene settes lik 0, og vi kan løse de algebraiske likningene for de ukjente størrelsene. PSSA kan også brukes - resultatet blir det samme. Uansett blir uttrykkene ofte ganske stygge!

Notatene er i hovedsak bygget på læreboken [?], samt forelesningsfoiler og -notater.

1 Molbalanser

Hastigheten for en reaksjon

Reaksjonsraten, $-r_A$, er det antall mol av A som reagerer (forsviner) per tid og per volum ($mol/dm^3 \cdot s$). I hetrogene reaksjoner uttrykkes ofte hastigheten ved hjelp av noe annet enn volum, eksempelvis katalysatormasse. Merk at hastighetsloven generelt er uavhengig av hvilken type reaktor vi bruker - den er en algebraisk likning som kun avhenger av materialet som reagerer og reaksjonsbetingelsene (trykk, temperatur el.) på et punkt i systemet.

Generell molbalanse

Utgangspunktet for de fleste beregninger er en enkel massebalanse, eller en molbalanse. Med ord kan denne skrives som

$$inn - ut + dannet = akkumulert \quad (1.1)$$

Matematisk kan det formuleres på følgende måte

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (1.2)$$

der F_{j0} er molfløden inn, F_j er molfløden ut, G_j er det som genereres av komponent j inne i volumet og $\frac{dN_j}{dt}$ er endringen av mengden komponent j inne i volumet. Dersom vi innfører dannelsesraten (reaksjonsraten) for komponent j, r_j , kan vi skrive

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (1.3)$$

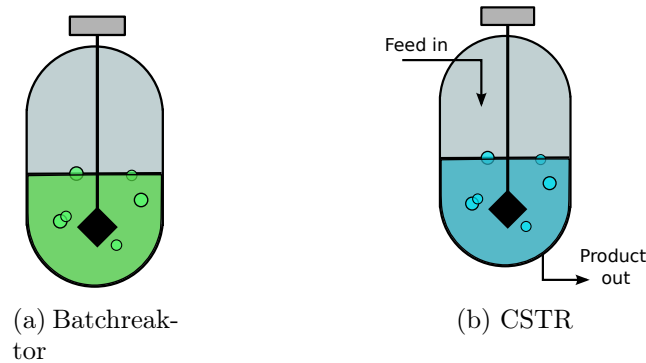
Denne likningen danner utgangspunktet for de fleste av våre beregninger.

Batchreaktorer

For en batchreaktor (vist i Fig. 1a) med ideell blanding får vi følgende likning

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (1.4)$$

Ved integrasjon kan vi finne tiden det tar for å reagere et visst antall mol av reaktant til produkt.



Figur 1: Skisse av en batchreaktor og en CSTR.

Kontinuerlige reaktorer

CSTR Når vi antar stasjonær tilstand og perfekt blanding

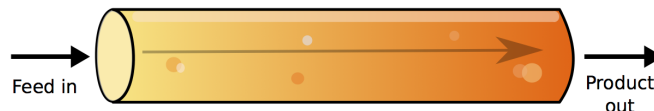
$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad (1.5)$$

der F er den molare strømningsraten henholdsvis inn og ut. En CSTR er vist i Fig. 1b.

Plug Flow Reactor (PFR) Dersom vi antar neglisjerbare konsentrasjonsgradienter i aksial retning og stasjonær tilstand får vi

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (1.6)$$

Denne gjelder uavhengig av formen på rørreaktoren. Ved integrasjon kan vi finne det nødvendige volumet for å omdanne en viss mengde reaktant til produkt. En illustrasjon av en PFR er vist i Fig. 2.



Figur 2: Skisse av en PFR.

Packed Bed Reactor (PBR) Likningen for en PBR blir helt ekvivalent med den for en PFR; den eneste endringen er at reaksjonshastigheten er definert med hensyn på masse katalysator, slik at vi får

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A \quad (1.7)$$

der W er mengden katalysator.

2 Omsetningsgrad og reaktordimensjonering

Definisjon av omsetning

Omsetningsgraden er definert som

$$X_A = \frac{\text{Mol A reagert}}{\text{Mol A i feed}} \quad (2.1)$$

Merk at omsetningsgraden er et dimensjonsløst tall mellom 0 og 1.

Designlikninger for batchreaktorer

For en satsvis prosess vil antall mol som er igjen i reaktoren etter en viss omsetning X være gitt ved

$$N_A = N_{A0} - XN_{A0} = N_{A0}(1 - X) \quad (2.2)$$

Denne sammenhengen kan brukes for å skrive *designlikningen* for en batchreaktor med hensyn på omsetningen

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad \implies \quad \frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (2.3)$$

der sistnevnte sammenheng gjelder ved konstant volum. Ved integrasjon kan vi finne tiden som trengs for å oppnå en viss omsetning.

Designlikninger for flowreaktorer

For en kontinuerlig prosess bruker vi at

$$F_A = F_{A0} - XF_{A0} = F_{A0}(1 - X) \quad (2.4)$$

Vi kan deretter sette inn for F_{A0} avhengig av om vi har en væske eller en gass. For en **CSTR** kan vi da sette opp følgende designlikning

$$V = \frac{F_{A0}X}{(-r_A)_{exit}} \quad (2.5)$$

For en **PFR** får vi tilsvarende at

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A \quad (2.6)$$

For å beregne volumet V som trengs for å oppnå en viss omsetning kan denne likningen integreres. Uttrykket for en **PBR** blir helt ekvivalent som for en PFR, men her tar vi utgangspunkt i katalysatormassen W

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A \quad (2.7)$$

Også denne likningen kan integreres for å finne den totale mengden katalysator som trengs for å oppnå en viss omsetning.

Bruk av designlikningene for flowreaktorer

Ettersom reaksjonshastigheten $-r_A$ nesten alltid er en funksjon av konsentrasjonen av de ulike speciene som inngår i reaksjonen, kan vi uttrykke reaksjonshastigheten som en funksjon av omsetningsgraden dersom vi kjenner hastighetsuttrykket. Både i tilfellet med CSTR og PFR ser vi at volumet V er proporsjonalt med $\frac{1}{-r_A}$.

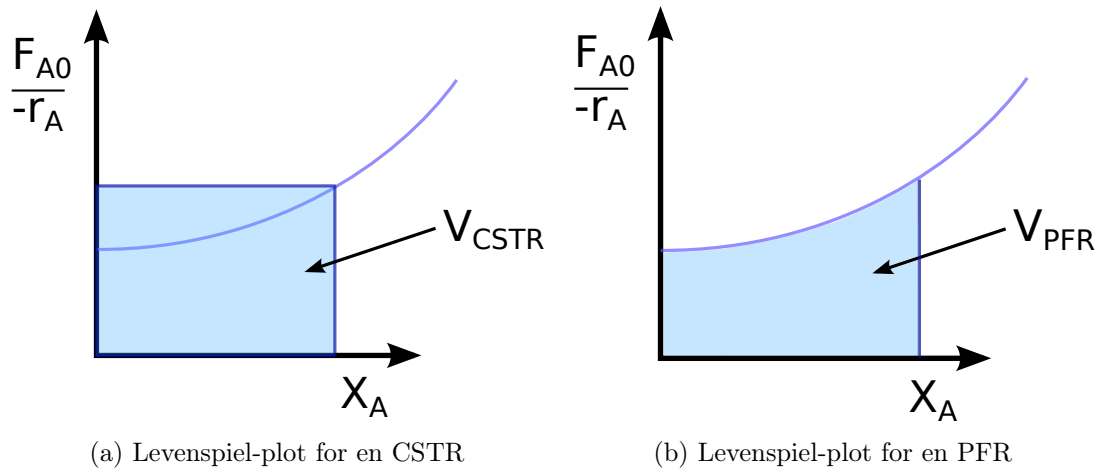
Dermed, ved å plote $\left(\frac{F_{A0}}{-r_A}\right)$ som en funksjon av X , vil arealet under grafen gi det nødvendige volumet. Et slikt plot kalles et *Levenspiel-plot*. For å finne arealet er det ofte nødvendig å ty til numeriske approksimasjoner.

Vi merker oss generelt at reaksjonraten vil være størst i starten (for reaksjoner av orden større enn null), ettersom konsentrasjonen av A da er størst. På samme vil $(-r_A) \rightarrow 0$ når reaksjonen nærmer seg slutten, ettersom det da vil være svært lite A igjen. Dermed vil $\frac{1}{(-r_A)} \rightarrow \infty$, og volumet vil gjøre det samme. Vi trenger altså et uendelig stort volum for å oppnå 100% omsetning. Dette gjeder irreversible reaksjoner; for likevektsreaksjoner vil det samme finne sted når man nærmer seg likevektsomsetningsgraden.

Reaktorer i serie

For reaktorer i serie kan det være lurt å definere

$$X_i = \frac{\text{Total mengde A reagert frem til punkt i}}{\text{Feed av A til 1. reaktor}} \quad (2.8)$$



Figur 3: Eksempel på Levenspiel-plot.

Vær oppmerksom på at dette bare kan brukes dersom det ikke er noen sidestrømmer eller feedstrømmer på andre steder i reaktorserien.

Vi merker oss generelt at *en PFR kan modelleres med et stort antall CSTRer i serie*. Dette forteller oss også at ved å sette CSTRer i serie kan vi oppnå et netto lavere volum enn ved å ha en enkelt reaktor. For en PFR, derimot, er det likegyldig om vi setter to reaktorer i serie eller har en reaktor med samme volum som de to første. Denne sammenhengen kan man se av designlikningene! (areal av et rektangel for CSTR, areal under kurve (integral) for en PFR).

Det er ikke noen spesifikk rekkefølge av PFR og CSTR i serie som alltid gir lavest volum - det kommer blant annet an på Levenspielplottet. Man må derfor se an situasjonen i hvert enkelt tilfelle.

To nyttige definisjoner:

1. **Midlere oppholdstid (“space time”)**: $\tau = \frac{V}{v_0}$, der V er volumet og v_0 er volumetrisk flørehastighet.
2. **Midlere oppholdshastighet (“space velocity”)**: $SV = \frac{v_0}{V} = \frac{1}{\tau}$
Denne kan også defineres per katalysatormasse, omtalt som *weight hourly space velocity*, der $WHSV = \frac{F_{A0}}{W}$

3 Hastighetslover og støkiometri

Reaksjonsorden, hastighetslover og hastighetskonstanten

Det er viktig å merke seg at hastighetslovene *må bestemmes ut fra eksperimentelle observasjoner* - de kan ikke sees fra reaksjonslikningen direkte! Unntaket er hvis reaksjonslikningen beskriver en elementærreaksjon.

Ofte vil hastighetsloven være på formen

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.1)$$

der $n = \alpha + \beta$ kalles reaksjonens *orden*. Merk at det også er mange hastighetslover som ikke følger en slik enkel form - dette gjelder både homogene og heterogene reaksjoner.

Vi kan dra inn likevektskonstanter i beregningene ved å merke oss at

$$K_c = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (3.2)$$

Hastighetsloven må være konsistent med termodynamikken - dersom raten er 0, og likevekt er innstilt, bør hastighetsloven svare til likevektsuttrykket.

Ratekonstanten k som inngår i hastighetsuttrykket er egentlig ikke konstant i det hele tatt, kun konsentrasjonsuavhengig. Den vil i virkeligheten påvirkes i større eller mindre grad av en rekke parametere, men ofte antas det at den bare avhenger av temperaturen. Det er vist empirisk at *Arrhenius likning* ofte beskriver denne avhengigheten på en god måte

$$k_A(T) = A e^{-E_A/RT} \quad (3.3)$$

der A er en frekvensfaktor og E_A er aktiveringsenergien for reaksjonen. Ved hjelp av en log-log-plot kan både A og E_A bestemmes fra eksperimentelle data for reaksjonshastigheten ved ulike temperaturer. Generelt kan vi merke oss at jo større E_A er, jo mer temperatursensitiv er reaksjonen - dette sees fra (3.3).

Dersom vi kjenner aktiveringsenergien, samt k for en temperatur T_0 , kan vi finne $k(T)$ som

$$k(T) = k(T_0) e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3.4)$$

Støkiometri

Vi kan generelt evaluere designlikningene fra tidligere dersom vi kjenner $-r_A = g(X)$. Ved å skrive konsentrasjonene som inngår i hastighetsuttrykket med hensyn på omsetning kan vi oppnå nettopp dette. Da må vi ta hensyn til *støkiometrien* i reaksjonen.

Batch

For en reaksjon $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ kan vi definere endringen i det totale antall mol per mol A reagert som

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \quad (3.5)$$

Her er A den begrensende reaktant. Dermed kan vi finne totalt antall mol som

$$N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X \quad (3.6)$$

Ved å bruke det generelle uttrykket for endringen i antall mol av A, $N_A = N_{A0}(1 - X)$, kan vi (ved å innføre støkiometriske betraktninger) skrive konsentrasjonen for alle speciene som inngår i reaksjonen i forhold til startkonsentrasjonen av A. Ofte definerer vi hjelpevariablen Θ ,

$$\Theta_i = \frac{N_{i0}}{N_{A0}} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}} \quad (3.7)$$

Dette kan deretter settes inn i hastighetsuttrykket, som vi igjen kan bruke i designlikningene.

Flow

For et flowsystem blir betraktningene i hovedsak de samme som for et batchsystem, men vi innfører molar flow i stedet for mol (F_j i stedet for N_j , F_{j0} i stedet for N_{j0}). For væskesystem kan vi ofte forenkle beregningene ved å anta konstant volumetrisk fløde.

For gassystem må vi ofte ta hensyn til en volumendring når det skjer en reaksjon. Ved å bruke ideell gasslov (med korreksjonsledd Z), kan vi skrive

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{Z}{Z_0} \right) \left(\frac{N_T}{N_{T0}} \right) \quad (3.8)$$

Ved å bruke 3.6 og 3.5, samt introdusere $\epsilon = y_{A0}\delta$ får vi

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) (1 + \epsilon X) \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.9)$$

der vi antar at $Z \approx Z_0$. Disse likningene gjelder for et *batchsystem* med variabelt volum.

For et flowsystem har vi på tilsvarende måte at

$$v = v_0(1 + \epsilon X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.10)$$

der v er volumetrisk flow. Ved å innføre en parameter $\Theta_j = F_{j0}/F_{A0}$, kan vi skrive

$$C_j = \frac{C_{A0}(\Theta_j + \nu_j X)}{1 + \epsilon X} \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (3.11)$$

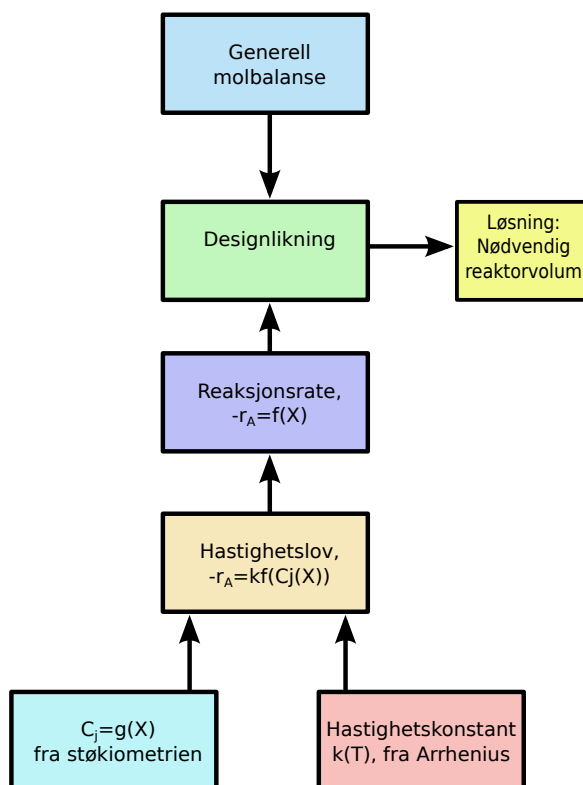
der ν_j er det støkiometriske forholdet (med fortegn) mellom komponent A og j. Likningen forenkles dersom vi neglisjerer trykkfall og antar isoterme forhold.

Generelt er det mange variable i disse likningene, så det gjelder å holde tungen rett i munnen. Det å sette opp en oversiktlig *støkiometrisk tabell* kan være til hjelp.

4 Isoterme reaksjonssystem¹

Dette kapitlet i boken handler om å sette sammen alle likningene vi har kommet frem til for å kunne designe isoterme reaktorsystem; massebalansen skrives om til en designlikning, der hastighetsloven settes inn. For å uttrykke denne med hensyn på omsetningsgrad må vi finne de ulike konsentrasjonene av speciene som inngår i reaksjonen med hensyn på omsetningsgrad, og eventuelt finne ut hvordan hastighetskonstanten k varierer med temperatur fra Arrhenius. Når dette er gjort kan designlikningen evalueres enten analytisk (i de enkleste tilfellene) eller numerisk. Dette gir oss reaktorvolumet. Dersom det er en annen parameter vi er ute etter (for eksempel hvilken omsetning et gitt volum gir), blir fremgangsmåten den samme, men den siste utregningen må trikses om (og eventuelt løses med “prøv-og-feil”).

Fremgangsmåten er oppsummert i Fig. 4.



Figur 4: Fremgangsmåte for isoterm reaktordesign

¹Delkapittel 4.5, 4.6 og 4.10 er ikke pensum.

I visse tilfeller ønsker vi å skrive reaksjonen med antall mol (N_j) eller mengde fløde (F_j) som uavhengig variabel i stedet for omsetning, X . Fremgangsmåten blir ekvivalent, men vi må nå sette opp massebalanser for alle specier som inngår, ikke bare for den begrensende reaktanten.

Mikroreaktorer

Slike reaktorer er relativt nye innen kjemisk reaktorteknologi. De er karakterisert av en svært stor areal/volum-ratio, noe som er nyttig av flere grunner. Det reduserer (og i visse tilfeller eliminerer) motstand mot varme- og massetransport - dette innebærer blant annet at overflatereaksjoner blir sterkt fasilitert. Ettersom det er mindre materiale i hver reaktor, er det også en fordel når eksplosive eller giftige stoffer inngår i produksjonen.

Ved beregninger antas det at en mikroreaktor kan modelleres som en PFR.

Membranreaktorer

Slike reaktorer er nyttige for å øke omsetningen for reaksjoner som er termodynamisk hindret (venstreforskjøvet likevekt) ved å la produktet diffundere ut av reaksjonsblandingen gjennom et membran - på den måten blir likevekten tvunget mot høyre. Membranet kan også ha katalytisk aktivitet i seg selv. En annen fordel med membranreaktorer er at de kan gi høy selektivitet dersom det skjer flere parallelle reaksjoner som danner uønskede produkter.

For å regne på membranreaktorer må vi ta hensyn til at produktet fjernes ved diffusjon, slik at massebalansen kan skrives som

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B - R_B \quad (4.1)$$

der R_B er et uttrykk for transportraten av B gjennom membranet.²

²Avansert regning på dette er neppe spesielt relevant.

5 Innsamling og analyse av hastighetsdata³

Batchreaktorer brukes hovedsakelig for å studere hastighetslovsparemetere for homogene reaksjoner. Vanligvis måles konsentrasjon som en funksjon av tid, og deretter brukes en analysemetode til å finne reaksjonsorden α og hastighetskonstant k . De to vanligste metodene for dataanalyse er enten differensial eller integral metode. Ikke-lineær regresjon kan også benyttes.⁴

Differensial metode

Ved å kombinere massebalansen og en hastighetslov (for eksempel $-r_A = k_A C_A^\alpha$), får vi for en batchreaktor med konstant volum

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha \quad (5.1)$$

Ved å ta logaritmen på begge sider får vi

$$\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A \quad (5.2)$$

Dermed vil et plott av $\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right)$ mot $\ln C_A$ gi en rett linje med stigningstall α og skjæringspunkt $\ln k_A$. En annen metode for å finne k_A er å sette inn verdier for et punkt i (5.2) når α er kjent. Verdien av $\frac{dC_A}{dt}$ kan finnes ved hjelp av ulike teknikker, eksempelvis ved derivasjon av et polynom som tilpasser de eksperimentelle verdiene eller numerisk derivasjon.

Integral metode

Denne metoden går ut på å først gjette en fornuftig reaksjonsorden, og deretter integrere den differensiallikningen vi får fra massebalansen. Hvis vi har gjettet riktig vil et passende plott av konsentrasjonsdata mot tid gi en rett linje.

0. orden: C_A mot t gir rett linje med stigningstall k

1. orden: $\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$ mot t gir rett linje med stigningstall k

³Delkapittel 5.2.3 og 5.6 er ikke pensum.

⁴Dette er ikke pensum!

2. orden: $\left(\frac{1}{C_A}\right)$ mot t gir rett linje med stigningstall k

Dersom ingen av de tre over passer er det fornuftig å gå til en annen analysemetode.

Andre metoder

Metoden basert på initialhastighet er særlig nyttig dersom det er en signifikant *tilbakereaksjon* - i slike tilfeller er ikke den differensielle metoden egnet. Her kan vi bruke initialhastigheten og initialkonsentrasjonen for å finne reaksjonsorden og hastighetskonstanten for reaksjonen. En annen metode som kan brukes er metoden basert på halveringstid.

Differensiell reaktor

Konseptet med en differensiell reaktor er å ha en reaktor der omsetningsgraden, X_A , er så lav at vi kan anta et gradientfritt indre. Dette kan være en PFR eller en PBR. Dersom vi velger sistnevnte vil ofte en svært liten katalysatormengde gi den lave omsetningsgraden vi ønsker. Ved å anta at det ikke finnes gradienter i den indre av reaktoren, vet vi at reaksjonsraten, $-r_A$, er uavhengig av romkoordinatene vi velger. Vi har dermed noe som minner mye om situasjonen i en CSTR.

Massebalansen for en differensiell PBR gir

$$-r_A = \frac{F_{A0} - F_{Ae}}{\Delta W} = \frac{v_0 C_{A0} - v C_{Ae}}{\Delta W} = \frac{F_{A0} X}{\Delta W} \quad (5.3)$$

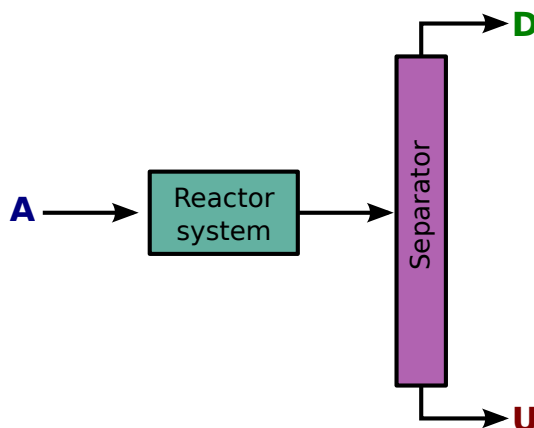
der ΔW er mengde katalysator i reaktoren. For konstant volumetrisk flow får vi

$$-r_A = \frac{v_0(C_{A0} - C_{Ae})}{\Delta W} = \frac{v_0 C_P}{\Delta W} \quad (5.4)$$

der C_P er konsentrasjonen av produkt. Ved å bruke en stor flødestrøm og svært lite katalysator kan vi approksimere konsentrasjonen som konstant, $C_A = C_{A0}$.

6 Parallell og seriekoblede reaksjoner

I virkeligheten er det veldig sjelden at den reaksjonen du er interessert i er den *eneste* som finner sted i reaktoren. Ofte foregår det reaksjoner som gir uønskede biprodukt, og det er derfor viktig å kjenne til en slik problematikk.



Figur 5: Et vanlig oppsett av reactorsystem og separasjonsmodul.

Vi skiller mellom fire basistyper av multiple reaksjoner, vist i Fig. 6. Generelt ønsker vi å maksimere det ønskede produktet **D** og minimere det uønskede produktet **U**. Dette vil både minimere unødvendig bruk av reaktant, men også minimere separasjonskostnader.

Instantan elektivitet: $S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U}$, der r_D er dannelseshastigheten for ønsket produkt og r_U er dannelseshastigheten for uønsket produkt.

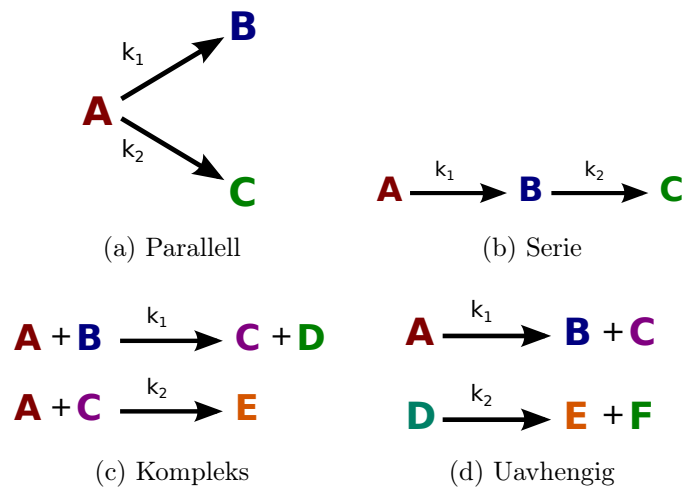
Total selektivitet: $\tilde{S}_{D/U} = \frac{F_D}{F_U}$, der F_D er molstrømmen av ønsket produkt som forlater reaktoren og F_U er molstrømmen av uønsket produkt som forlater reaktoren. For en batchreaktor brukes $\tilde{S}_{D/U} = \frac{N_D}{N_U}$

Instantan yield: $Y_D = \frac{r_D}{-r_A}$

Total yield: $Y_D = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A}$, altså forholdet mellom mengde produkt mot mengde konsumert A . For en batchreaktor brukes $Y_D = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A}$

Det er ofte en konflikt mellom selektivitet og yield (omsetning); vi ønsker å lage mye av **D**, samtidig som vi vil lage minst mulig **U**. Ofte er det slik at økt omsetning øker både mengde ønsket og uønsket produkt.

For en *parallellreaksjon* kan man se på forholdet mellom de to ratene r_D og r_U eller forholdet mellom hastighetskonstantene k_D og k_U for å gjøre vurderinger på hva



Figur 6: De fire basistyper av multiple reaksjoner.

slags reaksjonsbetingelser det er fornuftig å velge i hvert enkelt tilfelle - eksempelvis høy konsentrasjon av reaktant A eller høy temperatur. Slike betingelser leder igjen til valg av reaktorsystem - se *Figure 6.3* i læreboken [?] for en oversikt.

For *seriereaksjoner* er *oppholdstiden* i reaktoren den viktigste parameteren for å sikre høy selektivitet.

Algoritme for løsning av komplekse reaksjoner

For komplekse reaksjoner er det mest hensiktsmessig å bruke mol (N_j) eller molare strømmer (F_j) som uavhengige variable. Vi bruker ODE-solvers til å løse problemet. Algoritmen minner om den som er brukt tidligere, men det faktum at vi nå har mange reaksjoner kompliserer løsningen.

7 Ikke-elementære reaksjonssystem⁵

Et sentralt konsept i dette kapitlet er den såkalte *pseudo-steady-state-hypotesen* (PSSA) og teorien om aktive intermediater. Dette kan anvendes for å finne hastighetslover for ikke-elementære reaksjoner som er konsistente med eksperimentelle observasjoner.

Et *aktivt intermediat* er et høyenergimolekyl som reagerer videre etter svært kort tid, og er dermed tilstede i svært små konsentrasjoner. Netto dannelsesrate for et slikt aktivt intermediat er null,

$$r_{A^*} \equiv 0 \quad (7.1)$$

Dette er pseudo-steady-state-approksimasjonen (PSSA). Eksempel på aktive intermediater er *frie radikaler* og *enzym-substrat-kompleks*.

Tre tommelfingerregler for å pønske ut en mekanisme

1. Dersom konsentrasjonen av et specie befinner seg i nevneren i hastighetsuttrykket er det sannsynlig at det kolliderer med det aktive intermediatet



der $[B + C + \dots]$ er kollisjonsprodukter.

2. Hvis en konstant befinner seg i nevneren i hastighetsuttrykket er det sannsynlig at et av reaksjonstrinnene er en spontan dekomponering av det aktive intermediatet



der $[D + E + \dots]$ er produkter fra dekomponeringen.

3. Dersom konsentrasjonen av et specie befinner seg i telleren i hastighetsuttrykket er det sannsynlig at det produserer det aktive intermediatet i et av reaksjonstrinnene



der R er en reaktant og $[F + G + \dots]$ er andre produkter.

⁵Delkapitel 7.3.2-7.3.4 og 7.5 er ikke pensum.

Metode for å finne hastighetsuttrykket

1. Anta ett eller flere aktive intermediat.
2. Postuler en mekanisme
3. Modeller hvert reaksjonssteg i mekanismen som en elementærreaksjon.
4. Skriv hastighetslover for det ønskede produktet, samt for de aktive intermediatene.
5. Bruk PSSA, og bruk dette til å eliminere konsentrasjonen til mellomproduktene i hastighetslovene.
6. Sjekk om rateloven du kommer frem til stemmer med eksperimentelle data. Hvis den ikke gjør det må man prøve med en ny mekanisme og/eller nye intermediater.

Metoden kan for eksempel brukes på *kjedereaksjoner*. En slik reaksjon består av tre trinn

Initiering: Dannelsen av et aktivt intermediat.

Propagering: Det aktive intermediatet vekselvirker med en reaktant eller et produkt og danner et nytt aktivt intermediat.

Terminering: Det aktive intermediatet deaktiveres og danner produkt(er).

Enzymreaksjoner

Et *enzym* er et protein (med høy molekylvekt) eller en proteinliknende substans som virker på et *substrat* og dermed gir en svært betydelig økning i reaksjonshastigheten for dette substratet (størrelsesorden 10^3 til 10^{17}). Et enzym er således en (svært effektiv) biologisk katalysator - virkemåten og mekanismen minner mye om hetrogene katalysatorer. I tillegg til å være essensielle for all biologisk aktivitet er det flere tilfeller der enzymkatalyserte reaksjoner kan være av industriell interesse. Et eksempel er enzymet *metan monooksygenase* (MMO) som katalyserer den selektive oksideringen av metan til metanol.

Likningen for enzymkatalyse



der $E \cdot S$ er et *aktivt intermediat* kalt *enzym-substrat-komplekset*. Det er svake bindinger (hydrogenbindinger, van der Waals) som stabiliserer enzym-substrat-komplekset. De to modellene som beskriver hvordan substratet binder seg til det

(katalytisk) *aktive setet* kalles *lock and key*-modellen og *induced fit*-modellen. Sistnevnte har vist seg å være mest nyttig.

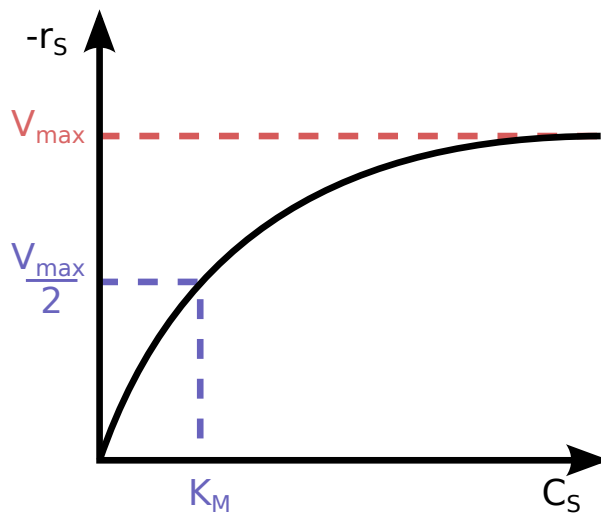
For å kunne regne på enzymkatalyserte reaksjoner antar vi først en mekanisme, og setter deretter opp elementærreaksjoner med tilhørende hastighetslover. Vi bruker så PSSA og en massebalanse for enzymet, $(E_t) = (E) + (E \cdot S)$ for å utarbeide en hastighetslov for endringen i substratkonsentrasjon. Ved å følge disse trinnene kommer vi frem til den velkjente *Michaelis-Menten*-likningen

$$-r_S = \frac{k_{cat}(E_t)(S)}{(S) + K_M} \quad (7.6)$$

der k_{cat} er det såkalte *omsetningstallet*, som beskriver antall mol substrat som omdannes til produkt per tid dersom enzymet er mettet med substrat. K_M kalles *Michaelis-konstanten*, og er et mål for enzym-substrataffinitet (for enkle system). Ved å innføre $V_{max} = k_{cat}(E_t)$ kan vi også skrive

$$-r_S = \frac{V_{max}(S)}{(S) + K_M} \quad (7.7)$$

Vi observerer at reaksjonen er 1. ordens ved lave substratkonsentrasjoner og 0. ordens ved høye substratkonsentrasjoner. Sammenhengen mellom V_{max} og K_M er vist i Fig. 7.



Figur 7: Michaelis-Menten-plot som illustrerer sammenhengen mellom V_{max} og K_M .

Ved omskriving av (7.7) vil et plott av $\frac{1}{-r_S}$ mot $\frac{1}{C_S}$ gi en rett linje. Et slikt *Lineweaver-Burke*-plot kan brukes til å bestemme V_{max} og K_M fra eksperimentelle data.

Ved å sette inn (7.7) for reaksjonshastigheten i designlikningen for en batchreaktor og integrere kan vi komme frem til følgende uttrykk som kan brukes til å finne V_{max} og K_M

$$\frac{1}{t} \ln \frac{S_0}{S} = \frac{V_{max}}{K_M} - \frac{S_0 - S}{K_M t} \quad (7.8)$$

Her er S_0 startkonsentrasjonen av substratet.

Effekt av temperatur For enzymkatalyserte reaksjoner har temperaturen en kompleks innvirkning på hastigheten. Ettersom enzymene denatureres ved høye temperaturer, vil reaksjonshastigheten ha et maksimum for en viss temperatur og deretter falle hvis temperaturen økes ytterligere. Ofte er optimumstemperaturen rimelig moderat, i mange tilfeller rundt 30-50 °C.

Inhibisjon av enzymreaksjoner

De tre vanligste inhibisjonsmekanismene er

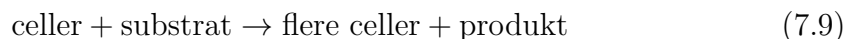
Kompetativ: Substratet og inhibitoren er vanligvis like molekylar, og konkurrerer om de samme aktive setene på enzymet. I et Lineweaver-Burke-plot kan vi avdekke kompetativ inhibisjon ved å observere at stigningstallet øker når C_I øker. Skjæringen er uforandret.

Ukompetativ: Inhibitoren deaktiverer enzym-substrat-komplekset. I et Lineweaver-Burke-plot kan vi avdekke ukompetativ inhibisjon ved å observere at skjæringspunktet forflyttes oppover ettersom C_I øker, mens stigningstallet forblir uendret.

Nonkompetativ (blandet): Inhibitoren binder seg til et annet sete på enzymet enn substratet, og deaktiverer enzymet. I et Lineweaver-Burke-plot kan vi avdekke nonkompetativ inhibisjon ved å observere at *både* skjæringspunktet og stigningstallet økes ettersom C_I øker.

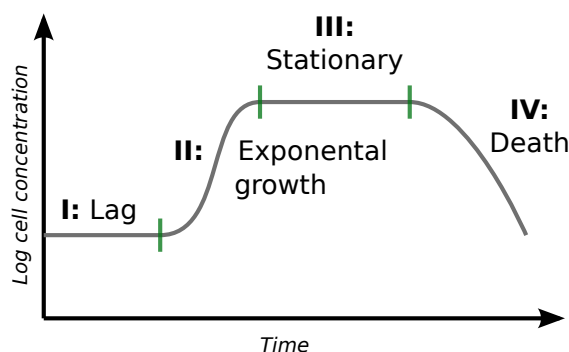
Bioreaktorer

En bioreaktor er en reaktor som vedlikeholder og understøtter levetiden for celle- og vevkulturer. Bruk av levende celler til å produsere kjemiske produkt som for eksempel insulin eller antibiotika blir stadig viktigere. Enzymer er sentrale i denne prosessen, ettersom de inngår i så godt som alle livsviktige reaksjoner i biologiske system.



der “substrat” er næringsstoffer og andre stoffer som er nødvendige for cellevekst, og “produkt” er CO_2 , H_2O og reaksjonsspesifikke produkt.

Fig. 8 viser de ulike stegene i celleveksten for en batchreaktor - ved $t = 0$ tilsettes et lite antall celler til en reaktor som inneholder næringsstoffer.



Figur 8: Skisse av de fire stadiene i celleveksten i en batchreaktor.

Monod-likningen er den mest brukte likningen for å beskrive eksponensiell vekst

$$r_g = \mu C_C \quad (7.10)$$

der r_g er veksthastigheten i $[\frac{g}{dm^3 \cdot s}]$, C_C er cellekonsentrasjonen i $[\frac{g}{dm^3}]$ og μ er spesifikk vekstrate gitt som

$$\mu = \mu_{max} \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (7.11)$$

der μ_{max} er maks spesifikk vekstrate i $[s^{-1}]$, K_S er Monodkonstanten i $[\frac{g}{dm^3}]$, C_S er substratkonsentrasjonen (næringsstoffkonsentrasjonen) i $[\frac{g}{dm^3}]$.

Kombinert gir dette

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_S C_C}{K_S + C_S} \quad (7.12)$$

8 Stasjonær, ikke-isoterm reaktordesign

De færreste kjemiske reaksjoner foregår isotermt i virkeligheten, så det er viktig å kunne utføre beregninger på reaktorer med varmeeffekter. I hovedsak vil likningene være de samme som før, men vi må i tillegg ta hensyn til *energibalansen*.

Vi tar utgangspunkt i den generelle energibalansen for et åpent system,

$$\frac{dE_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + F_{inn}E_{inn} - F_{ut}E_{ut} \quad (8.1)$$

For flere enn én komponent må vi ta hensyn til energien som hver enkelt av komponentene tar med inn i eller ut av systemet. Vi deler leddet for arbeid i to; et totalt *akselarbeid* $\dot{W}_s$ og et *flowarbeid* for hver komponent på formen $F_i \cdot P \cdot \tilde{V}_i$. I de fleste kjemiske system kan vi anta at energileddene E_i i all hovedsak består av indre energi (vi neglisjerer endring i potensiell energi, kinetisk energi, elektrisk energi, magnetisk energi osv.), slik at vi kan forenkle energibalansen som

$$\frac{dE_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0}(U_{i0} + P \cdot \tilde{V}_{i0}) - \sum F_i(U_i + P \cdot \tilde{V}_i) \quad (8.2)$$

Ettersom vi har at $H_i = U_i + P\tilde{V}_i$, kan vi skrive

$$\frac{dE_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0}H_{i0} - \sum F_iH_i \quad (8.3)$$

som er energibalansen skrevet på en form som er et godt utgangspunkt for reaktorberegninger.

For stasjonære flowsystem kan vi skrive om og forenkle denne ytterligere - vi ser bort fra blandingsentalpier, og innfører *reaksjonsvarmen* ΔH_{rx} . Når vi skriver $F_i = F_{A0}(\Theta_i + \nu_i X)$, der $\Theta_i = F_{i0}/F_{A0}$ og ν_i er den støkiometriske koeffisienten, kan vi skrive energibalansen som

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + F_{A0} \sum \Theta_i(H_{i0} - H_i) - \Delta H_{rx}(T)F_{A0}X = 0 \quad (8.4)$$

Vi ser videre bort fra faseoverganger, og antar temperaturuavhengig varmekapasitet, slik at vi kan skrive $H_i = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{p_i} dT$. Dermed kan vi skrive

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + F_{A0} \sum \Theta_i C_{p_i}(T - T_{i0}) - \Delta H_{rx}(T)F_{A0}X = 0 \quad (8.5)$$

Reaksjonen finner (nesten) alltid sted ved en annen temperatur enn referansetemperaturen, slik at vi innfører $\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{rx}^\circ(T_R) + \Delta C_p(T - T_R)$. Her er ΔC_p

endringen i varmekapasitet for reaksjonen, dvs. $\Delta C_p = \sum(C_p)_{prod} - \sum(C_p)_{reak}$ vektet med de støkiometriske koeffisientene. Dersom vi neglisjerer bidraget fra akselarbeidet, har vi

$$\dot{Q} + F_{A0} \sum \Theta_i C_{pi} (T - T_{i0}) - [\Delta H_{rx}^\circ(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)] F_{A0} X = 0 \quad (8.6)$$

Stort sett kan vi også anta at alle reaktantene kommer inn med samme temperatur, slik at $T_{i0} = T_0$.

Adiabatisk operasjon

I det adiabatisk tilfellet ($\dot{Q} = 0$), kan vi relativt enkelt løse likn. (8.6) for omsetningsgraden X eller temperaturen T . Dersom endringen i systemets varmekapasitet ikke endres vesentlig med reaksjonen, ser vi at et plot av X mot T stort sett vil bli lineært. I mange tilfeller må vi ty til numeriske metoder for å løse problemer som involverer både designlikningen og energibalansen, ettersom disse ofte gir oss et koblet sett med differensiallikninger.

Vær oppmerksom på at omsetningen generelt *aldri kan overstige likevektsomsetningen*, X_e . Vi bør derfor formulere kravet om omsetning som for eksempel $0.95X_e$, og ikke en fast omsetningsgrad på for eksempel 70%.

Stasjonær, sylindrisk reaktor med varmeveksling

Vi setter opp en energibalanse over et lite volum ΔV i en PFR, der varmeoverføringsleddet er

$$\Delta \dot{Q} = Ua(T_a - T) \quad (8.7)$$

der a er varmevekslerarealet per enhetsvolum av reaktoren. Vi antar her at kjøle/varmemediet har en konstant temperatur T_a . Energibalansen blir

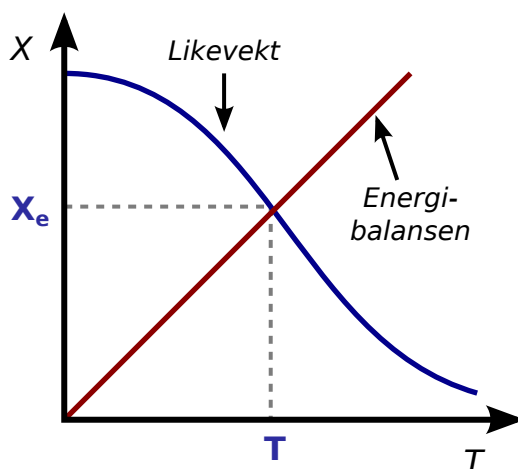
$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r_A \Delta H_{rx}}^{\text{Varme "generert"}} - \overbrace{Ua(T - T_a)}^{\text{Varme fjernet}}}{\sum F_i C_{pi}} \quad (8.8)$$

Vi kan også sette inn for omsetningen i nevneren og få en tilsvarende likning. Denne likningen må kobles med molbalansen, og det resulterende systemet må løses. Dersom vi ikke kan anta at T_a er konstant, må vi sette opp en 3. differensiallikning for denne temperaturen. For en PBR substituerer vi inn $dW = \rho_b \cdot dV$, der ρ_b er bulk tettheten.

Likevektssomsetning

Likevektssomsetningen X_e er den høyeste omsetningen vi kan oppnå. For en eksoterm reaksjon vil denne avta med økende temperatur, mens den vil øke med økende temperatur for en endoterm reaksjon.

For å finne den maksimale omsetningen for en adiabatisk, eksoterm reaksjon kan vi se på skjæringspunktet mellom $X_e(T)$ og $X_{EB}(T)$, der sistnevnte er den adiabatiske energibalansen løst for omsetningen. En illustrasjon av dette er vist i Fig. 9.



Figur 9: Grafisk løsning av energibalansen og likevekten, her illustrert for en eksoterm reaksjon. Skjæringspunktet mellom de to uttrykkene brukes for å finne den adiabatiske likevektssomsetningen X_e og den adiabatiske temperaturen T .

Om nødvendig kan vi oppnå høyere omsetning ved å koble flere reaktorer i serie med kjøling i hvert trinn. For en eksoterm reaksjon i ett trinn vil det finnes en optimal feedtemperatur som ligger mellom to (minimums)ekstremverdier:

For høy temperatur: Dette gir en høy reaksjonsrate, men en lav likevektssomsetning. Produktet dannes svært raskt, men det dannes også svært lite.

For lav temperatur: Vi har en høy likevektssomsetning, men får likevel dannet svært lite produkt grunnet for lav reaksjonsrate.

CSTR med varmeeffekter

Det kan vises at varmeoverføringen fra en ekstern kjøle/varmejakke rundt reaktoren er gitt ved

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) \quad (8.9)$$

der det antas at det ikke er noen betydelig endring i kjøle/varmemediets temperatur. Dette uttrykket settes inn i likn. (8.6), og løses for omsetningen X . Kombinert med molbalansen for en CSTR har vi det vi trenger for å designe systemet - her får vi et sett av algebraiske likninger som må løses, enten analytisk, grafisk eller numerisk.

Flere stasjonære tilstander

Se delkapittel 8.7 i [?].

10 Katalyse og katalytiske reaktorer⁶

En *katalysator* er en substans som endrer reaksjonsraten, men som ikke selv endres i løpet av reaksjonen. Måten katalysatorer fungerer på er at de skaper alternative reaksjonsveier som har en lavere energibarriere - på denne måten endres reaksjonshastigheten. Merk at katalysatoren *kun endrer kinetikken* - termodynamikken og likevekt forblir uendret.

Homogen katalyse: Katalysatoren er i løsning med minst en av reaktantene.

Hetrogen katalyse: Involverer mer enn en fase - ofte er katalysatoren et fast materiale, mens reaktantene er enten i gass- eller væskeform. Hetrogen katalyse er det vanligste.

For å få god katalytisk aktivitet ønsker vi størst mulig overflate på katalysatoren. Av den grunn er katalysatorer ofte *porøse* - de har en indre porestruktur som gir stort areal.

Ofte antar vi at katalysatoren har konstant aktivitet når vi gjør beregninger. I virkeligheten er imidlertid tap av katalytisk aktivitet over tid et av de største problemene man står overfor ved bruk av katalysatorer. Aktiviteten reduseres over tid av tre hovedgrunner:

Sintring (elding): Gradvis endring av overflatestrukturen slik at mengden aktiv overflate reduseres. Dette skjer når katalysatoren utsettes for høye gass-fasetemperaturer.

Forgiftning: Irreversibel binding av en substans til de aktive setene på katalysatoren, som igjen reduserer konsentrasjonen av aktive seter som er tilgjengelig for reaksjon. Bly og svovel er typiske katalysatorgifter.

Koksdannelse: Avsetning av karbon eller annet materiale over hele katalysatoroverflaten. Dette skjer ofte når hydrokarboner er involvert.

For at katalytiske reaksjoner skal finne sted må en eller flere av reaktantene feste seg på katalysatoroverflaten gjennom *adsorpsjon*. Vi skiller mellom *fysisk adsorpsjon* og *kjemisorpsjon* - der den siste er viktig i forbindelse med katalysatorer. Gjennom binding til *aktive seter* (punkter på katalysatoroverflaten som danner sterke bindinger til det adsorberte speciet) endres den interne bindingsstrukturen i det kjemisorberte speciet, slik at bindingene blir lettere å bryte - på den måten vil reaksjonen finne sted i større grad. Begge adsorpsjonsprosessene er eksoterme.

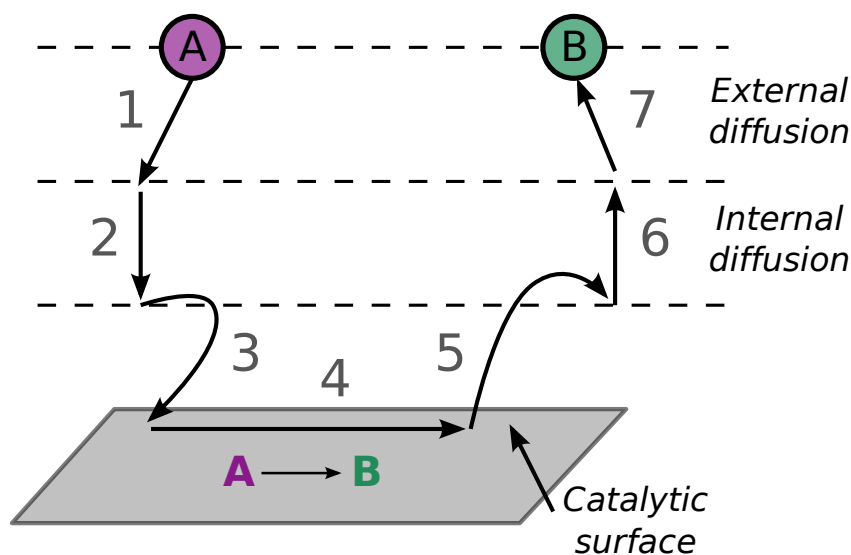
⁶Delkapittel 10.5, 10.6 og 10.7.2-10.7.4 er ikke pensum

Stegene i en hetrogen katalyseprosess

Den fullstendige katalytiske prosessen i hetrogen katalyse kan deles inn i syv trinn

1. Ekstern massetransport (diffusjon) fra bulk til utvendig katalysatoroverflate.
2. Intern massetransport (diffusjon) fra utvendig katalysatoroverflate til den indre katalytiske overflaten.
3. Adsorpsjon til overflaten.
4. Overflatereaksjon.
5. Desorpsjon fra overflaten.
6. Intern massetransport (diffusjon) fra den indre katalytiske overflaten til utvendig katalysatoroverflate.
7. Ekstern massetransport (diffusjon) fra utvendig katalysatoroverflate til bulk.

Den totale reaksjonshastigheten er begrenset av det tregeste trinnet i mekanismen. Gjennom å velge en (relativt) høy strømningshastighet og liten katalysatorpartikkelstørrelse slik at det eksterne grenseskiktet blir lite kan vi ofte neglisjere motstanden i den eksterne massetransporten (trinn 1 og 7). På samme måte kan motstanden i den interne massetransporten ofte neglisjeres når partikkelstørrelsen er tilstrekkelig liten (trinn 2 og 6).



Figur 10: De syv trinnene i en hetrogen katalyseprosess.

Adsorpsjon

Vi ser på reaksjonen



Vi setter ofte opp en såkalt *punktbalanse* for de aktive punktene,

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} \quad (10.2)$$

i dette tilfellet. der C_t er den totale konsentrasjonen av punkter og C_v er konsentrasjonen av ledige punkter.

Assosiativ (molekylær) adsorpsjon: $AB + S \rightleftharpoons AB \cdot S$

Dissosiativ adsorpsjon: $AB + 2S \rightleftharpoons A \cdot S + B \cdot S$

Hva slags adsorpsjon vi får kommer an på overflaten. Videre setter vi opp et uttrykk for netto adsorpsjonsrate, som er raten for at molekyler fester seg til overflaten minus raten for at molekyler løsner. Ved likevekt er netto adsorpsjonsrate lik 0. Ved å utnytte punktbalansen kan vi komme frem til et uttrykk for konsentrasjonen av reaktant adsorbert på overflaten. En slik *isoterm* (konstant temperatur, varierende partialtrykk av reaktant) kalles en *Langmuirisoterm*.

Langmuirisoterm for assosiativ adsorpsjon

$$C_{AB \cdot S} = \frac{K_A P_{AB} C_t}{1 + K_A P_{AB}} \quad (10.3)$$

Langmuirisoterm for dissosiativ adsorpsjon

$$C_{A \cdot S} = \frac{(K_A P_{AB})^{\frac{1}{2}} C_t}{1 + 2(K_A P_{AB})^{\frac{1}{2}}} \quad (10.4)$$

For Langmuirisotermen antar vi en unifrom overflate. Dette er ofte en ok antagelse for våre beregninger.

Alternativ utledning av Langmuirisotermen

Vi ser på likevekten ledige overflatepunkter (S^*), partikler (P) og opptatte punkter (SP),



Likevektskonstanten for reaksjonen er gitt ved

$$K = \frac{[SP]}{[S^*][P]} \quad (10.6)$$

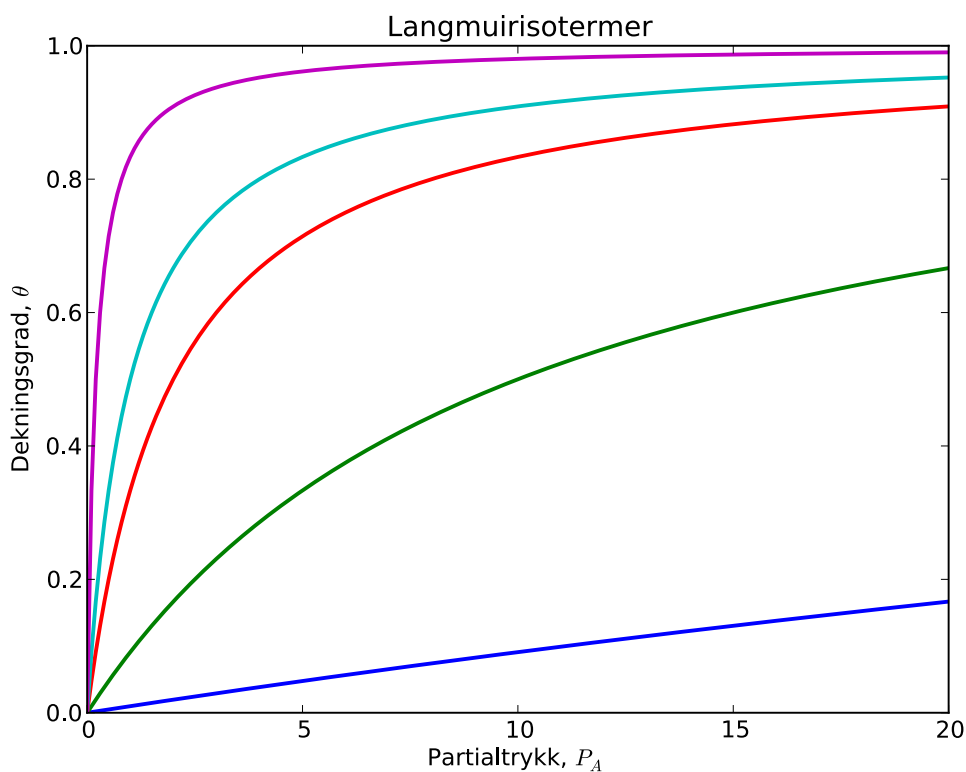
Vi tar utgangspunkt i dekningsgraden θ , og antar at antallet opptatte punkter er proporsjonalt med dekningsgraden ($[SP] \propto \theta$) og dermed at $[S^*] \propto (1 - \theta)$. Videre antar vi at antall partikler er proporsjonalt med partialtrykket, $[P] \propto P_A$. Dermed kan vi skrive

$$\alpha = \frac{\theta}{(1 - \theta)P_A} \quad (10.7)$$

der α er en konstant. Vi løser med hensyn på θ , og får

$$\theta = \frac{\alpha P_A}{1 + \alpha P_A} \quad (10.8)$$

Vi ser at når dekningsgraden defineres som $\theta = \frac{C_{AB \cdot S}}{C_t}$, er likn. (10.8) konsistent med likn. (10.3). Et eksempel på ulike Langmuirisotemer er illustrert i Fig. 11.



Figur 11: *Illustrasjon av ulike Langmuirisotemer for α -verdier fra 0.01 (blå) til 5 (rosa).*

Overflatereaksjon

Når reaktanten er adsorbert på overflaten er det flere måter den kan reagere videre

Single site: Bare punktet som reaktanten er adsorbert på inngår.

Dual site: Den adsorberte reaktanten vekselvirker med et annet punkt (enten ledig eller okkupert) for å danne produktet.

Eley-Rideal: Den adsorberte reaktanten reagerer med et molekyl i gassfase.

Desorpsjon

Vi ser på reaksjonen



og observerer desorpsjonsraten må være den reverserte adsorpsjonsraten. På samme måte er likevektskonstanten for desorpsjon, K_{DC}

$$K_{DC} = \frac{1}{K_C} \quad (10.10)$$

der K_C er likevektskonstanten for adsorpsjon.

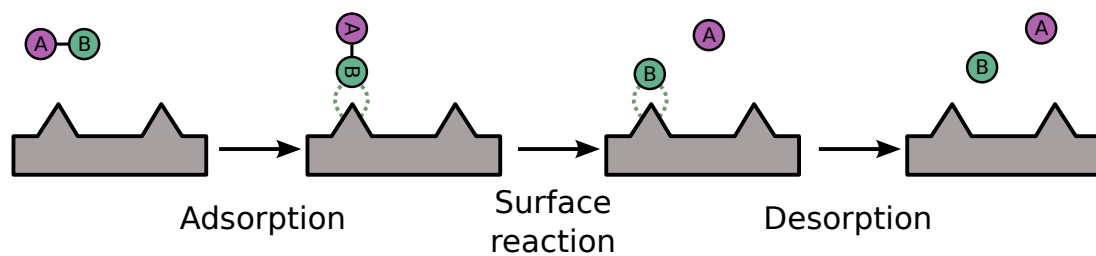
Hastighetsbestemmende trinn

Ved stasjonær tilstand vet vi at raten for hver av de tre stegene adsorpsjon, overflatereaksjon og desorpsjon må være like,

$$-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D \quad (10.11)$$

Vanligvis vil ett av disse trinnene være bestemmende for den totale hastigheten. Vi ønsker ofte å finne dette, og bruker gjerne *Langmuir-Hinshelwood*-fremgangsmåten: vi velger oss først en sekvens med steg, og velger for eksempel mellom assosiativ og dissosiativ adsorpsjon eller single- eller dual-site overflatereaksjon. Vi skriver deretter hastighetslover for alle stegene (under antagelsen om at de er reversible), og *postulerer* til slutt et hastighetsbestemmende trinn. Vi bruker en PSSA-liknende approksimasjon på de stegene som *ikke* er hastighetsbestemmende for å eliminere ukjente variable. Den faktiske PSSA-approksimasjonen brukes når flere steg er hastighetsbestemmende eller noen av stegene er irreversible.

Ved å sammenlikne plott for eksperimentelle data med de utledede hastighetslikningen fra *L-H*-metoden kan man avgjøre om antagelsen stemmer eller ikke. Ofte



Figur 12: Skjematisk oversikt av de tre trinnene adsorpsjon, overflatereaksjon og desorpsjon.

er det fornuftig å anta at overflatereaksjonen er hastighetsbestemmende - dette er tilfelle for 75% av alle hetrogene reaksjoner som ikke er diffusjonsbegrenset. Det er et omfattende eksempel på denne fremgangsmåten på s. 671-681 i læreboken [?].

Man kan også endre de ulike parameterene (ofte partialtrykk av komponenter som inngår) som styrer reaksjonen i en differensiell reaktor, og bruke resultatene man får til å finne en passende mekanisme. De to løsningsmetodene skal være ekvivalente.

11 Effekt av ekstern diffusjon på hetrogene reaksjoner

Diffusjon er en spontan sammenblanding av atomer eller molekyler som følge av tilfeldig termisk bevegelse. Dette gir opphav til bevegelse for enkeltkomponenter relativt til bulkbevegelsen av løsningen. I fravær av andre gradienter vil atomer/molekyler diffundere fra områder med høy komponentkonsentrasjon til områder med lavere komponentkonsentrasjon.

Helt generelt har vi at flowen i en gitt retning er fluxen i denne retningen multiplisert med tverrsnittsarealet,

$$F_{Az} = A_c \cdot W_{Az} \quad (11.1)$$

Hittil har vi bare sett på bulkflow, men nå tar vi også hensyn til diffusjon.

Den molare fluxen av A, W_A , har bidrag fra den molekylære diffusjonsfluxen J_A (fra konsentrasjonsgradienter) og fra fluxen som skyldes bulkbevegelse, B_A .

$$W_A = J_A + B_A \quad (11.2)$$

Vi vet at diffusjonsfluxen generelt er bestemt av Ficks 1. lov,

$$J_A = -cD_{AB}\nabla y_A \quad (11.3)$$

og ettersom bulkfluxen kan skrives som $B_A = C_A V = y_A(W_A + W_B)$ der V er molar snitthastighet, har vi

$$W_A = -cD_{AB}\nabla y_A + y_A(W_A + W_B) \quad (11.4)$$

$$W_A = -D_{AB}\nabla C_A + C_A V \quad (11.5)$$

der den siste likningen er sann for konstant total konsentrasjon. For både konstant motdiffusjon og diffusjon i fortynnede løsninger kan vi se bort fra bulkleddet.

Det er et godt eksempel på diffusjon gjennom en stillestående film til en partikkel i læreboken, se Ex. 11-1 [?, p. 766]. Resultatet blir at fluxen er gitt av

$$W_{Az} = \frac{D_{AB}}{\delta}(C_{Ab} - C_{As}) = k_c(C_{Ab} - C_{As}) \quad (11.6)$$

der C_{Ab} er bulkkonsentrasjonen av A, C_{As} er konsentrasjonen av A på overflaten og δ er tykkelsen på grenseskiktet. k_c er masseoverføringskoeffisienten. Dersom vi ser på uttrykket på formen

$$W_{Az} = \text{flux} = \frac{\text{drivende kraft}}{\text{motstand}} = \frac{C_{Ab} - C_{As}}{\frac{1}{k_c}} \quad (11.7)$$

ser vi tydelig at konsentrasjonsgradienten mellom bulk og overflate er den drivende kraften, mens $\frac{1}{k_c}$ blir et mål på motstanden mot masseoverføringen.

Tabell 11-2 (se [?, p. 770]) gir en god oversikt over størrelsesforhold og trykk- og temperaturavhengighet for diffusiviteten i ulike tilfeller. Vi merker oss at den molekylære diffusjonen i gassfase avtar med økende totaltrykk, mens diffusiviteten generelt øker med økende temperatur. Dette følger naturlig dersom vi ser for oss diffusjonsprosessen på molekylært nivå; økt T gir økt bevegelse, økt P i gassfase gir mindre plass mellom molekylene, og dermed økt motstand mot bevegelse.

Som for varmeoverføring og varmeoverføringskoeffisienten finnes det en del dimensjonsløse tall som relaterer masseoverføringskoeffisienten til mer kjente parametere. *Frösslings korrelasjon* brukes i forbindelse med massetransport inn til en sfærisk partikkel

$$Sh = 2 + 0.6Re^{\frac{1}{2}}Sc^{\frac{1}{3}} \quad (11.8)$$

der Sh er *Sherwoodtallet*,

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} \quad (11.9)$$

Re er *Reynoldstallet*

$$Re = \frac{U \rho d_p}{\mu} \quad (11.10)$$

og Sc er *Schmidtallet*

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (11.11)$$

Masseoverføring til en enkelt partikkel

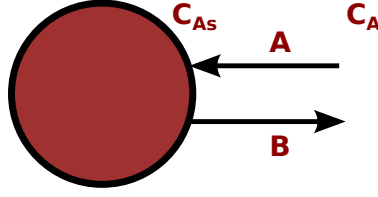
Vi ser på to grensetilfeller for diffusjon og reaksjon på en katalysatorpartikkel. I det ene tilfellet er overflatereaksjonen så rask at det er den diffusive massetransporten som er begrensende. I det andre grensetilfellet er reaksjonen så treg sammenliknet med massetransporten at denne er begresende for det totale hastigheten.

Vi ser på reaksjonen $A \rightarrow B$, og antar at vi har en stasjonær tilstand, slik at fluxen inn til overflaten er like stor som reaksjonsraten ved overflaten,

$$W_A = -r''_{As} \quad (11.12)$$

slik at vi kan skrive (forutsatt svak adsorpsjon på overflaten)

$$W_A = k_c(C_A - C_{As}) = k_r C_{As} \quad (11.13)$$



Figur 13: Diffusjon til og reaksjon på overflaten av en katalysatorpartikkel.

Vi løser for C_{As} ettersom denne konsentrasjonen er vanskelig å jobbe med, og setter inn resultatet. Dermed har vi

$$W_A = -r''_{As} = \frac{k_c k_r C_A}{k_r + k_c} \quad (11.14)$$

Vi ser nå på de to tilfellene

Rask overflatereaksjon: Overflatereaksjonen går svært raskt i forhold til masse-transporten, og sistnevnte er begrensende. Vi har $k_c \ll k_r$, og dermed

$$-r''_{As} = \frac{k_c C_A}{1 + \frac{k_c}{k_r}} \approx k_c C_A \quad (11.15)$$

ettersom $\frac{k_c}{k_r} \ll 1$.

Treg overflatereaksjon: Overflatereaksjonen går tregt i forhold til massetransporten, og er dermed begrensende. Vi har $k_c \gg k_r$, og dermed

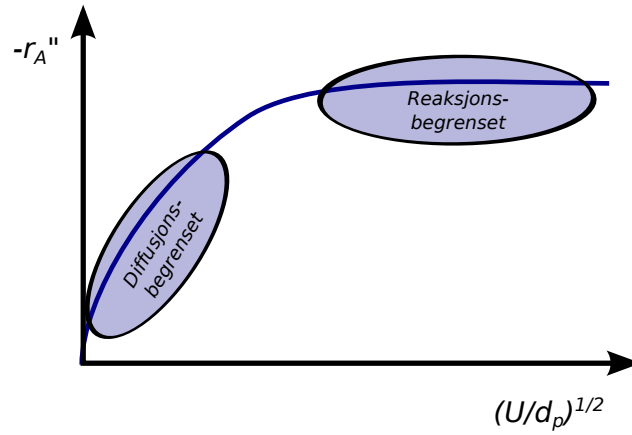
$$-r''_{As} = \frac{k_r C_A}{1 + \frac{k_r}{k_c}} \approx k_r C_A \quad (11.16)$$

ettersom $\frac{k_r}{k_c} \ll 1$.

I de fleste tilfeller vil den konstante termen 2 i likn. (11.8) være neglisjerbar, slik at vi kan skrive

$$k_c = 0.6 \cdot \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \cdot \frac{U^{1/2}}{d_p^{1/2}} \quad (11.17)$$

Herfra ser vi at for stor flowhastighet U og liten partikkelstørrelse d_p kan vi sørge for at masseoverføringskoeffisienten blir stor, slik at masseoverføring ved diffusjon ikke er begrensende for den totale raten. Dette vil imidlertid ikke påvirke overflatereaksjonsraten for faste partikler. I mange tilfeller kan vi altså sørge for at overflatereaksjonen er begrensende for den totale raten ved å sette de fysiske parameterene "riktig" - dette ble gjort i kapittel 10. Dette er også illustrert i Fig. 14, der den totale raten er plottet mot $(U/d_p)^{1/2}$.



Figur 14: *Diffusjonsbegrenset og reaksjonsbegrenset regime.*

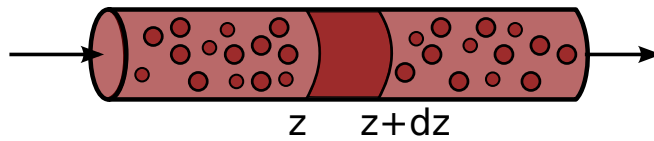
Masseoverføringsbegrenset reaksjon i en PBR

Vi ser på en reaksjon i en PBR der masseoverføring er ratebestemmende. Vi setter opp en differensiell molbalanse ved stasjonære betingelser (illustrert i Fig. 15), og lar Δz gå mot 0. Da får vi

$$-\frac{dF_{Az}}{dz} + r_A'' a_c A_c = 0 \quad (11.18)$$

der r_A'' er reaksjonsraten per areal katalysator, a_c er ekstern overflate av katalysator per katalysatorvolum og A_c er tverrsnittet. Vi antar at diffusjonen i z -retning er neglisjerbar, slik at $F_{Az} = UC_A A_c$. Med konstant hastighet U får vi da

$$-U \frac{dC_A}{dz} + r_A'' a_c = 0 \quad (11.19)$$



Figur 15: *Illustrasjon av differensielt volum i en PBR.*

Vi vet at ved stasjonær tilstand må fluxen inn til overflaten være lik med overflateraksjonsraten, $-r_A'' = W_A = k_c(C_A - C_{As})$. Vi antar videre at overflatekonsentrasjonen er neglisjerbar i forhold til bulkkonsentrasjonen ($C_A \gg C_{As}$). Innsatt gir

dette

$$-U \frac{dC_A}{dz} = \underbrace{-r_A''}_{k_c C_A} a_c \quad (11.20)$$

Denne likningen kan integreres med grenser $z = 0$ og $C_A = C_{A0}$, slik at

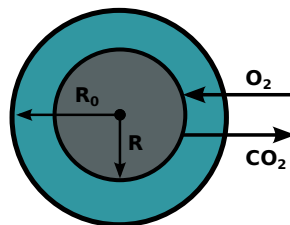
$$C_A = C_{A0} \cdot \exp\left(-\frac{k_c a_c}{U} z\right) \quad (11.21)$$

Fra denne likningen kan vi finne reaksjonshastigheten, konsentrasjonen og omsetningen som en funksjon av lengden på reaktoren. For å finne lengden L som trengs for å oppnå en gitt omsetning X kan vi med utgangspunkt i definisjonen av omsetning (se likn. (2.1)) løse likn. (11.21)

$$\ln \frac{1}{1-X} = \frac{k_c a_c}{U} L \quad (11.22)$$

Krympende kjerne-modellen

Krympende kjerne-modellen kan brukes til å beskrive situasjoner der faste partikler forbrukes, enten ved reaksjon eller ved oppløsning. Som et resultat av dette “krymper” materialet som forbrukes. Modellen kan blant annet brukes til å beskrive katalysatorregenerering, der koks fjernes ved forbrenning.



Figur 16: *Illustrasjon av en delvis regenerert katalysatorpartikkel.*

Vi ser på reaksjonen $C + O_2 \rightarrow CO_2$, altså forbrenningsreaksjonen mellom oksygen og karbon. For at denne skal finne sted må oksygenet diffundere fra R_0 til R , illustrert i Fig. 16. Deretter finner reaksjonen sted, før karbondioksidet diffunderer ut av katalysatorpartikkelen. Vi antar at vi har ekvimolar motdiffusjon med tanke på O_2 og CO_2 . Vi setter opp to molbalanser - en for oksygen og en for karbon - og antar at vi har en rask overflatereaksjon, det vil si at endringsraten for fast karbon er proporsjonal med diffusjonsraten av oksygen inn i partikkelen.

Oksygen

En differensiell molbalanse gir oss

$$\frac{d(W_{Ar}r^2)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0 \quad (11.23)$$

Integrasjon med grensebetingelsene $r = R_0$, $C_A = C_{A0}$ og $r = R(t)$, $C_A = C_A = 0$ gir løsningen

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1/R - 1/r}{1/R_0 - 1/R_0} \quad (11.24)$$

Dermed er oksygenfluksen gitt ved

$$W_{Ar} = -D_e \frac{dC_A}{dr} = \frac{-D_e C_{A0}}{(1/R - 1/R_0)r^2} \quad (11.25)$$

Karbon

En differensiell molbalanse for den krympende karbonkjernen gir

$$\frac{dR}{dt} = \frac{r_c''}{\phi_c \rho_c} \quad (11.26)$$

der ϕ_c er volumfraksjonen av karbon og ρ_c er den molare tettheten av rent karbon.

Totalt

Vi setter forsvinningsraten av karbon lik den molekylære oksygenfluxen ved $r = R$, og får

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{-D_e C_{A0}}{\phi_c \rho_c} \left(\frac{1}{R - R^2/R_0} \right) \quad (11.27)$$

Integrasjon med $R = R_0$ ved $t = 0$ gir

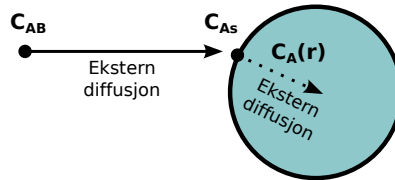
$$t = \frac{\rho_c R_0^2 \phi_c}{6D_e C_{A0}} \left[1 - 3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right] \quad (11.28)$$

Dermed er tiden det tar å fjerne alt karbonet gitt av

$$t_c = \frac{\rho_c R_0^2 \phi_c}{6D_e C_{A0}} \quad (11.29)$$

12 Diffusjon og reaksjon

Vi ser på et vanlig tilfelle for hetrogene reaksjoner, der vi har en todelt masse-transport (ytre og indre diffusjon) fra bulkfasen og inn til den indre katalysator-overflaten, der selve overflatereaksjonen finner sted. Dette er illustrert i Fig. 17.



Figur 17: *Masetransport fra bulk til ekstern overflate, og fra ekstern overflate til indre katalysatoroverflate, der overflatereaksjonen finner sted. Dette er en vanlig modell for hetrogene reaksjoner.*

Diffusjon og reaksjon i sfæriske katalysatorpartikler

I første omgang ser vi på det som skjer i partikkelens indre, det vil si indre diffusjon og overflatereaksjon. Vi tar utgangspunkt i reaksjonen $A \rightarrow B$ som finner sted på den indre overflaten i en katalysatorpartikkel med radius R . Ettersom den indre strukturen i partikkelen er uregelmessig, definerer vi den *effektive diffusiviteten* som beskriver den gjennomsnittlige diffusiviteten i partikkelen

$$D_e = \frac{D_{AB}\phi_p\rho_c}{\tilde{\tau}} \quad (12.1)$$

der $\tilde{\tau}$ er *tortusiteten* (korreksjonsfaktor for at molekylet ikke beveger seg korteste vei fra A til B), ϕ_p er *porøsiteten* for partikkelen og ρ_c er en *innsnevringsfaktor* som tar høyde for variasjon i tverrsnittsarealet normalt på diffusjonsretningen.

Vi setter videre opp en stasjonær molbalanse for A (*shell balance*) mellom r og $r + \Delta r$. Dette gir

$$\frac{d(W_{Ar}r^2)}{dr} - r'_A\rho_c r^2 = 0 \quad (12.2)$$

Vi antar ekvimolar motdiffusjon av A og B, og skriver

$$\frac{d[-D_e(dC_A/dr)r^2]}{dr} - r'_A\rho_c r^2 = 0 \quad (12.3)$$

Vi antar at overflatereaksjonen kan skrives som en n 'te ordens reaksjon i gassfase-konsentrasjonen, $-r_A'' = k_n'' C_A^n$. Vi ønsker å beskrive raten per volum, og omskriving gir

$$\frac{d^2[-D_e(dC_A/dr)r^2]}{dr} - \overbrace{k_n'' S_a \rho_c}^{k_n} C_A^n r^2 = 0 \quad (12.4)$$

Derivasjon av det første leddet (produktregel) og omskriving gir

$$\frac{dC_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k_n}{D_e} C_A^n = 0 \quad (12.5)$$

Grensebetingelsene er at

1. C_A er endelig ved $r = 0$
2. $C_A = C_{As}$ ved $r = R$

Innføring av dimensjonsløse variable gjør denne 2. ordens differensiallikningen lettere å løse. Vi definerer

$$\Psi = \frac{C_A}{C_{As}} \quad (12.6)$$

og

$$\lambda = \frac{r}{R} \quad (12.7)$$

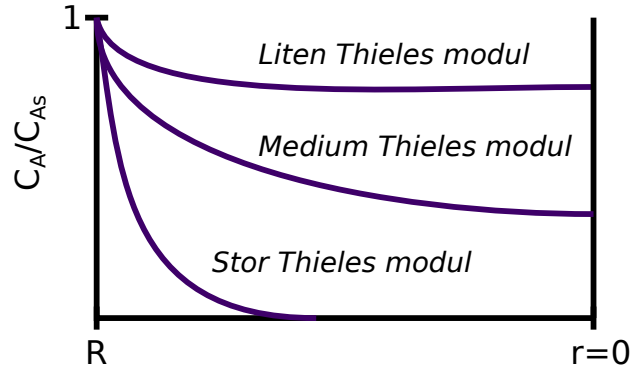
Etter mye triksing (kjerneregelen brukes flittig!) kommer vi frem til

$$\frac{d^2\Psi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\Psi}{d\lambda} - \phi_n^2 \Psi^n = 0 \quad (12.8)$$

der faktoren ϕ_n^2 er den kvadrerte av *Thieles modul*. For en 1. ordens reaksjon kan likningen over løses ved å innføre nok en hjelpevariabel, $y = \Psi\lambda$. Grensebetingelsene gir

$$\Psi = \frac{C_A}{C_{As}} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh \phi_1 \lambda}{\sinh \phi_1} \right) \quad (12.9)$$

Dermed kan vi lage en konsentrasjonsprofil for partikkelens indre. Vi ser at store verdier av ϕ_1 (*Thieles modul*) gir en raskt avtagende konsentrasjonsprofil, noe som indikerer at overflatereaksjonen er svært rask. For små verdier av ϕ_1 , derimot, vil det være en betydelig konsentrasjon av A gjennom hele partikkelen, og hastigheten på overflatereaksjonen er således en begrensende faktor. En illustrasjon av dette er vist i Fig. 18.



Figur 18: En illustrasjon av konsentrasjonsprofiler i en sfærisk katalysatorpartikkel for en 1. ordens reaksjon.

Thieles modul

Fra den dimensjonsløse differensiallikningen som beskriver indre diffusjon og reaksjon i en sfærisk katalysatorpartikkel, likn. (12.8), får vi størrelsen

$$\phi_n^2 = \frac{k_n R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e} \quad (12.10)$$

der D_e er den effektive diffusiviteten, R er partikkelradius og k_n er hastighetskonstanten på volumbasis for den n 'te-ordens overflatereaksjonen. Kvadratrotten av denne størrelsen kalles *Thieles modul*. Når Thieles modul er stor, er det vanligvis indre diffusjon som er ratebestemmende. Når Thieles modul er liten, er det vanligvis overflatereaksjonen som er bestemmende for totalraten. Vi ser således at Thieles modul (eller rettere sagt kvadratet av Thieles modul) er et uttrykk for forholdet mellom raten på overflatereaksjonen sammenliknet med indre diffusjon.

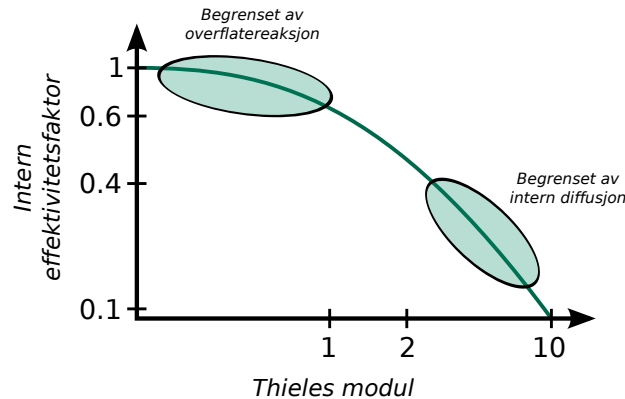
Vi kan videre definere den *interne effektivitetsfaktoren* η

$$\eta = \frac{\text{Faktisk total reaksjonsrate}}{\text{Rate dersom konsentrasjonen var } C_{As} \text{ i hele partikkelen}} \quad (12.11)$$

η kan sees på som et mål på hvor langt inn i partikkelen reaktanten diffunderer før den reagerer - når η er liten diffunderer molekylene kort inn i partikkelen før de reagerer (diffusjonsbegrenset), mens når η er stor ($\eta \rightarrow 1$) vil det være en betydelig konsentrasjon av A i hele partikkelen (overflatereaksjonsbegrenset). For en 1. ordens reaksjon i en sfærisk katalysepartikkel kan vi skrive

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad (12.12)$$

der ϕ_1 er Thieles modul. Vi ser at når partikkeldiameteren blir svært liten, blir ϕ_1 liten slik at $\eta \rightarrow 1$. Totalreaksjonen er da begrenset av overflatereaksjonen. Når Thieles modul er stor (~ 30), ser vi at η blir liten ($\eta \ll 1$), og reaksjonen er begrenset av den indre diffusjonen i partikkelen. En skisse av denne sammenhengen er vist i Fig. 19.



Figur 19: En skisse av sammenhengen mellom indre effektivitetsfaktor, η , og Thieles modul, ϕ_1 , for en 1. ordens reaksjon. Tallene er ikke nøyaktige, men gir en pekepinn på størrelsesorden.

Eksempel 12.3 i læreboken [?, p. 839] er et godt eksempel på hvordan vi kan bruke den indre effektivitetsfaktoren og Thieles modul i eksperimentell analyse for å avgjøre om vi er i et diffusjons- eller reaksjonsbegrenset regime.

Total effektivitetsfaktor

Vi ser nå på tilfellet som er illustrert i Fig. 17, der vi må ta hensyn til både ytre og indre diffusjon. Vi vet at den molare massetransporten fra bulkfasen til den eksterne overflaten må være lik med den totale reaksjonen på og inni katalysatorpartikkelen. Ettersom den eksterne overflaten på en katalysatorpartikkel i all hovedsak er neglisjerbar i forhold til den interne, kan vi sette opp

$$M_A = W_{Ar}a_c = -r_A''S_a\rho_b \quad (12.13)$$

der S_a er intern overflate per katalysatormasse og ρ_c er *bulk tettheten*, katalysatormasse per reaktorvolum. Vi kan videre skrive $W_{Ar}a_c = k_c(C_{Ab} - C_{As})a_c$ for massetransporten. Ved å ta i bruk den indre effektivitetsfaktoren, kan vi for en (antatt) 1. ordens reaksjon skrive $-r_A'' = \eta k_1''C_{As}$. Ettersom overflatekonsentrasjonen er vanskelig å måle, finner vi et uttrykk for C_{As} med kjente størrelser fra de

to likningene over, slik at

$$C_{As} = \frac{k_c a_c C_{Ab}}{k_c a_c + \eta k_1'' S_a \rho_c} \quad (12.14)$$

Vi deler på $k_c a_c$ i alle ledd, og setter inn i uttrykket for r_A''

$$r_A'' = \frac{\eta}{1 + \eta k_1'' S_a \rho_c / k_c a_c} k_1'' C_{Ab} \quad (12.15)$$

Vi definerer nå den *totale effektivitetsfaktoren*, Ω , basert på bulkkonsentrasjonen av A

$$\Omega = \frac{\text{Faktisk total reaksjonsrate}}{\text{Rate dersom konsentrasjonen var } C_{Ab} \text{ i hele partikkelen}} \quad (12.16)$$

Dermed har vi

$$-r_A'' = \Omega(-r_{Ab}'') = \Omega k_1'' C_{Ab} \quad (12.17)$$

Vi sammenlikner med likn. (12.15), og ser at

$$\Omega = \frac{\eta}{1 + \eta k_1'' S_a \rho_c / k_c a_c} \quad (12.18)$$

Den totale raten kan skrives per volum ($-r_A$), per katalysatormasse ($-r_A'$) eller per katalysatoroverflate ($-r_A''$), der de tre er relatert ved

$$-r_A = -r_A' \rho_b = -r_A'' S_a \rho_b \quad (12.19)$$

Masseoverføring og reaksjon i en PBR

Vi kan bruke den totale effektivitetsfaktoren til å se på reaksjonen i en PBR med hensyn på bulkkonsentrasjonen av reaktant. Situasjonen er den samme som vist i Fig. 15, men vi har uttrykket $\Omega \rho_b k_1'' S_a C_{Ab}$ for genereringsleddet i likn. (11.20). Dermed får vi

$$\frac{dC_{Ab}}{dz} = - \left(\frac{\Omega \rho_b k_1'' S_a}{U} \right) C_{Ab} \quad (12.20)$$

som med grensebetingelsen $C_{Ab} = C_{Ab0}$ ved $z = 0$ gir

$$C_{Ab} = C_{Ab0} e^{\left(-\frac{\Omega \rho_b k_1'' S_a z}{U} \right)} \quad (12.21)$$

eller

$$X = 1 - \frac{C_{Ab}}{C_{Ab0}} = 1 - e^{\left(-\frac{\Omega \rho_b k_1'' S_a z}{U} \right)} \quad (12.22)$$

Eksempel 12.4 i læreboken [?, p. 845] er omfattende, og viser hvordan dette kan brukes til å dimensjonere en PBR med tanke på lengde og katalysatormasse.

Om å finne begrensende tilfeller fra reaksjonsdata

Tabell 12-1i læreboken [?, p. 849] merket “Very Important Table” er gjengitt under. Den gir en oversikt over hvordan ekstern diffusjon, indre diffusjon og overflatereaksjon påvirkes av utvalgte eksperimentelle parametere.

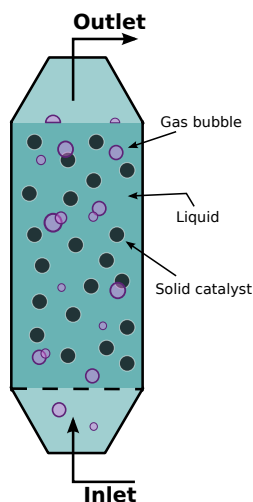
Tabell 1: *Begrensende tilfeller - oversikt over hvordan ekstern diffusjon, indre diffusjon og overflatereaksjon påvirkes av utvalgte eksperimentelle parametere. Hentet fra [?, p. 849].*

Mekanisme	Strømningshast.	Part.størrelse	Temperatur
Ekstern diffusjon	$U^{1/2}$	$(d_p)^{-3/2}$	$\approx$ lineær
Indre diffusjon	Uavhengig	$(d_p)^{-1}$	Ekspónensiell (svak)
Overflatereaksjon	Uavhengig	Uavhengig	Ekspónensiell (sterk)

Vi ser at både indre diffusjon og overflatereaksjon er eksponensielt avhengig av temperaturen T . Forskjellen kan sees i aktiveringsenergien; dersom vi måler $E_a = 8 - 24$ kJ/mol er det typisk indre diffusjon som er begrensende, mens målinger på $E_a \approx 200$ kJ/mol tyder på at overflatereaksjonen dominerer.

Flerfasereaktorer - slurryreaktor

En *slurryreaktor* er en flerfasereaktor der gassreaktanten bobles gjennom en løsning som inneholder faste katalysatorpartikler. Løsningen kan være enten en reaktant eller en inert. En av de store fordelene med slurryreaktorer er at de gir god temperaturkontroll og varmegjenvinning. Reaktoren er illustrert i Fig. 20



Figur 20: Illustrasjon av en *slurryreaktor*, der en gassreaktant bobles gjennom en væske som inneholder faste katalysatorpartikler.

For å finne ut hvilket av trinnene som er ratebestemmende lager vi først et plott av $\frac{C_i}{R_A}$ mot $\frac{1}{m}$. Da vil stigningstallet fortelle oss størrelsen på den kombinerte motstanden i diffusjonen og reaksjonen, mens skjæringspunktet vil fortelle oss om motstanden i absorpsjonen. Ved å sammenlikne disse størrelsene kan vi bestemme hva som avgjør den totale raten.

Dersom det er diffusjon og reaksjon som er ratebestemmende, kan vi i tillegg variere størrelsen på katalysatorpartiklene (d_p) for å finne ut hvilken av de underliggende trinnene som er treigest:

1. **Ekstern diffusjon:** r_{cr} er lineært avhengig av d_p , slik at et plot av $\ln(r_{cr})$ mot $\ln(d_p)$ gir et stigningstall på 1. Dette oppstår for små til mellomstore partikler.
2. **Intern diffusjon:** Forholdet mellom r_{cr} og d_p ligger mellom 1.5 (skjærkrefter) og 2 (ingen skjærkrefter), slik at et plot av $\ln(r_{cr})$ mot $\ln(d_p)$ gir et stigningstall på 1.5 - 2. Dette oppstår for moderat til store partikler.

3. **(Overflate)reaksjon:** r_{cr} er uavhengig av d_p , slik at et plot av $\ln(r_{cr})$ mot $\ln(d_p)$ gir et stigningstall på 0. Dette oppstår når partiklene er veldig små.

Hvis resultatene ligger midt mellom to av disse tilfellene tyder dette på at flere av trinnene er hastighetsbestemmende.