

# Modeliranje aktivnosti katalizatora matričnom algebram

---

**Radić, Josip**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:335608>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-04**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Modeliranje aktivnosti katalizatora matričnom  
algebrom**

DIPLOMSKI RAD

Josip Radić

Matični broj: 44

Split, lipanj 2016.



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

Diplomski studij kemije  
Organska kemija i biokemija

**Modeliranje aktivnosti katalizatora matričnom  
algebrom**

DIPLOMSKI RAD

Josip Radić

Matični broj: 44

Split, lipanj 2016.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

Graduate study of chemistry  
Organic chemistry and biochemistry

**Modeling activity of the catalyst using matrix  
algebra**

DIPLOMA THESIS

Josip Radić

Parent number: 44

Split, June 2016.

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско - tehnološkog fakulteta  
**Mentor:** prof. dr .sc. Davor Rušić

### MODELIRANJE AKTIVNOSTI KATALIZATORA MATRIČNOM ALGEBROM

Josip Radić, broj indeksa: 001784

#### Sažetak:

Za uvid fenomena katalitičkog sustava nužno je istražiti sustav i sve njegove faze. Rezultati provedenih eksperimentalnih istraživanja služe za verifikaciju modela za svaku pojedinu fazu. Nužno je doći do podataka o brzini procesa iz kojih se izračunava trenutna aktivnost katalizatora.

Primijenjen je nelinearni regresijski postupak obrade eksperimentalnih podataka za razvoj teorijske funkcije brzine kemijске reakcije u ovisnosti o vremenu. Ovim radom dan je doprinos matematičkom modeliranju u dijelu koji još nije obrađen u literaturi, a radi se o uvođenju matrične algebre za opis stanja katalitičkog sustava.

Prvo se je istraživalo nestacionarno stanje. S vremenom katalitički je sustav dalje prešao u stacionarno stanje. Nakon toga sustav se je ponovno dovodio do nestacionarnog stanja, a ova posljednja promjena stanja je bila uzrokovana deaktivacijom katalizatora uvođenjem tiofena.

Eksperimentalni podaci obrađeni su korištenjem matematičkog alata Mathcad. U ovom radu nestacionarno stanje opisano je bilančnom nelinearnom parcijalnom diferencijalnom jednađbom. Diferencijalni koeficijent u vremenu trajanja procesa opada i tako sve dok se ne izjednači s nulom. Tada parcijalna diferencijalna jednađba prelazi u običnu bilančnu diferencijalnu jednađbu za stacionarno stanje katalitičkog sustava. Uvođenjem tiofena

u sustav konačni oblik jednađbe glasi: 
$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot a(t) \cdot Y_B^m$$

Diferencijalne jednađbe se rješavaju metodom ortogonalne kolokacije.

**Ključne riječi:** nelinearni regresijski postupak, katalitička stanja sustava, aktivnost katalizatora, matrična algebra u kemiji

**Rad sadrži:** 57 stranica, 20 slika, 10 tablica, 14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| 1. doc. dr. sc. Mila Radan            | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović | član        |
| 3. prof. dr. sc. Davor Rušić          | član-mentor |

**Datum obrane:** 27. lipnja 2016.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Graduate study of chemistry

**Scientific area:** Technological Sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.  
**Mentor:** PhD Davor Rušić, full prof.

### MODELING ACTIVITY OF THE CATALYST USING MATRIX ALGEBRA

Josip Radić, index number: 001784

#### Abstract:

For insight into the phenomenon of the catalytic system is necessary to examine the system and all its phases. The results of experimental studies are used to verify the model for each phase. It is necessary to get to the data on the rate of the process from which it calculates the current activity of the catalyst.

Nonlinear regression analysis was applied for the development of theoretical function of rate of chemical reaction versus time. This thesis presents a contribution for mathematical modeling in the part that has not been processed in the literature. In fact, the phase of the catalytic system has been described with matrix algebra. Non-stationary phase was observed first. After that, the system became stationary and finally non-stationary again. This, last state change is caused by thiophene - deactivating substance.

Experimentally data are processed using mathematical tool Mathcad. Non-stationary state is described by means of a nonlinear partial differential equation. Differential quotient has decreased to zero, when ordinary differential equation described stationary state. Introduction of thiophene in the system, equation takes the next form:

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot a(t) \cdot Y_B^m$$

Differential equations are solved by the method of orthogonal collocation.

**Keywords:** nonlinear regression analysis, phases of catalyst system, activity of the catalyst, matrix algebra in chemistry

**Thesis contains:** 57 pages, 20 figures, 10 tables, 14 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. PhD Mila Radan, assistant prof.      | chair person |
| 2. PhD Sandra Svilović, associate prof. | member       |
| 3. PhD Davor Rušić, full prof.          | supervisor   |

**Defence date:** 27 June 2016

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Rušića, od mjeseca prosinca 2015. do mjeseca svibnja 2016. godine.*



*Izražavam svoju zahvalnost i poštovanje mentoru prof. dr. sc. Davoru Rušiću na stručnoj, nesebičnoj i srdačnoj pomoći oko izrade diplomskog rada kao i na ugodnoj i opuštenoj atmosferi prilikom konzultacija odnosno naših iscrpnih i konstruktivnih rasprava vezanih za problematiku ovoga rada.*

*Ovaj diplomski rad posvećujem svojoj majci Meri koju je najviše od svih opterećivao zastoj u mom obrazovanju i napretku, a čije crte lica konačno opet vedro zaigraju kada se priča o mojim učeničkim i studentskim uspjesima te dosadašnjim životnim postignućima.*

*Teška su bila vremena dok sam se mučio s razmišljanjima kojom stazom života krenuti, a moj korak tada nije bio tako siguran kao što je danas. Međutim, sve je tada bilo puno lakše uz moju suprugu Maju, mom sigurnom i čvrstom osloncu, koja je odmah od prve dala podršku vjerujući da ispravno postupam kada sam definitivno prelomio i odlučio zakotrljati svoju studentsku priču ispočetka.*

*Hvala mojoj punici Katici i puncu Nikici koji su pružili ruku pomoći, vodeći računa da imam osjećaj sigurnosti i stabilnosti kako bih se mogao mirno posvetiti studentskim obvezama.*

*Također, hvala svima onima koji su mi pomogli kritikama, savjetima i dobrim namjerama u godinama traženja sebe i postavljanja životnih ciljeva i prioriteta.*

*Eto, studij sam doveo kraju, za neke jako sporo, za neke munjevito, ovisno kako tko gleda. Međutim, to možda uopće nije ni vrijedno spomena u odnosu na to koliko sam ja sveukupno gledajući ispunjen i sretan svojim životom, a ponosan na postupke i svoja dosadašnja životna razmišljanja i djela.*

*Budućnost zasada nudi neizvjesnost, ali vjera u efikasno izvršavanje obveza, snaga za uspješno rješavanje uvijek nadolazećih problema, želja za doprinos društvu u cjelini i nada da se svakodnevno budim kao bolji i plemenitiji čovjek, je ono čemu stremim i što otvara nove, još neispisane stranice moga života...*

# ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak ovog diplomskog rada je razviti program u matematičkom alatu Mathcad koji uspješno rješava neke od problema u kemijskom inženjerstvu te nedvosmisleno pokazati da se Mathcad, pored toga što je alat, može koristiti i kao programski jezik.

Slijedom navedenog potrebno je:

- obraditi eksperimentalne podatke koristeći Mathcad kao alat,
- primijeniti nelinearni regresijski postupak,
- osmisliti i primijeniti alat za razvoj matrične algebre,
- dokazati neke od mogućnosti alata izvršenim modeliranjem i obradom podataka,
- postaviti bilančne diferencijalne jednačbe za nestacionarno, stacionarno i nestacionarno deaktivacijsko stanje katalitičkog sustava,
- u fazi prijelaza iz parcijalne diferencijalne jednačbe u običnu nastaviti rješavanje iste standardnom četverokoračnom metodom Runge – Kutta,
- izvršiti grafičku obradu svih dobivenih rezultata.

## SAŽETAK

Za uvid fenomena katalitičkog sustava nužno je istražiti sustav i sve njegove faze. Dakle, potrebno je provesti eksperimentalna istraživanja čiji rezultati služe za verifikaciju modela za svaku pojedinu fazu. Nužno je doći do podataka o brzini procesa iz kojih se izračunava trenutna aktivnost katalizatora. Ovi podatci ovise o eksperimentalnom sustavu odnosno o korištenom eksperimentalnom reaktoru. Za ovaj diplomski rad korišteni su rezultati eksperimentalnih mjerenja dobiveni u laboratoriju Zavoda za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Primijenjen je nelinearni regresijski postupak obrade eksperimentalnih podataka za razvoj teorijske funkcije brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu.

Ovim radom dan je doprinos matematičkom modeliranju u dijelu koji još nije obrađen u literaturi, a radi se o uvođenju matrične algebre za opis stanja katalitičkog sustava.

Prije svega bilo je potrebno osmisliti eksperimentalni sustav tako da se prvo istraživalo nestacionarno stanje. S vremenom katalitički je sustav dalje prešao u stacionarno stanje. Nakon toga sustav se ponovno dovodio do nestacionarnog stanja, a ova posljednja promjena stanja je bila uzrokovana deaktivacijom katalizatora uvođenjem tiofena.

Eksperimentalni podaci obrađeni su korištenjem matematičkog alata Mathcad. U ovom radu nestacionarno stanje opisano je bilančnom nelinearnom parcijalnom diferencijalnom jednačinom oblika:

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = \left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] - \phi^2 \cdot Y_B^m$$

Diferencijalni koeficijent  $\frac{\partial Y_B}{\partial \theta}$  u vremenu trajanja procesa opada. U trenutku kada je

ispunjen uvjet  $\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = 0$  parcijalna diferencijalna jednačba prelazi u običnu diferencijalnu jednačbu oblika:

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot Y_B^m$$

Dobivena je bilančna diferencijalna jednačba za stacionarno stanje katalitičkog sustava. Uvođenjem u eksperimentalni sustav tvari koja deaktivira katalizator tj. mijenja njegovu aktivnost, gornja jednačba poprima izraz:

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot a(t) \cdot Y_B^m$$

Diferencijalne jednačbe se rješavaju metodom ortogonalne kolokacije. U ovom radu korištena je metoda s jednom kolokacijskom točkom. Za rješavanje parcijalne diferencijalne jednačbe korištena je standardna četverokoračna Runge – Kutta metoda.

**Ključne riječi:** nelinearni regresijski postupak, katalitička stanja sustava, aktivnost katalizatora, matrična algebra u kemiji

## SUMMARY

For insight into the phenomenon of the catalytic system is necessary to examine the system and all its phases. Therefore, it is necessary to conduct experimental studies and results of those studies are used to verify the model for each phase. It is necessary to obtain the data on the rate of the process and calculate the current activity of the catalyst. These data depend on the experimental system and experimental reactor used. For this thesis, the results of experimental measurements obtained in the laboratory of the Department of Reaction Engineering and Catalysis at the Faculty of Chemical Engineering and Technology in Zagreb are used.

Nonlinear regression analysis was applied on experimental data in order to develop the theoretical function of rate of chemical reaction versus time.

This thesis presents a contribution for mathematical modeling in the part that has not been processed in the literature. In fact, the state of the catalytic system has been described with matrix algebra.

First of all it was necessary to design an experimental system. In this study the first step was study of non-stationary state. After that, the system became stationary and finally non-stationary again. This, last state change is caused by thiophene - deactivating substance.

Experimentally data are analyzed using mathematical tool Mathcad. In this thesis, non-stationary state is described by means of nonlinear partial differential equation of form:

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = \left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] - \phi^2 \cdot Y_B^m$$

The differential quotient  $\frac{\partial Y_B}{\partial \theta}$  decreases through duration of the process. At a time when

the condition  $\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = 0$ , partial differential equation becomes an ordinary differential equation:

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot Y_B^m$$

Differential equation was obtained for the stationary state of the catalytic system. Introduction of substance that deactivates the catalyst in the experimental system, the above equation takes the form:

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot a(t) \cdot Y_B^m$$

The equations are solved by the method of orthogonal collocation. In this thesis the method with a single collocation point was used and for solving partial differential equation standard four-stage Runge - Kutta method was used.

**Keywords:** nonlinear regression analysis, phases of catalyst system, activity of the catalyst, matrix algebra in chemistry

# SADRŽAJ:

|  |           |
|--|-----------|
| <b>UVOD</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>1. OPĆI DIO</b> .....   | <b>4</b>  |
| 1.1 Deaktivacija katalizatora.....   | 4         |
| 1.1.1 Vrste deaktivacije katalizatora.....   | 4         |
| 1.1.2 Brzina deaktivacije katalizatora.....  | 4         |
| 1.1.3 Način djelovanja otrova na površinu katalizatora.....                                      | 5         |
| 1.1.4 Utjecaj difuzije na deaktivaciju katalizatora.....   | 5         |
| 1.2 Nelinearna parcijalna diferencijalna jednačba za opis nestacionarnog stanja ....             | 6         |
| 1.3 Matrična algebra za opis brzine reakcije hidriranja benzena .....                            | 8         |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....  | <b>10</b> |
| 2.1 Opis aparature i izvedba eksperimenta .....  | 10        |
| 2.2 Rezultati .....  | 12        |
| <b>3. PROGRAMOTEKA</b> .....   | <b>17</b> |
| 3.1 Primjena Mathcada pri unosu podataka, njihove obrade i grafičkoj prezentaciji rezultata..... | 17        |
| 3.1.1 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri $T = 382\text{ K}$ .....                          | 17        |
| 3.1.2 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri $T = 403\text{ K}$ .....                          | 20        |
| 3.1.3 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri $T = 427\text{ K}$ .....                          | 23        |
| 3.1.4 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri $T = 447\text{ K}$ .....                          | 26        |
| 3.1.5 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri $T = 473\text{ K}$ .....                          | 29        |
| 3.2 Primjena matrične algebre u računanju i prezentaciji rezultata .....                         | 32        |
| 3.2.1 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri $T = 382\text{ K}$ .....                  | 32        |
| 3.2.2 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri $T = 403\text{ K}$ .....                  | 34        |
| 3.2.3 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri $T = 427\text{ K}$ .....                  | 35        |
| 3.2.4 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri $T = 447\text{ K}$ .....                  | 36        |
| 3.2.5 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri $T = 473\text{ K}$ .....                  | 37        |
| 3.3 Određivanje koncentracije benzena u kolokacijskim točkama pri $T = 382\text{ K}$ ....        | 38        |
| 3.4 Stacionarno stanje katalitičkog sustava pri $T = 382\text{ K}$ .....                         | 43        |
| 3.5 Nestacionarno deaktivacijsko stanje katalitičkog sustava pri $T = 382\text{ K}$ .....        | 44        |
| 3.6 Profili benzena - nestacionarno deaktivacijsko stanje .....                                  | 46        |
| <b>4. RASPRAVA</b> .....   | <b>50</b> |
| <b>5. ZAKLJUČAK</b> .....  | <b>53</b> |
| <b>6. LITERATURA</b> .....   | <b>54</b> |
| <b>7. POPIS SIMBOLA</b> .....  | <b>57</b> |



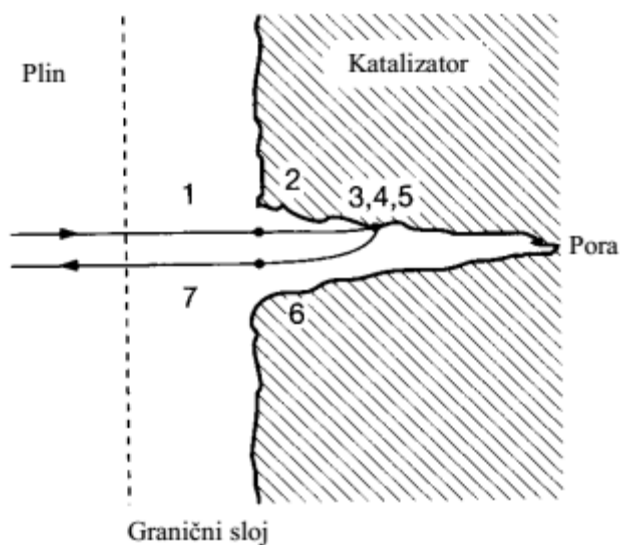
## UVOD

Katalizatori su neizostavni dio većine reaktora kemijske i petrokemijske industrije. 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 i reaktora, u kojima će se kemijska reakcija odvijati, ključna za razvoj novih kao i za unaprjeđenje postojećih katalitičkih procesa.<sup>1</sup>

Neke od važnijih uloga katalizatora su:

- ubrzavanje reakcije između tvari koje bi inače reagirale sporo,
- povećavanje nastajanja količine željenog, a smanjivanje nastajanja količine neželjenog produkta,
- omogućavanje bolje kontrole procesa i provedba procesa pri nižoj temperaturi i/ili tlaku uz uštedu energije.

Katalitičke reakcije se obično klasificiraju prema odnosu agregatnog stanja reaktanta i katalizatora. Ako su reaktanti i katalizatori u istom stanju, plinovitom ili kapljevitom, govori se o homogenoj katalizi, a takvi katalizatori se nazivaju homogenim. U heterogenoj katalizi reaktanti i katalizator su različitog agregatnog stanja. U većini industrijski značajnih procesa katalizator je čvrsta faza, dok su reaktanti u kapljevitoj ili plinovitoj fazi (heterogeno - katalitička reakcija).



Slika 1: Pojedinačne faze heterogeno - katalitičke reakcije u plinskoj fazi

Najjednostavniji slučaj heterogene katalitičke plinske reakcije na poroznom katalizatoru ilustriran je slikom 1 na kojoj su vidljive sve faze:

1. difuzija sudionika u reakciji (reaktanata) kroz granični sloj do površine katalizatora
2. difuzija reaktanata u pore
3. adsorpcija reaktanata na unutrašnju površinu pora
4. kemijska reakcija na površini katalizatora
5. desorpcija produkata s površine katalizatora
6. difuzija produkata iz pora
7. difuzija produkata od katalizatora kroz granični sloj u plinsku fazu.

Utjecaj difuzije u graničnom sloju (faza 1) na brzinu reakcije može se potisnuti povećanjem brzine strujanja plina u reaktoru, tj. dovoljno brzim dovođenjem reakcijske smjese u dodir s površinom katalizatora. Ako odlučujući utjecaj ima difuzija u pore (faza 2), što se događa kada je omjer vanjske površine i unutrašnje površine pora jako malen, tada se smanjivanjem veličine čestica katalizatora sužava difuzijski (granični) sloj te brzina reakcije raste (čestice katalizatora se smanjuju sve dok brzina ne prestane biti ovisna o difuziji – kinetičko područje).<sup>2</sup>

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 vrlo mali broj metoda koje se mogu smatrati standardnima i one se uglavnom odnose na određivanje sastava (fazna i kemijska analiza), mehaničkih značajki (tvrdoća, otpornost na habanje i sl.) te morfoloških značajki katalizatora (oblik, veličina i sl.).<sup>3</sup> Određivanje svojstava katalizatora, najsloženiji je korak u razvoju katalitičkog sustava. Za tu svrhu ispitivanja ne postoje standardizirani uređaji, već samo osnovni principi i metode pomoću kojih se dobiva niz podataka o:

- brzini kemijske reakcije (mjera za aktivnost katalizatora),
- selektivnosti katalizatora u ovisnosti o radnim uvjetima (temperaturi, tlaku, sastavu reakcijske smjese),
- stabilnosti katalizatora,
- otpornosti na trovanje,

- mogućnosti regeneracije,
- deaktivaciji i dr.

Deaktivacija odnosno vremensko opadanje aktivnosti katalizatora je jedna od najvažnijih varijabli u projektiranju odnosno radu industrijskih reaktora. Ovoj problematici posvećeno je mnogo pažnje u mnogim teorijskim<sup>4,5,6</sup> i eksperimentalnim<sup>7,8,9</sup> radovima.

Od niza predloženih teorija posebno se naglašava jedna od najkorištenijih, a to je Levenspielova<sup>10,11</sup>, koja na vrlo efikasan način opisuje fenomen deaktivacije katalizatora tako da brzinu deaktivacijskog procesa određuje u odnosu na temperaturu, koncentraciju reaktanata, produkata ili otrova te na trenutno stanje katalizatora, odnosno njegovu (ne)slobodnu površinu pora. Iz toga se dalje postavljaju mogući modeli reakcija s deaktivacijom.

Kao što je navedeno, odvijanje katalitičkog sustava može biti u kinetičkom i difuzijskom području pa neki od autora<sup>6</sup> istražuju svako područje zasebno. Prednost Levenspielove analize je to što objedinjuje i jedno i drugo područje.

U ovom radu istražen je deaktivacijski proces uvođenjem matrične algebre i odabranog matematičkog alata na temelju eksperimentalnih saznanja pomoću kojih je istraženo:

- nestacionarno stanje katalitičkog sustava,
- uspostava stacionarnog stanja katalitičkog sustava,
- ponovno dovođenje katalitičkog sustava u nestacionarno stanje, uslijed simuliranja deaktivacijskog procesa ireverzibilnom adsorpcijom tiofena na katalizator.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1 Deaktivacija katalizatora

Deaktivacija katalizatora može se objasniti kao pojava koja smanjuje ukupnu brzinu katalitičke reakcije ispod vrijednosti koja bi se dobila uz rad sa čistim reaktantima i svježim katalizatorom<sup>12</sup> odnosno deaktivacija katalizatora predstavlja pojam gubitka njegove početne aktivnosti tijekom reakcijskog vremena.

### 1.1.1 Vrste deaktivacije katalizatora

Opadanje aktivnosti katalizatora za vrijeme trajanja reakcije uzrokovano je različitim procesima koji se mogu grupirati u:

- onečišćenje katalizatora<sup>13,14</sup> - nastaje uslijed fizičkog blokiranja aktivnih centara,
- trovanje katalizatora<sup>15</sup> - složen proces, a uzrok je kemisorpcija nečistoća koje se vezuju na aktivna mjesta te ih blokiraju. Uzrok trovanja mogu biti i sami reaktanti i produkti reakcije,
- sinteriranje ili fazna transformacija katalizatora<sup>16,17</sup> – javlja se uslijed jako egzotermnih reakcija kod kojih oslobođena toplina uzrokuje strukturne promjene na površini katalizatora,
- gubitak katalizatora hlapljenjem<sup>12</sup> - nastaje pri visokim temperaturama kada može doći do gubitka katalitički aktivne tvari zbog njenog isparavanja sa nosača.

### 1.1.2 Brzina deaktivacije katalizatora

Trenutna aktivnost katalizatora matematički se definira jednadžbom, gdje  $r_{B(t)}$  predstavlja brzinu kemijske reakcije nakon nekog vremena, dok je  $r_{A(t=0)}$  početna brzina kemijske reakcije:

$$a_k = \frac{r_{B(t)}}{r_{B(t=0)}} \quad (1)$$

Ovaj izraz je od presudne važnosti kod definiranja brzine kemijske reakcije

praćene deaktivacijom katalizatora. Dakle,  $a_k$  postaje varijabla kinetičkog modela:

$$r_{B(t)} = r_{B_0}^s \cdot \eta \cdot a_k(t) \quad (2)$$

Kao što je već napomenuto u prethodno napisanom, katalitički sustav prolazi kroz više stanja.

U usporedbi s trajanjem katalitičke reakcije na površini katalizatora, deaktivacija je najčešće polagan proces. Međutim, postoje i iznimke kada je deaktivacija vrlo brza.

### 1.1.3 Način djelovanja otrova na površinu katalizatora

Način na koji će otrov napasti površinu katalizatora u prvom redu ovisi o kemijskom sastavu katalizatora odnosno o tome je li katalizator monofunkcionalan ili polifunkcionalan. Aktivni centri katalizatora mogu biti deaktivirani na više načina:

- selektivnim trovanjem kod kojeg se otrov u prvom redu kemisorbira na najaktivnijim centrima površine,
- antiselektivnim trovanjem kod kojeg se otrov kemisorbira na najmanje aktivnim centrima površine,
- neselektivnim trovanjem kod kojeg se otrov kemisorbira na svim katalitičkim aktivnim centrima.

### 1.1.4 Utjecaj difuzije na deaktivaciju katalizatora

Trovanje katalizatora se može odvijati u kinetičkom odnosno difuzijskom području.

U kinetičkom području difuzija nema značajnijeg utjecaja na brzinu glavne reakcije jer su zrna katalizatora vrlo mala tako da vrijednost brzine reakcije i aktivnosti katalizatora linearno opada s vremenom što ukazuje na jednoliko trovanje aktivnih centara.

Kako su katalizatori najčešće porozne tvari, difuzijske karakteristike unutar čestica katalizatora će utjecati na raspodjelu otrova. Kod trovanja katalizatora u difuzijskom području prijenos otrova u unutrašnjost zrna utječe na ukupnu brzinu

deaktivacije i uvjetuje nelinearnu ovisnost brzine reakcije i aktivnosti o vremenu trovanja. Utjecaj difuzije razmatran je u brojnim radovima<sup>5,18,19,20</sup>.

## 1.2 Nelinearna parcijalna diferencijalna jednadžba za opis nestacionarnog stanja

Rješenje nelinearne parcijalne diferencijalne jednadžbe

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = \left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] - \phi^2 \cdot Y_B^m \quad (3)$$

zadaje se u obliku aproksimacijskog polinoma

$$Y(X) = 1 + C(1 - X^2) \quad (4)$$

čijom se derivacijom dobije

$$\frac{dY}{dX} = -2 \cdot C \cdot X \quad (5)$$

$$\frac{d^2Y}{dX^2} = -2 \cdot C \quad (6)$$

Suptitucijom prve i druge derivacije (jednadžbe 5 i 6) u nelinearnu parcijalnu diferencijalnu jednadžbu (jednadžba 3) dobije se:

$$\frac{\delta Y_B}{\delta \theta} = -2 \cdot C + \frac{1}{X} \cdot (-2 \cdot C \cdot X) - \phi^2 \cdot Y_B^m \quad (7)$$

odnosno

$$\frac{\delta Y_B}{\delta \theta} = -4 \cdot C - \phi^2 \cdot Y_B^m \quad (8)$$

Iz aproksimacijskog polinoma dalje slijedi kolokacijska konstanta:

$$C = \frac{Y_B(X1)-1}{1-X^2} = \frac{Y_B(X1)-1}{1-\frac{1}{3}} = \frac{3}{2} \cdot [Y_B(X1)-1] \quad (9)$$

čijom se supstitucijom dobije:

$$\frac{\delta Y_B}{\delta \theta} = -4 \cdot \frac{3}{2} \cdot [Y_B(X1)-1] - \phi^2 \cdot Y_B^m \quad (10)$$

odnosno

$$\frac{\delta Y_B}{\delta \theta} = -6 \cdot [Y_B(X1)-1] - \phi^2 \cdot Y_B^m \quad (11)$$

Dobivena je obična diferencijalna jednačba koju je analitički moguće riješiti separacijom varijabli.

$$\int \frac{\delta Y_B}{-6 \cdot (Y_B(X1)-1) - \phi^2 \cdot Y_B^m} = \int \delta \theta \quad (12)$$

Analitičko rješenje moguće je samo za  $m = 1$  i  $m = 2$  tj. za reakciju prvog i drugog reda. Međutim red reakcije hidriranja benzena u odnosu na reaktant benzen kreće se u intervalu  $0 < m < 1$ , pa je nužno prići numeričkim metodama rješavanja. U ovom radu za rješavanje obične diferencijalne jednačbe primjenili smo četverokoračnu metodu Runge – Kutta.

Polazeći od jednačbe  $\frac{\delta Y_B}{\delta \theta} = -6 \cdot [Y_B(X1)-1] - \phi^2 \cdot Y_B^m$ , njeno rješavanje ima slijed:

- Interval nezavisne varijable je  $[X_0, X_n]$ , gdje je  $X_0 = 0$ , a  $X_n = 1$ ,
- Početni uvjet je  $\theta = 0$ ,  $Y_B = 1$ ,
- Numerička vrijednost rješenja diferencijalne jednačbe izračunava se po formuli:

$$Y(X1)_{B,i+1} = Y(X1)_{B,i} + \frac{1}{6} \cdot (k_1 + 2 \cdot k_2 + 2 \cdot k_3 + k_4) \quad (13)$$

gdje je

$$k_1 = h \cdot f(X_i, Y(X1)_{B,i}) \quad (14)$$

$$k_2 = h \cdot f\left(X_i + \frac{h}{2}, Y(X1)_{B,i} + \frac{k_1}{2}\right) \quad (15)$$

$$k_3 = h \cdot f\left(X_i + \frac{h}{2}, Y(X1)_{B,i} + \frac{k_2}{2}\right) \quad (16)$$

$$k_4 = h \cdot f(X_i + h, Y(X1)_{B,i} + k_3) \quad (17)$$

za  $i=0, 1, 2, \dots, n-1$ , a  $h$  je udaljenost između dviju susjednih točaka na osi  $x$ .

### 1.3 Matrična algebra za opis brzine reakcije hidriranja benzena

Neprekidnim uvođenjem deaktivirajuće tvari u sustav, brzina kemijske reakcije opada s vremenom. Brzina reakcije se definira kao:

$$r_B = \frac{FA0 \cdot x_B}{G_K} \quad (18)$$

Analizom gornje jednadžbe uočavaju se dvije konstante ( $FA0$ ,  $G_K$ ) dok se varijabla  $x_B$  mijenja. Matrica se može složiti na tri načina:

- 1.) Formira se zbroj dijagonalnih matrica, a svaka ima samo jednu vrijednost  $x$ , dok ostale vrijednosti iznose 0. Rezultanta će dati dijagonalnu matricu sa svim vrijednostima  $x$ . Umnožak skalara  $\left(\frac{FA0}{G_K}\right)$  i dijagonalne matrice dati će dijagonalnu matricu sa numeričkim vrijednostima brzina za svaku pojedinu konverziju.
- 2.) Formira se umnožak dijagonalnih matrica, a svaka ima samo jednu vrijednost  $x$ , dok ostale vrijednosti na dijagonali iznose 1. Rezultanta će dati dijagonalnu matricu sa svim vrijednostima  $x$ . Umnožak skalara  $\left(\frac{FA0}{G_K}\right)$  i dijagonalne matrice dati će dijagonalnu matricu sa numeričkim vrijednostima brzina za svaku



pojedinu konverziju.

- 3.) Složi se dijagonalna matrica koja sadrži sve vrijednosti  $x$ . Umnoškom sa skalarom dobiti će se iste vrijednosti brzina kao i pod 1.), odnosno 2.). U ovom radu korišten je ovaj način, s tim da je uzeto 5 vrijednosti  $x$ , kako bi se ilustrirao postupak.

Ovim načinom uvažen je osnovni princip programiranja koji uključuje unos i obradu podataka kao i izračun traženih vrijednosti kao elementarni algoritam koji vrijedi za sve programe.

Drugi princip je mogućnost unosa podataka koristeći matrični vektor koji za elemente ima sve vrijednosti  $x$ . Rezultat se također dobiva u matričnoj formi. Usporedbom rezultata dobile bi se iste numeričke vrijednosti brzine kao i u gore navedenim postupcima.

Teorijska funkcija brzine definirana je izrazom:

$$r(a_t) = r_0 \cdot a_t \quad (19)$$

Korištenjem matematičkog alata Mathcad odredi se konstanta  $r_0$  hidriranja benzena uz deaktivirajuću tvar tiofen pri svakoj temperaturi. Množenjem skalara ( $r_0$ ) sa dijagonalnom matricom u kojoj su elementi  $a_t \in \langle 0, 1 \rangle$ , na vrlo praktičan način se određuje teorijska brzina u bilo kojem trenutku kemijske reakcije.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

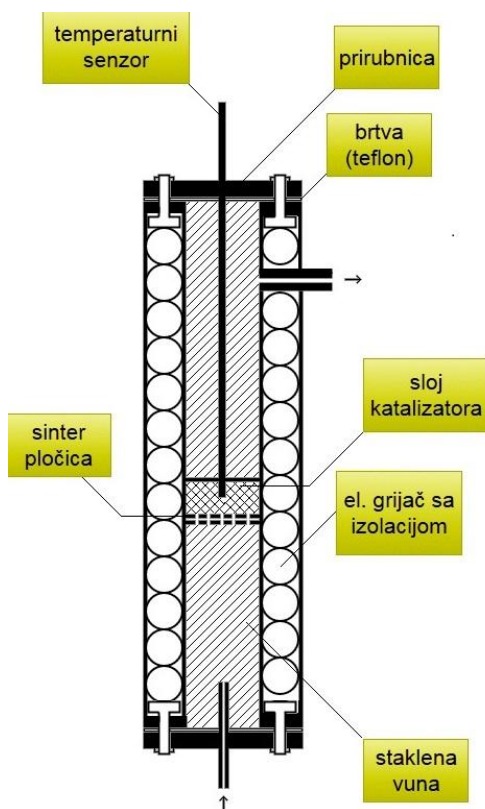
Literaturni podaci<sup>21</sup> koji su se koristili za testiranje razvijenog modela dobiveni su eksperimentima provedenim u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

### 2.1 Opis aparature i izvedba eksperimenta

Kao katalizator je služio komercijalni Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, koji je sadržavao 18.3% nikla i tragove bakra. Katalizator je reduciran «in situ» u struji vodika ( $7 \cdot 10^{-7} m^3 s^{-1}$ ), 4 sata na 743 K.

Veličina zrna katalizatora iznosila je od promjera 0.071-0.08 mm (praškasti) do oblika valjka dimenzija (5x5) mm. Benzen firme «Merc» p.a. upotrebljavan je bez prethodnog čišćenja. U ovom diplomskom radu korišteni su podaci dobiveni za katalizator oblika valjka (difuzijsko područje).

Hidriranje benzena u plinskoj fazi provođeno je u izotermnom diferencijalnom reaktoru.

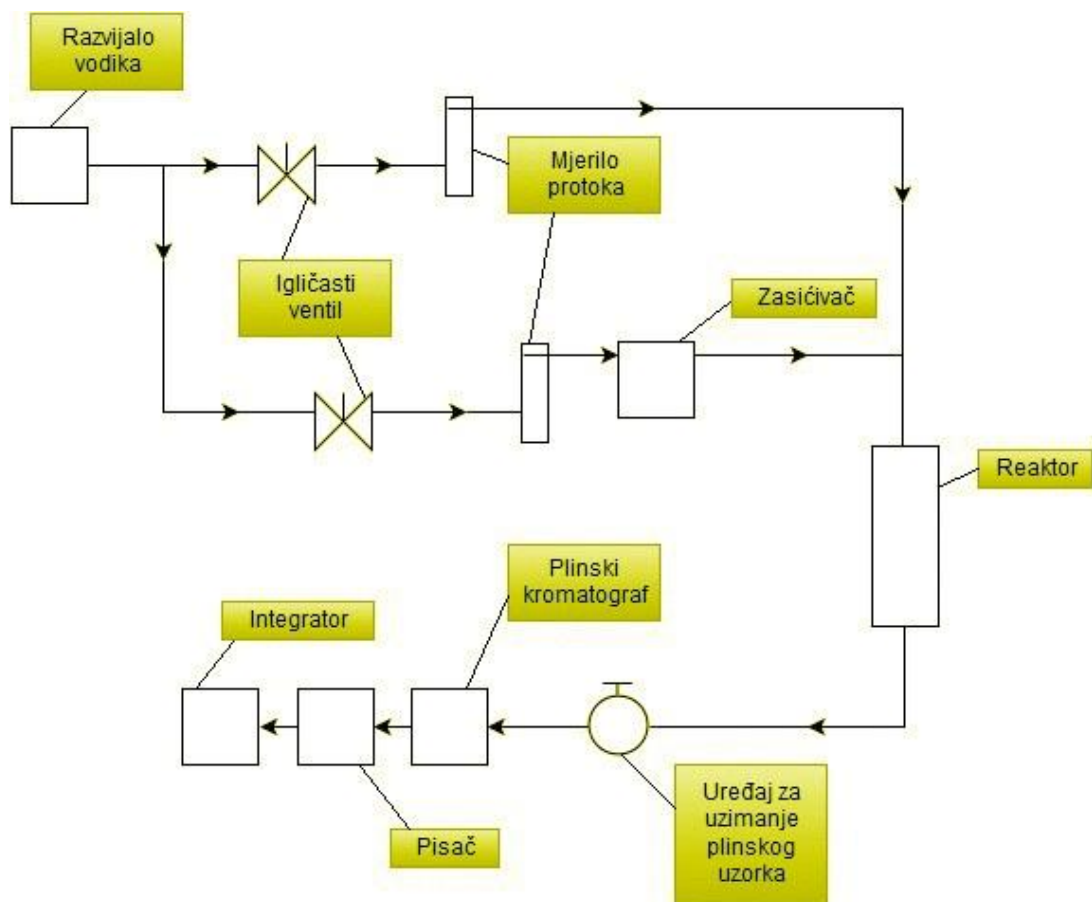


Slika 2: Shema izoternog diferencijalnog reaktora

Benzen se tijekom eksperimenta nalazio u zasićivaču. Zasićivač je bio uronjen u ultra termostat, čija je temperatura bila konstantna i iznosila 289.1 K. Na taj način je iz zasićivača izlazio benzen s parcijalnim tlakom od 8.33 kPa. Smanjenje parcijalnog tlaka benzena za jedan red veličine postignuto je uvođenjem vodika u izotermni diferencijalni reaktor mimo zasićivača (slika 3).

Reakcijska smjesa je analizirana pomoću plinskog kromatografa (pye Unicom, punilo Carbovax, detektor plameno ionizacijski, plin nosilac – dušik).

Konverzija benzena određena je preko integralnih signala benzena (Pye Unicom integrator DP 88), a signal benzena čiji je parcijalni tlak iznosio 8.33 kPa, je služio kao standard.



Slika 3: Shema aparature za hidriranje benzena u plinskoj fazi

## 2.2 Rezultati

Dobiveni eksperimentalni podatci i rezultati proračuna prikazani su tablicama.

Tablica 1: Ispitivanje utjecaja otrova (tiofena) na aktivnost katalizatora pri  $T = 382 \text{ K}$

$$p_B = 8.21 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{vodik}} = 9.91 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_T = 3.23 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$d = (5 \times 5) \text{ mm}$$

$$v_0 = 8.33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_0 = 0.74$$

$$G_K = 11.81 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

| t[ <b>min</b> ] | <b>x<sub>B</sub></b> | <b>c<sub>T</sub>•10<sup>5</sup></b> | <b>r<sub>B</sub></b>    | <b>a</b> | <b>Q</b> |
|-----------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------|----------|
| 0               | 0.13190              | -                                   | $6.4771 \cdot 10^{-7}$  | 1        | 0.010    |
| 2               | 0.12570              | 7.068                               | $6.1441 \cdot 10^{-7}$  | 0.953    | 0.156    |
| 5               | 0.11571              | 8.432                               | $5.6558 \cdot 10^{-7}$  | 0.877    | 0.255    |
| 10              | 0.10080              | 9.549                               | $4.9270 \cdot 10^{-7}$  | 0.764    | 0.350    |
| 14              | 0.09144              | 10.397                              | $4.4695 \cdot 10^{-7}$  | 0.693    | 0.485    |
| 19              | 0.08334              | 10.932                              | $4.0736 \cdot 10^{-7}$  | 0.632    | 0.555    |
| 24              | 0.07191              | 11.713                              | $3.5149 \cdot 10^{-7}$  | 0.545    | 0.570    |
| 29              | 0.06418              | 12.261                              | $3.1371 \cdot 10^{-7}$  | 0.487    | 0.610    |
| 41              | 0.04497              | 12.543                              | $2.1981 \cdot 10^{-7}$  | 0.341    | 0.655    |
| 58              | 0.03255              | 13.137                              | $1.5910 \cdot 10^{-7}$  | 0.247    | 0.687    |
| 65              | 0.02662              | 12.887                              | $1.3012 \cdot 10^{-7}$  | 0.202    | 0.700    |
| 77              | 0.01768              | 13.167                              | $8.6418 \cdot 10^{-8}$  | 0.134    | 0.715    |
| 91              | 0.01188              | 13.565                              | $5.8068 \cdot 10^{-8}$  | 0.090    | 0.730    |
| 107             | 0.00579              | 13.371                              | $2.8301 \cdot 10^{-8}$  | 0.044    | 0.734    |
| 126             | 0.00341              | 13.413                              | $1.6668 \cdot 10^{-8}$  | 0.026    | 0.742    |
| 135             | 0.00218              | 13.314                              | $1.0656 \cdot 10^{-8}$  | 0.017    | 0.745    |
| 138             | 0.00061              | 13.174                              | $2.9816 \cdot 10^{-8}$  | 0.005    | 0.750    |
| 140             | 0.00017              | 13.530                              | $8.3094 \cdot 10^{-10}$ | 0.001    | 0.755    |

Tablica 2: Ispitivanje utjecaja otrova (tiofena) na aktivnost katalizatora pri  $T = 403 \text{ K}$

$$p_B = 8.21 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{vodik}} = 9.91 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_T = 3.23 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$d = (5 \times 5) \text{ mm}$$

$$v_0 = 8.33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_0 = 0.82$$

$$G_K = 17.65 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

| <b>t[min]</b> | <b><math>x_B</math></b> | <b><math>c_T \cdot 10^5</math></b> | <b><math>r_B</math></b> | <b>a</b> | <b>Q</b> |
|---------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------|----------|
| 0             | 0.22080                 | -                                  | $7.2215 \cdot 10^{-7}$  | 1        | 0.010    |
| 2             | 0.20510                 | 5.069                              | $6.7080 \cdot 10^{-7}$  | 0.929    | 0.106    |
| 6             | 0.18511                 | 6.553                              | $6.0542 \cdot 10^{-7}$  | 0.838    | 0.110    |
| 21            | 0.13252                 | 9.763                              | $4.3342 \cdot 10^{-7}$  | 0.600    | 0.460    |
| 39            | 0.09792                 | 11.118                             | $3.2026 \cdot 10^{-7}$  | 0.444    | 0.610    |
| 66            | 0.07663                 | 11.521                             | $2.5063 \cdot 10^{-7}$  | 0.347    | 0.690    |
| 81            | 0.05650                 | 12.389                             | $1.8479 \cdot 10^{-7}$  | 0.256    | 0.745    |
| 112           | 0.04076                 | 12.705                             | $1.3331 \cdot 10^{-7}$  | 0.185    | 0.795    |
| 150           | 0.02702                 | 13.047                             | $8.8372 \cdot 10^{-8}$  | 0.122    | 0.810    |
| 172           | 0.02075                 | 13.268                             | $6.7865 \cdot 10^{-8}$  | 0.094    | 0.811    |
| 181           | 0.01865                 | 12.999                             | $6.0997 \cdot 10^{-8}$  | 0.084    | 0.812    |
| 200           | 0.01435                 | 13.065                             | $4.6933 \cdot 10^{-8}$  | 0.065    | 0.813    |
| 216           | 0.01066                 | 12.285                             | $3.4865 \cdot 10^{-8}$  | 0.053    | 0.814    |
| 240           | 0.00609                 | 13.657                             | $1.9918 \cdot 10^{-8}$  | 0.028    | 0.815    |
| 254           | 0.00378                 | 13.440                             | $1.2363 \cdot 10^{-8}$  | 0.017    | 0.816    |
| 264           | 0.00268                 | 13.084                             | $8.7652 \cdot 10^{-9}$  | 0.012    | 0.817    |
| 270           | 0.00166                 | 13.174                             | $5.4292 \cdot 10^{-9}$  | 0.008    | 0.818    |
| 283           | 0.00066                 | 13.671                             | $2.1586 \cdot 10^{-9}$  | 0.003    | 0.819    |

Tablica 3: Ispitivanje utjecaja otrova (tiofena) na aktivnost katalizatora pri  $T = 427 \text{ K}$

$$p_B = 8.21 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{vodik}} = 9.91 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_T = 3.23 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$d = (5 \times 5) \text{ mm}$$

$$v_0 = 8.33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_0 = 1.20$$

$$G_K = 13.28 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

| $t[\text{min}]$ | $x_B$   | $c_T \cdot 10^5$ | $r_B$                  | $a$   | $Q$   |
|-----------------|---------|------------------|------------------------|-------|-------|
| 0               | 0.24480 | -                | $1.0641 \cdot 10^{-6}$ | 1     | 0.010 |
| 2               | 0.22671 | 5.340            | $9.8547 \cdot 10^{-7}$ | 0.951 | 0.045 |
| 5               | 0.20571 | 6.701            | $8.9419 \cdot 10^{-7}$ | 0.855 | 0.105 |
| 10              | 0.17392 | 8.291            | $7.5600 \cdot 10^{-7}$ | 0.721 | 0.240 |
| 14              | 0.15800 | 8.731            | $6.868 \cdot 10^{-7}$  | 0.653 | 0.350 |
| 21              | 0.13450 | 9.231            | $5.8465 \cdot 10^{-7}$ | 0.554 | 0.500 |
| 30              | 0.11530 | 9.866            | $5.0119 \cdot 10^{-7}$ | 0.481 | 0.630 |
| 40              | 0.09560 | 10.554           | $4.1556 \cdot 10^{-7}$ | 0.407 | 0.750 |
| 56              | 0.07389 | 11.420           | $3.2119 \cdot 10^{-7}$ | 0.302 | 0.900 |
| 66              | 0.06332 | 11.551           | $2.7524 \cdot 10^{-7}$ | 0.261 | 0.950 |
| 84              | 0.04977 | 12.495           | $2.1634 \cdot 10^{-7}$ | 0.207 | 1.000 |
| 106             | 0.03696 | 12.894           | $1.6066 \cdot 10^{-7}$ | 0.152 | 1.050 |
| 120             | 0.03971 | 13.504           | $1.7261 \cdot 10^{-7}$ | 0.141 | 1.100 |
| 136             | 0.02366 | 13.419           | $1.0285 \cdot 10^{-7}$ | 0.095 | 1.150 |
| 153             | 0.01801 | 13.337           | $7.8287 \cdot 10^{-8}$ | 0.047 | 1.160 |
| 186             | 0.00875 | 13.594           | $3.8035 \cdot 10^{-8}$ | 0.034 | 1.170 |
| 195             | 0.00621 | 13.510           | $2.6994 \cdot 10^{-8}$ | 0.003 | 1.180 |
| 218             | 0.00101 | 13.536           | $4.3903 \cdot 10^{-9}$ | 0.003 | 1.190 |

Tablica 4: Ispitivanje utjecaja otrova (tiofena) na aktivnost katalizatora pri  $T = 447 \text{ K}$

$$p_B = 8.21 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{vodik}} = 9.91 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_T = 3.23 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$d = (5 \times 5) \text{ mm}$$

$$v_0 = 8.33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_0 = 1.30$$

$$G_K = 12.29 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

| $t[\text{min}]$ | $x_B$   | $c_T \cdot 10^5$ | $r_B$                  | $a$   | $Q$   |
|-----------------|---------|------------------|------------------------|-------|-------|
| 0               | 0.28690 | -                | $1.3476 \cdot 10^{-6}$ | 1     | 0.001 |
| 2               | 0.26490 | 5.498            | $1.2442 \cdot 10^{-6}$ | 0.923 | 0.050 |
| 4               | 0.24431 | 6.639            | $1.1475 \cdot 10^{-6}$ | 0.852 | 0.075 |
| 10              | 0.18932 | 8.330            | $8.8923 \cdot 10^{-7}$ | 0.660 | 0.150 |
| 20              | 0.15570 | 9.875            | $7.3132 \cdot 10^{-7}$ | 0.543 | 0.380 |
| 30              | 0.12881 | 10.132           | $6.0502 \cdot 10^{-7}$ | 0.449 | 0.555 |
| 40              | 0.10843 | 10.959           | $5.0930 \cdot 10^{-7}$ | 0.378 | 0.600 |
| 58              | 0.08357 | 11.656           | $3.9253 \cdot 10^{-7}$ | 0.291 | 0.755 |
| 70              | 0.07203 | 12.320           | $3.3832 \cdot 10^{-7}$ | 0.251 | 0.800 |
| 80              | 0.06302 | 12.048           | $2.9600 \cdot 10^{-7}$ | 0.220 | 0.845 |
| 90              | 0.05525 | 11.790           | $2.5951 \cdot 10^{-7}$ | 0.193 | 0.900 |
| 100             | 0.05016 | 12.276           | $2.3560 \cdot 10^{-7}$ | 0.175 | 0.920 |
| 120             | 0.03941 | 13.003           | $1.8511 \cdot 10^{-7}$ | 0.137 | 1.120 |
| 157             | 0.02601 | 13.236           | $1.2217 \cdot 10^{-7}$ | 0.091 | 1.122 |
| 180             | 0.01876 | 13.408           | $8.8116 \cdot 10^{-8}$ | 0.065 | 1.124 |
| 200             | 0.01298 | 13.203           | $6.0967 \cdot 10^{-8}$ | 0.045 | 1.126 |
| 220             | 0.00724 | 13.408           | $3.4006 \cdot 10^{-8}$ | 0.025 | 1.128 |
| 240             | 0.00185 | 13.603           | $8.6894 \cdot 10^{-9}$ | 0.006 | 1.129 |

Tablica 5: Ispitivanje utjecaja otrova (tiofena) na aktivnost katalizatora pri  $T = 473 \text{ K}$

$$p_B = 8.21 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{vodik}} = 9.91 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_T = 3.23 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

$$d = (5 \times 5) \text{ mm}$$

$$v_0 = 8.33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_0 = 1.45$$

$$G_K = 10.81 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

| $t[\text{min}]$ | $x_B$   | $c_T \cdot 10^5$ | $r_B$                  | $a$   | $Q$   |
|-----------------|---------|------------------|------------------------|-------|-------|
| 1               | 0.29570 | -                | $1.5791 \cdot 10^{-6}$ | 1     | 0.01  |
| 2               | 0.27590 | 5.598            | $1.4733 \cdot 10^{-6}$ | 0.933 | 0.040 |
| 5               | 0.25401 | 6.740            | $1.3564 \cdot 10^{-6}$ | 0.859 | 0.079 |
| 10              | 0.19902 | 8.433            | $1.0628 \cdot 10^{-6}$ | 0.673 | 0.135 |
| 20              | 0.16670 | 9.970            | $8.9019 \cdot 10^{-7}$ | 0.564 | 0.251 |
| 30              | 0.13810 | 11.132           | $7.3746 \cdot 10^{-7}$ | 0.467 | 0.338 |
| 40              | 0.11932 | 11.959           | $6.3718 \cdot 10^{-7}$ | 0.404 | 0.414 |
| 56              | 0.09480 | 12.565           | $5.0624 \cdot 10^{-7}$ | 0.321 | 0.485 |
| 66              | 0.07302 | 12.787           | $3.8993 \cdot 10^{-7}$ | 0.247 | 0.550 |
| 83              | 0.07430 | 12.790           | $3.9677 \cdot 10^{-7}$ | 0.251 | 0.595 |
| 90              | 0.06625 | 13.540           | $3.5378 \cdot 10^{-7}$ | 0.224 | 0.700 |
| 110             | 0.06015 | 13.010           | $3.2120 \cdot 10^{-7}$ | 0.203 | 0.750 |
| 120             | 0.04938 | 13.280           | $2.6369 \cdot 10^{-7}$ | 0.167 | 0.775 |
| 140             | 0.03723 | 13.521           | $1.9881 \cdot 10^{-7}$ | 0.126 | 0.851 |
| 157             | 0.02976 | 13.603           | $1.5892 \cdot 10^{-7}$ | 0.101 | 0.910 |
| 180             | 0.01810 | 13.708           | $9.6655 \cdot 10^{-8}$ | 0.061 | 0.970 |
| 220             | 0.00624 | 13.801           | $3.3322 \cdot 10^{-8}$ | 0.021 | 0.971 |
| 240             | 0.00285 | -                | $1.5219 \cdot 10^{-8}$ | 0.010 | 0.971 |



### 3. PROGRAMOTEKA

#### 3.1 Primjena Mathcada pri unosu podataka, njihove obrade i grafičkoj prezentaciji rezultata

##### 3.1.1 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri T = 382 K

$$FA0 := 5.7726 \cdot 10^{-7}$$

$$G382 := 11.81 \cdot 10^{-2}$$

$$a := 1$$

$$b := 1$$

$$n := 18$$

$$i := 1..n$$

$$r382_i := \frac{FA0 \cdot x382_i}{G382}$$

$$a382_i := \frac{r382_i}{(r382)_1}$$

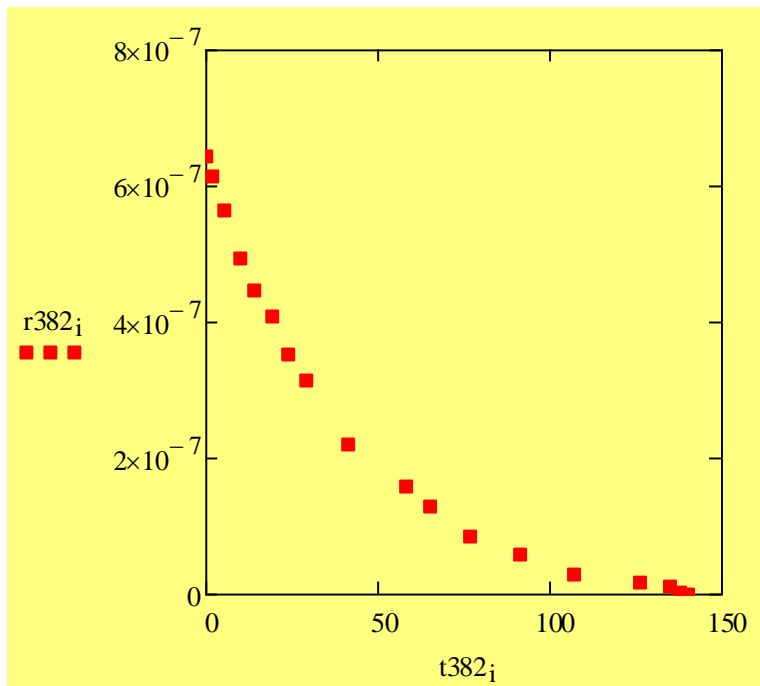
$$t382_i :=$$

$$x382_i :=$$

$$r382_i :=$$

$$a382_i :=$$

|     |         |                         |       |
|-----|---------|-------------------------|-------|
| 0   | 0.13190 | $6.4771 \cdot 10^{-7}$  | 1     |
| 2   | 0.12570 | $6.1441 \cdot 10^{-7}$  | 0.953 |
| 5   | 0.11571 | $5.6558 \cdot 10^{-7}$  | 0.877 |
| 10  | 0.10080 | $4.9270 \cdot 10^{-7}$  | 0.764 |
| 14  | 0.09144 | $4.4695 \cdot 10^{-7}$  | 0.693 |
| 19  | 0.08334 | $4.0736 \cdot 10^{-7}$  | 0.632 |
| 24  | 0.07191 | $3.5149 \cdot 10^{-7}$  | 0.545 |
| 29  | 0.06418 | $3.1371 \cdot 10^{-7}$  | 0.487 |
| 41  | 0.04497 | $2.1981 \cdot 10^{-7}$  | 0.341 |
| 58  | 0.03255 | $1.5910 \cdot 10^{-7}$  | 0.247 |
| 65  | 0.02662 | $1.3012 \cdot 10^{-7}$  | 0.202 |
| 77  | 0.01768 | $8.6418 \cdot 10^{-8}$  | 0.134 |
| 91  | 0.01188 | $5.8068 \cdot 10^{-8}$  | 0.090 |
| 107 | 0.00579 | $2.8301 \cdot 10^{-8}$  | 0.044 |
| 126 | 0.00341 | $1.6668 \cdot 10^{-8}$  | 0.026 |
| 135 | 0.00218 | $1.0656 \cdot 10^{-8}$  | 0.017 |
| 138 | 0.00061 | $2.9816 \cdot 10^{-8}$  | 0.005 |
| 140 | 0.00017 | $8.3094 \cdot 10^{-10}$ | 0.001 |



Slika 4: Grafički prikaz eksperimentalnih podataka brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu pri T = 382 K

Given

$$a \cdot \sum_{i=1}^n (t_{382_i})^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n t_{382_i} = \sum_{i=1}^n (t_{382_i} \cdot \ln(r_{382_i}))$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^n t_{382_i} + b \cdot n = \sum_{i=1}^n \ln(r_{382_i})$$

$$\text{Find}(a, b) = \begin{pmatrix} -0.03647 \\ -13.95355 \end{pmatrix}$$

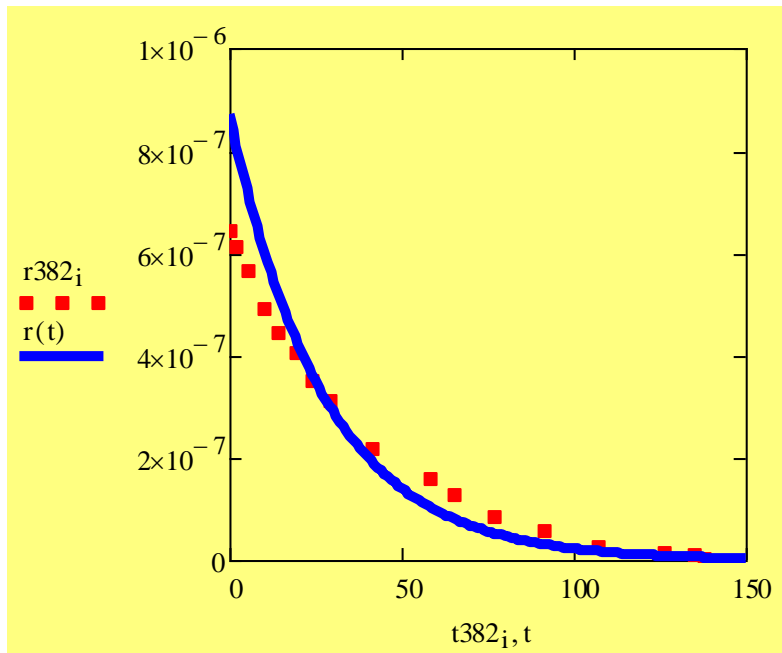
$$ro_{382} := e^{-13.95355}$$

$$ro_{382} := 8.71064 \times 10^{-7}$$

$$t := 0, 1 .. 250$$

$$r(t) := r_{0382} \cdot \exp(-0.03647 \cdot t)$$

$$ae_{382_i} := \frac{r_{382_i}}{6.447 \cdot 10^{-7}}$$



Slika 5: Grafički prikaz ovisnosti teorijske funkcije brzine o vremenu u usporedbi s eksperimentalnim podacima pri  $T = 382 \text{ K}$

### 3.1.2 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri T = 403 K

$$FA0 := 5.7726 \cdot 10^{-7}$$

$$G403 := 17.65 \cdot 10^{-2}$$

$$a := 1$$

$$b := 1$$

$$n := 18$$

$$i := 1..n$$

$$r403_i := \frac{FA0 \cdot x403_i}{G403}$$

$$a403_i := \frac{r403_i}{(r403)_1}$$

$$t403_i :=$$

$$x403_i :=$$

$$r403_i :=$$

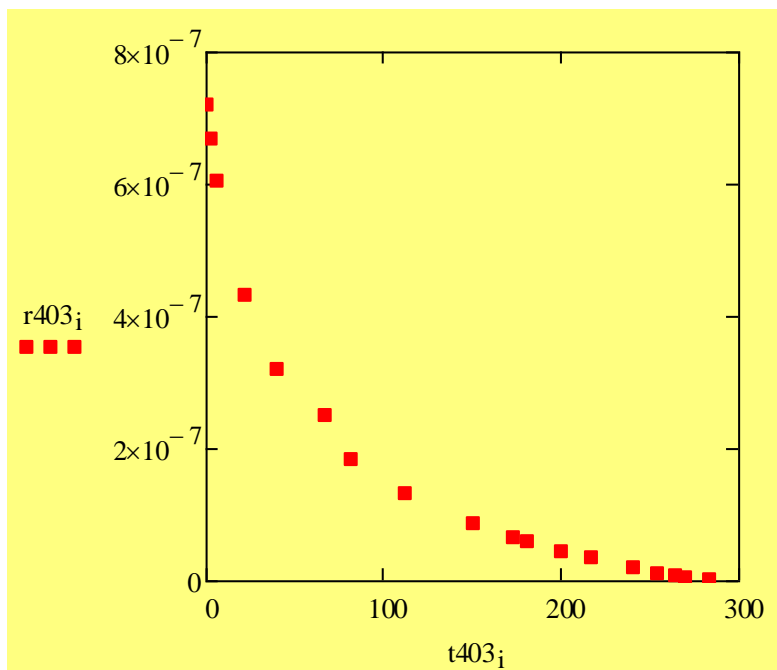
$$a403_i :=$$

|     |
|-----|
| 0   |
| 2   |
| 6   |
| 21  |
| 39  |
| 66  |
| 81  |
| 112 |
| 150 |
| 172 |
| 181 |
| 200 |
| 216 |
| 240 |
| 254 |
| 264 |
| 270 |
| 283 |

|         |
|---------|
| 0.22080 |
| 0.20510 |
| 0.18511 |
| 0.13252 |
| 0.09792 |
| 0.07663 |
| 0.05650 |
| 0.04076 |
| 0.02702 |
| 0.02075 |
| 0.01865 |
| 0.01435 |
| 0.01066 |
| 0.00609 |
| 0.00378 |
| 0.00268 |
| 0.00166 |
| 0.00066 |

|                        |
|------------------------|
| $7.2215 \cdot 10^{-7}$ |
| $6.7080 \cdot 10^{-7}$ |
| $6.0542 \cdot 10^{-7}$ |
| $4.3342 \cdot 10^{-7}$ |
| $3.2026 \cdot 10^{-7}$ |
| $2.5063 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.8479 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.3331 \cdot 10^{-7}$ |
| $8.8372 \cdot 10^{-8}$ |
| $6.7865 \cdot 10^{-8}$ |
| $6.0997 \cdot 10^{-8}$ |
| $4.6933 \cdot 10^{-8}$ |
| $3.4865 \cdot 10^{-8}$ |
| $1.9918 \cdot 10^{-8}$ |
| $1.2363 \cdot 10^{-8}$ |
| $8.7652 \cdot 10^{-9}$ |
| $5.4292 \cdot 10^{-9}$ |
| $2.1586 \cdot 10^{-9}$ |

|       |
|-------|
| 1     |
| 0.929 |
| 0.838 |
| 0.600 |
| 0.444 |
| 0.347 |
| 0.256 |
| 0.185 |
| 0.122 |
| 0.094 |
| 0.084 |
| 0.065 |
| 0.053 |
| 0.028 |
| 0.017 |
| 0.012 |
| 0.008 |
| 0.003 |



Slika 6: Grafički prikaz eksperimentalnih podataka brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu pri T = 403 K

Given

$$a \cdot \sum_{i=1}^n (t403_i)^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n t403_i = \sum_{i=1}^n (t403_i \cdot \ln(r403_i))$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^n t403_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n \ln(r403_i)$$

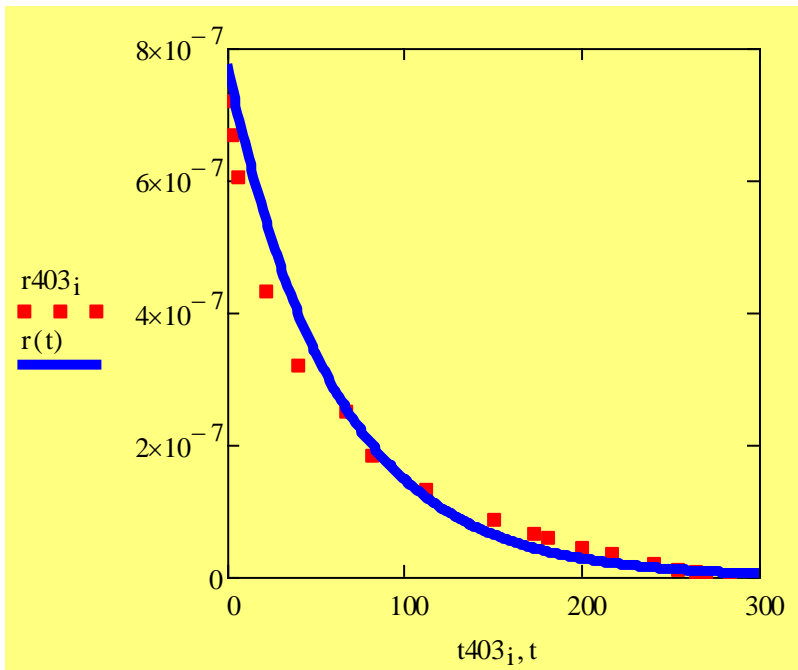
$$\text{Find}(a, b) = \begin{pmatrix} -0.01659 \\ -14.07091 \end{pmatrix}$$

$$ro403 := e^{-14.07091}$$

$$ro403 := 7.74607 \times 10^{-7}$$

$$t := 0, 1 .. 300$$

$$r(t) := r_{0403} \cdot \exp(-0.01659 \cdot t)$$



Slika 7: Grafički prikaz ovisnosti teorijske funkcije brzine o vremenu u usporedbi s eksperimentalnim podacima pri  $T = 403 \text{ K}$

### 3.1.3 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri T = 427 K

$$FA0 := 5.7726 \cdot 10^{-7}$$

$$G427 := 13.28 \cdot 10^{-2}$$

$$a := 1$$

$$b := 1$$

$$n := 18$$

$$i := 1..n$$

$$r427_i := \frac{FA0 \cdot x427_i}{G427}$$

$$a427_i := \frac{r427_i}{(r427)_1}$$

$$t427_i :=$$

$$x427_i :=$$

$$r427_i :=$$

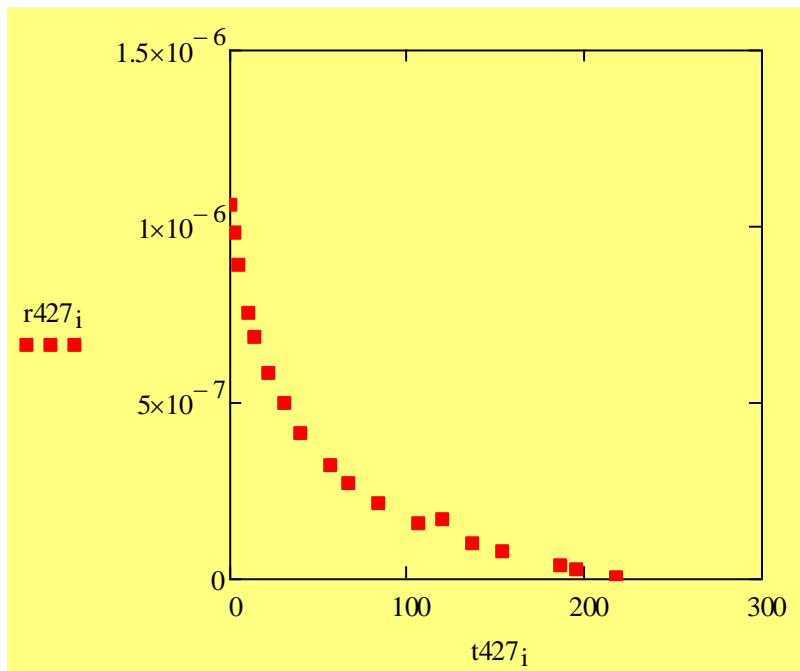
$$a427_i :=$$

|     |
|-----|
| 0   |
| 2   |
| 5   |
| 10  |
| 14  |
| 21  |
| 30  |
| 40  |
| 56  |
| 66  |
| 84  |
| 106 |
| 120 |
| 136 |
| 153 |
| 186 |
| 195 |
| 218 |

|         |
|---------|
| 0.24480 |
| 0.22671 |
| 0.20571 |
| 0.17392 |
| 0.15800 |
| 0.13450 |
| 0.11530 |
| 0.09560 |
| 0.07389 |
| 0.06332 |
| 0.04977 |
| 0.03696 |
| 0.03971 |
| 0.02366 |
| 0.01801 |
| 0.00875 |
| 0.00621 |
| 0.00101 |

|                        |
|------------------------|
| $1.0641 \cdot 10^{-6}$ |
| $9.8547 \cdot 10^{-7}$ |
| $8.9419 \cdot 10^{-7}$ |
| $7.5600 \cdot 10^{-7}$ |
| $6.8680 \cdot 10^{-7}$ |
| $5.8465 \cdot 10^{-7}$ |
| $5.0119 \cdot 10^{-7}$ |
| $4.1556 \cdot 10^{-7}$ |
| $3.2119 \cdot 10^{-7}$ |
| $2.7524 \cdot 10^{-7}$ |
| $2.1634 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.6066 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.7261 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.0285 \cdot 10^{-7}$ |
| $7.8287 \cdot 10^{-8}$ |
| $3.8035 \cdot 10^{-8}$ |
| $2.6994 \cdot 10^{-8}$ |
| $4.3903 \cdot 10^{-9}$ |

|       |
|-------|
| 1     |
| 0.951 |
| 0.855 |
| 0.721 |
| 0.653 |
| 0.554 |
| 0.481 |
| 0.407 |
| 0.302 |
| 0.261 |
| 0.207 |
| 0.152 |
| 0.141 |
| 0.095 |
| 0.047 |
| 0.034 |
| 0.003 |
| 0.003 |



Slika 8: Grafički prikaz eksperimentalnih podataka brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu pri T = 427 K

Given

$$a \cdot \sum_{i=1}^n (t_{427_i})^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n t_{427_i} = \sum_{i=1}^n (t_{427_i} \cdot \ln(r_{427_i}))$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^n t_{427_i} + b \cdot n = \sum_{i=1}^n \ln(r_{427_i})$$

$$\text{Find}(a, b) = \begin{pmatrix} -0.01945 \\ -13.78546 \end{pmatrix}$$

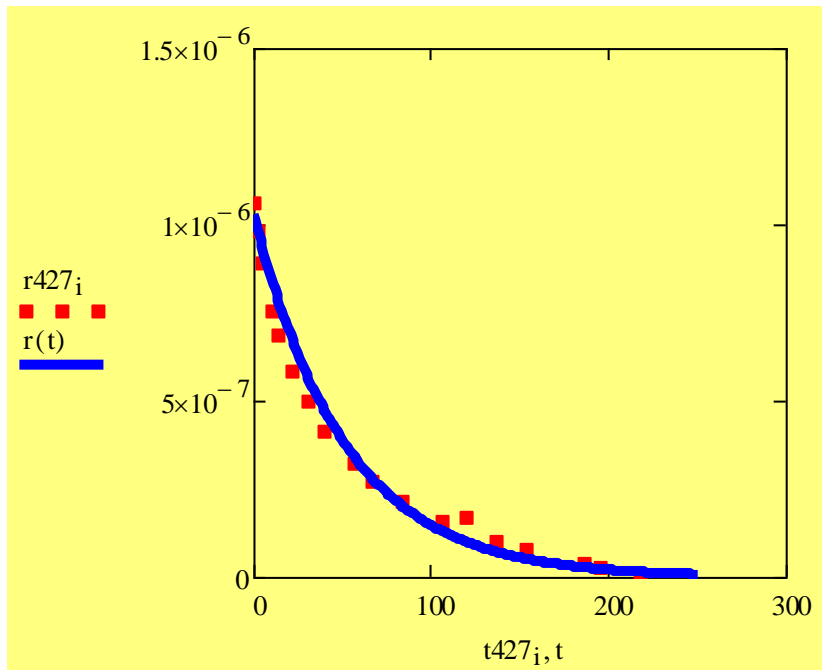
$$ro_{427} := e^{-13.78546}$$

$$ro_{427} := 1.03051 \times 10^{-6}$$

$$t := 0, 1 .. 250$$



$$r(t) := r_{0427} \cdot \exp(-0.01945 \cdot t)$$



Slika 9: Grafički prikaz ovisnosti teorijske funkcije brzine o vremenu u usporedbi s eksperimentalnim podacima pri  $T = 427 \text{ K}$

### 3.1.4 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri T = 447 K

$$FA0 := 5.7726 \cdot 10^{-7}$$

$$G447 := 12.29 \cdot 10^{-2}$$

$$a := 1$$

$$b := 1$$

$$n := 18$$

$$i := 1..n$$

$$r447_i := \frac{FA0 \cdot x447_i}{G447}$$

$$a447_i := \frac{r447_i}{r447_1}$$

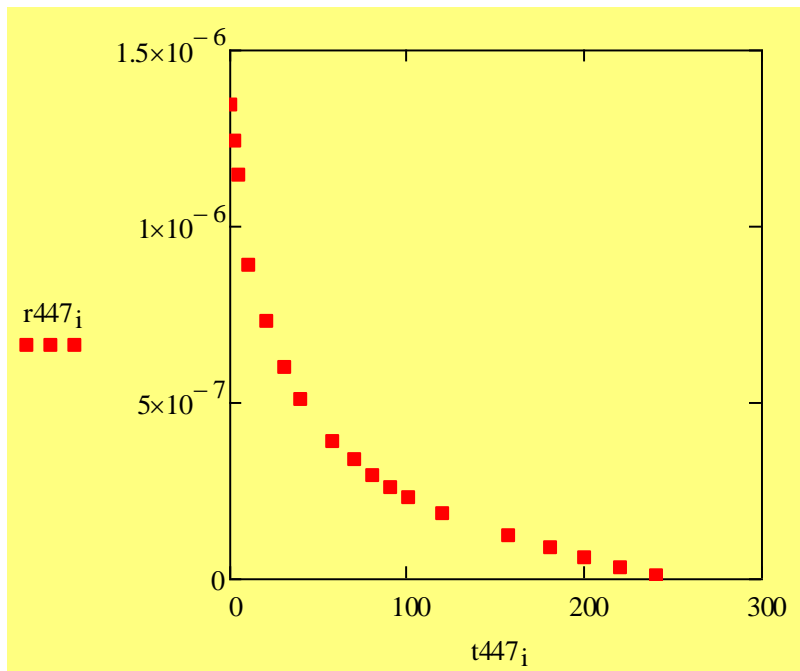
$$t447_i :=$$

$$x447_i :=$$

$$r447_i :=$$

$$a447_i :=$$

|     |         |                        |       |
|-----|---------|------------------------|-------|
| 0   | 0.28690 | $1.3476 \cdot 10^{-6}$ | 1     |
| 2   | 0.26490 | $1.2442 \cdot 10^{-6}$ | 0.923 |
| 4   | 0.24431 | $1.1475 \cdot 10^{-6}$ | 0.852 |
| 10  | 0.18932 | $8.8923 \cdot 10^{-7}$ | 0.660 |
| 20  | 0.15570 | $7.3132 \cdot 10^{-7}$ | 0.543 |
| 30  | 0.12881 | $6.0502 \cdot 10^{-7}$ | 0.449 |
| 40  | 0.10843 | $5.0930 \cdot 10^{-7}$ | 0.378 |
| 58  | 0.08357 | $3.9253 \cdot 10^{-7}$ | 0.291 |
| 70  | 0.07203 | $3.3832 \cdot 10^{-7}$ | 0.251 |
| 80  | 0.06302 | $2.9600 \cdot 10^{-7}$ | 0.220 |
| 90  | 0.05525 | $2.5951 \cdot 10^{-7}$ | 0.193 |
| 100 | 0.05016 | $2.3560 \cdot 10^{-7}$ | 0.175 |
| 120 | 0.03941 | $1.8511 \cdot 10^{-7}$ | 0.137 |
| 157 | 0.02601 | $1.2217 \cdot 10^{-7}$ | 0.091 |
| 180 | 0.01876 | $8.8116 \cdot 10^{-8}$ | 0.065 |
| 200 | 0.01298 | $6.0967 \cdot 10^{-8}$ | 0.045 |
| 220 | 0.00724 | $3.4006 \cdot 10^{-8}$ | 0.025 |
| 240 | 0.00185 | $8.6894 \cdot 10^{-9}$ | 0.006 |



Slika 10: Grafički prikaz eksperimentalnih podataka brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu pri T = 447 K

Given

$$a \cdot \sum_{i=1}^n (t_{447_i})^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n t_{447_i} = \sum_{i=1}^n (t_{447_i} \cdot \ln(r_{447_i}))$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^n t_{447_i} + b \cdot n = \sum_{i=1}^n \ln(r_{447_i})$$

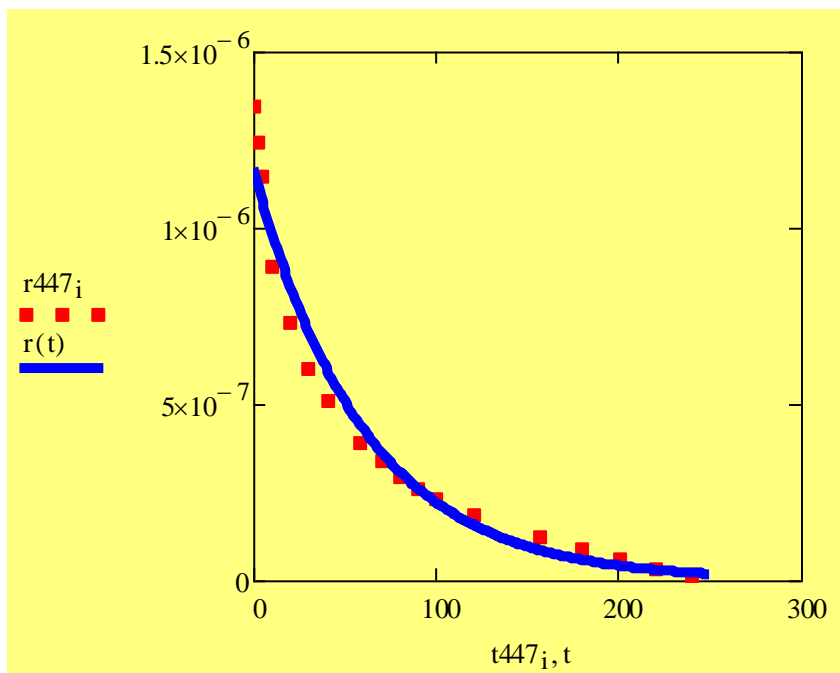
$$\text{Find}(a, b) = \begin{pmatrix} -0.01661 \\ -13.66021 \end{pmatrix}$$

$$ro_{447} := e^{-13.66021}$$

$$ro_{447} := 1,16801 \times 10^{-6}$$

$$t := 0, 1 .. 250$$

$$r(t) := r_{0447} \cdot \exp(-0.01661 \cdot t)$$



Slika 11: Grafički prikaz ovisnosti teorijske funkcije brzine o vremenu u usporedbi s eksperimentalnim podacima pri  $T = 447 \text{ K}$

### 3.1.5 Istraživanje aktivnosti katalizatora pri T = 473 K

$$FA0 := 5.7726 \cdot 10^{-7}$$

$$G473 := 10.81 \cdot 10^{-2}$$

$$a := 1$$

$$b := 1$$

$$n := 18$$

$$i := 1..n$$

$$r473_i := \frac{FA0 \cdot x473_i}{G473}$$

$$a473_i := \frac{r473_i}{r473_1}$$

$$t473_i :=$$

$$x473_i :=$$

$$r473_i :=$$

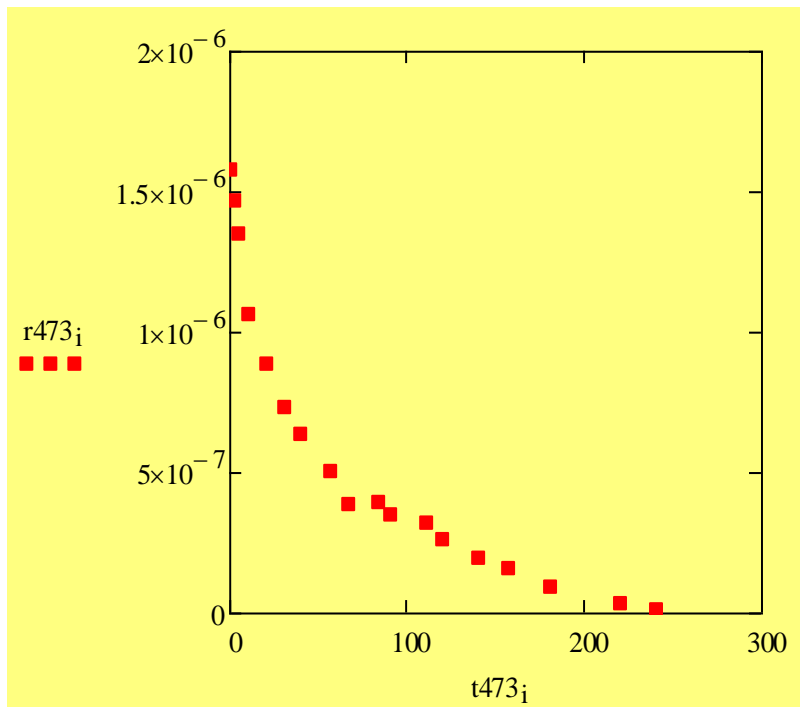
$$a473_i :=$$

|     |
|-----|
| 1   |
| 2   |
| 5   |
| 10  |
| 20  |
| 30  |
| 40  |
| 56  |
| 66  |
| 83  |
| 90  |
| 110 |
| 120 |
| 140 |
| 157 |
| 180 |
| 220 |
| 240 |

|         |
|---------|
| 0.29570 |
| 0.27590 |
| 0.25401 |
| 0.19902 |
| 0.16670 |
| 0.13810 |
| 0.11932 |
| 0.09480 |
| 0.07302 |
| 0.07430 |
| 0.06625 |
| 0.06015 |
| 0.04938 |
| 0.03723 |
| 0.02976 |
| 0.01810 |
| 0.00624 |
| 0.00285 |

|                        |
|------------------------|
| $1.5791 \cdot 10^{-6}$ |
| $1.4733 \cdot 10^{-6}$ |
| $1.3564 \cdot 10^{-6}$ |
| $1.0628 \cdot 10^{-6}$ |
| $8.9019 \cdot 10^{-7}$ |
| $7.3746 \cdot 10^{-7}$ |
| $6.3718 \cdot 10^{-7}$ |
| $5.0624 \cdot 10^{-7}$ |
| $3.8993 \cdot 10^{-7}$ |
| $3.9677 \cdot 10^{-7}$ |
| $3.5378 \cdot 10^{-7}$ |
| $3.2120 \cdot 10^{-7}$ |
| $2.6369 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.9881 \cdot 10^{-7}$ |
| $1.5892 \cdot 10^{-7}$ |
| $9.6655 \cdot 10^{-8}$ |
| $3.3322 \cdot 10^{-8}$ |
| $1.5219 \cdot 10^{-8}$ |

|       |
|-------|
| 1     |
| 0.933 |
| 0.859 |
| 0.673 |
| 0.564 |
| 0.467 |
| 0.404 |
| 0.321 |
| 0.247 |
| 0.251 |
| 0.224 |
| 0.203 |
| 0.167 |
| 0.126 |
| 0.101 |
| 0.061 |
| 0.021 |
| 0.010 |



Slika 12: Grafički prikaz eksperimentalnih podataka brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu pri T = 473 K

Given

$$a \cdot \sum_{i=1}^n (t473_i)^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n t473_i = \sum_{i=1}^n (t473_i \cdot \ln(r473_i))$$

$$a \cdot \sum_{i=1}^n t473_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n \ln(r473_i)$$

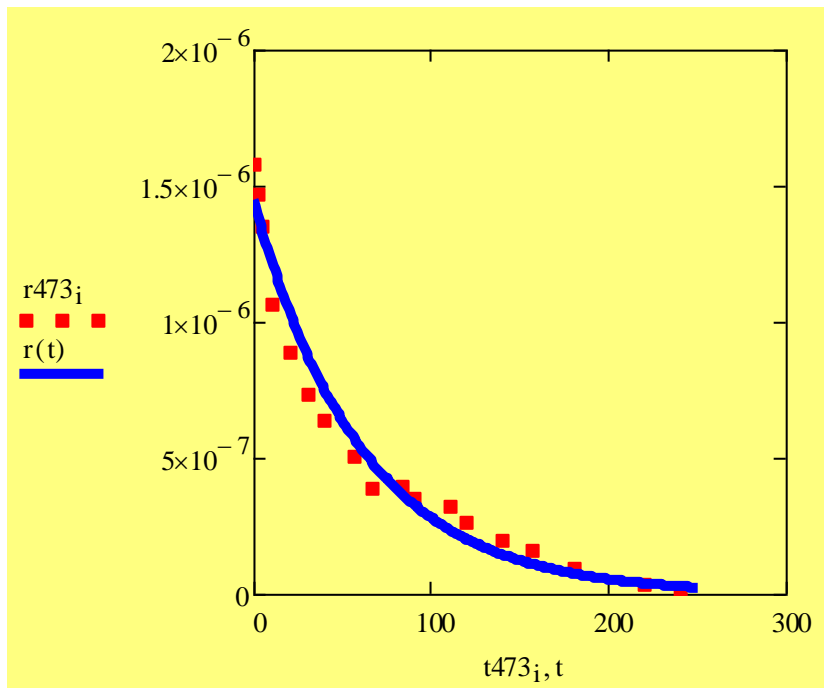
$$\text{Find}(a, b) = \begin{pmatrix} -0.01640 \\ -13.44635 \end{pmatrix}$$

$$ro473 := e^{-13.44635}$$

$$ro473 := 1.44652 \times 10^{-6}$$

$$t := 0, 1 .. 250$$

$$r(t) := r_{0473} \cdot \exp(-0.0164 \cdot t)$$



Slika 13: Grafički prikaz ovisnosti teorijske funkcije brzine o vremenu u usporedbi s eksperimentalnim podacima pri  $T = 473 \text{ K}$

## 3.2 Primjena matrične algebre u računanju i prezentaciji rezultata

### 3.2.1 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri T = 382 K

➤ Matrica eksperimenta:

Brzina kemijske reakcije konverzije benzena definira se kao

$$r_B = \frac{FAO \cdot x}{G}$$

Analiziranjem ovog izraza uočavaju se dvije konstante ( $FAO$  i  $G$ ), dok se  $x$  mijenja.

$$\frac{\begin{pmatrix} 5.7726 \cdot 10^{-7} \\ 11.81 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} x382_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x382_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x382_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x382_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x382_5 \end{pmatrix}} =$$

$$\begin{pmatrix} 6.44713 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6.14408 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5.65578 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.92699 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4.46949 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

➤ Matrica prema matematičkom (teorijskom) modelu:

$$\begin{pmatrix} ro382 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & ro382 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & ro382 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & ro382 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & ro382 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a382_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a382_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a382_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a382_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a382_5 \end{pmatrix} =$$



$$\begin{pmatrix} 8.71064 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8.30124 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7.63923 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6.65493 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.03648 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

Kada se analizira umnožak matrica prema teorijskom modelu, uočava se da je prvi faktor konstanta (ro382), dok se aktivnost mijenja, stoga se matricu prema teorijskom modelu jednostavnije može zadati kao umnožak skalara s dijagonalnom matricom:

$$\text{ro382} \cdot \begin{pmatrix} a_{382_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{382_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{382_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{382_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{382_5} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 8.71064 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8.30124 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7.63923 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6.65493 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.03648 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

Po istim zakonitostima se vrši kontrola dobivenih rezultata i usporedba eksperimentalnih i izračunatih numeričkih vrijednosti brzine hidriranja benzena pri ostalim temperaturama pri kojima su vršena mjerenja konverzije benzena u cikloheksan uz deaktivirajuću tvar tiofen.

### 3.2.2 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri T = 403 K

➤ Matrica eksperimenta:

$$\frac{\left( \begin{array}{ccccc} x_{403_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_{403_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_{403_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x_{403_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x_{403_5} \end{array} \right)}{\left( 17.65 \cdot 10^{-2} \right)} = \left( \begin{array}{ccccc} 7.22147 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6.70799 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6.0542 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.33419 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.20257 \times 10^{-7} \end{array} \right)$$

➤ Matrica prema matematičkom (teorijskom) modelu:

$$ro_{403} \cdot \left( \begin{array}{ccccc} a_{403_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{403_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{403_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{403_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{403_5} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{ccccc} 7.74607 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 7.1961 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6.49121 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.64764 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.43926 \times 10^{-7} \end{array} \right)$$

### 3.2.3 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri T = 427 K

➤ Matrica eksperimenta:

$$\frac{\begin{pmatrix} 5.7726 \cdot 10^{-7} \\ 13.28 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} x_{427_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_{427_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_{427_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x_{427_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x_{427_5} \end{pmatrix}} =$$

$$\begin{pmatrix} 1.06411 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 9.85471 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8.94188 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 7.56002 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.868 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

➤ Matrica prema matematičkom (teorijskom) modelu:

$$ro_{427} \cdot \begin{pmatrix} a_{427_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{427_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{427_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{427_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{427_5} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 1.03051 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 9.80012 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8.81083 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 7.42995 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.72921 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

### 3.2.4 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri T = 447 K

➤ Matrica eksperimenta:

$$\frac{\begin{pmatrix} 5.7726 \cdot 10^{-7} \\ 12.29 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} x_{447_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_{447_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_{447_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x_{447_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x_{447_5} \end{pmatrix}} =$$

$$\begin{pmatrix} 1.34757 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.24423 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.14752 \times 10^{-6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8.89234 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 7.31321 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

➤ Matrica prema matematičkom (toerijskom) modelu:

$$ro_{447} \cdot \begin{pmatrix} a_{447_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{447_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{447_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{447_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{447_5} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 1.16801 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.07844 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 9.94619 \times 10^{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 7.70747 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.33876 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

### 3.2.5 Provjera računanja brzine hidriranja benzena pri T = 473 K

➤ Matrica eksperimenta:

$$\frac{\begin{pmatrix} 5.7726 \cdot 10^{-7} \\ 10.81 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} x_{473_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x_{473_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_{473_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x_{473_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x_{473_5} \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} 1.57905 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.47332 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.35643 \times 10^{-6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.06278 \times 10^{-6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8.90187 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

➤ Matrica prema matematičkom (teorijskom) modelu:

$$ro_{473} \cdot \begin{pmatrix} a_{473_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{473_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{473_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{473_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{473_5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.44652 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.34966 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.24258 \times 10^{-6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9.73576 \times 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8.15471 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$$

### 3.3 Određivanje koncentracije benzena u kolokacijskim točkama pri T = 382 K

Rješavanje diferencijalnih bilančnih jednažbi metodom Runge - Kutta

$$\frac{\delta y_B}{\delta \theta} = -6 \cdot [y_B(x_1) - 1] - \phi^2 \cdot y_B(x_1)^m$$

$$m := 0.339$$

$$\phi := 1.22$$

$$\phi^2 = 1.4884$$

Dobivena je bilančna parcijalna diferencijalna jednažba u razvijenoj formi kad je korišten empirijski kinetički model za brzinu hidriranja.  $\phi$  je Thielov modul, dok  $m$  predstavlja red reakcije.

$$\text{startt} := 0$$

$$\text{endtt} := 1$$

$$n := 100$$

$$\text{inity} := 0$$

$$G(t, y) := -6 \cdot (y - 1) - 1.488 \cdot y^{0.339}$$

$$K1(t, y, h) := G(t, y)$$

$$K2(t, y, h) := G(t + 0.5 \cdot h, y + 0.5 \cdot h \cdot K1(t, y, h))$$

$$K3(t, y, h) := G(t + 0.5 \cdot h, y + 0.5 \cdot h \cdot K2(t, y, h))$$

$$K4(t, y, h) := G(t + h, y + h \cdot K3(t, y, h))$$

$$rK(t, y, h) := \frac{h}{6} \cdot (K1(t, y, h) + 2 \cdot K2(t, y, h) + 2 \cdot K3(t, y, h) + K4(t, y, h))$$

$$j := 0..n - 1$$

$$t_0 := \text{startt}$$

$$h := \frac{\text{endtt} - \text{startt}}{n}$$

$$t_{j+1} := t_j + h$$

$$h = 0.01$$

$$y_0 := \text{init}_y$$

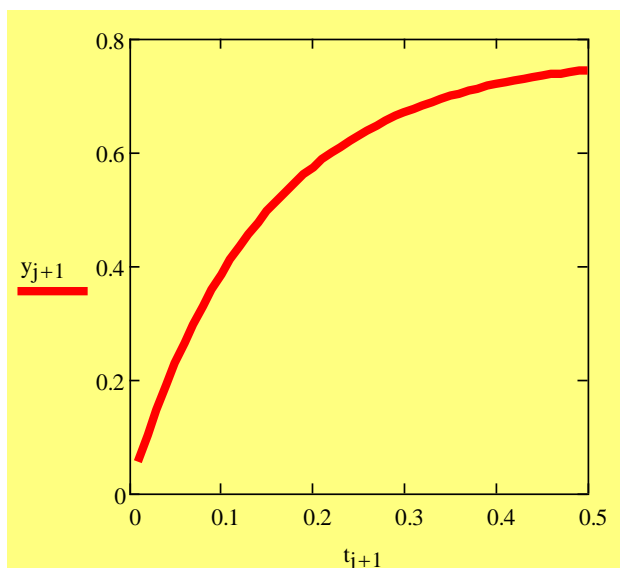
$$y_{j+1} := y_j + rK(t_j, y_j, h)$$

$$G_{j+1} := -6 \cdot (y_{j+1} - 1) - 1.488 \cdot (y_{j+1})^{0.339}$$

$$j := 1..50$$

| $y_{j+1} :=$ | $t_{j+1} :=$ | $y_{j+1} :=$ | $t_{j+1} :=$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0.05444      | 0.01         | 0.63957      | 0.26         |
| 0.10340      | 0.02         | 0.64812      | 0.27         |
| 0.14846      | 0.03         | 0.65612      | 0.28         |
| 0.19014      | 0.04         | 0.66360      | 0.29         |
| 0.22879      | 0.05         | 0.67060      | 0.30         |
| 0.26472      | 0.06         | 0.67715      | 0.31         |
| 0.29814      | 0.07         | 0.68328      | 0.32         |
| 0.32926      | 0.08         | 0.68901      | 0.33         |
| 0.35826      | 0.09         | 0.69437      | 0.34         |
| 0.38530      | 0.10         | 0.69939      | 0.35         |
| 0.41053      | 0.11         | 0.70409      | 0.36         |
| 0.43407      | 0.12         | 0.70849      | 0.37         |
| 0.45605      | 0.13         | 0.71260      | 0.38         |
| 0.47658      | 0.14         | 0.71645      | 0.39         |
| 0.49575      | 0.15         | 0.72005      | 0.40         |
| 0.51366      | 0.16         | 0.72342      | 0.41         |
| 0.53039      | 0.17         | 0.72658      | 0.42         |
| 0.54603      | 0.18         | 0.72953      | 0.43         |
| 0.56065      | 0.19         | 0.73230      | 0.44         |
| 0.57432      | 0.20         | 0.73488      | 0.45         |
| 0.58709      | 0.21         | 0.73731      | 0.46         |
| 0.59904      | 0.22         | 0.73957      | 0.47         |
| 0.61021      | 0.23         | 0.74169      | 0.48         |
| 0.62066      | 0.24         | 0.74368      | 0.49         |
| 0.63043      | 0.25         | 0.74554      | 0.50         |

Tablica 6: Vrijednosti funkcije  $y_B$  u kolokacijskim točkma

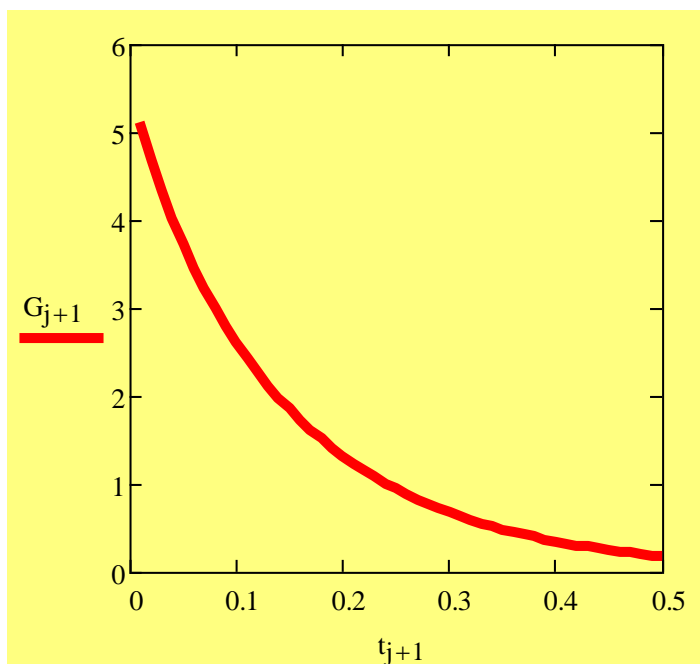


Slika 14:  
Grafički prikaz vrijednosti funkcije  $y_B$  u kolokacijskim točkama za interval vremenske varijable od 0 – 0.5.

| $G_{j+1} :=$ | $t_{j+1} :=$ | $G_{j+1} :=$ | $t_{j+1} :=$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 5.11868      | 0.01         | 0.88378      | 0.26         |
| 4.69010      | 0.02         | 0.82672      | 0.27         |
| 4.32982      | 0.03         | 0.77338      | 0.28         |
| 4.01155      | 0.04         | 0.72352      | 0.29         |
| 3.72472      | 0.05         | 0.67691      | 0.30         |
| 3.46345      | 0.06         | 0.63333      | 0.31         |
| 3.22393      | 0.07         | 0.59258      | 0.32         |
| 3.00340      | 0.08         | 0.55447      | 0.33         |
| 2.79975      | 0.09         | 0.51883      | 0.34         |
| 2.61125      | 0.10         | 0.48550      | 0.35         |
| 2.43648      | 0.11         | 0.45432      | 0.36         |
| 2.27422      | 0.12         | 0.42515      | 0.37         |
| 2.12341      | 0.13         | 0.39787      | 0.38         |
| 1.98312      | 0.14         | 0.37235      | 0.39         |
| 1.85252      | 0.15         | 0.34847      | 0.40         |
| 1.73086      | 0.16         | 0.32613      | 0.41         |
| 1.61748      | 0.17         | 0.30523      | 0.42         |
| 1.51176      | 0.18         | 0.28567      | 0.43         |
| 1.41314      | 0.19         | 0.26737      | 0.44         |
| 1.32112      | 0.20         | 0.25024      | 0.45         |
| 1.23523      | 0.21         | 0.23422      | 0.46         |
| 1.15503      | 0.22         | 0.21922      | 0.47         |
| 1.08014      | 0.23         | 0.20519      | 0.48         |
| 1.01019      | 0.24         | 0.19206      | 0.49         |
| 0.94484      | 0.25         | 0.17977      | 0.50         |

Tablica 7: Vrijednost diferencijalnog kvocijenta u kolokacijskim točkama





Slika 15: Grafički prikaz vrijednosti diferencijalnog kvocijenta u kolokacijskim točkama za interval vremenske varijable od 0 – 0.5.

Iz podataka i slike, vidljivo je da vrijednost diferencijalnog kvocijenta  $\frac{\delta Y_B}{\delta \theta}$  s vremenom pada prema 0, te se sustav približava stacionarnom stanju.

Koncentracijski profil reaktanta benzena kroz česticu katalizatora, oblika valjka, u

stacionarnim uvjetima, izračunati su prema jednadžbi (9):  $c_j = \frac{3}{2} \cdot (y_j - 1)$

| j = | t <sub>j</sub> = | y <sub>j</sub> = | c <sub>j</sub> = |
|-----|------------------|------------------|------------------|
| 0   | 0.00             | 0                | -1.50000         |
| 1   | 0.01             | 0.05444          | -1.41835         |
| 2   | 0.02             | 0.10340          | -1.34490         |
| 3   | 0.03             | 0.14846          | -1.27731         |
| 4   | 0.04             | 0.19014          | -1.21480         |
| 5   | 0.05             | 0.22879          | -1.15681         |
| 6   | 0.06             | 0.26472          | -1.10293         |
| 7   | 0.07             | 0.29814          | -1.05280         |
| 8   | 0.08             | 0.32926          | -1.00611         |
| 9   | 0.09             | 0.35826          | -0.96261         |
| 10  | 0.10             | 0.38530          | -0.92205         |
| 11  | 0.11             | 0.41053          | -0.88420         |
| 12  | 0.12             | 0.43407          | -0.84889         |
| 13  | 0.13             | 0.45605          | -0.81592         |
| 14  | 0.14             | 0.47658          | -0.78513         |

| j = | t <sub>j</sub> = | y <sub>j</sub> = | c <sub>j</sub> = |
|-----|------------------|------------------|------------------|
| 15  | 0.15             | 0.49575          | -0.75638         |
| 16  | 0.16             | 0.51366          | -0.72951         |
| 17  | 0.17             | 0.53039          | -0.70441         |
| 18  | 0.18             | 0.54603          | -0.68095         |
| 19  | 0.19             | 0.56065          | -0.65902         |
| 20  | 0.20             | 0.57432          | -0.63852         |
| 21  | 0.21             | 0.58709          | -0.61936         |
| 22  | 0.22             | 0.59904          | -0.60144         |
| 23  | 0.23             | 0.61021          | -0.58468         |
| 24  | 0.24             | 0.62066          | -0.56901         |
| 25  | 0.25             | 0.63043          | -0.55435         |
| 26  | 0.26             | 0.63957          | -0.54064         |
| 27  | 0.27             | 0.64812          | -0.52782         |
| 28  | 0.28             | 0.65612          | -0.51582         |
| 29  | 0.29             | 0.66360          | -0.50460         |

| j = | t <sub>j</sub> = | y <sub>j</sub> = | c <sub>j</sub> = |
|-----|------------------|------------------|------------------|
| 30  | 0.30             | 0.67060          | -0.49410         |
| 31  | 0.31             | 0.67715          | -0.48428         |
| 32  | 0.32             | 0.68328          | -0.47509         |
| 33  | 0.33             | 0.68901          | -0.46649         |
| 34  | 0.34             | 0.69437          | -0.45844         |
| 35  | 0.35             | 0.69939          | -0.45091         |
| 36  | 0.36             | 0.70409          | -0.44386         |
| 37  | 0.37             | 0.70849          | -0.43727         |
| 38  | 0.38             | 0.71260          | -0.43110         |
| 39  | 0.39             | 0.71645          | -0.42533         |
| 40  | 0.40             | 0.72005          | -0.41992         |

| j = | t <sub>j</sub> = | y <sub>j</sub> = | c <sub>j</sub> = |
|-----|------------------|------------------|------------------|
| 41  | 0.41             | 0.72342          | -0.41486         |
| 42  | 0.42             | 0.72658          | -0.41013         |
| 43  | 0.43             | 0.72953          | -0.40570         |
| 44  | 0.44             | 0.73230          | -0.40155         |
| 45  | 0.45             | 0.73488          | -0.39767         |
| 46  | 0.46             | 0.73731          | -0.39404         |
| 47  | 0.47             | 0.73957          | -0.39064         |
| 48  | 0.48             | 0.74169          | -0.38746         |
| 49  | 0.49             | 0.74368          | -0.38448         |
| 50  | 0.50             | 0.74554          | -0.38169         |

Tablica 8: Koncentracijski profil za nestacionarno stanje katalitičkog sustava u kolokacijskim točkama za interval nezavisne vremenske varijable od 0 -0.5

$$x := 0,0.01..1$$

$$zt0(x) := 1 - 1.5 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt002(x) := 1 - 1.3449 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt004(x) := 1 - 1.2148 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt006(x) := 1 - 1.10293 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt008(x) := 1 - 1.00611 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt01(x) := 1 - 0.92205 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt033(x) := 1 - 0.46649 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt049(x) := 1 - 0.38448 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt001(x) := 1 - 1.41835 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt003(x) := 1 - 1.27731 \cdot (1 - x^2)$$

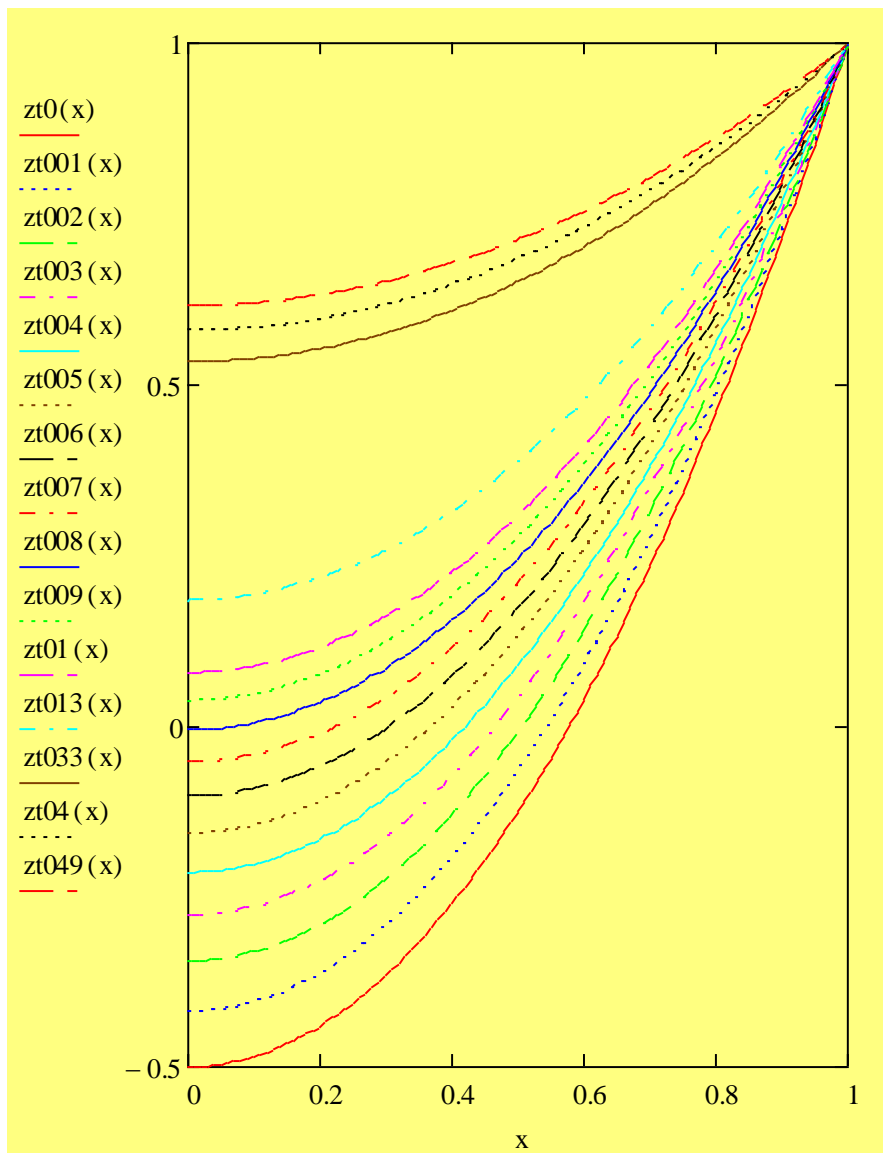
$$zt005(x) := 1 - 1.15681 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt007(x) := 1 - 1.0528 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt009(x) := 1 - 0.96261 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt013(x) := 1 - 0.81592 \cdot (1 - x^2)$$

$$zt04(x) := 1 - 0.41992 \cdot (1 - x^2)$$



Slika 16: Grafički prikaz nestacionarnog stanja katalitičkog sustava

### 3.4 Stacionarno stanje katalitičkog sustava pri $T = 382 \text{ K}$

$$y := 0$$

$$t := 0$$

Given

$$-6 \cdot (y - 1) - \exp(-0.03647218t) \cdot 1.488y^{0.339} = 0$$

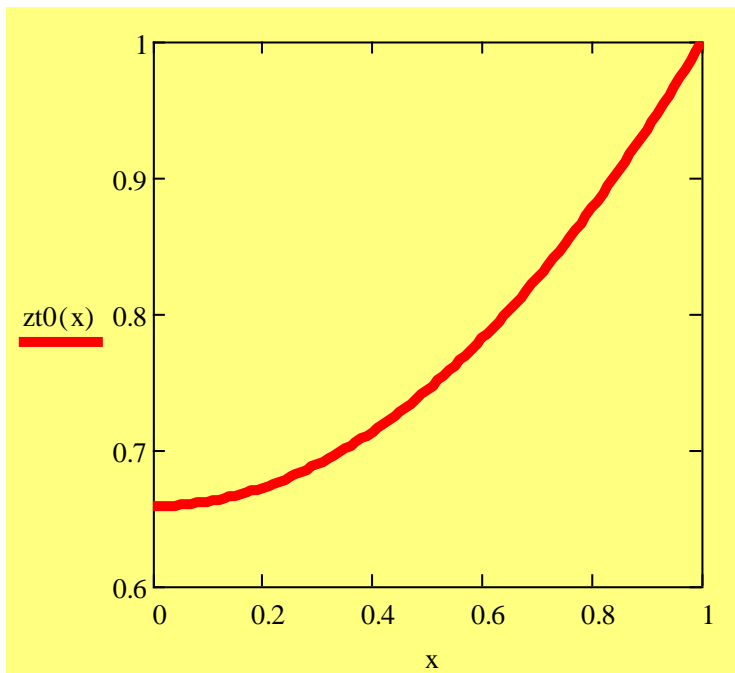
$$\text{Find}(y) = 0.77275$$

$$y := 0.773$$

$$z_0(x) := 1 + (-0.341) \cdot (1 - x^2)$$

$$c := \frac{3}{2} \cdot (y - 1)$$

$$c = -0.3405$$



Slika 17: Grafički prikaz stacionarnog stanja katalitičkog sustava

### 3.5 Nestacionarno deaktivacijsko stanje katalitičkog sustava pri $T = 382 \text{ K}$

$$y := 0$$

$$t := 0$$

Given

$$-6 \cdot (y - 1) - \exp(-0.03647218t) \cdot 1.488y^{0.339} = 0$$

$$\text{Find}(y) = 0.77275$$

$$y := 0.773$$

$$c := \frac{3}{2} \cdot (y - 1)$$

$$c = -0.3405$$

$$y(x) := 1 - 0.069 \cdot (1 - x^2)$$

$$x := 0, 0.01.. 1$$

$$j := 1.. 11$$

$$i := 1.. 10$$

$$t_j :=$$

|     |
|-----|
| 0.0 |
| 0.1 |
| 0.2 |
| 0.3 |
| 0.4 |
| 0.5 |
| 0.6 |
| 0.7 |
| 0.8 |
| 0.9 |

$$C_j :=$$

|           |
|-----------|
| -0.341    |
| -0.162    |
| -0.075    |
| -0.034    |
| -0.015    |
| -0.007    |
| -0.003    |
| -0.001    |
| -0.000645 |
| -0.000285 |

$$x_j :=$$

|     |
|-----|
| 0   |
| 0.1 |
| 0.2 |
| 0.3 |
| 0.4 |
| 0.5 |
| 0.6 |
| 0.7 |
| 0.8 |
| 0.9 |
| 1   |

Tablica 9: Koncentracijski profili nestacionarnog deaktivacijskog stanja u kolokacijskim točkama za interval vremenske varijable od 0 - 1

$$x := 0, 0.01.. 1$$

$$zt0(x) := 1 - 0.341(1 - x^2)$$

$$zt02(x) := 1 - 0.075(1 - x^2)$$

$$zt04(x) := 1 - 0.015(1 - x^2)$$

$$zt06(x) := 1 - 0.003(1 - x^2)$$

$$zt08(x) := 1 - 0.000645(1 - x^2)$$

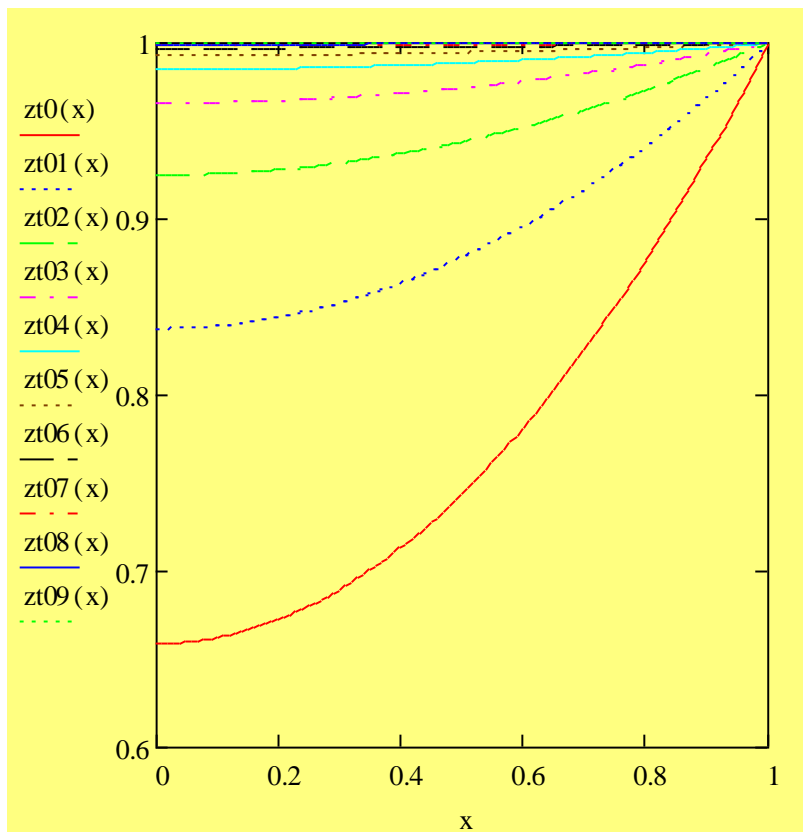
$$zt01(x) := 1 - 0.162(1 - x^2)$$

$$zt03(x) := 1 - 0.034(1 - x^2)$$

$$zt05(x) := 1 - 0.007(1 - x^2)$$

$$zt07(x) := 1 - 0.001(1 - x^2)$$

$$zt09(x) := 1 - 0.000285(1 - x^2)$$



Slika 18: Grafički prikaz nestacionarnog deaktivacijskog stanja katalitičkog sustava

### 3.6 Profili benzena - nestacionarno deaktivacijsko stanje

$$y := 0 \quad t := 0 \quad \frac{\delta y_B}{\delta x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\delta y_B}{\delta x} = \phi^2 \cdot y_B^{0.339}$$

Given

$$-6 \cdot (y - 1) - \exp(-0.03647 \cdot t) \cdot 1.4884 \cdot y^{0.339} = 0$$

$$\text{Find}(y) = 0.7727$$

$$y := 0.7727 \quad c := \frac{3}{2} \cdot (y - 1) \quad c = -0.34095$$

$$y(x) := 1 + -0.069 \cdot (1 - x^2)$$

$$x := 0, 0.01.. 1$$

$$j := 1.. 11 \quad i := 1.. 18$$

| $c_j :=$ | $x_j :=$ | $y_j :=$ |
|----------|----------|----------|
| -0.34095 | 0        | 0.7727   |
| -0.31899 | 0.1      | 0.78734  |
| -0.28842 | 0.2      | 0.80772  |
| -0.24334 | 0.3      | 0.83777  |
| -0.21207 | 0.4      | 0.85662  |
| -0.17828 | 0.5      | 0.88115  |
| -0.14964 | 0.6      | 0.90024  |
| -0.12544 | 0.7      | 0.91637  |
| -0.08186 | 0.8      | 0.94543  |
| -0.04442 | 0.9      | 0.97039  |
| -0.03448 | 1        | 0.97701  |
| -0.02233 |          | 0.98511  |
| -0.01343 |          | 0.99105  |
| -0.0075  |          | 0.995    |
| -0.00375 |          | 0.9975   |
| -0.0027  |          | 0.9982   |
| -0.00243 |          | 0.99838  |
| -0.00225 |          | 0.9985   |

Tablica 10: Koncentracijski profili benzena kroz zrno katalizatora pri realnim vrijednostima vremenske varijable

$x := 0, 0.01.. 1$

$$zt0(x) := 1 + (-0.34095) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt2(x) := 1 + (-0.31899) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt5(x) := 1 + (-0.28842) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt10(x) := 1 + (-0.24334) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt14(x) := 1 + (-0.21207) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt19(x) := 1 + (-0.17828) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt24(x) := 1 + (-0.14964) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt29(x) := 1 + (-0.12544) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt41(x) := 1 + (-0.08186) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt58(x) := 1 + (-0.04442) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt65(x) := 1 + (-0.03448) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt77(x) := 1 + (-0.02233) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt91(x) := 1 + (-0.01343) \cdot (1 - x^2)$$

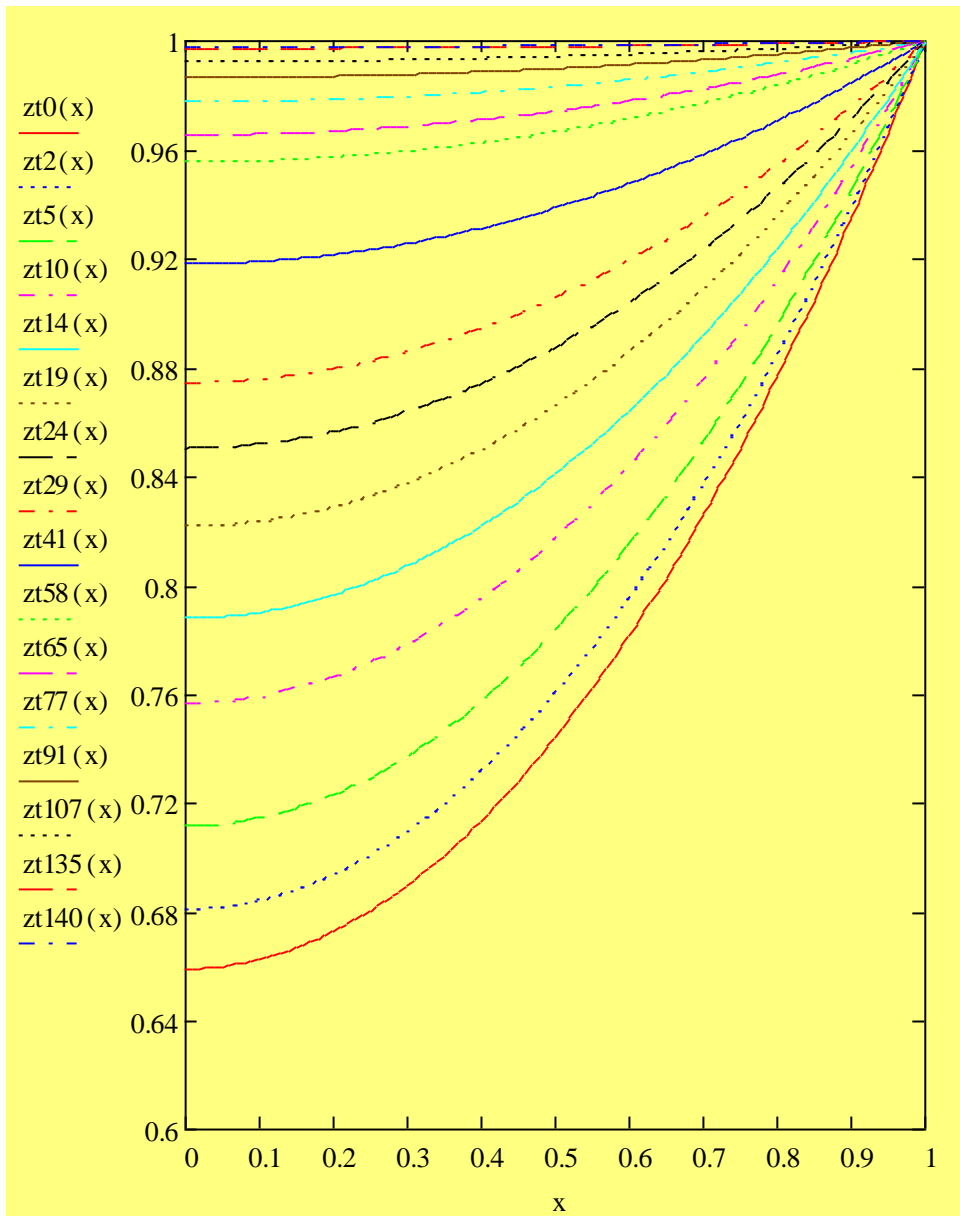
$$zt107(x) := 1 + (-0.0075) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt126(x) := 1 + (-0.00375) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt135(x) := 1 + (-0.0027) \cdot (1 - x^2)$$

$$zt138(x) := 1 + (-0.00243) \cdot (1 - x^2)$$

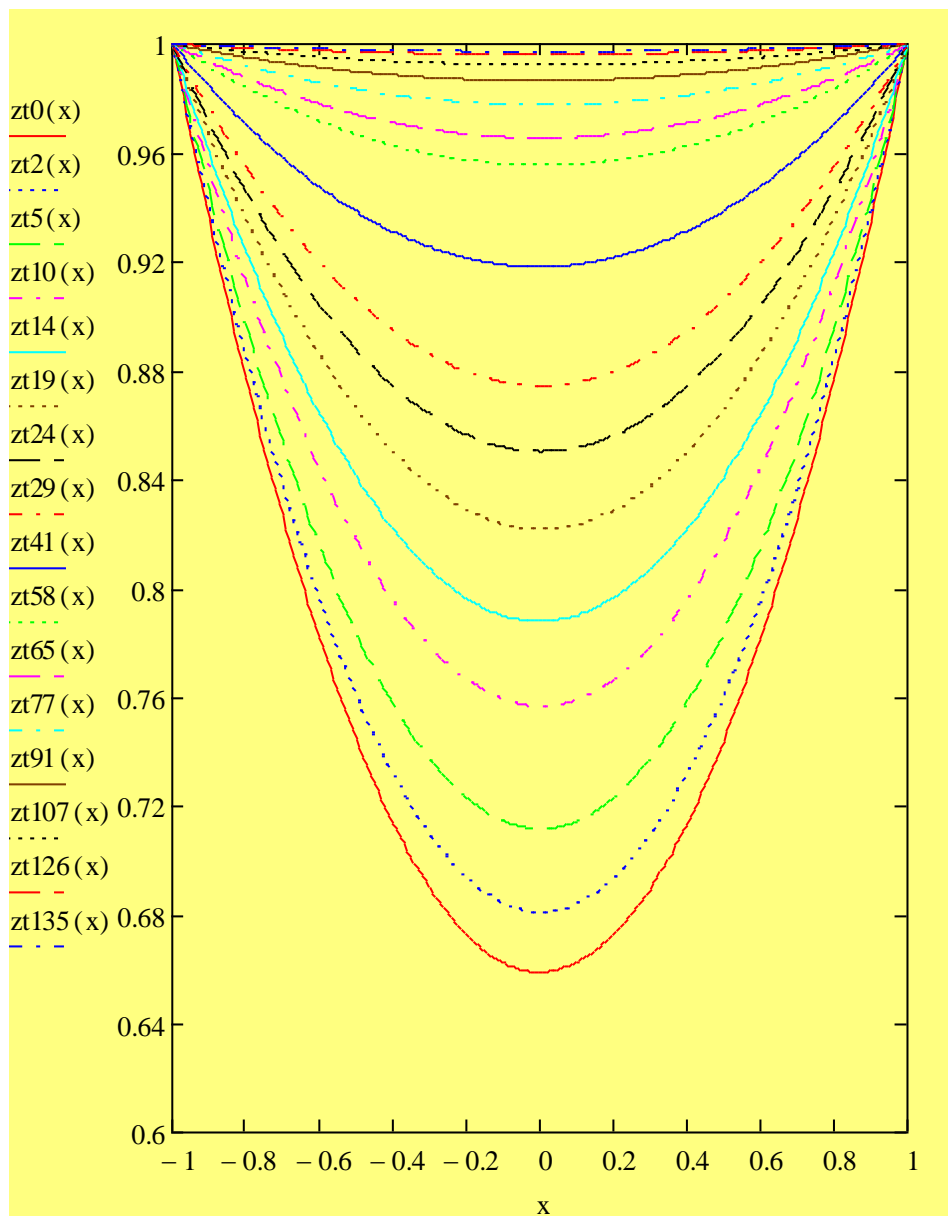
$$zt140(x) := 1 + (-0.00225) \cdot (1 - x^2)$$



Slika 19: Grafički prikaz koncentracijskog profila benzena kroz polovinu zrna katalizatora



$x := -1, -0.99..1$



Slika 20: Grafički prikaz koncentracijskog profila benzena kroz cijelo zrno katalizatora

## 4. RASPRAVA

Ovim diplomskim radom prišlo se organskoj kemiji s inženjerskog gledišta uz naglasak na matematičko modeliranje tako da ovaj rad pripada području matematičkog modeliranja u kemijskom inženjerstvu.

Verifikacija dobivenih matematičkih modela provedena je literaturnim podacima koji su rezultat laboratorijskih istraživanja reakcije hidriranja benzena na  $Ni - Al_2O_3 - SiO_2$  katalizatoru oblika valjka dimenzija 5x5 mm. Katalizator je bio smješten u diferencijalnom cijevnom reaktoru na čijem ulazu su se uvodili reaktanti vodik i benzen, a na izlazu su bili neproreagirani reaktanti i produkt cikloheksan. Izlazna smjesa ulazila je u plinski kromatograf na analizu. Deaktivacijski proces katalizatora simulirao se uvođenjem tiofena koji je s vremenom blokirao aktivne centre katalizatora i time usporavao reakciju. Dakle, događale su se dvije paralelne reakcije: glavna i sporedna.

Općenito, s aspekta projektiranja reaktora, može se naglasiti da, reakcijski sustavi katalizirani čvrstim katalizatorom spadaju u red najsloženijih sustava. Preduvjet postavljanju reaktorskog modela je kinetički model, tako da je nužno razviti eksperimentalni sustav. Nakon toga slijedi matematičko modeliranje kako bi se izvršile predradnje za uspješno projektiranje kemijskog reaktora ili bioreaktora, a njihovi osnovni principi rada su identični. Izabran je spomenuti organski sustav da se na njemu pokaže sve prethodno navedeno.

Za rješavanje nelinearne diferencijalne jednadžbe korištena je numerička četverokoračna metoda Runge – Kutta. U tu svrhu iskorišten je matematički alat Mathcad kao programski jezik čime su ilustrirani njegovi dosezi. Može se kazati da je razvijen originalni softver koji je prilagođen nelinearnoj parcijalnoj diferencijalnoj jednadžbi čija nelinearnost proizlazi iz promjene reda reakcije na istraživanim temperaturama. Međutim zbog dimenzija ovog diplomskog rada dat je samo primjer pri temperaturi od 382 K (sadržaj 3.3-3.6). Po istim zakonitostima moguće je riješiti i sve ostale diferencijalne jednadžbe pri ostalim temperaturama. Važno je istaknuti da redovi reakcije nisu cijeli brojevi što ovaj program dodatno čini složenijim. Izrađeni su prikazi

kompletnog proračuna po svim njegovim fazama odnosno dat je osvrt na stanje katalitičkog sustava.

Početak je nestacionarno stanje

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = \left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] - \phi^2 \cdot Y_B^m$$

u kojem koncentracijski profili benzena (kroz zrna katalizatora) rastu u vremenu i teže stanju odnosno reakcijskom vremenu kada se više ne mijenjaju. U tom trenutku katalitički sustav dolazi u stacionarno stanje

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot Y_B^m$$

Ovo stacionarno stanje se ne bi mijenjalo tijekom vremena kada se u reaktor ne bi počeo uvoditi tiofen kao deaktivirajuća tvar. Uvođenjem tiofena sustav započinje prelaziti u nestacionarno deaktivacijsko stanje

$$\left[ \frac{\partial^2 Y_B}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial Y_B}{\partial X} \right] = \phi^2 \cdot a(t) \cdot Y_B^m$$

Od iznimne važnosti i interesa je uvođenje deaktivirajuće tvari jer je cilj istražiti kako deaktivirajuća tvar truje katalitički aktivne centre, blokira ih te time ometa odvijanje reakcije koje ovisi o nizu faktora od kojih su možda najvažniji koncentracija deaktivirajuće tvari, temperatura sustava, kao i aktivna površina katalizatora. Tiofen smanjuje aktivnu površinu katalizatora vezujući se za njegove aktivne centre što uzrokuje porast koncentracijskog profila benzena na zrnima katalizatora i tako sve dok se pore katalizatora ne ispune u potpunosti odnosno dok se ne dobije profil paralelan sa osi apscisom (slike 19, 20). Razlog ovome je nedostatak katalitičkih centara za proces hidriranja benzena. Posljedica postupene deaktivacije katalizatora je ta da s vremenom brzina reakcije opada, a katalizator postaje neaktivan. Važno je za naglasiti da je ovo rezultat eksperimenta čije je podatke bilo potrebno modelirati, a to se je uspješno predloženim matematičkim modelima i metodama u ovom radu. Dakle, uravnotežen je eksperimentalni postupak s predloženom teorijom.

Može se postaviti i pitanje zbog čega su bilančne diferencijalne jednadžbe

postavljene isključivo za benzen, odnosno što je s vodikom kao drugim reaktantom. Da bi zadatak bio rješiv, vodik ne bi smio imati utjecaja na brzinu hidriranja benzena, a to se je postiglo planiranjem izvođenja eksperimenta. Vodik se je uvodio u velikom suvišku, tako da nije imao utjecaja na kinetiku hidriranja. Ovim je riješen problem diferencijalne jednačbe koja ima samo jednu varijablu i rješiva je. S obzirom da su zadane diferencijalne jednačbe nelinearne, rješavaju se predloženim numeričkim metodama.

U dijelu istraživanja aktivnosti katalizatora i razvoja teorijske funkcije brzine kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu primijenjena je nelinearna regresija. Tu se potkrada matematička pogreška koja bi se manifestirala u proračunu (odstupanje od apsolutnog poklapanja eksperimentalnih i izračunatih teorijskih podataka) odnosno eventualnim uvrštavanjem eksperimentalnih vrijednosti u funkciju

$$r_B(t) = r_{B(t=0)} \cdot a_t$$

dobili bismo teorijske rezultate koji bi malim dijelom (očekivano) odstupali od eksperimentalnih rezultata (slike 5, 7, 9, 11, 13).

Dakle, logička matematička pogreška je potvrđena teorijskom funkcijom (ovisnosti brzine kemijske reakcije o vremenu) u usporedbi sa eksperimentalnim podacima. Odstupanja teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti, dokazana su i primjenom dijagonalnih matrica i algebarskih operacija s njima. Uvođenjem i primjenom matrične algebre, dan je doprinos matematičkom modeliranju u jednom dijelu kemijsko – inženjerske znanosti, kao prilog koji do sada u literaturi nije korišten u ovom području. Načelno je pokazano da se primjenom matrične algebre vrlo jednostavno mogu izvršiti zadane operacije te sublimirati iste.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog diplomskog rada je razvoj modela:

- primjene Mathcada pri unosu podataka, njihove obrade i grafičkoj prezentaciji rezultata,
- primjene matrične algebre u računanju i prezentaciji rezultata,
- određivanja koncentracije benzena u kolokacijskim točkama (nestacionarnog stanja katalitičkog sustava),
- stacionarnog stanja katalitičkog sustava,
- nestacionarnog deaktivacijskog stanja katalitičkog sustava.

U prvom dijelu ovog diplomskog rada primijenjena je nelinearna regresija.

Za kompletan opis događaja u katalitičkom sustavu, nužno je krenuti od nelinearnih parcijalnih diferencijalnih jednačbi, odnosno ustanoviti uvjet stacionarne faze:

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \theta} = 0$$

Uvođenjem deaktivirajuće tvari u katalitički sustav, sustav ponovno ulazi u nestacionarno stanje, a za rješavanje parcijalne nelinearne diferencijalne jednačbe predložene su numeričke metode odnosno korištena je standardna četverokoračna Runge – Kutta metoda.

Ova teorija je uspješno verificirana eksperimentalnim i literaturnim podacima, a uz sve navedeno primijenjena je i matrična algebra (dijagonalne matrice) koja u literaturi do sada nije korištena za rješavanje ovog problema. Kao alternativa moguća je i primjena matričnih vektora, međutim zbog dimenzija rada oni nisu upotrijebljeni. Matematičko modeliranje korištenjem matrične algebre u kemijskom inženjerstvu može biti ogledni primjer za još mnoge druge primjene.

## 6. LITERATURA

1. *R. J. Berger, E. H. Stitt, G. B. Marin, F. Kapteijn, J. A. Moulijn*, Eurokin. Chemical Reaction Kinetics in Practice, CATTECH **5** (2001) 36-60, doi: <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1011928218694>.
2. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (interna skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
3. *J. J. Carberry*, Inter-Intraphase Diffusion and Chemical Reaction, Ind. Eng. Chem. **61** (1969) 51-53, doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50710a009>.
4. *B. Valdman, P. A. Ramachandran, R. Hughes*, Impurity poisoning of catalyst pellets, J.Catal. **42** (1976) 303-311, doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951776902669>.
5. *S. Masamune, J. M. Smith*, Performance of fouled catalyst pellets, AIChE J. **12** (1966) 384-394, doi: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690120232/full>.
6. *Wheeler, A.J. Robell*, Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed, J. Catal. **13** (1969) 299-305, doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951769904047>.
7. *E. B. Maxted*, The Poisoning of Metallic Catalysts, Advan. Catal. **3** (1951) 129-178, doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408601066>.
8. *F. Goia*, Poisoning of Porous Catalyst Particles, Ind. Eng. Chem. Fundam. **10** (1971) 204-211, doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i160038a004>.
9. *L. L. Hegedus, J. C. Summers*, Improving the poison resistance of supported catalysts, J. Catal. **48** (1977) 345-353, doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951777901087>.

10. *O. Levenspiel*, Chemical Reaction Engineering, 3rd ed, J. Wiley & Sons, N.Y., 1999.
11. *O. Levenspiel*, Experimental search for a simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles, *J. Catal.* **25** (1972) 265-272,  
doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951772902278>.
12. *S. Zrnčević*, Kataliza i katalizatori, HINUS, Zagreb, 2005.
13. *R. G. Haldeman, M. C. Botty*, On the Nature of the Carbon Deposit of Cracking Catalysts, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 489-496,  
doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150574a010>.
14. *J. H. Ramser, P. B. Hill*, Physical Structure of Silica-Alumina Catalysts, *Ind. Eng. Chem.* **50** (1) (1958) 117-124,  
doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50577a048>.
15. *H. F. Rase*, Chemical reactor design for process plants, J. Wiley, N.Y., 1977.
16. *R. A. Herrmann, S. F. Adler, M. S. Goldstein, R. M. DeBaun*, The kinetics of sintering of Platinum supported on Alumina, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 2189-2194, doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100829a019>.
17. *S. E. Wanke, P. C. Flynn*, The Sintering of Supported Metal Catalysts, *Catal. Rev.* **12** (1975) 93-135,  
doi: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614947508067523>.
18. *J. J. Carberry, R.L Goring*, Time-dependent pore-mouth poisoning of catalyst, *J. Catal.* **5** (1966) 529-535,  
doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951766800714>.
19. *S. Zrnčević*, Eksperimentalne metode ispitivanja katalizatora, *Kem. Ind.* **55** (2006) 321-332,  
doi: [http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=9985](http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=9985).

20. *L.L. Hegedus , E.E Petersen*, Study of the mechanism and kinetics of poisoning phenomena in a diffusion-influenced single catalyst pellet, *Chem. Eng. Sci* **28** (1973) 69-82,  
doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250973850882>.
21. *D. Rušić*, *Disertacija*, Zagreb, 1991.
22. *J. J. Carberry*, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, General Publishing Company, Toronto, 2001.
23. *Z. Gomzi*, *Kemijski reaktori*, HINUS, Zagreb, 1998; 2009.
24. *J. V. Villadsen, W. E. Stewart*, Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, *Chem. Eng. Sci.* **22** (1967) 1483-1501,  
doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250967800745>.
25. *H. W. Wojciechowski, J. A. Juusola, J. Downie*, A phenomenological classification of catalyst behavior, *Can. J. Chem. Eng.* **47** (1969) 338-340,  
doi: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.5450470406/full>.
26. *B. W. Wojciechowski*, The kinetic foundations and the practical application of the time on stream theory of catalyst decay, *Catal. Rev.* **9** (1974) 79-113,  
doi: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614947408075370>.
27. *P. Atkins, J. de Paula*, *Atkin's Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2002.
28. *H. S. Fogler*, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
29. *C. H. Bartholomew*, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A*, **212** (2001) 17-60,  
doi: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00008437>.



## 7. POPIS SIMBOLA

|              |  |
|--------------|--|
| $a$          | aktivnost katalizatora   |
| $r_B$        | brzina reakcije hidriranja benzena kada je u ulaznoj struji plina prisutan otrov ( $mol\ kg^{-1}s^{-1}$ )  |
| $r_{B(t=0)}$ | brzina reakcije hidriranja benzena kada u ulaznoj struji plina nije prisutan otrov ( $mol\ kg^{-1}s^{-1}$ )  |
| $FAO$        | molarni protok ( $mol\ s^{-1}$ )   |
| $G_K$        | masa katalizatora ( $kg$ )   |
| $p_B$        | parcijalni tlak benzena ( $Pa$ )   |
| $p_{vodik}$  | parcijalni tlak vodika ( $Pa$ )  |
| $p_T$        | parcijalni tlak tiofena ( $Pa$ )   |
| $x_B$        | konverzija benzena   |
| $m$          | red reakcije s obzirom na benzen   |
| $T$          | temperatura ( $K$ )  |
| $t$          | vrijeme ( $s$ )  |
| $\eta$       | faktor djelotvornosti  |
| $c_T$        | koncentracija tiofena ( $mol\ dm^{-3}$ )   |
| $Q$          | površina na kojoj je adsorbiran tiofen   |
| $r(t)$       | teorijska funkcija brzine hidriranja benzena katalizatorom u vremenu $t$ kada je u struji plina prisutan tiofen                                    |
| $roT$        | teorijska vrijednost brzine hidriranja benzena katalizatorom kada u struji plina nije prisutan tiofen  |
| $C$          | kolokacijska konstanta   |
| $Y_B$        | bezdimenzijska koncentracija benzena definirana kao omjer koncentracije benzena u porama i koncentracije benzena na vanjskoj površini katalizatora |
| $x$          | bezdimenzijska udaljenost definirana kao omjer trenutne udaljenosti od središta katalizatora i radijusa čestice katalizatora                       |
| $zt(x)$      | funkcija rješenja diferencijalne jednačbe, odnosno funkcija konverzije benzena u središtu čestice katalizatora oblika valjka u vremenu $t$         |